



بررسی ویژگی نوری، ساختاری و الکتریکی لایه نازک In_2S_3 به روش اسپری گرماکافت تحت تاثیر دما و نمک ایندیم

مریم هاشمی^۱، سیدمحمدباقرقرشی^{۱*}، مریم حیدری رامشه^۲، نیما تقوی نیا^{۲،۳*}، سیدمحمد مهدوی^۳

۱. دانشکده فیزیک- اپتیک ولیزر، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۳. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: لایه انتقال دهنده الکترون (ETL)، نقش اساسی در کارایی سلول خورشیدی ایفا می‌کند. در سال‌های اخیر، In_2S_3 به‌عنوان ETL در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک $\text{CIG}(\text{S},\text{Se})$ ، $\text{CZT}(\text{S},\text{Se})$ و پروسکایتی مورد توجه بوده است. پس، در این پژوهش از روش ارزان اسپری گرماکافت به منظور ساخت لایه‌های In_2S_3 استفاده شده است. سپس، تاثیر دما و نوع نمک ایندیم بر ویژگی‌های الکتریکی، نوری، ساختاری و ریخت‌شناسی لایه‌های In_2S_3 اسپری شده، بررسی شده است. برای این منظور، از طیف‌سنجی‌های شناسایی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) با قابلیت آنالیز عنصری (EDS)، طیف‌سنجی عبوری (UV-Vis)، آنالیز الکتروشیمیایی موت شاتکی و مقاومت‌سنجی به روش پروب چهارنقطه‌ای استفاده شده است. بنابر نتایج حاصل، تغییر پیش‌ماده ایندیم (نمک کلریدی، نیتراتی و استاتی) بر بلورینگی و ویژگی‌های ریخت‌شناسی اثرگذار است. لایه‌های حاصل از نمک استات ایندیم در مقایسه با دو پیش‌ماده دیگر بشدت متخلخل هستند. در حالی که، بهترین بلورینگی و کمترین مقاومت الکتریکی صفحه‌ای با پیش‌ماده کلریدی به دست آمده است. همچنین، مقدار مقاومت صفحه‌ای با افزایش دمای لایه‌نشانی بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد. اگرچه لایه‌های In_2S_3 همگی دارای رسانایی نوع n و گاف انرژی غیرمستقیم $\sim 2\text{eV}$ هستند اما سطوح انرژی ساختار نواری با تغییر پیش‌ماده ایندیم تغییر می‌کند. از طرفی، چگالی حامل‌های اکثریت (الکترون) نیز از $2/1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ تا $2/9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ با تغییر دما و نوع پیش‌ماده قابل تغییر است. بیشترین مقدار چگالی حامل‌ها مربوط به لایه‌های حاصل از پیش‌ماده استاتی در دمای 420°C است.

واژگان کلیدی: ایندیم سولفید، لایه انتقال دهنده الکترون، اسپری گرماکافت، سلول خورشیدی

taghavinia@sharif.edu

mghorashi@kashanu.ac.ir

بار، مسدود کردن مناسب حفره‌ها، منفعل‌سازی عیوب فصل مشترک و پایداری شیمیایی مناسب در برابر ماده جاذب باشد [۱،۲]. بنابراین، ETL مناسب باید یک نیم‌رسانای نوع n شفاف (در گستره نور مرئی) با سطحی یکنواخت و عاری از حفره سوزنی و ترک باشد. همچنین، رسانایی الکتریکی قابل قبول و تحرک-پذیری بالای الکترون و مهمتر از همه، تطبیق‌پذیری مناسب ترازهای انرژی با جاذب از ویژگی‌های حیاتی دیگری هستند که

۱- مقدمه

در سلول‌های خورشیدی، لایه انتقال دهنده الکترون (ETL) و لایه بافر بدلیل قرارگیری بین لایه جاذب و الکتروود، نقش اساسی در افزایش کارایی سلول ایفا می‌کنند. یک لایه ETL مطلوب باید دارای ویژگی‌هایی مانند توانایی استخراج و انتقال حامل‌های

تهیه شده به روش آب‌گرمایی در سلول‌های پروسکایتی استفاده کردند که با روش لایه‌نشانی پوشش‌دهی چرخشی - اسپری لایه‌نشانی شد. سلول‌های حاصل بازدهی ۱۸/۸۳٪ را نشان دادند [۲۲]. این مطالعات پتانسیل بالای لایه‌های In_2S_3 برای ساخت سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد. اما تاکنون با وجود بررسی‌های زیاد، بررسی جامعی بر ویژگی‌های نوری، الکتریکی و ساختاری این ماده به روش تجربی انجام نشده است.

بنابراین، هدف این پژوهش بررسی ویژگی‌های بررسی نشده در لایه‌های نازک In_2S_3 با تغییر نوع پیش‌ماده ایندیم (کلریدی، نیتراتی و استاتی) و دمای لایه‌نشانی (350°C و 420°C) و اثر آن بر ویژگی‌های لایه‌ها است. بدین منظور برای لایه‌نشانی، از روش اسپری گرماکافت مبتنی بر محلول پیش‌ماده مولکولی که روشی کم هزینه، آسان و با قابلیت تجاری سازی است، استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و ساخت

لایه‌های نازک In_2S_3 به روش اسپری گرماکافت محلول آبی بر زیرلایه‌های رسانای FTO ($15 \Omega/\text{sq}$, Dyesol) به مساحت $2/8 \times 8/4$ سانتی متر مربع لایه‌نشانی شده‌اند. برای بررسی اثر پیش‌ماده، محلول پیش‌ماده مولکولی با استفاده از مخلوطی از نمک‌های ایندیم و تیوره در آب بدون یون تهیه شد. غلظت ایندیم $0/025$ مولار و غلظت سولفور $0/1$ مولار در نظر گرفته شد. ایندیم کلراید $99/99\%$ (STREM CHEMICALS, InCl_3)؛ ایندیم نیترات آبدار $99/99\%$ (STREM CHEMICALS)؛ ایندیم استات $99/99\%$ ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, SIGMA Aldrich)؛ و تیوره 99% ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, ACROS) به ترتیب، به‌عنوان منابع ایندیم و تیوره استفاده شده‌اند.

۲-۲- روش لایه‌نشانی

انواع نمک‌های ایندیم (نیترات، کلراید و استات) برای بررسی اثر منبع فلزی با یک نسبت ثابت سولفور به ایندیم استفاده شد. درحالی‌که، دمای زیر لایه برای بررسی اثر دما از 350°C به 420°C تغییر داده شد. برپایه مطالعات اولیه برخی پارامترهای

با تسهیل استخراج و انتقال الکترون از جاذب، به بهبود پارامترهای سلول و افزایش بازدهی کمک شایانی می‌کنند [۳، ۴]. از بین انواع ETL های آلی و غیرآلی مورد استفاده برای سلول‌های خورشیدی کلکوژنی مثل $\text{CZT}(\text{S},\text{Se})$ و $\text{CIG}(\text{S},\text{Se})$ ، می‌توان به لایه‌های بافری مانند CdS ، ZnS ، $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$ و... اشاره کرد [۵-۷]. در این بین، CdS پرکاربردترین ماده نیم-رسانای مورد استفاده بوده است. اما بدلیل سمی بودن زیاد فلز Cd و روش لایه‌نشانی مرسوم حمام شیمیایی که یک روش پراتالاف و زیان‌آور برای محیط زیست است، همواره پژوهشگران به دنبال جایگزینی مناسب برای آن بوده‌اند. همچنین، در اثر قرارگیری لایه CdS در کنار لایه جاذب کالکوژنی، امکان نفوذ کادمیم از لایه بافر به جاذب و نفوذ مس از جاذب به لایه بافر (CdS) وجود دارد که می‌تواند بر کارایی سلول خورشیدی تاثیر مخرب داشته باشد [۸-۱۰].

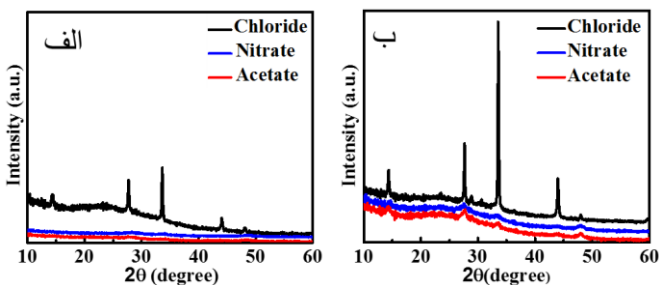
از طرف دیگر، برخی از ETL‌های استفاده شده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، اکسیدهای فلزی مانند TiO_2 ، SnO_2 و ZnO هستند که پرکاربردترین آنها TiO_2 است [۸-۱۱]. اما کاربرد این اکسید فلزی دارای محدودیت‌هایی مانند تحرک پذیری پایین الکترون و چگالی بالای نقص است که منجر به بازترکیب غیرقابل اجتناب حامل‌های بار می‌شود. بنابراین، پیشنهاد یک ETL مناسب که دارای نواقص کمتری نسبت به موارد مذکور است، می‌تواند سهم مهمی در افزایش کارایی سلول داشته باشد [۱۲، ۱۳].

از بین مواد نیم‌رسانای مناسب برای ETL، که افزون بر قابلیت استفاده همزمان در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و کلکوژنی دارای نواقص کمتری نیز باشد می‌توان به In_2S_3 اشاره کرد. این نیم‌رسانا یکی از ساده‌ترین ترکیبات غیرسمی نوع n کلکوژن است که با گاف انرژی پهن در ناحیه مرئی و تحرک پذیری بالای حاملها و پایداری طولانی مدت می‌تواند جایگزین مناسبی برای TiO_2 و CdS باشد [۱۴، ۱۵].

از سال ۱۹۶۵ تاکنون با بکارگیری لایه In_2S_3 به‌عنوان لایه بافر در سلول‌های خورشیدی $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ و CuInS_2 بازدهی ۹/۵ تا ۱۸٪ بدست آمده [۱۶-۱۸] که نزدیک به بازدهی سلول‌هایی است که از CdS به‌عنوان بافر استفاده کرده‌اند [۳، ۴]. از طرف دیگر، به‌تازگی ژو و همکارانش نیز از نانورقه‌های In_2S_3

است. با این تفاوت که جهت‌گیری ترجیحی لایه‌ها متفاوت است (جهت‌گیری بلوری مرجع: (۱۲ ۰ ۰)، پیک پراش (۱۵ ۱ ۰) مشخصه تشکیل ساختار چهاروجهی در مقایسه باساختار مکعبی است، در واقع پیک‌های پراش دو ساختار بلوری مکعبی و چهاروجهی با هم همپوشانی دارند ولی اعتقاد بر این است که پیک پراش (۱۵ ۱ ۰) مشخصه تبلور با نظم چهاروجهی است. بنابراین، الگوی پراش تمام لایه‌ها، نشان دهنده ساختار چهاروجهی β - In_2S_3 است [۱۹].

با توجه به شکل ۱، بلورینگی لایه‌های $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ در مقایسه با دو پیش‌ماده دیگر $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ و $\text{Acet-In}_2\text{S}_3$ به طور قابل توجهی بیشتر است که می‌تواند ناشی از وجود کلر در ساختار باشد [۲۰]. بنابراین، پهن بودن پیک‌های XRD در دو نمونه دیگر می‌تواند ناشی از بلورینگی کمتر و اندازه کوچکتر بلورک‌ها باشد [۲۱، ۲۲]. افزایش دمای لایه‌نشانی از 350°C به 420°C بر رشد دانه‌ها، افزایش شدت و کاهش پهنای پیک پراش پرتو ایکس موثر است ولی بر جهت‌گیری ترجیحی تاثیری نداشته است.



شکل ۱: مقایسه طیف پراش XRD فیلم‌های نازک In_2S_3 ، (الف) دمای 350°C و (ب) 420°C

در شکل ۲ (الف- و)، تصاویر FESEM لایه‌های In_2S_3 نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با تغییر نوع پیش‌ماده ایندیوم ریخت‌شناسی‌های کامل متفاوتی ایجاد شده است. لایه‌های $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ و $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ دارای سطحی بدون ترک و حفره هستند که کامل سطح زیرلایه را پوشش داده‌اند. $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ در مقایسه

لایه‌نشانی در این کار ثابت در نظر گرفته شده است که عبارتند از: سرعت لایه نشانی 4ml/min و فاصله زیرلایه - نازل 17 cm . همچنین، برای سهولت در نامگذاری در این کار، لایه‌های تهیه شده از پیش‌ماده ایندیوم استات، ایندیوم نیترات و ایندیوم کلراید به ترتیب $\text{Acet-In}_2\text{S}_3$ ، $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ و $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ نامگذاری شده‌اند.

۳-۲- شناسایی

میکروساختار لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل Philips XL30 و خصوصیات ساختار بلوری نیز با پراش پرتو ایکس ($\lambda = 1.54\text{Å}$) مدل (X'Pert Pro MPD, PANalytical) بررسی شد. ویژگی نوری نیز با اندازه‌گیری طیف عبور با دستگاه طیف‌سنجی UV/Vis مدل (Lamda 25, Perkin Elmer) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ویژگی الکتریکی از آنالیز موت شاتکی استفاده شد که این آنالیز در یک سیستم سه الکترودی در محلول 0.5 M ، 0.1 M Na_2SO_4 (pH 6.0) به عنوان الکترولیت با استفاده از سیستم EIS-26H (IRASOL) انجام شد. الکترودهای کار، مرجع و شمارنده به ترتیب $(\text{FTO}/\text{In}_2\text{S}_3, \text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}), \text{Pt}$ (3M) هستند.

فرکانس اندازه‌گیری 1 kHz و ولتاژ بیاس از 0.8 V تا -0.8 V با سرعت جاروب 50 mV/s در شرایط محیط پس از زمان تعادل ۵ ثانیه است. مقاومت سطحی لایه‌ها نیز با دستگاه پروب چهار نقطه‌ای مدل Keithley 2400 Source meter اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

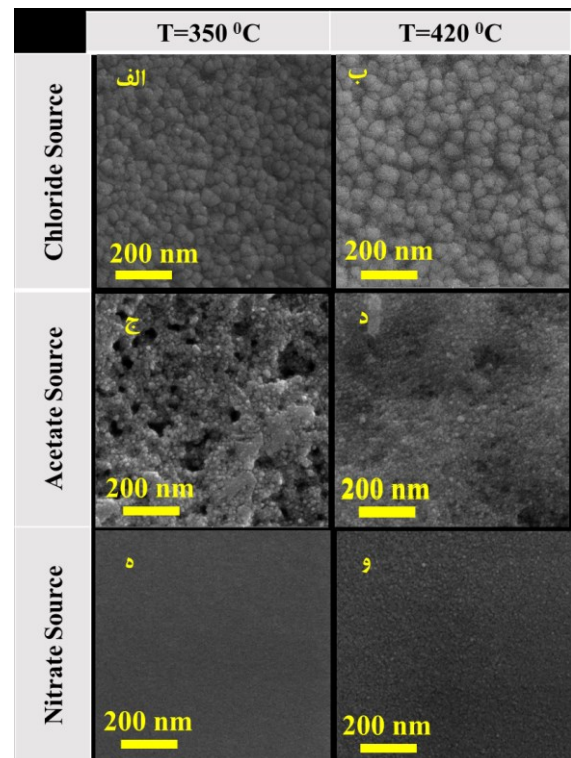
۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

در شکل ۱، نمودار XRD لایه‌های In_2S_3 با تغییر نوع پیش‌ماده ایندیوم و دمای زیرلایه مقایسه شده است. براساس کارت استاندارد (JCPDS.NO. 025-0390)، مکان پیک‌های پراش براگ در زوایای $2\theta = 9.47^\circ - 6.43^\circ - 3.33^\circ - 4.27^\circ - 3.23^\circ$ و 14° مطابق با صفحات کریستالی (۱۲ ۲ ۲) و (۱۵ ۱ ۰) و (۱۲ ۰ ۰) و (۹ ۰ ۱) و (۶ ۱ ۱) و (۳ ۰ ۱) در ساختار چهاروجهی

است که با افزایش دمای لایه نشانی چشمگیرتر است. البته افزایش دمای لایه نشانی منجر به کاهش نشست محلول و مشکلات یکنواختی لایه از نظر ظاهری می‌شود. این امر می‌تواند تحت تاثیر نیروهای ترموفورتیک^۴ باشد که قطرکها^۵ را از سطح داغ زیر لایه دور می‌کند. چرا که مولکول‌های گازی از سمت داغ‌تر قطرک با انرژی جنبشی بالاتری نسبت به سمت سردتر جدا می‌شوند بنابراین به نظر می‌رسد افزایش دمای لایه‌نشانی چندان مطلوب نیست [۲۴, ۲۵].

نسبت اتمی عناصر در فیلم‌های In_2S_3 با استفاده از آنالیز نیمه-کمی EDS بررسی شد (جدول ۱ و شکل ۳). اگرچه نسبت پیشماده‌های تیوره و ایندیم به گونه‌ای در نظر گرفته شد که نسبت عناصر سولفور به ایندیم برای هر سه پیشماده در محلول مولکولی اولیه معادل ۴ باشد ولی آنالیز عنصری EDS نشان می‌دهد که پس از لایه نشانی، این نسبت برای لایه‌های حاصل از $Cl-In_2S_3$ و $Acet-In_2S_3$ معادل ۲ بوده و برای $Nit-In_2S_3$ معادل ۴ است. بنابراین، به طور نسبی برای $Nit-In_2S_3$ ، لایه‌ها نهایتاً از سولفور غنی‌تر هستند. با افزایش دمای زیر لایه نسبت مولی سولفور به ایندیم تغییر نمی‌کند که به احتمال به علت فرار بودن هر دو عنصر در این ترکیب دوجزئی است. البته اساساً آنالیز EDS روش مناسبی برای کمی سازی نبوده و بیشتر کاربرد کیفی دارد [۲۱, ۲۶].

با لایه‌های $Cl-In_2S_3$ و $Acet-In_2S_3$ ، دارای ساختاری پکیده^۱ و یکنواخت‌تر است. یک لایه پکیده دارای چندین مزیت مانند پوشش کامل لایه جاذب و در نتیجه تسهیل انتقال بار، باز ترکیب کمتر در محل اتصال جاذب و بافر و کاهش مسیرهای شانت می‌باشد [۲۳]. از نظر ظاهری فیلم‌های $Acet-In_2S_3$ دارای ساختاری اسفنجی شکل و لایه‌های حاصل از $Cl-In_2S_3$ دارای ساختاری گل کلمی^۲ هستند. با افزایش دمای زیر لایه، افزایش اندازه دانه‌ها در $Nit-In_2S_3$ و $Cl-In_2S_3$ قابل مشاهده است. در حالی که ساختار ریزدانه‌تر و تف جوشی^۳ ذرات که منجر به کاهش چشمگیر تخلخل‌ها شده در مورد لایه‌های $Acet-In_2S_3$ با افزایش دما رخ داده است.



شکل ۲: تصاویر FESEM سطحی از فیلم‌های نازک In_2S_3 (الف، ج، ه).
 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ب، د، و)

نتایج حاصل از تصاویر FESEM در توافق خوبی با نتایج حاصل از آنالیز XRD هستند که نشان می‌دهد اندازه دانه‌ها در نمونه‌های $Cl-In_2S_3$ در مقایسه با $Nit-In_2S_3$ و $Acet-In_2S_3$ بزرگتر

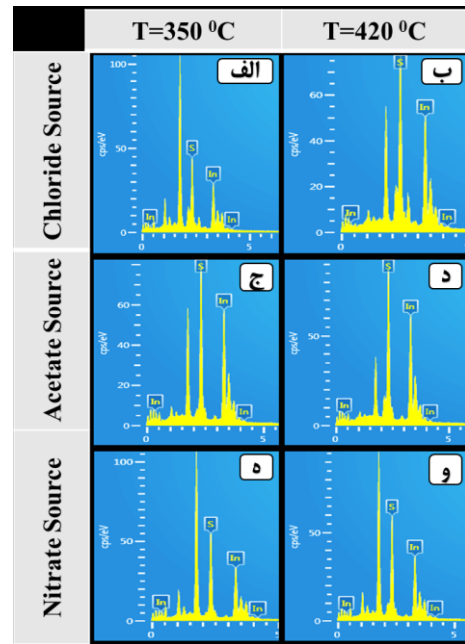
¹ compact structure
² cauliflower structure
³ Sintering

⁴ thermophoresis effect
⁵ droplet

که A یک عدد ثابت، E_g گاف انرژی، $h\nu$ انرژی فوتون برخوردی و n پارامتری است که تعیین کننده انتقال الکترونی بین نوار ظرفیت و هدایت است. برای انتقالات مستقیم و مجاز، n معادل 0.5 است. برای نقل و انتقالات الکترونی غیرمستقیم مقدار n معادل 2 است. بنابراین، مطابق شکل ۴، گاف انرژی لایه‌ها از طریق برون‌یابی خط مستقیم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ نسبت به $h\nu$ تا قطع کردن محور افقی به دست می‌آید [۲۷، ۲۸]. تاکنون در مقالات ارایه شده توافق نظر واحدی بر اینکه در لایه‌های In_2S_3 گذار مستقیم قابل تعریف است یا گذار غیر مستقیم ارایه نشده است [۱۹]. اطلاعات محاسبه شده در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. اطلاعات مربوط به آنالیز UV-vis فیلم های نازک

دما (سانتیگراد)	نمک ایندیوم	indirect E_g (eV)	Direct E_g (eV)
۳۵۰	Nit- In_2S_3	۲	۲/۱
	Cl- In_2S_3	۲	۲/۴
	Acet- In_2S_3	۲	۲/۱
۴۲۰	Nit- In_2S_3	۲	۲
	Cl- In_2S_3	۲	۲/۵
	Acet- In_2S_3	۲	۲



شکل ۳: طیف آشکار شده در آنالیز عنصری (EDS) لایه‌های نازک In_2S_3

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری فیلم های نازک In_2S_3

نمای زیرلایه	نوع پیشماده	سولفور	ایندیوم	ایندیوم/سولفور
۳۵۰	Cl- In_2S_3	۵۴/۶۸	۴۵/۳۲	۱/۲
	Acet- In_2S_3	۵۴/۹۵	۴۵/۰۵	۱/۲
	Nit- In_2S_3	۵۸/۶۵	۴۱/۳۵	۱/۴
۴۲۰	Cl- In_2S_3	۵۵/۲۴	۴۴/۷۶	۱/۲
	Acet- In_2S_3	۵۴/۸۴	۴۵/۱۶	۱/۲
	Nit- In_2S_3	۵۷/۳۲	۴۲/۶۸	۱/۳۴

۳-۲- ویژگی های نوری

طیف عبور و گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم لایه‌های In_2S_3 با استفاده از پیش‌ماده‌های متفاوت ایندیوم در دو دمای $350^\circ C$ و $420^\circ C$ در شکل ۴ نشان داده شده است. برای طول موج‌های کوچکتر از گاف انرژی، عبور لایه‌ها حدود $90\% - 70\%$ درگستره نورمرئی و فرورسرخ نزدیک ($1100 - 400$ nm) است. پستی - بلندی‌ها در این ناحیه ناشی از انعکاس داخلی است. ضریب جذب نوری (α)، نقل و انتقالات الکترونی مربوط به گاف انرژی است و برای ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) توسط رابطه ۱ بیان می‌شود:

$$\alpha \cong \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1)$$

۴- ویژگی های الکتریکی

۴-۱- مقاومت الکتریکی

اشاره مقاومت سطحی فیلم ها از $0.9 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ به $120 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ دردمای 350°C و از $0.9 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ به $230 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ دردمای 420°C با تغییر نوع پیش ماده ایندیم از کلراید به استات تغییر می کند. مقادیر مقاومت لایه ها در جدول ۳ آورده شده است. مقاومت کمتر $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ ناشی از اصلاح ویژگی های ریزساختار، رشد دانه ها و کاهش مرز دانه ها است. اثر کلی بهبود بلورینگی، مرتبه رسانایی الکتریکی بیشتر است که مستقیم از تحرک پذیری بالاتر حامل ها ناشی می شود و فاکتور مهمی در سلولهای خورشیدی است. این افزایش تحرک پذیری، با افزایش دمای لایه نشانی قابل توجه تر است. گزارشات متفاوتی از رسانایی لایه های In_2S_3 گزارش شده است که با نتایج ما مطابقت خوبی دارد [۱۹، ۳۰، ۳۱].

جده ۳: اطلاعات مربوط مقاومت سنجر، به روش روبه جا، نقطه ای،

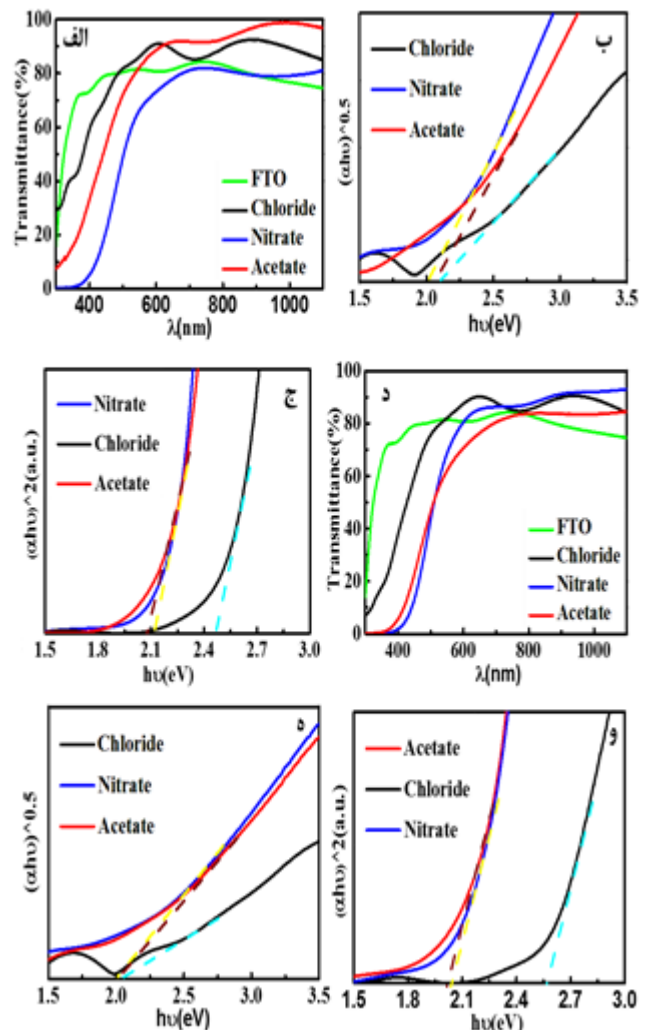
مقاومت صفحه ای In_2S_3	منبع ایندیموم		
	کلراید	نیترات	استات
$R_s \text{ (M}\Omega/\text{sq)}$	۰/۹	۸۰	۱۲۰
$T=350^\circ \text{C}$	۰/۹	۳۰	۲۳۰
$T=420^\circ \text{C}$	۰/۹	۳۰	۲۳۰

۴-۲- ویژگی های الکتروشیمیایی

ویژگی های نیم رسانایی ماده مانند چگالی حامل ها و سطوح انرژی نوار هدایت و ظرفیت و نوع رسانش، تاثیر بسزایی بر عملکرد سلول خورشیدی دارد و این ویژگی ها از نمودار موت-شاتکی که شامل معکوس مربع ظرفیت خازنی (C_{sc}) بر حسب ولتاژ بایاس (V) می باشد، قابل محاسبه است [۳۲]. از شیب ناحیه خطی نمودار برای تخمین چگالی حامل ها (N_D) و از برون یابی شیب ناحیه خطی با محور پتانسیل برای تعیین مکان پتانسیل نوار تخت (V_{fb}) طبق رابطه ۲ استفاده می شود:

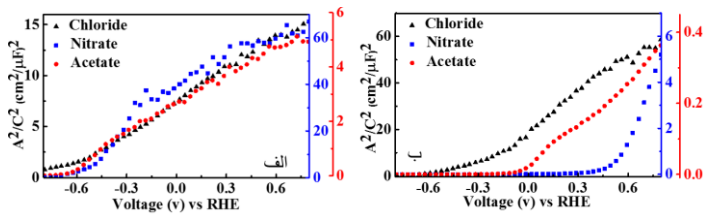
$$\frac{A^2}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r \epsilon N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (2)$$

در این رابطه ϵ_0 , ϵ_r , K , T , A و e به ترتیب ثابت دی الکتریک ماده In_2S_3 (در این پژوهش برابر ۸/۵)، ثابت گذردهی خلأ، بار الکترون، ثابت بولتزمن، دما (کلوین) و مساحت سطح لایه در معرض الکترولیت هستند [۳۴، ۳۵]. همانطور که در منحنی موت-شاتکی در شکل ۵ قابل مشاهده است، شیب مثبت

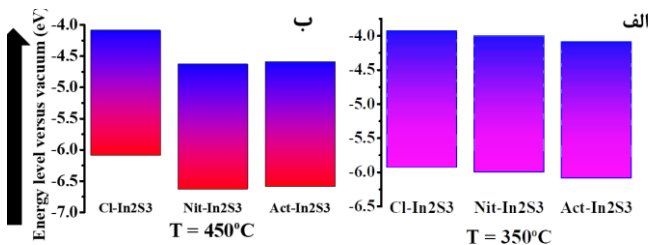


شکل ۴: طیف عبور لایه های نازک In_2S_3 با پیش ماده ای متفاوت ایندیم بر روی زیر لایه شیشه/FTO، (الف) دمای 350°C و (د) 420°C . محاسبه گاف انرژی غیرمستقیم (ب) دمای 350°C و (ه) 420°C و گاف انرژی مستقیم (ج) دمای 350°C و (و) 420°C

مقدار گاف انرژی لایه های In_2S_3 برای گذار مستقیم 2 eV تا $2/5$ و گذار غیرمستقیم 2 eV اندازه گیری شده است. گاف انرژی غیرمستقیم کوچکتر از مقدار مستقیم است. مقدار گاف انرژی مستقیم برای $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ و $\text{Acet-In}_2\text{S}_3$ که براساس نتایج تصاویر FESEM و آنالیز XRD ریزدانه تر هستند، کوچکتر است و $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ که بلورینگی بیشتری دارد، گاف انرژی پهن تری را نشان می دهد که این مطلب با نتایج بدست آمده در سایر مقالات نیز همخوانی دارد [۲۲، ۲۹].



شکل ۵: نتایج موت‌شاتکی شامل معکوس مربع ظرفیت خازنی (C) برحسب ولتاژ بایاس (V) برای لایه‌های مختلف In_2S_3 تهیه شده با پیشماده‌های مختلف ایندیم: الف) دمای 350°C و ب) 420°C .



شکل ۶: مقایسه سطوح انرژی محاسبه شده بر اساس آنالیز موت‌شاتکی الف) دمای 350°C و ب) 420°C .

۵- نتیجه گیری

لایه‌های In_2S_3 به روش اسپری گرماکافت با پیش‌ماده‌های ایندیم و دماهای لایه‌نشانی متفاوت بر روی زیرلایه FTO لایه نشانی شد. ویژگی‌های الکتریکی و فیزیکی لایه‌های In_2S_3 بررسی شد. توافق خوبی بین نتایج حاصل از آنالیزهای متفاوت در این پژوهش وجود دارد. لایه‌ها برای همه پیش‌ماده‌ها درگستره نورمرئی، عبور خوبی را نشان می‌دهند. با تغییر نوع پیش‌ماده و دمای لایه‌نشانی، گاف انرژی غیرمستقیم تغییر نکرده و برابر 2eV است. همه لایه‌ها دارای ساختار بلوری چهاروجهی β - In_2S_3 هستند. تصاویر FESEM تایید می‌کند که $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ و $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ در دمای 350°C دارای ساختاری متراکم، همگن و بدون ترک هستند که به طور کامل سطح زیرلایه را پوشش داده‌اند. درحالیکه لایه‌های $\text{Act-In}_2\text{S}_3$ دارای ساختاری اسفنجی شکل و متخلخل هستند که این تخلخل‌ها با افزایش دمای لایه نشانی تا 420°C ، بطور چشمگیری کاهش می‌یابد. البته افزایش دمای لایه‌نشانی منجر به کاهش نشست محلول و مشکلات

منحنی‌ها در ناحیه خطی نشان دهنده رسانایی نوع n لایه‌ها است. ظرفیت خازنی بیشتر $\text{Acet-In}_2\text{S}_3$ ، نشان‌دهنده ساختار متخلخل و سطح ویژه بالاتر نسبت به $\text{Cl-In}_2\text{S}_3$ و $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ می‌باشد. این نتیجه باتصاویر FESEM در توافق خوبی است. از طرف دیگر، باتوجه به نتایج آنالیز عنصری نیز لایه‌های $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ به لحاظ مقدار سولفور غنی‌تر هستند و انتظار می‌رود چگالی نقص‌های کمتری داشته باشند. همچنین، شیب بیشتر نمودار موت‌شاتکی برای $\text{Nit-In}_2\text{S}_3$ در مقایسه با دو پیش‌ماده دیگر نشان دهنده چگالی حامل کمتر، از مرتبه 10^{17}cm^{-3} است که در توافق خوبی با سایر مقالات است [۳۴،۳۵]. همچنین، کاهش الکترون‌خواهی در لایه‌های نشانده شده در دمای 420°C احتمال ناشی از وجود ترکیبات اکسید ایندیم درمرزانه‌ها است که همان‌طور که گفته شد، احتمال مقدار آن در لایه‌ها در حد کمتر از دقت آشکارسازی آنالیز XRD است. در این بین، $\text{Acet-In}_2\text{S}_3$ و In_2S_3 به علت ریزدانه بودن و بلورینگی کمتر بیشتر تحت تاثیر این امر قرار گرفته‌اند. چگالی حامل‌ها و سطوح انرژی نوار هدایت و ظرفیت و مکان پتانسیل نوار تخت، براساس تخمین حاصل از آنالیز موت‌شاتکی به طورطرح‌واره در شکل ۶ نمایش داده شده است. در جدول ۴، ویژگی الکتریکی به دست آمده از بررسی رفتار موت‌شاتکی لایه‌های In_2S_3 متفاوت، آورده شده است.

جدول ۴: ویژگی الکتریکی استخراج شده از آنالیز موت‌شاتکی

دما ($^\circ\text{C}$)	نمک ایندیم	بندگپ غیرمستقیم (eV)	E_f	E_{CB}	E_{VB}	$N_D(\text{cm}^{-3})$
۳۵۰	$\text{Nit-In}_2\text{S}_3$	۲	-۴/۱۴	-۴/۰۳	-۶/۰۳	$2/1 \times 10^{17}$
	$\text{Cl-In}_2\text{S}_3$	۲	-۴/۹۷	-۴/۹۲	-۵/۹۲	$2/9 \times 10^{18}$
	$\text{Acet-In}_2\text{S}_3$	۲	-۴/۲۱	-۴/۱۵	-۶/۱۵	$3/7 \times 10^{18}$
۴۲۰	$\text{Nit-In}_2\text{S}_3$	۲	-۴/۷۶	-۴/۶۳	-۶/۶۳	$1/0 \times 10^{18}$
	$\text{Cl-In}_2\text{S}_3$	۲	-۴/۱۷	-۴/۰۹	-۶/۰۹	$7/6 \times 10^{18}$
	$\text{Acet-In}_2\text{S}_3$	۲	-۴/۶۰	-۴/۵۹	-۶/۵۹	$2/9 \times 10^{19}$

Steiner, Christian-Herbert Fischer, "Spray-ILGAR ZnSn anodots /In₂S₃ as defect passivation /pointcontact bilayer buffer for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117,293-299,2013.

[6] N.N. Hubert, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec, D. Lincot, "A better understanding of the growth mechanism of Zn(S, O, OH) chemical bath deposited buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells", *Applications and Materials Science*, 205, 2335-2339, 2008.

[7] B.F.D. Hariskos, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot, M. Powalla, "The Zn(S, O, OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells Part II : magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 17, 479-488, 2009.

[8] J.Y. Zongyan Zhao, Dacheng Zhou, "Density functional theory study the effects of point defects in b-In₂S₃", *Materials Science*, 73, 139-145, 2013.

[9] P.P. Revathi N, Ramakrishna Reddy KT., "Synthesis and physical behaviour of In₂S₃ films", *Applied Surface Science*, 254, 5291-8, 2008.

[10] N. Barreaud, C. Deudon, A. Lafond, S. Galla, J. Kessler, "A study of bulk Na_xCu_{1-x}In₅S₈ and its impact on the Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃ interface of solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 1840-1848, 2006.

[11] G.S. David, P. McMeekin, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörlantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, "A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells", *science*, 5, 110-118, 2016.

[12] Q.Z. Jiang, L. Wang, H. Yang, X. Meng, J. Liu, H. Yin, Z. Wu, J. Zhang, X. You, Jingbi, "Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells", *NATURE*, 2, 16177, 2017.

[13] S. Eun, J. Yeom, W. S. Yang, S. J. Lee, W. Yin, D. Kim, J.H. Noh, T. K. Ahn and S. Seok, "Controllable synthesis of single crystalline Sn-based oxides and their application in perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A*, 5, 79-86, 2017.

یکنواختی لایه از نظر ظاهری می شود که مطلوب نیست. از نظر الکتریکی، اگرچه همه لایه ها دارای رسانایی نوع n هستند؛ اطلاعات بدست آمده از آنالیز موت - شاتکی نشان می دهد که چگالی حامل های دهنده در دمای لایه نشانی ۳۵۰ °C برای Nit-In₂S₃ و Cl-In₂S₃ یک مرتبه بزرگتر از Acet-In₂S₃ است که این اختلاف در دمای لایه نشانی ۴۲۰ °C برای Acet-In₂S₃ به دو مرتبه بزرگی افزایش می یابد. مقاومت سطحی برای Cl-In₂S₃ بطور قابل توجهی کمتر از دو پیش ماده دیگر است. با افزایش دمای لایه نشانی مقاومت لایه ها بطور قابل توجهی کاهش می یابد. بطور کلی، ویژگی های الکتریکی در لایه های In₂S₃، با تغییر دمای لایه نشانی تغییر می کند اما تغییر پیش ماده ایندیم بیشتر بر ویژگی های فیزیکی لایه ها اثرگذار است. با توجه به ساختار نواری سلول خورشیدی مورد نظر، به ویژه موقعیت ترازهای انرژی لایه جاذب می توان از In₂S₃ لایه نشانی شده در شرایط متفاوت بهره برد.

۶-مراجع

[1] Purvesh Sonia, Mohit Raghuvanshia, Roland Wuerzb, Birger Berghoffc, Joachim Knohc, O.C.-M. Dierk Raabed, "Role of elemental intermixing at the In₂S₃/CIGSe heterojunction deposited using reactive RF magnetron sputtering", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 195, 367-375, 2019.

[2] K.D. Yayun Zhu, Haoxuan Sun, Bangkai Gu, Hao Lu, Fengren Cao, Jie Xiong, and Liang Li, "TiO₂ Phase Junction Electron Transport Layer Boosts Efficiency of Planar Perovskite Solar Cells", *Adv. Sci.*, 5, 170-179, 2018.

[3] Y.G. Liangbin Xiong, Jian Wen, Hongri Liu, Guang Yang, Pingli Qin, and Guojia Fang, "Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, 27-57, 2018.

[4] J.O. Wendy J Nimens, Anna Caruso, Mackenzie Jonely, Charles Simon, R.N. Detlef-M. Smilgies, Michael A. Scarpulla, and Luisa Whittaker-Brooks, "Morphology and optoelectronic variations underlying the nature of the electron transport layer in perovskite solar cells", *ACS Appl. Energy Mater.*, 178, 65-74, 2018.

[5] R.A. Yanpeng Fu, Tristan Köhler, Martin Krüger, Alexander Steigert, Iver Lauer mann, Martha Ch. Lux-

nebulized spray deposited In_2S_3 thin films”, Journal of Asian Ceramic Societies, 4, 357-366, 2016.

- [24] M.M. Angel Susan Cherian, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, “Role of chlorine on the optoelectronic properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films”, Thin Solid Films 518, 1779-1783, 2010.
- [25] A.N. Thierno Sall, B.M. Soucase, M. Mollar, B.Hartitti, M.Fahoume, “Synthesis of In_2S_3 thin films by spray pyrolysis from precursors with different [S]/[In] ratios”, J. Semicond, 35, 2014.
- [26] T.T. John, K.P. Vijayakumar, Y.K. T. Abe, “Preparation of indium sulfide thin films by spray pyrolysis using a new precursor indium nitrate”, Applied Surface Science, 2, 1360-1367, 2005.
- [27] S.B.X. Ya-Qiong Wang, J.G. Deng, L.-Z. Gao, “Enhancing the efficiency of planar heterojunction perovskite solar cells via interfacial engineering with 3-aminopropyl trimethoxy silane hydrolysate”, Soc. open sci., 4, 117980, 2017.
- [28] A.T.-S. M. Calixto-Rodrigueza, A. Ortizc, A. Sanchez-Juarez, “Optoelectronic properties of indium sulfide thin films prepared by spray pyrolysis for photovoltaic applications”, Thin Solid Films, 480, 133-137, 2005.
- [29] F. Liu, J. Yanga, M. Hao, Z. Tong, L. Jiang, Z. Wu, “ MoS_2 nanodots decorated In_2S_3 nanoplates: a novel heterojunction with enhanced photoelectrochemical performance”, Chem. Commun., 10, 1-3, 2015.
- [30] M.R. T. Asikainen, M. Leskelti, “Growth of In_2S_3 thin films by atomic layer epitaxy”, Applied Surface Science, 122-125, 1904.
- [31] M.S.W. Robert, F. McCarthy, J. D. Emery, A.S. Hock, A.B.F. Martinson, “Oxygen-Free Atomic Layer Deposition of Indium Sulfide”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 12137-12145, 2014.
- [32] X.T.Y.W.Y.S.J.H.B.C.J.L.Z.Y. Ming Li, Y. Zhang, “Highly Enhanced Visible-Light-Driven Photoelectrochemical Performance of ZnO-Modified In_2S_3 Nanosheet Arrays by Atomic Layer Deposition”, Nano-Micro Lett., 151, 2018.
- [33] N.H. Naghavi, R.; Laptev, V.; Lincot, D., “Growth Studies and Characterisation of In_2S_3 Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition (ALD)”, Appl. Surf. Sci., 222, 65-73, 2004.
- [14] M.J. Qin M, Ke W, Qin P, Lei H, Tao H, Zheng X, Xiong L, Liu Q, Chen Z, Lu J, Yang G, Fang G, “Perovskite Solar Cells Based on Low-Temperature Processed Indium Oxide Electron Selective Layers”, ACS Appl Mater Interfaces, 13, 8460-6 2016.
- [15] Z.M.A.-G. M.A. Ahmed, H.A.A. Medien, M.A. Hamza, “Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation”, Photochemistry & Photobiology, B: Biology, 122, 2017.
- [16] H.A. Himanshu Narayan, “A Comparison of Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanocomposites Doped with $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and Y^{3+} Ions”, Int. J. Nanosci. Nanotechnol., 13, 315-325, 2017.
- [17] D.D. R. Verma, A. Chirila, D. Gettler, J. Perrenoud, F. Pianezzi, U. Meller, S. Kumar, A. N. Tiwari, J, “The study of surface photoconductive response in indium sulfide crystals”, Appl. Phys., 108, 2010.
- [18] A. Timoumi, N. Bouguila, M. Chaari, M. Kraini, A. Matoussi, H. Bouzouita, “Electrical and dielectric properties of In_2S_3 synthesized by solid state reaction”, Journal of Alloys and Compounds, 129, 2016.
- [19] D.S. Hariskos, S.; Powalla, M., “Buffer Layers in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells and Modules”, Thin Solid Films, 480, 99-109, 2005.
- [20] N.S.M. S. Marsillac, V. Gade, S.V. Khare, “Structural and electronic properties of $\beta\text{-In}_2\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) using ab initio calculations”, Thin Solid Films, 519, 5679-5683, 2011.
- [21] J.K.R. Sáez Araoz, S. Harndt, T. Koehler, M. Krueger, P. Pistor, A. Jasenek, F. Hergert, M.C. Lux Steiner, C.-H. Fischer, “ILGAR In_2S_3 buffer layers for Cd-free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ solar cells with certified efficiencies above 16%”, Prog. Photovolt. Res. Appl., 20, 855-861, 2012.
- [22] J.W. Zhe Xu, Yuqian Yang, Zhang Lan, Jianming Lin, “High Efficiency Planar Hybrid Perovskite Solar Cells Using Indium Sulfide as Electron Transport Layer”, ACS Appl. Energy Mater., 367-379, 2018.
- [23] B. Raj Mohameda, L. Amalraj, “Effect of precursor concentration on physical properties of

[34] L.X. L. Wang, Y. Wu, Y. Tian, “Zr-doped β - In_2S_3 ultrathin nanoflakes as photoanodes: enhanced visible-light-driven photoelectrochemical water splitting”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4, 2606–2614, 2016.

[35] J.L. Lee, J. Ahn, B. Kim, “Structural and Optical Properties of β - In_2S_3 and β - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{CO}^{2+}$ Films Prepared on Indium-Tin-Oxide Substrates”, *J. Korean Phys. Soc.*, 53, 3255–3261, 2008.



Investigation of the Optical, Structural and electrical properties of In_2S_3 thin films prepared by spray pyrolysis by changing indium salts under different temperatures

Maryam Hashemi^a, Maryam Heydariramshe^b, Seyed Mohammad Bagher Ghorashi^a, Nima N. Taghavinia^{c,b*}, Seyed Mohammad Mahdavi^{c,b}

^aDepartment of Laser and Photonics, University of Kashan, Kashan, Iran POBOX 8731753153

^bInstitute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran POBOX 14588-89694

^cDepartment of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran POBOX 11155-9161

Abstract: The Electron transport layer (ETL) plays an essential role in the solar cell Performance. In recent years, In_2S_3 has been used as ETL in photovoltaics such as CZT(S, Se), CIG (S, Se) and Perovskite thin film solar cells. In this study, the easy and inexpensive spray pyrolysis method was used to fabricate In_2S_3 layers. The effect of indium salt type on the electrical, optical, structural and morphological characteristics of the as-sprayed In_2S_3 layers was investigated. Regarding this target, the Characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), Field emission electron microscopy (FESEM) equipped with elemental analysis (EDS), UV-Vis spectrophotometer, Mott Schottky electrochemical analysis and four-point probe resistance analysis were used. The indium source (chloride, nitrate and acetate salts) has strong influence on the crystallinity and morphological properties. The layers resulted from precursor including indium acetate salt, are highly porous compared to the other two precursors. Whereas, the best crystallinity and lowest electrical surface resistivity by using the chloride salt were obtained. In addition, the surface resistance decreases dramatically with increasing substrate temperature. Although the prepared In_2S_3 layers all have n-type conductivity and indirect band gap of ~ 2 eV, the energy levels of the band structure varies by changing the Indium salt. The density of the majority carriers (electrons) also varies from $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ to $2.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The highest carrier density is related to the sprayed layers at 420°C consuming Indium acetate salt.

Keywords: In_2S_3 , Electron transport layer (ETL), spray pyrolysis, solar cell.