

# مشخصه‌یابی لایه‌های نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ایجاد شده به روش

## رسوب فیزیکی بخار تبخیر آنی

مهدی تقوی، مهدی بهبودنیا

گروه فیزیک، دانشکده محیط زیست، دانشگاه صنعتی ارومیه

شهاب میرآقائی

گروه مهندسی مواد، دانشکده محیط زیست، دانشگاه صنعتی ارومیه

(دریافت مقاله: ۹۹/۱۱/۲۰ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۰۱)

### چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک نیمه‌رسانای  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  توسط رسوب لایه‌های آلیازی مس-روی-قلع روی زیرلایه شیشه به روش رسوب فیزیکی بخار تبخیر آنی و سپس آنیل لایه‌ها در اتمسفر حاوی گوگرد ساخته شدند. تاثیر پارامترهای فرآیند بر ترکیب شیمیایی، ساختار، مورفولوژی و جذب نوری لایه‌های نازک ساخته شده پیش و پس از عملیات حرارتی گوگرددهی با استفاده از پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مطالعه شد. یافته‌های پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی رامان نشان داد CZTS کستریت فاز غالب در لایه‌های نازک آنیل شده است. با این وجود نتایج طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی حاکی از آن است که فازهای ثانویه موجود بر رفتار نوری لایه‌های نازک موثر است. ایجاد خواص بهینه در لایه‌های نازک CZTS نیازمند انتخاب صحیح متغیرهایی مانند ترکیب پودر اولیه PVD، مقدار گوگرد، دما و زمان گوگرددهی است. به دلیل پیچیدگی نحوه تاثیر این متغیرها بر ساختار و خواص لایه‌های نازک از روش طراحی آزمایش تاگوچی برای تعیین میزان اهمیت هر متغیر و نیز انتخاب بهترین ترکیب از متغیرهای فرآیند برای ایجاد گاف انرژی بهینه در لایه‌های نازک CZTS استفاده شد. نمونه ساخته شده بر اساس پارامترهای پیشنهادی روش تاگوچی کمترین مقدار گاف انرژی، ۱/۵۶ eV، را نشان داد. **واژه‌های کلیدی:** CZTS، رسوب فیزیکی بخار، تبخیر آنی، لایه نازک، روش تاگوچی.

## Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Formed by Flash Evaporation PVD

Mehdi Taghavi, Mehdi Behboudnia

Department of Physics, Faculty of Environment, Urmia University of Technology

Shahab Miraghaei

Department of Materials Engineering, Faculty of Environment, Urmia University of Technology

(Received 8 February 2021, accepted 22 May 2021)

### Abstract

In the present work  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  semiconducting thin films were synthesized by deposition of Cu-Zn-Sn alloy films on glass substrate using flash evaporation PVD followed by annealing the films in sulfur containing atmosphere. The influence of process parameters on chemistry, structure, morphology and optical absorption of as-deposited and annealed films was investigated by X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and UV-visible spectroscopy. X-ray diffraction and Raman spectroscopy results showed that the annealed films were mainly composed of Kesterite CZTS. However, UV-visible spectroscopy results revealed that secondary phases affect the optical behavior of the films. In order to reach the optimum properties it is necessary to properly select the process parameters such as PVD source powder composition, sulfur content, temperature and duration of sulfurization. Due to the complex effect of these parameters on structure and properties of the films, the Taguchi design of experiment method was utilized to determine to what extend each parameter is important as well as to predict the best combination of process variables to achieve the optimal bandgap in CZTS thin films. The sample prepared according to the variables suggested by the Taguchi method showed the smallest optical bandgap of 1.56 eV.

**Keywords:** CZTS, Physical vapor deposition, Flash evaporation, Thin film, Taguchi method.

**E-mail of Corresponding author:** s.miraghaei@uut.ac.ir.

## مقدمه

استفاده از رسوب فیزیکی بخار تبخیر آنی<sup>۴</sup> مانند روش‌های کندوپاش همزمان<sup>۵</sup> امواج رادیویی [۱۷] و رسوب‌گذاری الکتریکی همزمان<sup>۶</sup> [۱۸] سبب ایجاد ترکیب شیمیایی یکنواخت در عرض پوشش CZT می‌شود. ساخت یک لایه نازک با ترکیب شیمیایی همگن بر چند لایه عنصری انباشته بر هم ترجیح دارد زیرا موجب سادگی فرآیند تولید و یکنواختی ترکیب شیمیایی در عرض پوشش می‌شود. با این وجود انتخاب صحیح پارامترهای فرآیند رسوب‌گذاری و گوگرددهی بسیار در بهینه‌سازی جذب نوری لایه‌های نازک CZTS موثر است. در صورت عدم تعیین درست متغیرهای فرآیند، تشکیل ترکیبات دوتایی و یا سه‌تایی ناخواسته می‌تواند سبب تغییر رفتار نوری لایه جاذب شود. در این تحقیق پودرهای آلیاژی مس-روی-قلع توسط آلیاژسازی مکانیکی تهیه و به عنوان ماده اولیه برای ایجاد لایه‌های نازک از آلیاژهای مس-روی-قلع (CZT) به روش رسوب فیزیکی بخار بکار گرفته شدند. پوشش‌های ایجاد شده تحت عملیات حرارتی گوگرددهی قرار گرفتند تا لایه‌های نازک CZTS تشکیل شوند. تاثیر متغیرهای فرآیند بر ترکیب شیمیایی، ساختار و رفتار نوری لایه‌های نازک تشکیل شده قبل و بعد از گوگرددهی توسط روش‌های مشخصه‌یابی مختلف مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی<sup>۷</sup> نتایج بدست آمده تحلیل و پارامترهای فرآیند به نحوی که لایه نازک CZTS با کمترین گاف انرژی ایجاد شود پیش‌بینی شد.

## روش تحقیق

### تهیه ماده اولیه رسوب فیزیکی بخار

پودرهای استفاده شده به عنوان ماده اولیه رسوب فیزیکی بخار تبخیر آنی به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شدند. پودرهای مس ( $>99.8\%$ )، روی ( $>99.8\%$ ) و قلع

کالکوژنید<sup>۱</sup>  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  با ساختار کستریت<sup>۲</sup> (CZTS) نیمه‌رسانایی نوع p است که دارای گاف انرژی نزدیک به  $1.5 \text{ eV}$  و ضریب جذب نوری در حدود  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  است [۱۷]. برخورداری از گاف انرژی نزدیک به مقدار ایده‌آل و همچنین ضریب جذب نوری بزرگ سبب شده تا CZTS به یکی از مواد مورد توجه برای توسعه سلول‌های خورشیدی لایه نازک مبدل شود. بر خلاف کالکوژنیدهایی همچون  $\text{CdTe}$  و  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ، CZTS از عناصری بی‌خطر برای محیط‌زیست که به وفور در زمین موجود اند تشکیل شده است و لذا گزینه‌ای مناسب برای ساخت سلول‌های خورشیدی لایه نازک ارزان به شمار می‌رود. بیشترین بازده ثبت شده برای سلول‌های خورشیدی CZTS کمی بیش از  $10\%$  است [۲] که از مقادیر ثبت شده  $21/7\%$  برای CIGS [۳] و  $21\%$  برای CdTe [۴] بسیار کمتر است. استفاده از مخلوط دو کالکوژنید  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  و  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  در سلول خورشیدی بازده بالاتری در حدود  $12/6\%$  ایجاد می‌کند [۵]. بر اساس محاسبات نظری بازده سلول‌های خورشیدی CZTS می‌تواند تا  $32/2\%$  برسد، اما افزایش بازده این سلول‌ها نیازمند بهینه‌سازی و ارتقای فرآیند ساخت و کیفیت لایه‌های نازک CZTS است [۶-۹].

لایه‌های نازک CZTS معمولاً در دو مرحله تولید می‌شوند [۱۰-۱۳]. در ابتدا یک لایه نازک متشکل از عناصر مس، روی و قلع (CZT) توسط روش‌های پوشش‌دهی در خلاء و یا شیمیایی روی سطح زیرلایه ایجاد می‌شود. در ادامه پوشش ایجاد شده در اتمسفر حاوی مقادیر مناسب گوگرد آنبیل می‌شود تا ترکیب CZTS حاصل شود [۱۴ و ۱۵]. ایجاد لایه‌های نازک کستریت در دو مرحله روش مقرون به صرفه‌تری برای تولید انبوه است و امروزه در ساخت سلول‌های خورشیدی کالکوپیریت<sup>۳</sup> بکار می‌رود [۱۶].

<sup>4</sup> Flash evaporation PVD

<sup>5</sup> Co-sputtering

<sup>6</sup> Co-electroplating

<sup>7</sup> Taguchi design of experiment

<sup>1</sup> Chalcogenide

<sup>2</sup> Kesterite

<sup>3</sup> Chalcopyrite

حدود ۲۵۰ nm باشد. یک نمایشگر بلور کوارتز تعبیه شده در محفظه دستگاه برای کنترل ضخامت پوشش‌ها بکار گرفته شد. گوگرددهی لایه‌های CZT در یک کوره تونلی و تحت جریان گاز آرگون (۹۹/۹۹٪) انجام شد. نمونه‌ها در جعبه‌های گرافیتی حاوی مقادیر مشخصی گوگرد (۹۹/۵٪) قرار داده شدند. دما با نرخ  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $400^\circ\text{C}$  افزایش یافت. پس از نگهداری در دمای مورد نظر برای زمان معین نمونه‌ها درون کوره به آهستگی تا دمای محیط سرد شدند. ۹ نمونه ( $S_1$  تا  $S_9$ ) مطابق متغیرهای مندرج در جدول ۲ تهیه شدند.

جدول ۲. متغیرهای فرآیند بکاررفته در ساخت لایه‌های نازک CZTS

متغیرهای فرآیند				
دمای	زمان	مقدار	پودر اولیه	نمونه
گوگرددهی	گوگرددهی	گوگرد	PVD	
( $^\circ\text{C}$ )	(min)	(mg)		
۵۰۰	۵	۲۰	P <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>
۵۰۰	۱۰	۵۰	P <sub>3</sub>	S <sub>2</sub>
۵۰۰	۱۵	۸۰	P <sub>4</sub>	S <sub>3</sub>
۵۵۰	۵	۵۰	P <sub>4</sub>	S <sub>4</sub>
۵۵۰	۱۰	۸۰	P <sub>2</sub>	S <sub>5</sub>
۵۵۰	۱۵	۲۰	P <sub>3</sub>	S <sub>6</sub>
۵۸۰	۵	۸۰	P <sub>3</sub>	S <sub>7</sub>
۵۸۰	۱۰	۲۰	P <sub>4</sub>	S <sub>8</sub>
۵۸۰	۱۵	۵۰	P <sub>2</sub>	S <sub>9</sub>

#### مشخصه‌یابی

ساختار لایه‌های نازک CZTS توسط پراش پرتو ایکس (Bruker, D8 Advance) با پرتو  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda=1/54.05 \text{ \AA}$ )، طول گام ۰/۰۵ درجه و زمان توقف ۱ ثانیه) و نیز طیف‌سنجی رامان (تکسان، مدل تکرار) با طول موج تهییج ۵۳۲nm مطالعه شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (TESCAN, Mira3) مجهز به EDS به منظور مطالعه مورفولوژی سطح و ساختار سطح مقطع و نیز ترکیب شیمیایی پوشش‌ها استفاده شد. جهت ارزیابی رفتار نوری، طیف جذب لایه‌های نازک آنیل شده توسط دستگاه طیف‌سنج UV-vis (PerkinElmer, )

(۹۹/۵٪) مطابق نسبت‌های مندرج در جدول ۱ با یکدیگر مخلوط و آسیاب شدند. از آنجایی که در PVD تبخیری نرخ تبخیر و رسوب عناصر مختلف متفاوت است، ترکیب شیمیایی پودرهای اولیه به نحوی انتخاب شد که پوشش‌های CZT حاصل از PVD ترکیب مورد نظر را داشته باشند. از میان چهار مخلوط پودری تهیه شده برای آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب P<sub>1</sub> مطابق با استوکیومتری  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  انتخاب شد تا میزان انحراف ترکیب شیمیایی پوشش‌های حاصل از ترکیب پودر اولیه سنجیده شود. آلیاژسازی مکانیکی تحت اتمسفر هوا انجام و برای کاهش خطر آلوده‌شدن پودرها از گلوله‌های عقیق استفاده شد. نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱، سرعت ۶۰ rpm و زمان آسیاب‌کاری ۲۴ ساعت انتخاب شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی مخلوط پودری برای آلیاژسازی مکانیکی

پودر	Cu/(Zn+Sn)	Cu:Zn:Sn	Zn/Sn
P <sub>1</sub>	۰/۶۸	۲ : ۱/۰۳۳ : ۱/۸۷۵	۰/۵۵
P <sub>2</sub>	۰/۹۰	۲ : ۱ : ۱/۲	۰/۸۳
P <sub>3</sub>	۰/۹۰	۲ : ۱/۲ : ۱	۱/۲۰
P <sub>4</sub>	۰/۸۶	۲ : ۱/۳ : ۱	۱/۳۰

#### ایجاد لایه‌های نازک CZT و CZTS

پوشش‌های CZT توسط دستگاه PVD (EMS-160) مجهز به سیستم تبخیر آنی ایجاد شدند. دمای زیرلایه  $250^\circ\text{C}$ ، دمای بوتله مولیبدنی  $1100^\circ\text{C}$  و فشار محفظه  $4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  انتخاب شد. قطعات شیشه سوددار پس از برش خوردن به ابعاد  $10 \times 20 \text{ mm}^2$  توسط هیدروکلریک اسید رقیق شست‌شده شدند. قطعات همچنین در حمام التراسونیک توسط استون (Merck, ۹۹/۸٪) و ایزوپروپیل الکل (Carlo Ebar, ۹۹/۵٪) تمیز و در نهایت توسط آب دیونیزه آبکشی شدند. برای حصول اطمینان از چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه سطح زیرلایه‌های شیشه‌ای پیش از پوشش‌دهی درون محفظه دستگاه PVD توسط تمیزکننده پلاسما مجدداً تمیز شدند. زمان پوشش‌دهی به نحوی انتخاب شد که ضخامت لایه‌های ایجاد شده در

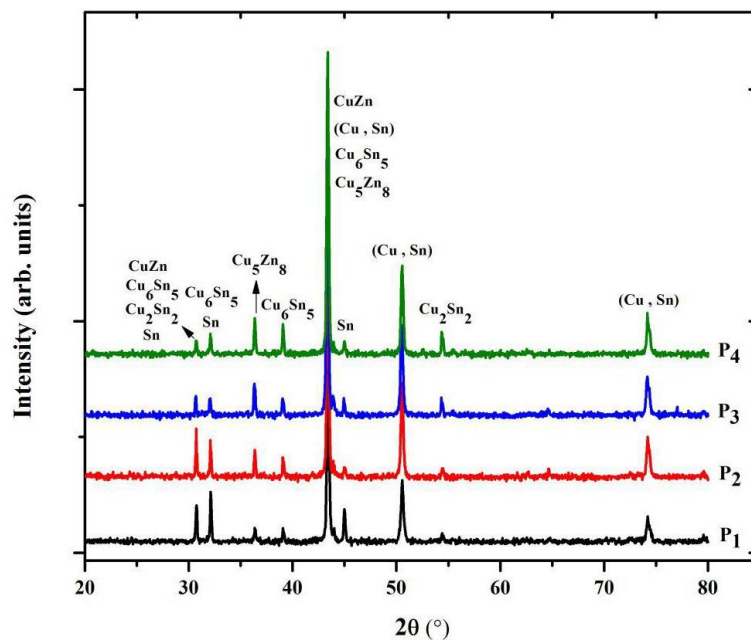
مکانیکی سبب تشکیل ترکیبات بین‌فلزی و آلیاژهای دوتایی شده است. الگوی پراش پوشش‌های CZT حاصل از رسوب فیزیکی بخار تبخیر آبی با استفاده از پودرهای ساخته شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در الگوهای پراش تنها پیک‌های مربوط به فازهای  $\text{CuZn}$  و  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  وجود دارد. بر اساس دیاگرام فازی روی-قلع [۱۹] روی و قلع در یکدیگر حل نمی‌شوند ولی هر دو در مس محلول-اند. بنابراین فقط فازهای دوتایی مس-روی و مس-قلع در الگوهای پراش مشاهده می‌شود [۲۰]. تشکیل چنین فازهایی قبلاً نیز گزارش شده است [۲۱-۲۳].

45 (Lambda) در محدوده طول موج‌های ۲۰۰ تا ۱۱۰۰nm ثبت شد.

### نتایج و بحث

#### مشخصه‌یابی پودرهای اولیه و پوشش‌های CZT

شکل ۱ الگوی پراش پودرهای اولیه تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. همانطور که در الگوهای پراش مشخص است تنها مقادیری از قلع به صورت عنصری باقیمانده و مس و روی خالص در نمونه‌ها وجود ندارد و چنانچه انتظار می‌رفت آلیاژسازی

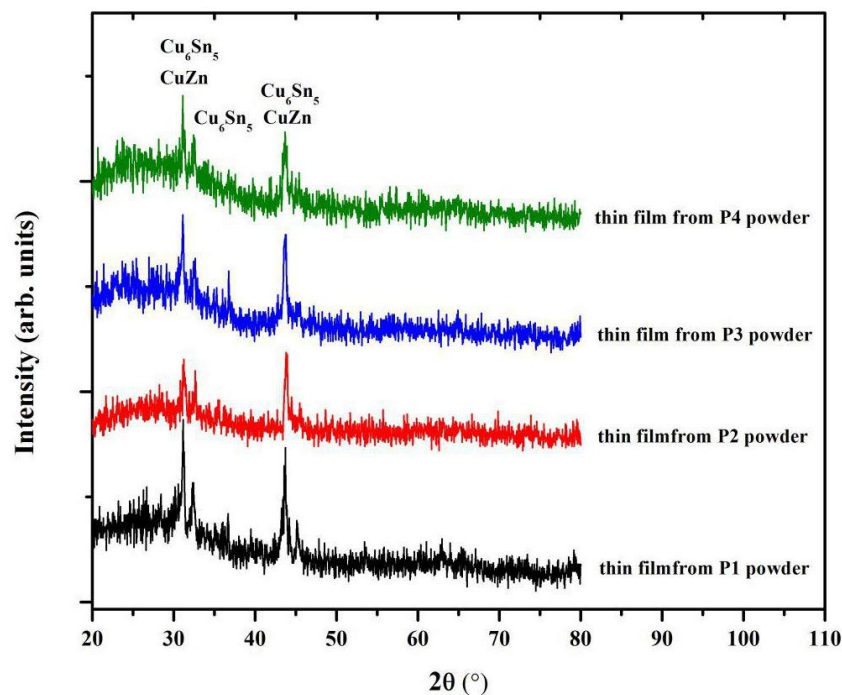


شکل ۱. الگوی XRD پودرهای تهیه شده توسط آلیاژسازی مکانیکی.

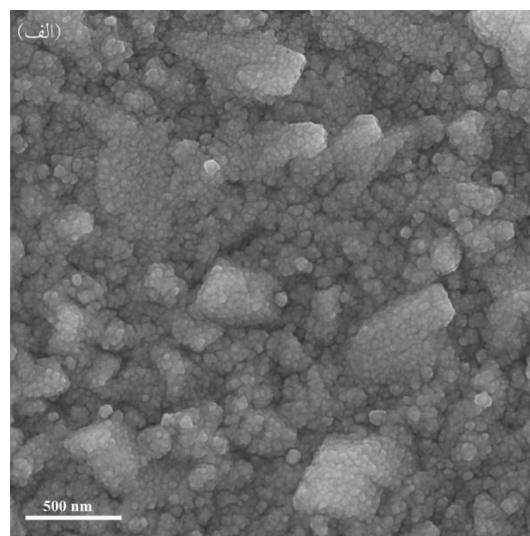
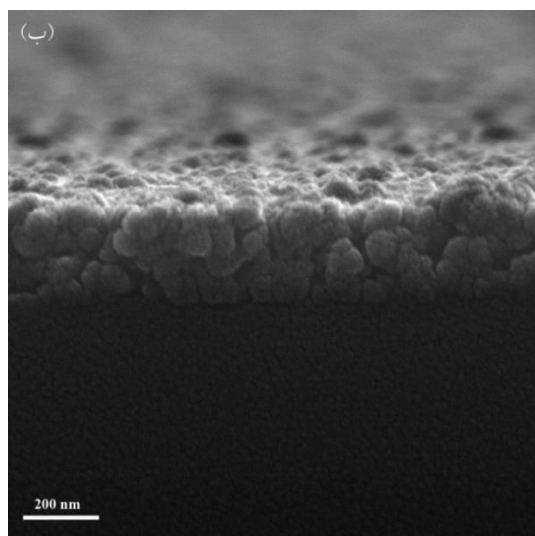
است استفاده از پودر  $P_1$  به عنوان ماده اولیه در PVD سبب ایجاد لایه‌ای غنی از قلع شده است که برای تهیه لایه جاذب CZTS چندان مناسب نیست زیرا به شدت مستعد به تشکیل نیمه‌رسانای  $\text{SnS}_2$  با گاف انرژی پهن حین عملیات گوگرددهی است. از این رو پودر  $P_1$  برای ساخت لایه‌های CZTS استفاده نشد (جدول ۲). تشکیل پوشش‌هایی غنی از روی و فقیر از مس به حصول ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  پس از عملیات گوگرددهی کمک می‌کند [۲۴ و ۲۵].

شکل ۳ تصویر FE-SEM سطح و مقطع پوشش CZT ایجاد شده توسط پودر  $P_1$  را نشان می‌دهد. تصاویر حاکی از آن است که لایه‌های CZT از دانه‌های نامنظم بدون جهت‌گیری مشخصی تشکیل شده است. به دلیل شباهت تصاویر پوشش‌های حاصل از رسوب PVD پودرهای  $P_2$  تا  $P_4$  با شکل ۳، از ارائه آن‌ها صرف‌نظر شد. ضخامت همه لایه‌های نازک CZT بین ۲۵۰ تا ۳۰۰nm است.

ترکیب شیمیایی پوشش‌های CZT ایجاد شده توسط روش EDS ارزیابی شد. همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده



شکل ۲. الگوی XRD پوشش‌های CZT حاصل از رسوب فیزیکی بخار تبخیر آبی.



شکل ۳. تصاویر FE-SEM (الف) سطح و (ب) مقطع پوشش‌های CZT ایجاد شده توسط PVD با استفاده از پودر  $\text{P}_1$ .

### مشخصه‌یابی لایه‌های نازک CZTS

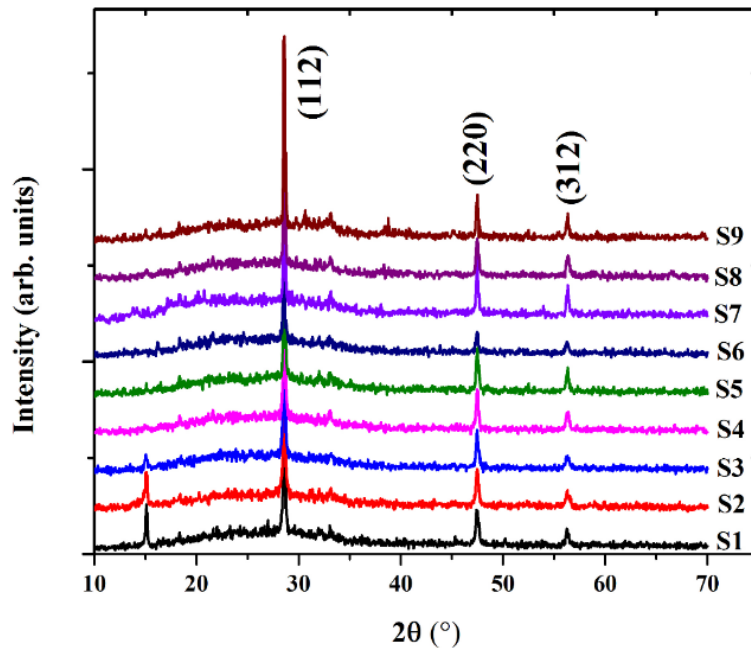
الگوهای پراش لایه‌های نازک CZTS در شکل ۴ نشان داده شده است. همه نمونه‌ها پیک‌های اصلی (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) مربوط به تشکیل فاز کستریت را نشان می‌دهند [۲۶]. در الگوی پراش نمونه‌های  $S_1$ ،  $S_2$  و  $S_3$  پیک تشکیل شده در حدود  $15/1^\circ$  مربوط به صفحات (۰۰۱) فاز ثانویه  $\text{SnS}_2$  است که می‌تواند ناشی از دمای

جدول ۴. ترکیب شیمیایی پوشش‌های CZT

ماده اول	ترکیب شیمیایی پوشش (درصد اتمی)			یه	
	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)			
$\text{P}_1$	۰/۳۷	۰/۴۶	۴۹/۴	۱۸/۷	۳۱/۹
$\text{P}_2$	۱/۱۴	۰/۶۸	۲۷/۶	۳۱/۷	۴۰/۷
$\text{P}_3$	۱/۷۳	۰/۵۳	۲۳/۹	۴۱/۴	۳۴/۷
$\text{P}_4$	۱/۶۴	۰/۴۷	۲۵/۷	۴۲/۳	۳۲/۰

لایه‌های نازک CZTS محاسبه و مشاهده شد مقادیر حاصل با مقادیر گزارش شده منطبق است. به عنوان مثال به کمک الگوی XRD نمونه  $S_6$  مقادیر  $a$  و  $c$  به ترتیب  $5/410$  و  $10/581$  Å بدست آمد که با مقادیر گزارش شده  $5/427$  و  $10/848$  Å مطابقت دارد [۲۹]

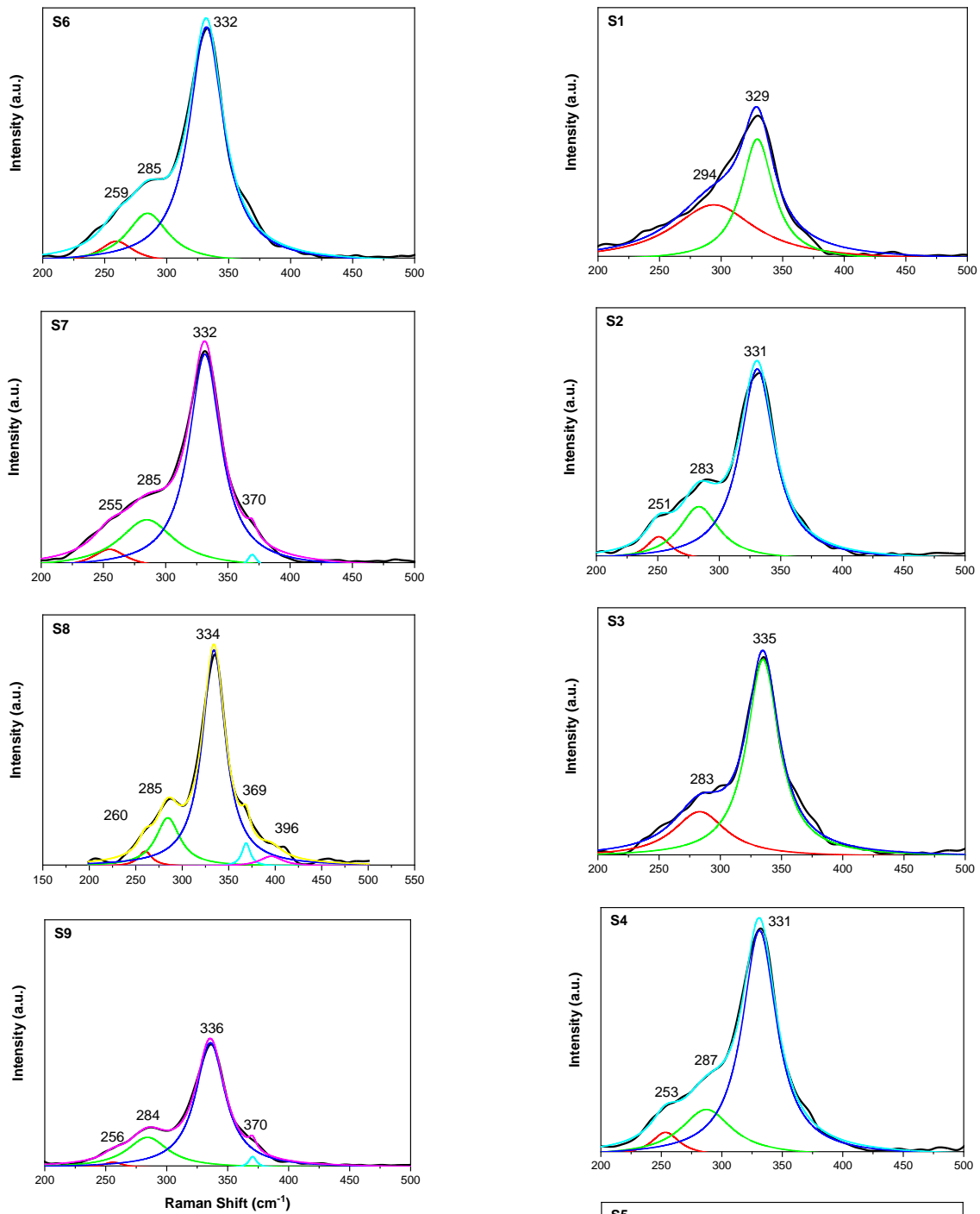
پایین آنیل گوگرددهی باشد [۲۷ و ۲۸]. شدت این پیک با افزایش غلظت روی در پوشش و نیز با افزایش زمان عملیات گوگرددهی کاهش می‌یابد و در نمونه‌هایی که در دمای بالاتر آنیل شده اند مشاهده نمی‌شود. با استفاده از نتایج XRD پارامترهای شبکه  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  کستریت در



شکل ۴. الگوهای XRD لایه‌های نازک CZTS در نمونه‌های  $S_1$  تا  $S_9$ .

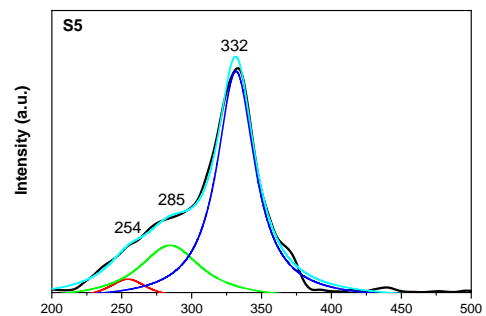
و دومین مد اصلی تقارن A در حدود  $285 \text{ cm}^{-1}$  است. پیک‌های مشاهده شده در حدود  $255$  و  $369 \text{ cm}^{-1}$  با نتایج گزارش شده برای CZTS منطبق است [۲۷ و ۳۰-۳۲]. طیف رامان نمونه  $S_1$  یک پیک پهن و کوتاه را نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از روی هم قرار گرفتن چند پیک و یا وجود نقص در ساختار باشد. گزارش شده است که آنیل لایه‌های نازک CZTS در دماهای پایین می‌تواند به دلیل ایجاد نقص در ساختار بلوری سبب پهن و کوتاه شدن پیک‌های رامان شود [۳۲]. حتی موقعیت پیک‌ها ممکن است در اثر حضور عیوب بلوری کمی جابجا شود [۳۳ و ۳۴]. بر اساس نتایج XRD یک دلیل برای شکل متفاوت طیف رامان در نمونه  $S_1$  در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌تواند تشکیل فاز ثانویه  $\text{SnS}_2$  باشد. پیک مشخصه  $\text{SnS}_2$  در حدود  $314 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارد [۳۱ و ۳۲].

از آنجایی که تشکیل سایر ترکیبات دوتایی و سه‌تایی مانند  $\text{ZnS}$  و  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  در خلال فرآیند گوگرددهی محتمل است و به آن دلیل که این فازها دارای الگوی پراش مشابه با کستریت هستند، از طیف‌سنجی رامان نیز برای بررسی بیشتر فازهای موجود در لایه‌های نازک CZTS بهره گرفته شد. شکل ۵ طیف رامان لایه‌های نازک CZTS را نشان می‌دهد. حضور پیک‌های پهن در طیف‌های بدست آمده می‌تواند ناشی از وجود ساختار حاوی عیوب باشد. در سیستم پیچیده مس-روی-قلع تشکیل بلورهای  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  مراحل مختلفی را طی می‌کند هرگونه انحراف از شرایط بهینه تشکیل این فاز منجر به ایجاد نقایص بلوری در ساختار کستریت می‌شود. علیرغم وجود پیک‌های پهن، بجز در نمونه  $S_1$ ، طیف‌های موجود مدهای رامان مشخصه فاز  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  کستریت را نشان می‌دهند که شامل مد اصلی تقارن A در محدوده  $331-336 \text{ cm}^{-1}$



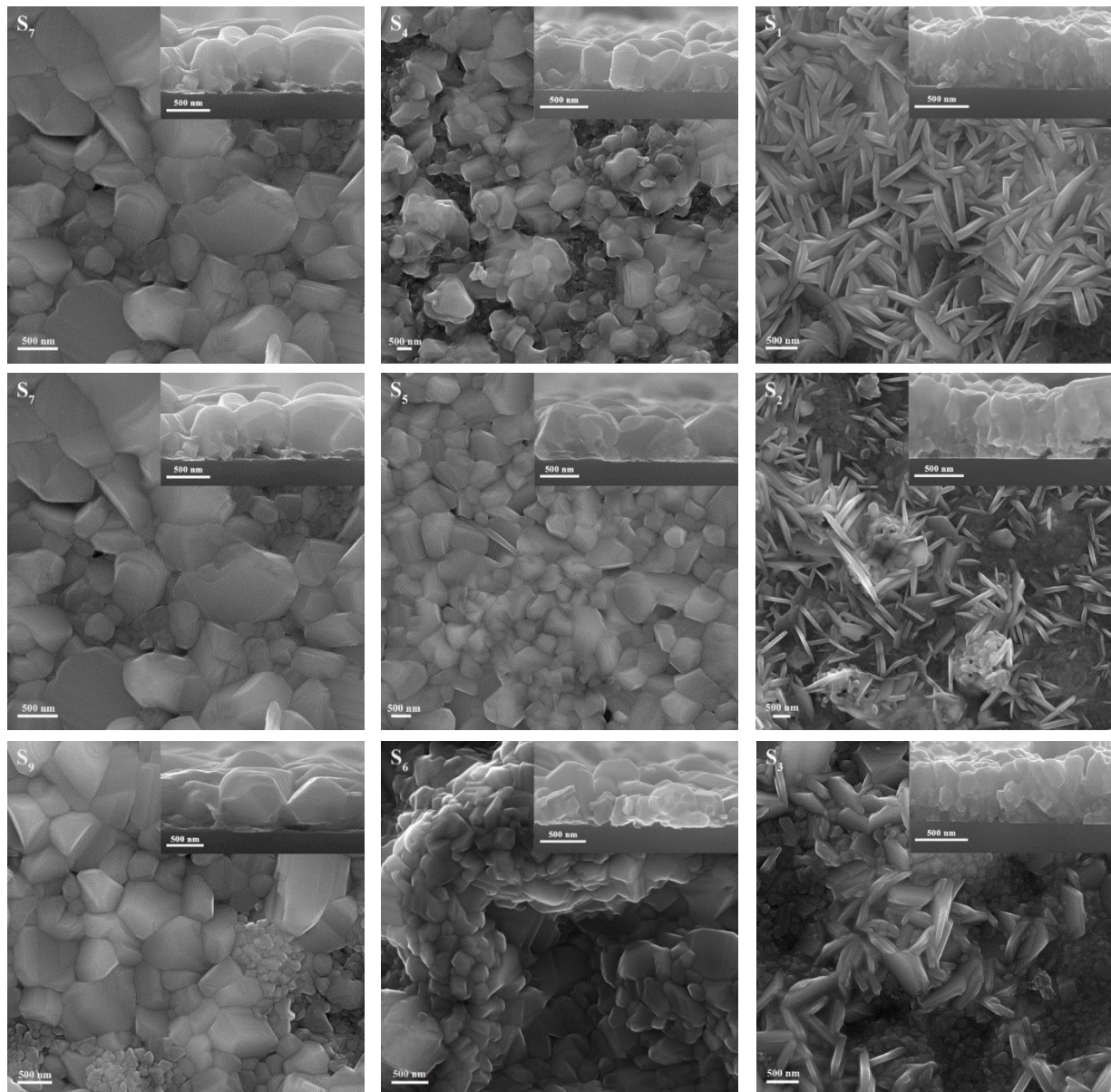
شکل ۵. طیف رامان لایه‌های نازک  $\text{S}_1$  تا  $\text{S}_9$  CZTS

شکل ۶ تصاویر FE-SEM از سطح و مقطع لایه‌های نازک  $\text{S}_1$  تا  $\text{S}_9$  را نشان می‌دهد. سطح لایه‌های  $\text{S}_1$  تا  $\text{S}_3$  که در دمای  $500^\circ\text{C}$  گوگرددهی شده اند پوشیده از نانوپولک‌ها است در حالی که سطح سایر نمونه‌ها که در دماهای بالاتر آنیل شده‌اند از دانه‌های چندوجهی تشکیل شده که با



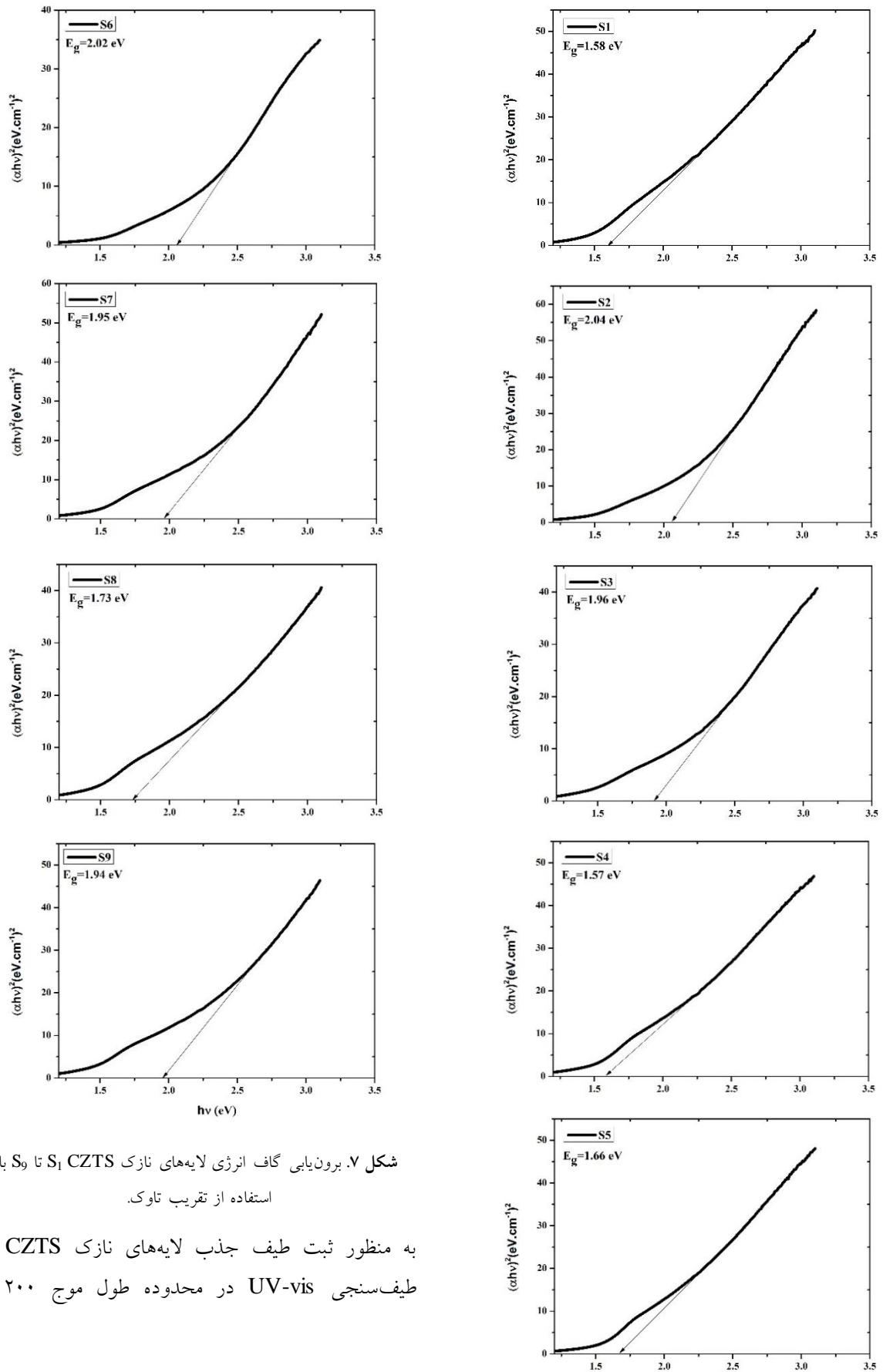
[۳۶]. مشاهده نانوپولک‌ها در سطح نمونه‌های  $S_1$  تا  $S_3$  و نیز مشاهده فاز  $\text{SnS}_2$  در الگوی پراش این نمونه‌ها (شکل ۴) می‌تواند به این معنی باشد که آن‌ها نه بلورهای CZTS بلکه  $\text{SnS}_2$  هستند. با اینکه متغیرهایی مانند میزان گوگرد و ترکیب پودر اولیه PVD بر مورفولوژی سطح لایه‌ها تاثیرگذار است اما به نظر می‌رسد مورفولوژی سطح لایه‌های نازک CZTS بیشتر توسط دما و زمان آنیل تعیین می‌شود.

افزایش زمان گوگرددهی درشت می‌شوند. تشکیل نانوپولک‌ها روی سطح نمونه‌ها قبلاً نیز گزارش شده است [۳۵ و ۳۶] و به نظر می‌رسد تشکیل آن‌ها به دلیل جهت‌گیری ترجیحی بلورها حین رشد و متاثر از سینتیک رشد باشد [۳۵]. وجود این نانوپولک‌ها باعث افزایش سطح پوشش شده و جهت‌گیری آن‌ها در زوایای مختلف می‌تواند سبب افزایش جذب نور تابیده شده بر سطح شود



شکل ۶. تصاویر FE-SEM از سطح و مقطع لایه‌های نازک CZTS  $S_1$  تا  $S_9$ .





شکل ۷. برون‌یابی گاف انرژی لایه‌های نازک CZTS S<sub>1</sub> تا S<sub>9</sub> با استفاده از تقریب تارک.

به منظور ثبت طیف جذب لایه‌های نازک CZTS از طیف‌سنجی UV-vis در محدوده طول موج ۲۰۰ تا

بالتر از  $400^\circ\text{C}$  مانع از تشکیل این ترکیبات می‌شود [۳۹]. همچنین ایجاد فازهای  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  و  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  در شرایطی که پوشش اولیه حاصل از PVD غنی از روی و فقیر از مس باشد (جدول ۴) احتمال کمی دارد. بر اساس نتایج XRD و رامان تنها در نمونه‌هایی که در دمای  $500^\circ\text{C}$  آنیل شده اند فاز  $\text{SnS}_2$  قابل تشخیص است که گاف انرژی حدود  $2/24\text{eV}$  دارد [۴۵]. البته با در نظر گرفتن دقت روش‌های فوق در تشخیص مقادیر کم از فازهای ثانویه احتمال دارد ترکیبات دیگری نیز در ساختار لایه‌های نازک وجود داشته باشند که بر طیف جذب نوری موثر اند. بنابراین به نظر می‌رسد هرچه گاف انرژی کوچکتر و به مقدار  $1/5\text{eV}$  نزدیک‌تر باشد و نیز دنباله تشکیل شده در انرژی‌های کم ضعیف‌تر باشد، ساختار و رفتار نوری لایه‌های نازک به CZTS کسرتیت نزدیک‌تر است.

از آنجایی که تعداد متغیرهای فرایند زیاد است و تعیین شرایط بهینه از طریق سعی و خطا نیازمند انجام صدها آزمایش است، از روش طراحی آزمایش تاگوچی [۴۶] برای تعیین میزان تاثیرگذاری متغیرها و نیز پیش‌بینی بهترین ترکیب از میان چهار پارامتر ترکیب شیمیایی پودر اولیه PVD، مقدار گوگرد، دما و زمان عملیات گوگرددهی برای حصول گاف انرژی بهینه استفاده شد. منبای تحلیل تاگوچی مقایسه گاف انرژی بدست آمده از ۹ نمونه  $S_1$  تا  $S_9$  با مقدار ایده‌آل  $1/5\text{eV}$  [۴۷ و ۴۸] است. برای این منظور ۴ فاکتور کنترلی در سه سطح مطابق جدول ۵ تعریف شد.

جدول ۵. فاکتورهای کنترلی و سطوح تعریف شده در روش تاگوچی

فاکتور کنترلی	شرح	سطوح		
		سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A	دمای گوگرددهی ( $^\circ\text{C}$ )	۵۰۰	۵۵۰	۵۸۰
B	زمان گوگرددهی (min)	۵	۱۰	۱۵
C	وزن گوگرد (mg)	۲۰	۵۰	۸۰
D	ترکیب پودر PVD	$P_2$	$P_3$	$P_4$

بر اساس نتایج روش تاگوچی شرایط بهینه برای ساخت لایه نازک CZTS با کمترین مقدار گاف انرژی استفاده از

$1100\text{nm}$  استفاده شده. مقدار گاف انرژی لایه‌های نازک توسط تقریب تاوک<sup>۱</sup> (رابطه ۱) [۲۱] محاسبه شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب نور،  $h\nu$  انرژی فوتون،  $A$  یک ثابت،  $E_g$  گاف انرژی نوری و  $n$  اندیسی است که با فرآیند جذب نور ارتباط دارد و به لحاظ نظری به ترتیب برای انتقال‌های غیرمستقیم و مستقیم برابر با ۲ و ۰/۵ است. ضریب جذب لایه نازک تابعی از طول موج نور است [۳۷].

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \times \text{Abs}(\lambda)}{d} \quad (2)$$

در رابطه فوق،  $d$  ضخامت لایه نازک ( $200\text{nm}$ ) و  $\text{Abs}$  مقدار جذب نور در هر طول موج پس از اصلاح بازتابش از سطح است. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است با برون‌یابی منطقه خطی منحنی  $\alpha h\nu$  بر حسب  $h\nu$  تا محل تلاقی با محور  $h\nu$  گاف انرژی برای هر نمونه قابل استخراج است. همچنین به نظر می‌رسد در انرژی‌های کمتر منحنی‌ها دارای دنباله‌ای<sup>۲</sup> هستند که در صورت برون‌یابی قسمت خطی آن گاف انرژی دیگری نمایان می‌شود. تشکیل فازهای ناخواسته و مشاهده چند گاف انرژی در نمونه‌هایی که حاوی بیش از یک فاز نیمه‌رسانا هستند پدیده‌ای رایج بوده و قبلاً نیز گزارش شده است [۳۴ و ۴۱-۳۸]. همچنین ایجاد دنباله در طیف جذب به دلیل وجود عیوب ساختاری که باعث ایجاد ترازهای مستقر در نوار ممنوعه می‌شوند نیز در گذشته گزارش شده است [۲۹]. از میان فازهای ثانویه محتمل در این سیستم، فاز  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  تراگونال و  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  اورتورومبیک به ترتیب دارای گاف انرژی  $1/35\text{eV}$  و  $1/60\text{eV}$  هستند [۳۸ و ۴۲]. همچنین فاز  $\text{Cu}_x\text{S}$  بسته به استوکیومتری می‌تواند گاف انرژی بین  $1/3$  تا  $2/3\text{eV}$  داشته باشد [۴۳ و ۴۴] اما گزارش شده است که گوگرددهی در دمای

<sup>1</sup> Tauc's approximation

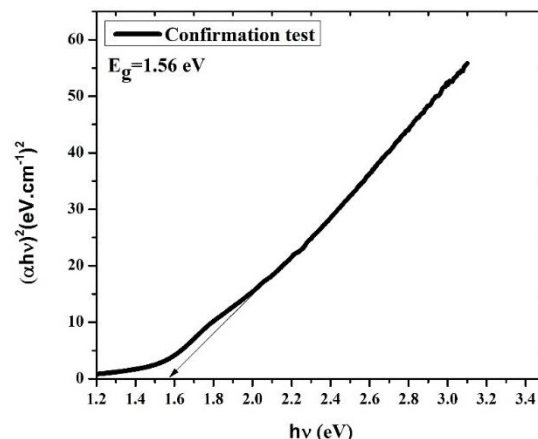
<sup>2</sup> Tailing

دنباله‌ای در منطقه کم انرژی طیف نمونه‌ها است که می‌تواند ناشی از وجود عیوب و نواقص شبکه CZTS باشد. گاف انرژی لایه‌های نازک نیز می‌تواند تحت تاثیر حضور فازهای ثانویه و یا انحراف ترکیب شیمیایی فاز CZTS از استوکیومتری مقادیر متفاوتی داشته باشد. به دلیل تعدد پارامترهای فرایند و تاثیر پیچیده آن‌ها بر خواص لایه‌های نازک، از روش طراحی آزمایش تاگوجی برای پیش‌بینی پارامترهای بهینه برای حصول کمترین گاف انرژی استفاده شد. نمونه ساخته شده بر اساس پارامترهای پیش‌بینی شده در روش تاگوجی دارای گاف انرژی  $1/56\text{eV}$  بوده که کمترین مقدار در میان نمونه‌های مطالعه شده است.

### مراجع

1. A. Emrani, P. Vasekar, C.R. Westgate, *Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances*, Solar Energy, 98 (2013) 335-340.
2. C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K.J.N.E. Eder,  *$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment*, Nature Energy, 3 (2018) 764-772.
3. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 45)*, Progress in Photovoltaics, 23 (2015) 1-9.
4. M. Powalla, P. Jackson, D. Hariskos, S. Paetel, W. Witte, R. Würz, E. Lotter, R. Menner, W. Wischmann, *CIGS thin-film solar cells with an improved efficiency of 20.8%*, in: 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2014).
5. W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Device characteristics of CZTSSe thin film solar cells with 12.6% efficiency*, Advanced Energy Materials, 4 (2014) 1301465.
6. W. Ki, H.W. Hillhouse, *Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent*, Advanced Energy Materials, 1 (2011) 732-735.

پودر  $\text{P}_2$  به عنوان ماده اولیه PVD، استفاد از  $20\text{mg}$  گوگرد و انتخاب دمای  $550^\circ\text{C}$  و زمان ۵ دقیقه برای انجام عملیات گوگرددهی است.



شکل ۸. برون‌یابی گاف انرژی لایه نازک CZTS ساخته شده بر اساس متغیرهای پیشنهادی روش تاگوجی.

شکل ۸ منحنی  $\alpha hv$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه ساخته شده با استفاده از پارامترهای پیش‌بینی شده توسط روش تاگوجی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود گاف انرژی در این نمونه کمترین مقدار را دارد و برابر با  $1/56\text{eV}$  است. این مقدار با مقادیر گزارش شده برای CZTS که به روش‌های دیگر ساخته شده اند انطباق دارد [۴۹ و ۵۰]. شایان ذکر است که  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  کسرتیت دارای یک مقدار گاف انرژی ثابت نیست و این مقدار با میزان انحراف از ترکیب استوکیومتری و عیوب ساختاری تغییر می‌کند.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق لایه‌های نازک CZTS توسط رسوب فیزیکی بخار تبخیر آبی آلیاژهای مس-روی-قلع و آنبیل آن‌ها در اتمسفر حاوی گوگرد تهیه شدند. مطالعات ساختاری توسط پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی رامان نشان داد  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  فاز غالب در لایه‌های نازک است اما فازهای ثانویه نیز ممکن است در کنار CZTS وجود داشته باشند. نتایج طیف‌سنجی UV-vis حاکی از وجود

16. A.A. Rockett, *Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 14 (2010) 143-148.
17. K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri,  *$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials*, Thin Solid Films, 515 (2007) 5997-5999.
18. H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, *Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors*, physica status solidi (c), 6 (2009) 1266-1268.
19. H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller, ASM handbook. Volume 3, Alloy phase diagrams, ASM International, (2016).
20. M. Himmrich, H. Haeuseler, *Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 47 (1991) 933-942.
21. F. Jiang, H. Shen, C. Gao, B. Liu, L. Lin, Z. Shen, *Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process*, Applied Surface Science, 257 (2011) 4901-4905.
22. S. Kahraman, S. Çetinkaya, M. Podlogar, S. Bernik, H.A. Çetinkara, H.S. Güder, *Effects of the sulfurization temperature on sol gel-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films*, Ceramics International, 39 (2013) 9285-9292.
23. F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, Y.J.S.E.M. Liu, S. Cells, *In situ growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by reactive magnetron co-sputtering*, 94 (2010) 2431-2434.
24. E.V. Rusu, N.N. Syrbu, A.V. Tiron, V.V. Zalamai, *Band structure and optical constants of  $\text{SnS}_2$  single crystals*, Materials Research Express, 6 (2019) 046203.
25. M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, *Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition*, Journal of Physics D: Applied Physics, 45 (2012) 445103.
26. K. Moriya, J. Watabe, K. Tanaka, H. Uchiki, *Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by photo-chemical deposition*, physica status solidi C, 3 (2006) 2848-2852.
7. K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, K. B. Thapa, *Current challenges and future prospects for a highly efficient (> 20%) kesterite CZTS solar cell: A review*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 196 (2019) 138–156.
- 8.S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, *Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review*, Advanced Materials, 31 (2019) 1806692.
- 9.K. C. Nwambaekwe, V. SuruJohn-Denk, S. F. Douman, P. Mathumba, S. T. Yussuf, O. V. Uhuo, P. I. Ekwere, E. I. Iwuoha, *Crystal engineering and thin-film deposition strategies towards improving the performance of kesterite photovoltaic cell*, Journal of Materials Research and Technology, 12 (2021) 1252-1287.
10. A. Redinger, D.M. Berg, P.J. Dale, R. Djemour, L. Gütay, T. Eisenbarth, N. Valle, S. Siebentritt, *Route Toward High-Efficiency Single-Phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  Thin-Film Solar Cells: Model Experiments and Literature Review*, IEEE Journal of Photovoltaics, 1 (2011) 200-206.
11. J. Han, S.W. Shin, M.G. Gang, J.H. Kim, J.Y. Lee, *Crystallization behaviour of co-sputtered  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  precursor prepared by sequential sulfurization processes*, Nanotechnology, 24 (2013) 095706.
12. A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, A. Mittiga, *Valence band offset at the  $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Physics D: Applied Physics, 46 (2013) 175101.
13. J. Seol, S. Lee, J. Lee, H. Nam, K. Kim, *Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 75 (2003) 155-162.
14. B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, *Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21 (2011) 72-76.
15. F. Jiang, S. Ikeda, T. Harada, M. Matsumura, *Pure Sulfide  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells Fabricated by Preheating an Electrodeposited Metallic Stack*, Advanced Energy Materials, 4 (2013).

36. N.P. Huse, A.S. Dive, S.V. Mahajan, R. Sharma, Facile, *one step synthesis of non-toxic kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanoflakes thin film by chemical bath deposition for solar cell application*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29 (2018) 5649–5658.
37. N. Ghobadi, *Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure*, International Nano Letters, 3 (2013) 2.
38. P. A. Fernandes, P.M.P. Salomé and A.F. da Cunha,  *$\text{Cu}_x\text{SnS}_{x+1}$  ( $x = 2, 3$ ) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering*, Phys. Status Solidi C, 7 (2010) 901– 904.
39. K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano and H. Uchiki, *Annealing Temperature Dependence of Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Prepared by Sol–Gel Sulfurization Method*, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 05FB08.
40. Y.B.K. Kumar, P.U. Bhaskar, G.S. Babu and V.S. Raja, *Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by spray pyrolysis*, Phys. Status Solidi A, 207 (2010) 149– 157.
41. M.N. Solovan, A.I. Mostovoi, S.V. Bilichuk, F. Pinna, T.T. Kovalyuk, V.V. Brus, E.V. Maistruk, I.G. Orletskii, and P.D. Maryanchuk, *Structural and Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  Films Obtained by Magnetron Sputtering of a  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  Alloy Target*, Physics of the Solid State, 59 (2017) 1643–1647.
42. V.R.M. Reddy, M.R. Pallavolu, P.R. Guddeti, S. Gedi, K.K.Y.B. Reddy, B. Pejjai, W.K. Kim, T.R.R. Kotte, C. Park, *Review on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films and their photovoltaic performance*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 76 (2019) 39-74.
43. A.A. Sagade and R. Sharma, *Copper sulphide ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) as an ammonia gas sensor working at room temperature*, Sensors and Actuators B, 133 (2008) 135–143.
44. I. Grozdanov, M. Najdoski, *Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable compositions*, Journal of Solid State Chemistry, 114 (1995) 469–475.
27. V. Kheraj, K. Patel, S. Patel, D.J.J.o.C.G. Shah, *Synthesis and characterisation of Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) compound for absorber material in solar-cells*, Journal of Crystal Growth, 362 (2013) 174-177.
28. H. Yoo, J. Kim, L. Zhang, *Sulfurization temperature effects on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film*, Current Applied Physics, 12 (2012) 1052-1057, 29. K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki, *Epitaxial growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by pulsed laser deposition*, physica status solidi C, 3 (2006) 2618-2621.
30. P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, B.-A. Schubert,  *$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells prepared with sulphurized dc-sputtered stacked metallic precursors*, Thin Solid Films, 519 (2010) 7382-7385.
31. H. Du, F. Yan, M. Young, B.To, C. Jiang, P. Diplo, D. Kuciauskas, Z. Chi, E.A. Lund, C. Hancock, W.M. Hlaing Oo, M.A. Scarpulla, and G. Teeter, *Investigation of combinatorial coevaporated thin film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , (I): Temperature effect, crystalline phases, morphology, and photoluminescence*, Journal of Applied Physics, 115 (2014) 173502.
32. E.A. Lund, H. Du, W.M. Hlaing Oo, G. Teeter, M.A. Scarpulla, *Investigation of combinatorial coevaporated thin film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (II): Beneficial cation arrangement in Cu-rich growth*, Journal of Applied Physics, 115 (2014) 173503.
33. B. Unveroglu, G. Zangari, *Towards phase pure kesterite CZTS films via Cu-Zn-Sn electrodeposition followed by sulfurization*, Electrochimica Acta, 219 (2016) 664-672.
34. V.V. Brus, I.S. Babichuk, I.G. Orletskyi, P.D. Maryanchuk, V.O. Yuhymchuk, V.M. Dzhagan, I.B. Yanchuk, M.M. Solovan and I.V. Babichuk, *Raman spectroscopy of Cu-Sn-S ternary compound thin films prepared by the low-cost spray-pyrolysis technique*, Applied Optics, 55 (2016) B158.
35. J. Wang, S. Li, J. Cai, B. Shen, Y. Ren, G. Qin,  *$\text{Cu}^2\text{ZnSnS}_4$  thin films: Facile and cost-effective preparation by RF-magnetron sputtering and texture control*, Journal of Alloys and Compounds, 552 (2013) 418–422.

45. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Denmler and A. Walsh, *Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>*, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 4908–4916.
46. D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, Inc., (2006).
47. S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, *Crystal and electronic band structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights*, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 041903.
48. L.-J. Chen, Y.-J. Chuang, *Quaternary semiconductor derived and formation mechanism by non-vacuum route from solvothermal nanostructures for high-performance application*, *Materials Letters*, 91 (2013) 372-375.
49. A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective*, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2511-2514.
50. H. Park, Y.H. Hwang, B.-S. Bae, *Sol-gel processed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films for a photovoltaic absorber layer without sulfurization*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65 (2012) 23-27.