



## رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS) جهت بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی نانوساختار

مجتبی جمعیتی\*

گروه فیزیک، واحد نراق، دانشگاه آزاد اسلامی، نراق، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۰/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۱/۰۵

### چکیده

همانطور که اثرات مضر ناشی از استخراج، تصفیه و احتراق منابع طبیعی برای تولید انرژی به وضوح درک می‌شود، نیاز به انرژی تجدیدپذیر با رقابت اقتصادی مطلوب‌تر می‌شود. تولید انرژی خورشیدی یک روش عملی از نظر فنی است، اگرچه نقص اصلی آن هزینه است. فتولتائیک سنتی تک کریستالی مبتنی بر سیلیکون برای رقابت با تولید انرژی غیر قابل تجدیدپذیر بسیار گران است، در حالی که مواد جایگزین مانند تلورید کادمیوم و مس-ایندیوم-گالیوم-سلنید حاوی عناصر گران قیمت و ناپایدار هستند و کادمیوم یک ماده سرطان‌زای شناخته شده است. مس-روی-سولفید قلع  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) ماده جایگزین دیگری است، اگرچه این فناوری هنوز به اندازه کافی پیشرفت نکرده است تا بتواند به بازار راه یابد. هدف این تحقیق، مطالعه رشد نانو ذرات CZTS با استفاده از پیرولیز پاششی آتروسول برای کاربردهای فتولتائیک به روشی ارزان، سازگار با محیط زیست و قابل توسعه برای صنعت می‌باشد. ما یک محلول پیش ساز را با ترکیبات مس، روی و قلع محلول در هوا حل می‌کنیم و قطرات را از کوره عبور می‌دهیم، جایی که پیش سازها حل می‌شوند و از نظر حرارتی ساختارهای CZTS را تشکیل می‌دهند. با استفاده از این روش، می‌توانیم فیلم‌های نازک - با قرار دادن یک بستر درون کوره - و نانو ذرات تولید کنیم. در حالی که به نظر می‌رسد استوکیومتری CZTS به طور مداوم تشکیل شده باشد، فیلم‌های رشد یافته از نظر ترکیب ناهمگن و از نظر ریخت شناسی ناپایدار هستند و ماده ای ناکارآمد برای فتولتائیک دو بعدی به دست می‌آورند. به نظر می‌رسد سنتز نانو ذرات کاربرد مناسب‌تری از پیرولیز پاششی با این سیستم ماده باشد. ما توانایی کنترل ترکیب و دوپینگ نانوذرات CZTS را نشان داده‌ایم.

واژه‌های کلیدی: سلول‌های خورشیدی، نانوذرات، CZTS، نانوساختار، پیرولیز پاششی، فتولتائیک

### ۱. مقدمه

مدهاست که توانایی مهار انرژی خورشید در سطح زمین به عنوان یک منبع برق در مقیاس بزرگ در آینده مطرح می‌شود. از آنجایی که محدودیت‌ها و اثرات مضر در سوزاندن منابع غیر قابل تجدید به دلیل سوخت در هر نیم قرن گذشته بیشتر و بیشتر به

\*عهده دار مکاتبات: مجتبی جمعیتی

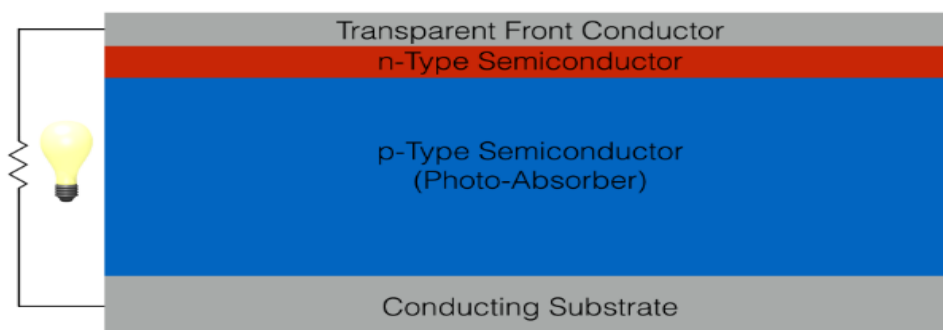
نشانی: گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، نراق، ایران

پست الکترونیک: E-mail: drmjamiati@gmail.com

تلفن: ۰۸۶۴۴۴۶۳۹۲۲

اثبات رسیده است، تحقیقات فتوولتائیک (PV) در میان سایر فن آوری های تجدیدپذیر مورد توجه جامعه بین المللی قرار گرفته است. این فناوری در حال حاضر برای مهار انرژی خورشیدی وجود دارد، اما از نظر اقتصادی یا سیاسی قابل اجرا نیست که زیرساخت های انرژی خورشیدی را در مقیاس بزرگ استفاده کند. از این رو، کارهای زیادی در حال حاضر بر روی کاهش هزینه ساخت، نصب و نگهداری ماژول PV متمرکز است. در ساخت سلول، تمرکز زیادی بر روی بهینه سازی مواد جاذب نور و ارزان است که می تواند از طریق فرآیندهای ارزان و مقیاس پذیر تولید شوند.

فیزیکدان فرانسوی ادوارد بکرل با کشف اثر PV در اواسط قرن نوزدهم شناخته می شود. هنگامی که یک ماده، فوتون را با انرژی خاصی جذب می کند ایجاد یک جفت اکسیژن مشاهده می شود. آزمایشگاه های بل در سال ۱۹۵۴، هنگامی که چاپین، فولر و پیرسون اولین سلول خورشیدی عملی را بر اساس سیلیکون تک کریستالی به عنوان جاذب فوتون به نمایش گذاشتند، موفقیت عمده ای را به دست آورد [۱]. این سلول راندمان تبدیل فوتون ۶٪ را نشان داد. چاپین مشاهده کرد که اتصال نیمه هادی p-n یک میدان الکتریکی ایجاد می کند تا جفت اکسیژن را در جهت مخالف مجبور کند [۴-۱]. شماتیک ساده PV اتصال محور P-n در شکل (۱) دیده می شود. کار چاپین در مورد PV های اتصال p-n مبتنی بر سیلیکون به طور مداوم از سال ۱۹۵۴ بهینه شده است و امروز آخرین تکرارهای این نوع PV در حال نزدیک شدن به حداکثر بازده نظری هستند.



شکل ۱. شماتیک کلی برای یک اتصال p-n مشابه آنچه توسط چاپین ساخته شده است [۱].

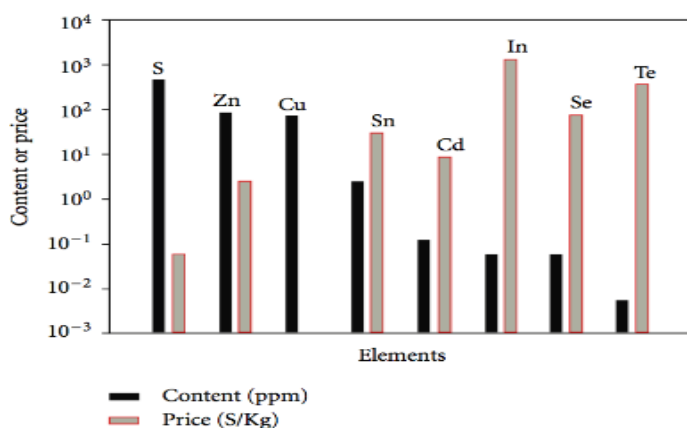
سیستم های مواد جایگزین نیز مورد بررسی قرار گرفته و به تدریج بهینه سازی شده اند تا هزینه های بالای مواد و فرآوری مربوط به تولید لایه سیلیکون تک کریستال در شماتیک سلول را در شکل (۱) حساب کنند. با این وجود هزینه به ازای هر وات برق تولید شده هنوز انرژی خورشیدی را به عنوان بخشی از یک زیرساخت در مقیاس بزرگ غیر عملی می کند.

در چند دهه گذشته، در زمینه تحقیقات PV برای مواد جدید و معماری سلول که ممکن است اشکال استفاده از سلول های مبتنی بر سیلیکون را دور بزنند، در حال جستجو است. یعنی کارآیی ترین PV بر اساس سیلیکون تک کریستال و صرفه جویی در هزینه های مواد. فیلم های نازک PV- سلولهای ساخته شده از نیمه هادی های لایه نازک در مقایسه با بالک با سلولهای سیلیکون تک کریستال با استفاده از مواد مختلف جذب کننده فوتون به خوبی مطالعه شده است.

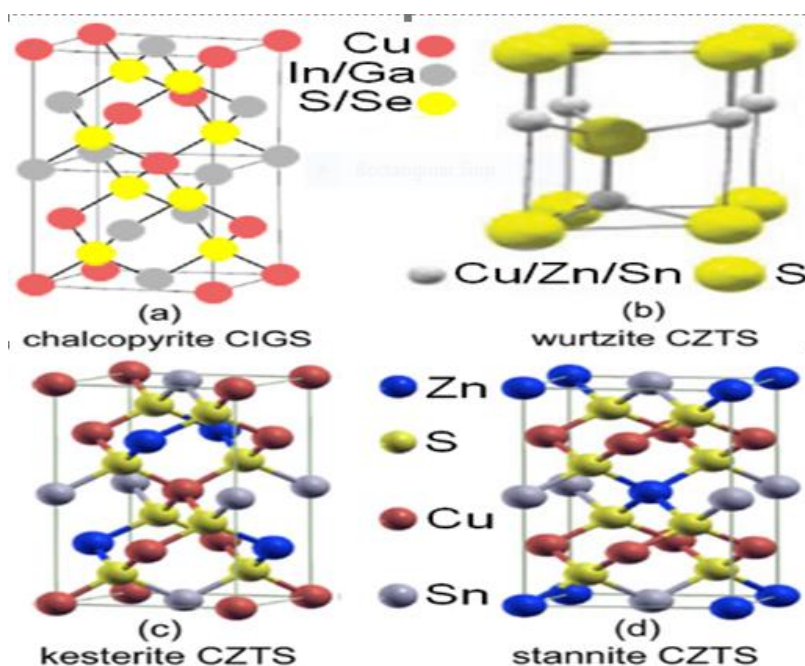
مس-اینیدیم-گالیوم-سلنید (CIGS) و تلوراید کادمیوم (CdTe) هر دو مورد تحقیق گسترده ای شده اند و به حدی بهبود یافته اند [۲]. این مواد، با این حال، اشکالات قابل توجهی در رابطه با پایداری بازار انبوه و تأثیرات زیست محیطی دارند. به طور خاص ایندیوم به دلیل کمبود روی زمین و هزینه های بالای ناشی از آن، در بازار انبوه استفاده از آن نامطلوب است (شکل ۲) [۳]. کادمیوم به دلیل تأثیرات منفی بهداشتی و زیست محیطی استفاده تجاری آن نامطلوب است. در ۲۵ سال گذشته، مس - روی - قلع - سولفید -

(CZTS)  $(Cu_2ZnSnS_4)$  - به عنوان یک جاذب فوتون نازک برای استفاده در دستگاه های PV مورد بررسی قرار گرفته است. این ماده به دلیل کم هزینه بودن و فراوانی در زمین از عناصر سازنده مطلوب است (شکل ۳).

CZTS به طور معمول دارای ساختار بلوری کستریت است که شبیه ساختار کالکوپیریت CIGS است، اگرچه می توان آن را به صورت استنیت (که فقط در قرارگیری اتمهای مس و روی با کستریت متفاوت است) یا به عنوان ورتزیت یافت. چن و همکارانش ساختار کستریت را پایدارتر از نظر ترمودینامیکی از سه ساختار بلوری یافتند [۴]. شکل ۳ جهت گیری سه ساختار بلوری CZTS با ساختار بلوری کالکوپیریت CIGS را نشان می دهد. شکاف باند CZTS بین  $1-1/5 eV$  است و ماده دارای ضریب جذب  $cm^{-1}$   $10^4$  است، هر دو مشخصه مطلوب برای استفاده به عنوان جاذب فوتون در PV است [۵]. مزیت اصلی استفاده از CZTS این است که اشکالات سیلیکون، CIGS و CdTe را جبران می کند. مس، روی، قلع و گوگرد همه نسبتاً ارزان، فراوان و سازگار با محیط زیست هستند.



شکل ۲- نمودار فراوانی و قیمت عناصری که معمولاً در لایه های مختلف جذب کننده PV فیلم نازک استفاده می شوند [۳].

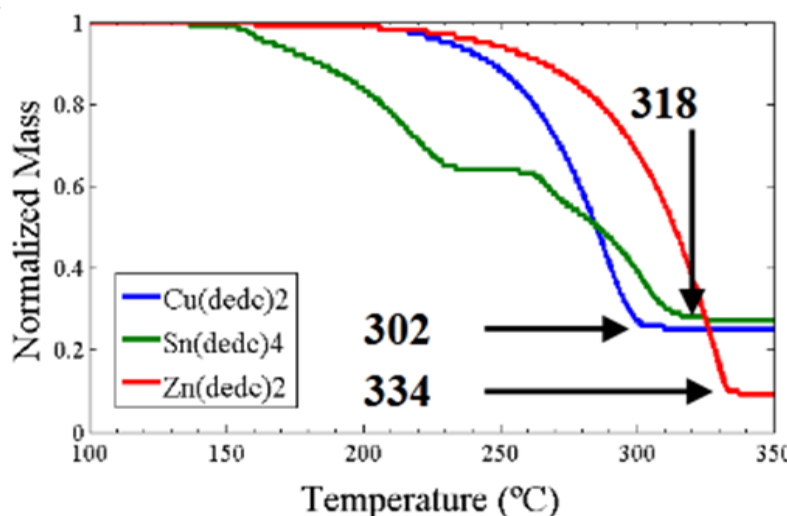


شکل ۳- ساختار: (a) کریستال کالکوپیریت CIGS و (b، c، d) ساختارهای مختلف CZTS را نشان می دهد [۵].

## ۲. روش های محاسباتی

## ۱-۲. سنتز پیش ساخت

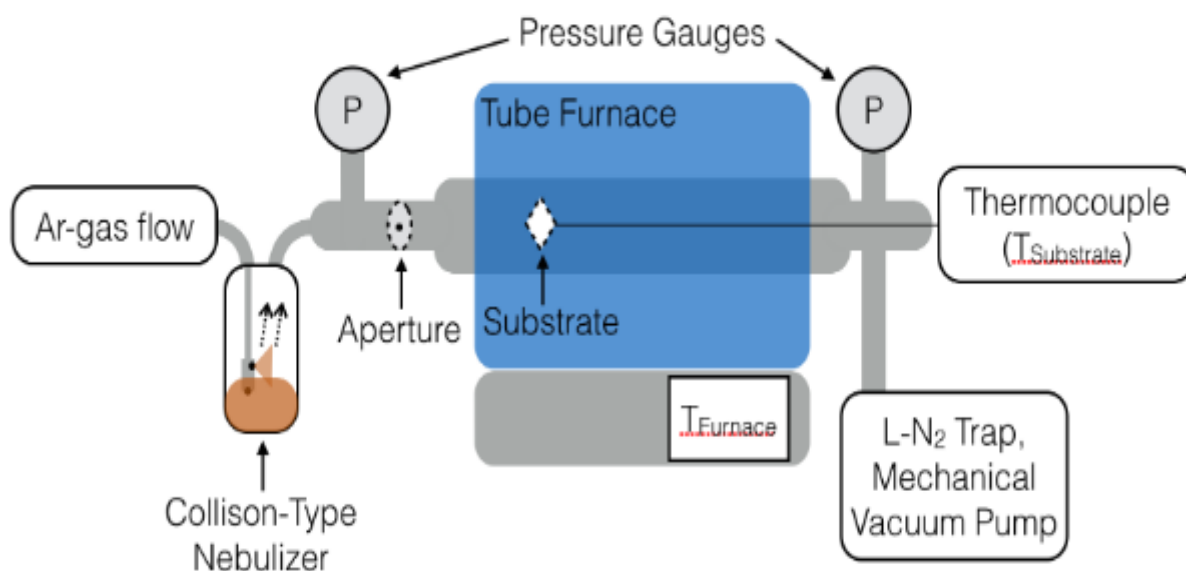
به منظور اطمینان از کیفیت سازگاری پیش ساخت، پیش سازهای فلزی - دی اتیل دی تیو کاربامات ساخته شده اند. در اصل دی اتیل دی تیو کاربامات سدیم با روی، قلع و کلریدهای مس مخلوط می شود و باعث می شود یون جایگزین شود و محصولات کلرید سدیم و فلزات دی اتیل دی تیو کاربامات تشکیل شود، سپس تمیز و خالص می شوند تا ماده مورد نظر جدا شود. برای تشکیل دی اتیل دی تیو کاربامات روی -  $Zn(dedc)_2$  - ۰/۹ گرم دی اتیل دی تیو کاربامات سدیم در ۱۵۰ میلی لیتر اتانول حل می شود. همزمان، ۳/۳۸ گرم کلرید روی در ۵۰ میلی لیتر اتانول حل می شود. محلول دی اتیل دی تیو کاربامات سدیم به صورت قطره ای به محلول کلرید روی تحت هم زدن مداوم از طریق بورت اضافه می شود. پس از اتمام ترکیب محلول، محصول برای مدت زمان هم زدن و به دنبال آن ده دقیقه فراصوت برای اطمینان از تکمیل واکنش جایگزینی یون، هم زده می شود. سپس محصول در اتانول و آب دیونیزه شسته می شود، از طریق سانتریفیوژ جدا شده و دوباره شسته می شود تا محصول پنج بار شسته شود. سپس محصول در کلروفرم حل شده و تحت جریان آرگون خشک می شود.  $Zn(dedc)_2$  سنتز شده در دمای بالاتر از ۳۳۴ درجه سانتیگراد کاملاً تجزیه می شود (شکل ۴).



شکل ۴: تجزیه و تحلیل حرارتی:  $Zn(dedc)_2$  (red) ,  $Sn(dedc)_4$  (green) ,  $Cu(dedc)_2$  (blue) [6].

برای تشکیل دی اتیل دی تیو کاربامات مس -  $Cu(dedc)_2$  - (سبز تیره/سیاه)، ۰/۹ گرم دی اتیل دی تیو کاربامات سدیم در ۱۵۰ میلی لیتر اتانول حل می شود. همزمان، ۴/۲۳ گرم کلرید مس در ۵۰ میلی لیتر اتانول حل می شود. محلول محلول دی اتیل دی تیو کاربامات سدیم به صورت قطره ای و با هم زدن مداوم از طریق بورت به محلول کلرید مس اضافه می شود. پس از اتمام ترکیب محلول، محصول برای ده دقیقه دیگر و به دنبال آن ده دقیقه سونوگرافی هم زده می شود تا از اتمام واکنش جایگزینی یون اطمینان حاصل شود. سپس محصول در اتانول و آب دیونیزه شسته می شود، از طریق سانتریفیوژ جدا شده و دوباره شسته می شود تا محصول پنج بار شسته شود. سپس محصول در کلروفرم حل شده و تحت جریان آرگون خشک می شود.  $Cu(dedc)_2$  سنتز شده در دمای ۳۰۲ درجه سانتیگراد کاملاً تجزیه می شود [۶-۱۱].

## ۲-۲. سنتز فیلمهای نازک CZTS

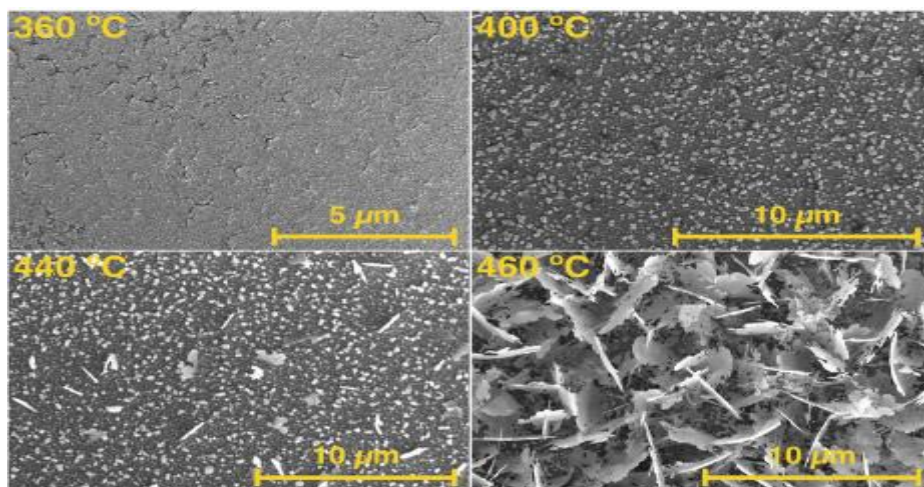


شکل ۵. سیستم تولید کننده گاز اسپری آنروسل برای سنتز فیلم نازک CZTS

برای سنتز فیلم های نازک CZTS، دستگاه تولید کننده گاز اسپری همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، مونتاژ می شود. موقعیت بستر درون کوره امکان ایجاد هسته و رشد کریستال را در یک مرحله فراهم می کند و از نظر تئوری نیاز به مرحله بازپخت در جو غنی از گوگرد را برطرف می کند. محلول پیش ساز توسط دیفرانسیل فشار ناشی از جریان گاز حامل از طریق هد نبولایزر آنروسل می شود. در این دستگاه از هد نبولایزر یک جت استفاده می شود، بنابراین سرعت جریان گاز حامل (Ar) به تقریباً ۰/۵ SCFH محدود می شود. سپس آنروسل از طریق یک دیافراگم کانونی (قطر ۱/۸") کشیده شده و بر روی یک لایه هدایت می شود و بر روی یک پایه از فولاد ضد زنگ بسته می شود. سپس پیش سازهای غیر تجزیه شده، گاز حامل و مجتمع های دی اتیلیدو کربامات تجزیه شده توسط کوره بوسیله یک پمپ خلا پره ای چرخانده می شوند. در انتهای اجرا، مواد پنج بار با تولوئن و متانول شسته می شوند تا هرگونه مجتمع دی اتیلیدیتیو کربامات یا نمکهای فلزی که ممکن است از طریق سانتریفیوژ تشکیل شده و از هم جدا شوند، حل شود. سپس ذرات باقیمانده در متانول پراکنده شده و تحت جریان آرگون خشک می شوند. سپس می توان مواد را بر این اساس مشخص کرد. در حین انجام هر حباب، حباب ها باید به دلیل تبخیر با تولوئن دوباره پر شوند تا اطمینان حاصل شود که از مواد جامد خوب جمع می شود. مشخص شده است که دمای مطلوب سنتز نانوذرات CZTS، ۸۰۰ درجه سانتیگراد است. در دماهای پایین، جرم ذرات بازیابی شده به طور قابل توجهی کاهش می یابد، در حالی که در دمای بالاتر، مشخص می شود که ذرات در یک ماتریس بی شکل جاسازی شده اند. ترکیب اولیه فیلمهای نازک و نانوذرات CZTS را می توان بر اساس نسبت های پیش ساز نسبی تنظیم کرد به این معنی که دستگاه یک روش بسیار قابل کنترل برای تشکیل ساختارهای CZTS فراهم می کند. آزمایشات بیشتر با مطالعه قابلیت کنترل دویانت در نانوذرات CZTS انجام شده است. برای استفاده از نانوذرات با سدیم، دی اتیل دی تیو کربامات سدیم - که دارای ساختار مولکولی مشابه با پیش سازهای اولیه است - به محلول پیش ماده اضافه می شود.

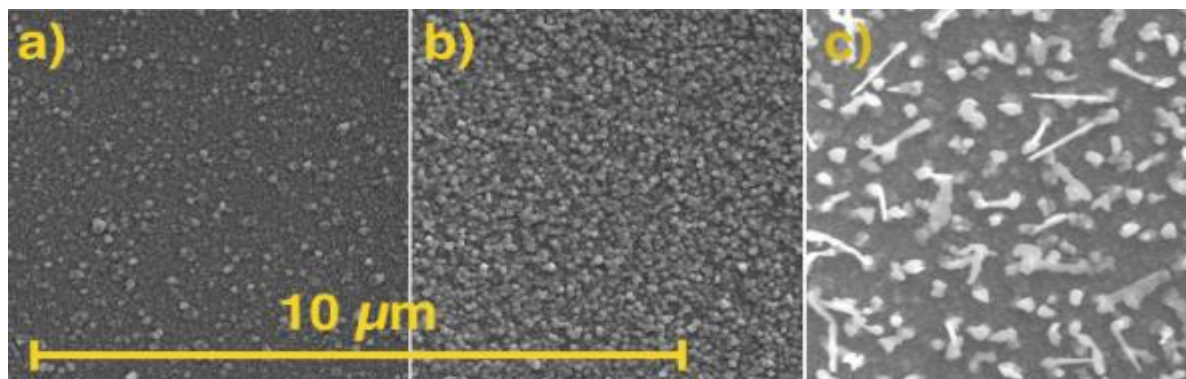
## ۳. نتایج و بحث

ما نشان داده‌ایم که پیرولیز پاششی یک روش موثر برای سنتز فیلم های نازک CZTS نیست. به طور موثر، در دمای پایین ( $350^{\circ}\text{C}$ – $400^{\circ}\text{C}$ )، فیلم اصلاً رسوب نمی‌کند، احتمالاً به دلیل تجزیه ناقص پیش سازها است. در دماهای بالاتر، مواد رسوب شده به طور غیر یکنواخت هسته می‌شوند، بالاتر از  $440^{\circ}\text{C}$ ، در آن مرحله ساختار پلاکت‌های دو بعدی بالای لایه بستر هسته‌دار می‌شوند (شکل ۶).



شکل ۶. میکروگرافهای SEM نمونه‌هایی که در دماهای مختلف روی شیشه آهک سودا با روکش مولیبدن رشد کرده‌اند.

متغیر غالب مرتبط با ساختار و مورفولوژی این فیلم‌ها دما است. در یک محدوده دمایی کوچک ( $350^{\circ}\text{C}$ – $500^{\circ}\text{C}$ )، یک پیشرفت مورفولوژیکی گسترده وجود دارد، از یک فیلم با ضخامت ناچیز رشد یافته در  $350^{\circ}\text{C}$  تا یک ساختار مورفولوژیکی بسیار پیچیده که از ساختار پلاکت‌های دو بعدی در یک آرایش بی‌نظمی که ضخامت فیلم موثر را به ۱۰–۵ میکرومتر می‌رساند که در فیلم‌های بالاتر از  $440^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. از همین دستگاه و رویه نیز برای سنتز فیلم‌های دوتایی سولفید مس، سولفید قلع و سولفید روی استفاده شده است. از این فیلم‌ها، تشکیل پلاکت و هسته‌سازی را به وجود یک فاز سولفید مس نسبت می‌دهیم. برای فیلم‌های سولفید قلع و سولفید روی، رشد همسانگرد نانو ساختار مشاهده می‌شود. فقط در فیلم‌های سولفید مس است که رشد ناهمسانگرد مشاهده می‌شود (شکل ۷).



شکل ۷. میکروگرافهای SEM (الف) سولفید روی، (ب) سولفید قلع و (ج) نمونه‌های سولفید مس که روی شیشه آهک سودا با روکش مولیبدن هر کدام در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد رشد کرده‌اند.

## ۴. نتیجه گیری

در حالی که پیش تولید گاز اسپری قبلاً به عنوان روشی برای سنتز فیلمهای نازک CZTS با استفاده از پیش سازهای دی اتیل دی تیو کاربامات تک منبع توسط گروههای دیگر مورد مطالعه قرار گرفته است، اما به طور قطعی نشان داده نشده است که یک روش موثر برای انجام این کار است. ما به طور مشابه نتیجه می گیریم که تبلور فیلم های گفته شده ضعیف است و مواد فیلم خالص فاز نیستند. علاوه بر این، ما فرض می کنیم که جداسازی ساختارهای پلاکت در بالای سطح فیلم های نازک اسپری شده نشان می دهد که ناخالصی فاز سولفید مس به عنوان یک کاتالیزور برای رشد مورفولوژیکی یکنواخت عمل می کند. کار ما نشان می دهد که سنتز پیرولیز اسپری نانوذرات CZTS با استفاده از پیش سازهای دی اتیل دی تیو کاربامات تک منبع یک روش مناسب تر برای تشکیل CZTS با این فرآیند است. ما ترکیب و تبلور را با CZTS کستریت تشکیل شده توسط روش های دیگر سازگار می دانیم. علاوه بر این، ما نشان می دهیم که ترکیب با تنظیم نسبت های پیش ساز نسبی در محلول پیش ساز قابل تنظیم است. این فرایند همچنین نویدبخشی در توانایی کنترل دامپینگ پودر با سدیم یا سیلیسیم از طریق افزودن ماده به محلول پیش ساز را نشان می دهد. تلاش های فعلی ما معطوف به تعیین شرایط مطلوب برای پخت این نانو ذرات در لایه های نازک دانه بلور بزرگ است که پس از آن می توان به عنوان لایه جاذب در یک سلول PV، هدف نهایی این پروژه استفاده کرد.

## ۵. مراجع

- [1] Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1991). A New Silicon pn Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. In *Semiconductor Devices: Pioneering Papers* (pp. 969-970).
- [2] Jamiati, M., Khoshnevisan, B., Mohammadi, M. (2018). Second-and third-order elastic constants of kesterite CZTS and its electronic and optical properties under various strain rates. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(8) 977-986.
- [3] Mandal, P., & Sharma, S. (2016). Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 65, 537-552.
- [4] Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A., & Wei, S. H. (2009). Crystal and electronic band structure of  $Cu_2ZnSnX_4$  (X= S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4), 041903.
- [5] Sreejith, M. S., Deepu, D. R., SudhaKantha, C., Rajeevkumar, K., & Vijayakumar, K. P. (2016). Improvement of sprayed  $CuZnS/In_2S_3$  solar cell efficiency by making multiple band gap nature more prominent. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 8(2), 023502.
- [6] Khare, A., Wills, A. W., Ammerman, L. M., Norris, D. J., & Aydil, E. S. (2011). Size control and quantum confinement in  $Cu_2ZnSnS_4$  nanocrystals. *Chemical communications*, 47(42), 11721-11723.
- [7] Das, A., Mondal, S. R., & Palai, G. (2020). Realization of graphene based quantum dot solar cell through the principle of photonics. *Optik*, 221, 165283.
- [8] Khosroabadi, S., & Keshmiri, S. H. (2014). Design of a high efficiency ultrathin CdS/CdTe solar cell using back surface field and backside distributed Bragg reflector. *Optics express*, 22(103), A921-

A929.

[9] Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., ... & Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature energy*, 2(5), 1-8.

[10] Shang, Y., Hao, S., Yang, C., & Chen, G. (2015). Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials. *Nanomaterials*, 5(4), 1782-1809.

[11] Exarhos, S., (2015). Aerosol Spray Pyrolysis Synthesis of CZTS Nanostructures for Photovoltaic Applications. Master's thesis, University of California.



## Growth and characterization of CZTS thin films to optimize nanostructured solar cells

Mojtaba jamiati<sup>1\*</sup>

*Department of Physics, Naragh Branch, Islamic Azad University, Naragh, Iran*

Submitted: 01 November 2020, Revised: 16 January 2021, Accepted: 24 January 2021

### Abstract

As the detrimental effects of the extraction, treatment and combustion of natural resources for energy production are clearly understood, the need for renewable energy becomes more favorable with economic competition. Solar power generation is a technically viable method, although the main drawback is the cost. Traditional silicon-based single-crystal photovoltaics are too expensive to compete with non-renewable energy, while alternative materials such as cadmium telluride and copper-indium-gallium-selenide contain expensive and unstable elements, while cadmium is a carcinogen. Zn is known. Copper-zinc-tin sulfide (CZTS) is another alternative, although the technology is not yet advanced enough to enter the market. The present work is a study on the synthesis of CZTS nanostructures using aerosol spray pyrolysis based on CZTS nanostructures for photovoltaic applications in an inexpensive, environmentally friendly and industrially extensible manner. We dissolve a precursor solution with air-soluble copper, zinc, and tin compounds and pass the droplets through the furnace, where the precursors dissolve to form CZTS structures thermally. Using this method, we can produce thin films - by placing a substrate inside the furnace - and nanoparticles. While stoichiometric CZTS appear to be continuously formed, the grown films are heterogeneous in composition and morphologically unstable, yielding an inefficient material for two-dimensional photovoltaics. It seems that the synthesis of nanoparticles is a more appropriate application of spray pyrolysis with this material system. We have demonstrated the ability to control the composition and doping of CZTS nanoparticles, and the initial efforts to coat and bake nanoparticles in crystal films are promising.

**Keywords:** *Solar cells, Nanoparticles, CZTS, Nanostructure, Spray Pyrolysis, Photovoltaic.*

---

\*Corresponding author : Mojtaba Jamiati

**Address:** Department of Physics, Naragh Branch, Islamic Azad University, Naragh, Iran

**Tel:** 08644463922

**E-mail:** drmjamiati@gmail.com