

## اثر دمای لایه‌نشانی بر ساختار و خواص لایه‌های نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ لایه‌نشانی شده به روش لیزر

### پالسی

دباغ، محمد مهدی<sup>۱</sup>؛ حقیقی، مریم<sup>۲</sup>؛ حیدری، مریم<sup>۳</sup>؛ مهدوی، سید محمد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۲</sup>پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۳</sup>دانشکده‌ی مهندسی و علم مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

### چکیده

لایه‌های نازک  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  بر روی شیشه و در خلأ، به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی و در دماهای متفاوت لایه‌نشانی شدند. ترکیب نتایج آنالیزهای پراش پرتو X و طیف-سنجی رامان نشان دهنده رشد این ماده با درصد خلوص بالا و بلورینگی مناسب در دماهای لایه‌نشانی ۲۰۰ °C تا ۳۵۰ °C بودند. با استفاده از نتایج میکروسکوپیهای نیروی اتمی و الکترونی روبشی مشاهده شد که اندازه دانه‌ها با افزایش دمای لایه‌نشانی افزایش یافته و لایه حاصل، تحت دمای لایه‌نشانی ۳۰۰ °C، دارای سطحی یکنواخت‌تر از سایر لایه‌ها می‌باشد. همچنین شکاف نواری تقریبی همه لایه‌ها با استفاده از طیف‌نگاری تونلی بین ۱/۴ eV تا ۱/۵ eV بدست آمد.

## Effects of deposition temperature on the structure and properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by pulsed laser deposition

Dabbagh, Mohammad Mahdi<sup>1</sup>; Haghghi, Maryam<sup>2</sup>; Heidari, Maryam<sup>3</sup>; Mahdavi, Seyyed Mohammad<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>3</sup>School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

### Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films were deposited on soda lime glass substrates using pulsed laser deposition method at various deposition temperatures. The combination of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy results reveal that  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited at different substrate temperatures from 200 °C to 350°C have good crystallinity and high purity. The results of Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that by increasing deposition temperature, the grain size of this material is also increased. In addition thin films which are deposited at  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ , have a rather more uniform surface than that of the other thin films. The band gap ( $E_g$ ) of all  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, which was determined by Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) is between 1.4 and 1.5eV.

### مقدمه

عناصر تشکیل دهنده آنها کمیاب و سمی هستند، نام برده شود [۲]. روشهای لایه‌نشانی مختلفی جهت ساخت لایه نازک CZTS استفاده می‌شود که به طور کلی به دو دسته روشهای لایه-نشانی مبتنی بر خلأ و غیرخلأ تقسیم می‌شوند. روش لایه‌نشانی لیزر پالسی، یکی از روشهای مبتنی بر خلأ می‌باشد که بدلیل مزایایی مانند انتقال خوب استوکیومتری بین ماده هدف و زیر لایه و رشد لایه‌هایی با کیفیت بلوری بالا، که از انرژی بالای لیزر و در

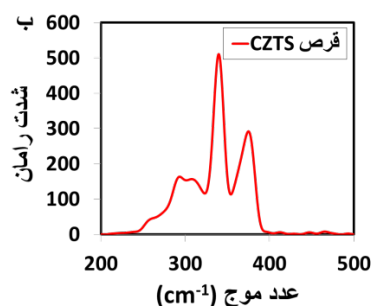
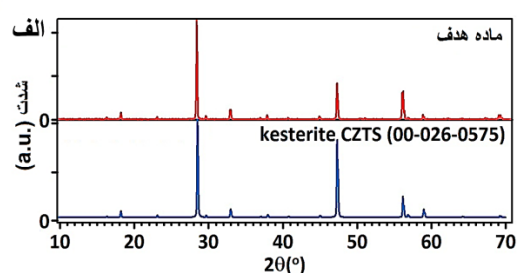
لایه‌نازک  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) بدلیل خواصی مانند شکاف نواری مطلوب (۱/۵eV~) و ضریب جذب اپتیکی بالا ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [۱]، یکی از مواد مناسب برای استفاده در سلولهای خورشیدی به عنوان لایه جاذب نور می‌باشد. اما مهمترین مسئله، فراوانی و غیرسمی بودن عناصر تشکیل دهنده این ماده می‌باشد که باعث شده استاز این ماده به عنوان جایگزینی برای موادی مانند  $\text{CuInGaS(e)}_2$  (CIGS) و CdTe، که اکثر

ها با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) مدل NamaSS2 ساخت ایران انجام شد.

پی آن انرژی جنبشی بالای ذرات لایه‌نشانی شده است، روشی مناسب برای لایه‌نشانی ترکیبات چهارتایی CZTS می‌باشد [۳].

### نتایج و بحث

شکل ۱ (الف) طیف XRD مربوط به قرص CZTS را نشان می‌دهد، که بر اساس کارت استاندارد (JCPDS.NO.26-0575) مطابقت کامل با ساختار کسترایت CZTS دارد. به دلیل همپوشانی برخی از قله‌های پراش CZTS با قله‌های پراش‌های ثانویه ای مانند ZnS و  $Cu_2SnS_3$  [۴]، استفاده از طیف سنجی رامان ضروری است. در شکل (ب) تصویر طیف رامان قرص حاصل مشاهده می‌شود که سه قله اصلی CZTS در  $290$ ،  $338$  و  $372\text{cm}^{-1}$  قرار دارند در طیف مشاهده می‌شوند، که با نتایج سایر گزارشات مطابقت دارند [۵]. همچنین، علاوه بر قله‌های مشخصه CZTS، یک قله ضعیف در  $307\text{cm}^{-1}$  که مربوط به فاز ثانویه  $Cu_2SnS_3$  است نیز در طیف مشاهده می‌شود.



شکل ۱: (الف) طیف XRD و (ب) طیف رامان قرص ساخته شده.

طیف XRD مربوط به لایه‌های نازک لایه‌نشانی شده در دماهای زیرلایه مختلف نیز در شکل ۲ مشاهده می‌شوند. همانگونه که مشخص است، به جز لایه‌ای که در دمای اتاق لایه‌نشانی شده و ساختاری آمورف دارد، سایر لایه‌ها دارای ساختاری بلوری می‌باشند. قله‌های مربوط به صفحات کریستالی

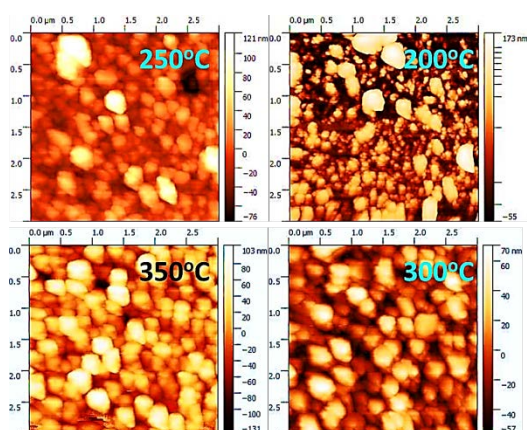
در این مقاله رشد لایه‌های نازک CZTS بر روی شیشه را با استفاده از روش لایه‌نشانی لیزر پالسی گزارش کرده و اثر دمای زیر لایه را، بر روی ساختار و خواص بلوری لایه‌ها، مورد بررسی قرار داده‌ایم.

### روش تجربی

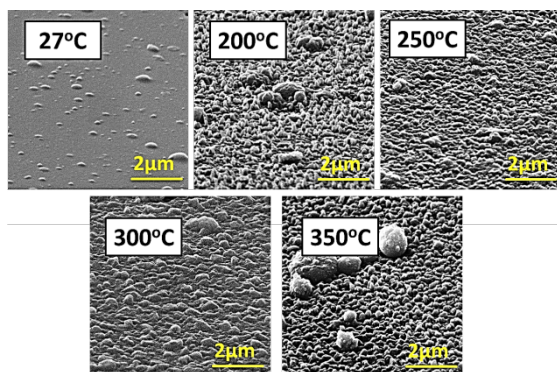
برای انجام این آزمایش ابتدا قرص CZTS که به عنوان ماده هدف در این روش لایه‌نشانی مورد استفاده قرار می‌گیرد آماده شد. جهت آماده‌سازی قرص (هدف)، پودرهای مواد ZnS،  $Cu_2S$  و  $SnS_2$  با نسبت‌های مولی ۱:۱:۱ با یکدیگر ترکیب و به شکل قرص در آمد. قرص حاصل در داخل لوله کوارتز تحت خلأ کپسوله شد. سپس، در دمای  $750^\circ\text{C}$  و به مدت ۲۴ ساعت در کوره حرارت داده شد. پس از آماده‌سازی قرص، زیر لایه‌های شیشه‌ای، بتریب، در حلال‌های اسید کلریدریک رقیق شده، استون، اتانول و آب DI شستشو داده شدند. از لیزر پالسی اگزایمر، با طول موج  $248\text{nm}$ ، پهنای پالس  $27\text{ns}$ ، چگالی انرژی  $5\text{J}/\text{cm}^2$  و نرخ تکرار پالس  $10\text{Hz}$  به عنوان منبع انرژی استفاده شد. همچنین فاصله زیر لایه تا قرص  $4\text{cm}$ ، سرعت چرخش نگهدارنده قرص حول محور خود،  $12\text{rpm}$  و فشار محفظه خلأ در  $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$  تنظیم شد. به منظور بررسی اثر پارامتر دما بر کیفیت لایه، لایه‌نشانی در دماهای  $27^\circ\text{C}$  (دمای اتاق)،  $200^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$ ،  $300^\circ\text{C}$  و  $350^\circ\text{C}$  انجام شد.

ساختار بلوری قرص و لایه‌ها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) و با منبع  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. طیف سنجی رامان جهت تشخیص حضور فازهای ثانویه توسط پرتو تهییج کننده با طول موج  $785\text{nm}$  انجام شد. بررسی مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در مد الکترون ثانویه و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در مد غیرتماسی با تعداد پیکسل  $256$  انجام شد. تخمین گاف نواری لایه

تصاویر AFM و SEM سطح لایه ها در شکل های ۴ و ۵ مشاهده می شوند. مقدار میانگین زبری سطح لایه ها، به همراه این تصاویر نشان می دهند که با افزایش دما تا  $300^{\circ}\text{C}$ ، لایه ها در حال جوانه زنی، شکل گیری دانه ها، به هم پیوستن آنها و یکنواخت تر شدن هستند. در حالی که در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  شاهد افزایش زبری و شکل گیری دانه هایی با اندازه های بزرگتر، که احتمالاً بدلیل انرژی زیاد ذرات می باشد، هستیم.



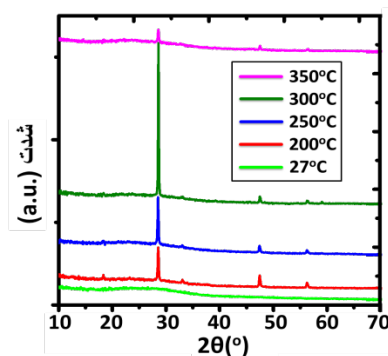
شکل ۴: تصاویر AFM از سطح لایه نازکهای CZTS. لایه نشانی شده در دماهای  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $350^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۵: تصاویر SEM از سطح لایه نازکهای CZTS تهیه شده در دماهای  $27^{\circ}\text{C}$ ،  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $250^{\circ}\text{C}$ ،  $300^{\circ}\text{C}$  و  $350^{\circ}\text{C}$ .

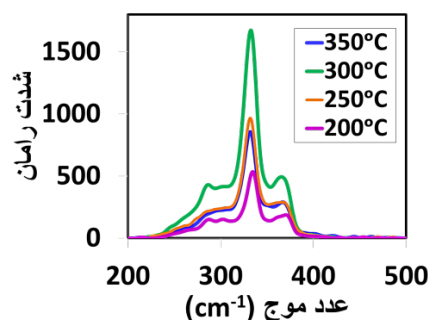
همچنین، در این تصاویر، یک سری ذرات با اندازه های غیرمتعارف نیز مشاهده می شوند که از آنها با عنوان قطرک نام برده می شود. جلوگیری از تولید این ذرات با توجه به مکانیزم شکل گیری آنها، برای هدفهای جامد بسیار مشکل می باشد. البته می توان چگالی آنها را با روشهایی مانند قرار دادن یک صفحه مشبک در مقابل زیرلایه و استفاده از یک لیزر ثانویه جهت تجزیه آنها، در لایه کاهش داد [۸].

(۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) که به ترتیب در زوایای  $2\theta$  برابر با  $28^{\circ}$ ،  $47^{\circ}$  و  $56^{\circ}$  قرار دارند، قله های واضح در لایه ها، تحت دماهای لایه نشانی بیشتر از دمای اتاق می باشند. همچنین جهت گیری ترجیحی در راستای صفحه (۱۱۲) نیز در آنها دیده می شود. با مقایسه طیف پراش لایه های مختلف می توان نتیجه گرفت که لایه ای که در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  لایه نشانی شده، دارای کیفیت بلوری بهتری نسبت به سایر لایه ها می باشد.



شکل ۲: طیف XRD لایه نازکهای CZTS. لایه نشانی شده در دماهای  $27^{\circ}\text{C}$ ،  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $250^{\circ}\text{C}$ ،  $300^{\circ}\text{C}$  و  $350^{\circ}\text{C}$ .

در شکل ۳ نیز، طیف رامان این لایه ها مشاهده می شود که قله اصلی رامان CZTS، در کلیه لایه ها وجود دارد. شدت بالا و پهنای کم این قله، نشان دهنده کیفیت کریستالی خوب لایه ها می باشد. البته این قله نسبت به محل اصلی خود، یعنی  $\text{cm}^{-1}$   $338^1$  مقداری جابه جا شده و در  $\text{cm}^{-1}$   $331$  دیده می شود که یکی از عوامل ایجاد این پدیده، فشار تنش داخلی وارد بر لایه های CZTS می باشد [۶]. همچنین، انقباض لایه هنگام سرد شدن، می تواند در ایجاد این تنش داخلی سهمیم باشد [۷].



شکل ۳: طیف رامان لایه های لایه نشانی شده در دماهای  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $250^{\circ}\text{C}$ ،  $300^{\circ}\text{C}$  و  $350^{\circ}\text{C}$ .

### نتیجه گیری

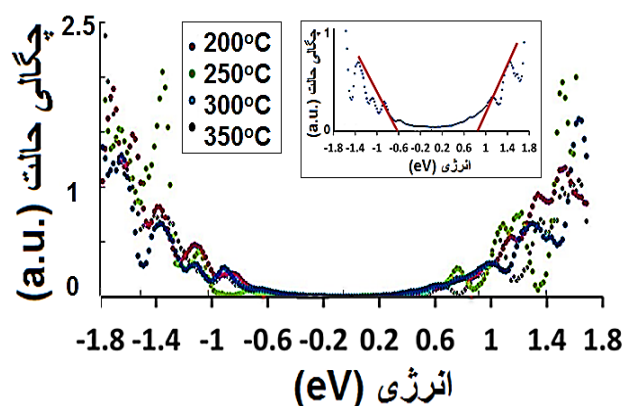
با این بررسی نشان داده شد، دما یک پارامتر مهم و تأثیر گذار بر ساختار و خواص لایه های نازک می باشد. طیف های XRD و رامان، نشان دهنده شکل گیری لایه نازکهای CZTS با کیفیت کریستالی خوب و درصد خلوص بالا بودند که در این بین لایه لایه نشانی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  دارای کیفیت کریستالی بهتری نسبت به سایر لایه ها بود. بررسی سطح لایه ها نیز نشان دهنده هموارتر بودن سطح این لایه بودند. گاف نواری کلیه لایه ها، با استفاده از بررسی چگالی حالات الکترونی، بین  $1/4$  تا  $1/5\text{eV}$  بدست آمد.

### مرجع ها

- [1] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, *Appl. Phys. Express* **1**, 0412011 (2008).
- [2] H. K. Atagiri, N. I. Shigaki, T. I. Shida, and K. S. Aito, *Appl. Phys. Express* **40**, 500 (2001).
- [3] P. Willmott and J. Huber, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 315 (2000).
- [4] X. Fontané, E. Saucedo, A. Pérez-rodriguez, X. Fontané, and E. Saucedo, **181905**, 2011 (2011).
- [5] V. T. Tiong, Y. Zhang, J. Bell, and H. Wang, 4306 (2014).
- [6] H. Yoo and J. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 239 (2011).
- [7] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, and J. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2907 (2011).
- [8] D. B. Chriesy and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley and Sons, New York, 1994).
- [9] H. Oka, O. O. Brovko, M. Corbetta, V. S. Stepanyuk, D. Sander, and J. Kirschner, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 1127 (2014).
- [10] A. Morales-Acevedo, *Solar Cells - Research and Application Perspectives* (InTech, 2013).

یکی از روشهای مفید جهت اندازه گیری گاف نواری، طیف نگاری تونلی الکترونیها می باشد که توسط دستگاه STM انجام می شود. با در اختیار داشتن چگالی حالات الکترونی نمونه که با استفاده از این روش بدست می آید، می توان گاف نواری الکترونی، که اختلاف لبه نوار رسانش و لبه نوار ظرفیت می باشد، و نوع n یا p بودن نیمه رسانا را مشخص کرد [۹].

در شکل ۶ طیف چگالی حالات الکترونی لایه های مختلف و همچنین روش اندازه گیری گاف نواری مشاهده می شود. گاف نواری همه لایه ها با استفاده از این روش بین  $1/4$  تا  $1/5\text{eV}$  بدست می آید. بطور مثال، همانطور که در تصویر داخلی شکل ۶ مشاهده می شود، مقدار گاف نواری بدست آمده برای لایه CZTS تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  برابر با  $1/45\text{eV}$  می باشد. نزدیک تر بودن لبه نوار ظرفیت به تراز فرمی نشان دهنده نوع p بودن لایه ها می باشد که با گزارشات مطابقت دارد. البته، به نظر چگالی حفره ها در لایه ها کمتر از مقادیر معمول می باشد که برای رفع این نقیصه باید نقص  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  در شبکه کریستالی لایه ها افزایش یابد و روش حصول این نتیجه ایجاد کردن شرایط فقیر از مس و غنی از روی می باشد [۱۰].



شکل ۶: طیف چگالی حالات الکترونی لایه های مختلف بدست آمده با استفاده از روش طیف نگاری تونلی (تصویر داخلی: طیف چگالی حالات الکترونی لایه CZTS تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  می باشد).