



ساخت و بهینه سازی عملکرد سلول های خورشیدی لایه نازک CZTSSe

مجتبی جمعیتی

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۴/۲۴

چکیده

در این مقاله، فیلم نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ (CZTSSe) با یک فرایند دو مرحله ای سنتز می شود، دستورات مختلف انباشته شدن پیش سازها به منظور درک توالی واکنش ها که از رسوب آنها منجر به لایه نهایی CZTSSe می شود، مورد مطالعه قرار می گیرد. نتیجه این مطالعه نشان می دهد که مواد نهایی پس از پخت در دمای بالا (۵۷۵ درجه سانتی گراد) و مدت زمان طولانی (۲۵ دقیقه) مستقل از ترتیب رسوب پیش سازها است، اما مراحل میانی تشکیل مواد به شدت تحت تأثیر موقعیت های مربوط به لایه های مس و قلع است. این کار با سنتز لایه CZTSSe روی بسترهای مختلف حاوی سطوح مختلف سدیم انجام می شود. پس از آن در یک سلول کامل خورشیدی برای بررسی خواص فتوولتائیک استفاده می شود. نتایج نشان می دهد که مانند مورد فناوری CIGS، سدیم برای CZTSSe مفید است و باعث افزایش ولتاژ مدار باز و بازده سلول می شود. مولیبدن بهترین تماس پشتی برای سلول های خورشیدی مبتنی بر CZTSSe است. علاوه بر این، هیچ مطالعه آزمایشی تا به امروز برای آزمایش اینکه آیا سلول های خورشیدی ساخته شده بر روی یک تماس پشتی دیگر ممکن است خواص فتوولتائیک بهتری از خود نشان دهند، انجام نشده است.

واژه های کلیدی: فیلم های نازک، نانوذرات، CZTSSe، فتوولتائیک

۱. مقدمه

رشد مصرف جهانی انرژی در قرن های اخیر و همراه با آن، افزایش انتشار گازهای گلخانه ای، با آلودگی بیش از پیش محیط زیست و خسارات جبران ناپذیر برای منابع حیاتی همراه بوده است. به منظور کاهش وابستگی جهانی به منابع طبیعی پایانه پذیر و سوخت های مخرب محیط زیست، تلاش های علمی فراوانی برای کاهش هزینه های تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر صورت گرفته

*عهده دار مکاتبات: مجتبی جمعیتی

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

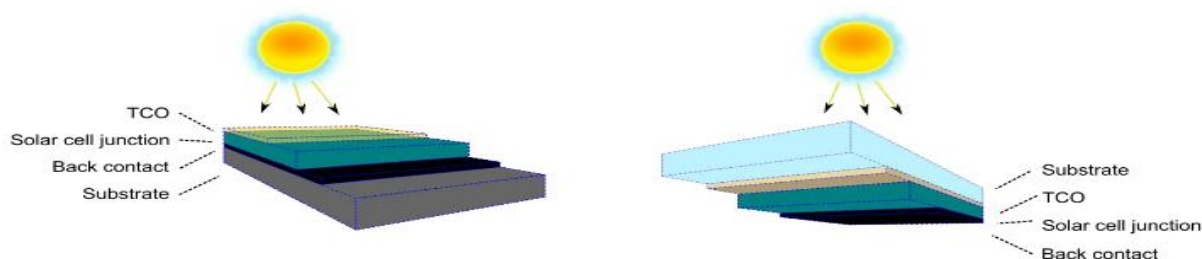
پست الکترونیک: E-mail: drmjamiati@gmail.com

تلفن: ۰۸۶۴۴۴۶۳۹۲۲

است. از جمله، تلاش برای تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید، که با استفاده از خاصیت ذاتی نیمه‌رساناها انجام شده است. از آنجا که مجموعه بزرگی از پدیده‌های حالت جامد، شامل تبدیل انرژی از شکلی به شکل دیگر هستند، مطالعه تبدیل انرژی در مواد، با استفاده از قطعات حالت جامد، زمینه‌ای گسترده برای پیشرفت تکنولوژی انرژی‌های تجدیدپذیر، خواهد بود.

اولین مشاهده اثر فتولتائیک (۱۸۳۹) به ادموند بکرل فیزیکدان فرانسوی نسبت داده شده است. او کشف کرد که در معرض نور قرار دادن دو صفحه مسی غوطه ور در محلول، می‌توان جریان پیوسته‌ای را ایجاد کرد. پس از آن، یک مهندس آمریکایی به نام چارلز فریتس اولین سلول خورشیدی مبتنی بر سلنیوم (۱۸۸۳) را تولید کرد. با این حال، بازده سلول فریتس کمتر از ۱٪ بود که به دلیل هزینه اتصالات طلا برای توجیه آن به عنوان منبع قدرت عملی کافی نبود. سال ۱۹۵۴ آغاز فناوری سیلیکون برای PV بود. هنگامی که چاپین، فولر و پیرسون اولین سلول خورشیدی عملی را بر اساس سیلیکون تک کریستالی به عنوان جاذب فوتون به نمایش گذاشتند، موفقیت عمده‌ای را به دست آورد. این سلول راندمان تبدیل فوتون ۶٪ را نشان داد. چاپین مشاهده کرد که اتصال نیمه هادی p-n یک میدان الکتریکی ایجاد می‌کند تا جفت اکسیتون را در جهت مخالف مجبور کند. در سال ۱۹۵۸، صفحات خورشیدی سیلیکونی در فضایی آمریکایی گنجانده شد و کارایی را به ۱۴٪ افزایش داد و به زودی بازار برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی کشف شد. در قرن بیست و یکم، بلوغ فیلم نازک، سنتز رنگ و فناوری خورشیدی چند منظوره مشاهده می‌شود. فیزیکدان فرانسوی ادوارد بکرل با کشف اثر PV در اواسط قرن نوزدهم شناخته می‌شود، هنگامی که یک ماده، فوتون را با انرژی خاصی جذب می‌کند ایجاد یک جفت اکسیتون مشاهده می‌شود [۱-۲].

دو نوع پیکربندی به نام‌های "بستر" و "سطح فوقانی" برای فناوری سلول‌های خورشیدی با لایه نازک امکان پذیر است (شکل ۱). مزیت استفاده از پیکربندی اول این است که هر نوع بستر، شفاف یا مات، می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، زیرا نور قبل از برخورد به زیر لایه از سلول عبور می‌کند در رابطه با این موضوع، این واقعیت وجود دارد که انتخاب هر بستری، امکان استفاده از فویل‌های انعطاف پذیر (مانند پلیمرها، فولاد ضد زنگ) را برای تولید نقش به نقش فراهم می‌کند. در مورد پیکربندی فوق سطح، نور قبل از جذب توسط سلول خورشیدی به سطح زیرین برخورد می‌کند. انتخاب بستر توسط فناوری اعمال می‌شود: باید شفاف باشد (به عنوان مثال شیشه) تا بتواند نور را در محل اتصال سلول خورشیدی جذب کند. انتخاب یک پیکربندی نسبت به نوع دیگر بستگی به نوع فناوری مورد استفاده در ساخت سلول خورشیدی دارد.



شکل ۱. پیکربندی‌های مختلف برای فناوری سلول‌های خورشیدی

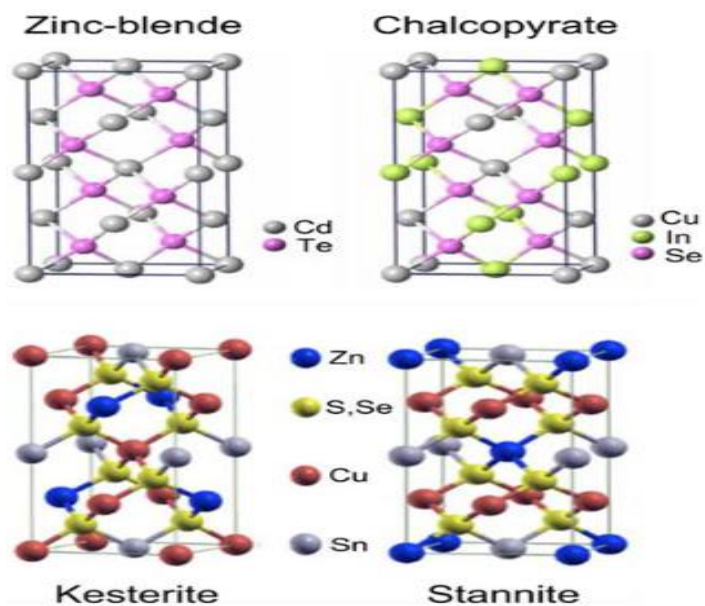
از نظر فنی، ماژول‌های فیلم نازک تجاری امروزی از راندمان پایینی مانند a-Si، کمبود مواد اولیه مانند Te در مورد CdTe و در مورد فناوری CIGS یا مسمومیت مواد مانند Cd در CdTe رنج می‌برند. در این زمینه به نظر می‌رسد (CZTSSe) $Cu_2ZnSn(SSe)_4$ یک ماده بسیار جذاب و بسیار بالقوه است که به عنوان جاذب کالکوزنید در سلول‌های خورشیدی TF استفاده می‌شود، زیرا این ماده از غیر سمی ساخته شده است (در مورد یک ترکیب خالص مبتنی بر گوگرد، بدون سلیوم)، مواد اولیه فراوان و کم هزینه و دارای کارآیی بالا در آینده نزدیک است [۳].

CZTSSe در ساختاری متبلور می‌شود که می‌تواند کستریت یا استنیت باشد. ساختار استنیت با ساختار کستریت با ترتیب انباشته شدن لایه‌های کاتیون در امتداد محور c متفاوت است، یعنی (... - [ZnSn] - [Cu₂] - [ZnSn] - [Cu₂] - ...) برای استنیت در مقابل (... - [CuZn] - [CuSn] - [CuZn] - [CuSn] - ...) در مورد کستریت، همچنین ممکن است به اصطلاح "کستریت بی نظم" به عنوان استنیت وجود داشته باشد که در آن توزیع تصادفی در محل مس و روی (۵۰/۵۰) در مس رخ می‌دهد، لایه روی منجر به تقارن بیشتر می‌شود [۴].

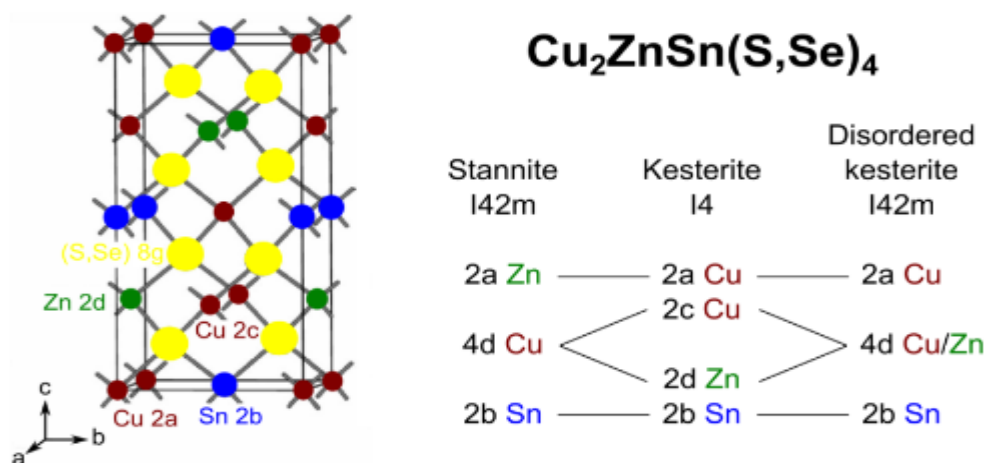
لافوند و همکاران گزارش داده‌اند که مدل‌های کستریت بی نظم و کستریت هنوز قابل بحث هستند زیرا آنها بسیار شبیه هستند و تقریباً غیر قابل تشخیص هستند [۵]. تفاوت‌های موجود در تقسیم به دلایل تقارن موقعیت 4d به موقعیت‌های 2c و 2d نشان می‌دهد که از گروه فضایی استنیت به گروه فضایی کستریت منتقل می‌شود و تغییر جزئی در موقعیت آنیون‌های چالکوزن ایجاد می‌شود. آن معمول است که ساختار کستریت و استنیت در مواد به طور همزمان به دلیل اختلاف انرژی کم (۳ مگا الکترون ولت در هر اتم) وجود دارد که در آن کاتیونها (مس، روی، قلع) ثابت هستند و آنیونها (S، Se) به طور تصادفی توزیع می‌شوند [۶]. این تفاوت انرژی می‌تواند تغییر گاف انرژی ۰/۱۵ eV بین کستریت (مقدار کمتر) و استنیت (ارزش بالاتر) مشاهده شود [۵]. جزئیات مربوط به ساختارهای کریستالی مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. از آنجا که فاز کستریت بیشتر احتمال دارد که برای مواد CZTSSe پایدارتر باشد، فقط این مورد (شکل ۳) به عنوان مرجع در ادامه تحقیق در نظر گرفته می‌شود.

لافوند و همکاران در دانشگاه نانت نشان دادند: (۱) انحراف در ترکیب بین سطح و قسمت بالک برای CZTS فقیر از Cu و غنی از Cu با استفاده از طیف سنجی EDX و اشعه X فوتوالکترون [۷]، (ii) توانایی فاز CZTS برای تحمل جایگزینی‌ها، یعنی انحراف ترکیب استوکیومتری Cu_2ZnSnS_4 ، بدون فروپاشی ساختار و حفظ تعادل بار کلی در محدوده ثابت شده کمبود مس $[Zn] / [Cu + Sn]$ بین ۰/۷۹-۱/۱۴ می‌باشد [۷].

اسکر از دانشگاه برلین با یک مطالعه پراش نوترون و اشعه ایکس [۸] تأیید می‌کند که ساختار بلوری CZTSSe و اختلال کاتیونی با محاسبات ابتدا به ساکن مطابقت دارند. اسکراگ و همکاران همچنین نشان دادند که امکان تعیین دمای بحرانی (۲۶۰ درجه سانتی گراد) برای انتقال از کستریت منظم به بی نظم وجود دارد. دومی با ردیابی اختلال Cu/Zn در CZTSSe با طیف سنجی رامان نزدیک به طنین انجام میشود [۱۰-۸].



شکل ۲. نمایش ساختار کریستالی ترکیبات دوتایی، سه تایی و چهارم ...



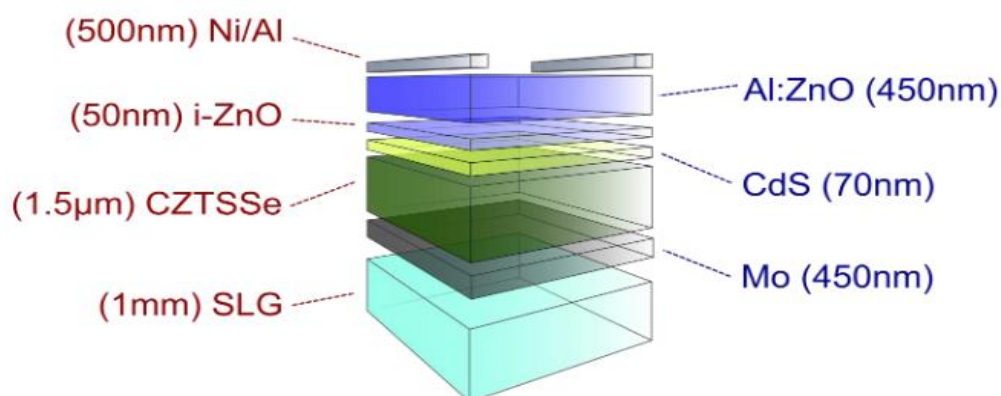
شکل ۳. رابطه بین موقعیت کریستالوگرافی کاتیونها در ساختارهای kesterite، stannite و kesterite بی نظم [۱۰].

۲. مواد و روش ها

۱-۲. فرایند ساخت سلول خورشیدی

سلولهای خورشیدی با افزودن یک لایه ۸۰ نانومتری از نوع CdS ساخته شده توسط رسوب حمام شیمیایی (CBD) به لایه های نازک CZTSSe ساخته می شوند تا اتصال ناهمگن ایجاد شود. جاذب CZTSSe در محلول متشکل از استات کادمیوم، تیوره و آمونیاک خیس شده و در صفحه داغ به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد گرم می شود. پس از رسوب CdS، ترکیبی از ۵۰ نانومتر i-ZnO و ۴۵۰ نانومتر Al: ZnO با RF-sputtering از یک هدف ZnO خالص و از یک هدف ۲٪ وزنی Al_2O_3 -ZnO به ترتیب رشد داده می شود. مقاومت سطح اندازه گیری شده این لایه TCO حدود 25Ω است.

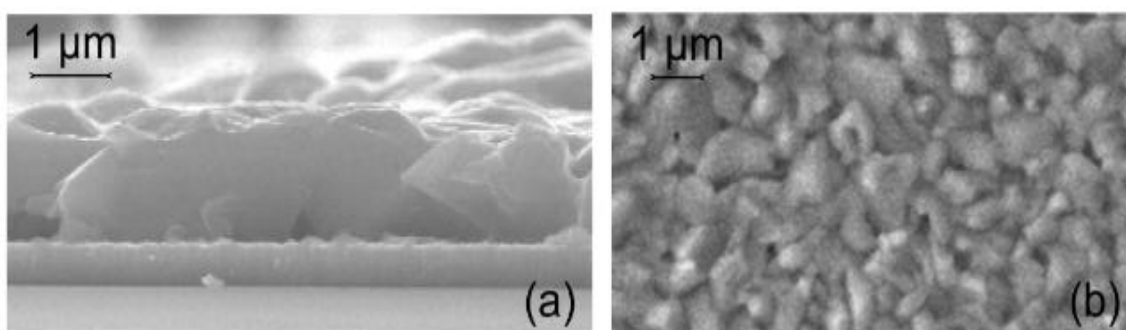
تماس جلویی شبکه‌های فلزی است که از ترکیبی از لایه های Ni و Al (ضخامت کل ۵۰۰ نانومتر) با تبخیر پرتو الکترونیکی با استفاده از ماسک رسوب گذاری تشکیل شده است. ساختار سلول خورشیدی تکمیل شده CZTSSe در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۰].



شکل ۴. شمای کلی سلول خورشیدی [۱۰].

۲-۲. آنالیز مواد

SEM به طور گسترده‌ای برای بازیابی اطلاعات توپولوژیکی از لایه های نازک CZTSSe در سطح و سطح مقطع استفاده شده است (شکل ۵). استفاده از SEM در مورد آماده سازی نمونه بسیار مورد نیاز است: نمونه به منظور بررسی سطح مقطع در امتداد سطح بریده می‌شود. نمونه CZTSSe یک هادی است بنابراین نیازی به رسوب فلز قبلی نیست. تصاویر همیشه با استفاده از خلاء در حدود 10^{-3} mbar و ولتاژ شتاب بین ۱۰ تا ۳۰ keV گرفته می‌شوند. برخورد الکترون به نمونه با اثر حرارتی از یک رشته تنگستن ساطع می‌شود، در حالی که الکترونهای جمع آوری شده که تصویر را نشان می‌دهند، الکترونهای ثانویه‌ای هستند که از اثر متقابل پرتو برخورد با نمونه در محل ورود حاصل می‌شود.



شکل ۵. الف) نمای مقطعی لایه CZTSSe که بصورت آنبیل شده سنتز شده از یک انبوهه پیش ساز ZnS (480 nm) / Cu (240 nm) / Sn (480 nm) (ب) نمای بالای همان لایه [۱۰].

۳. نتیجه گیری

هدف اصلی این تحقیق ایجاد و توضیح روابط بین شرایط سنتز CZTSSe، خواص فیزیکی و عملکرد دستگاه های فتوولتائیک بود. برای این کار، اولین قدم درک مکانیسم تشکیل مواد در ارتباط با شرایط رشد است. CZTSSe توسط یک فرآیند سلنیزه دو

مرحله ای سنتز می شود، جایی که اولین مرحله رسوب پیش ساز توسط PVD مرحله دوم آنیل را دنبال می کند. دستورات مختلف انبوهه پیش ساز مورد مطالعه قرار می گیرند تا دنباله واکنش هایی را که از رسوب آنها شروع می شود، درک کنند که منجر به لایه نهایی CZTSSe می شود. نتیجه نشان می دهد که در مورد فرایند دو مرحله ای، ماده نهایی که پس از پختن سلنیزه در دمای بالا (۵۷۰ درجه سانتی گراد) به مدت طولانی (۳۰ دقیقه) به دست می آید، مستقل از ترتیب انباشته شدن پیش ساز است، اما مراحل بینایی در طول فرآیند سلناسیون به شدت تحت تأثیر قرار می گیرد. موقعیت لایه های مس و قلع در انبوهه پیش ساز، مزایای احتمالی ناشی از ترکیب سدیم در CZTSSe نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. این کار با سنتز CZTSSe بر روی بسترهای مختلف حاوی سدیم انجام می شود: به این ترتیب سدیم از بسترها به جاذب مهاجرت می کند. پس از کمی شدن سدیم در CZTSSe بلافاصله پس از رشد، دومی برای ارزیابی کیفیت آن مشخص می شود و در یک سلول کامل خورشیدی برای بررسی خواص فتوولتائیک آن استفاده می شود. نتایج نشان می دهد، همانطور که در مورد فناوری CIGS، سدیم برای CZTSSe مفید است و باعث افزایش ولتاژ و بازده مدار باز می شود. مولیبدن بیشترین تماس پستی در سلول های خورشیدی مبتنی بر CZTSSe است. با این حال، اخیراً پیشنهاد شده است که Mo در رابط کاربری CZTSSe پایدار نیست. علاوه بر این، تا آنجا که ما می دانیم، هیچ مطالعه تجربی تا کنون برای آزمایش اینکه آیا سلول های خورشیدی ساخته شده بر روی یک تماس پستی دیگر می توانند خواص فتوولتائیک بهتری از خود نشان دهند انجام نشده است. برای این منظور، فلزات مختلف Au، W، Pd، Pt و Ni در بالای Mo رسوب می کنند و نشان داده می شود که می توان فیلم های نازک CZTSSe با کیفیت را روی لایه پستی W، Au و Pt سنتز کرد. همچنین نشان داده شده است که تماس های پستی W و Au امکان افزایش جریان تولید شده توسط نور را فراهم می کند، اما Mo از نظر قدرت بهترین تماس پستی است.

۵. مراجع

- [1] Jamiati, M. (2020). Growth and characterization of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films to optimize nanostructured solar cells. *Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy*, 10(34), 57-65.
- [2] Mandal, P., & Sharma, S. (2016). Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 65, 537-552.
- [3] Jamiati, M., Khoshnevisan, B., Mohammadi, M., (2019). 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.
- [4] Valakh, M. Y., Dzhagan, V. M., Babichuk, I. S., Fontane, X., Perez-Rodriguez, A., & Schorr, S. (2013). Optically induced structural transformation in disordered kesterite Cu_2ZnSnS_4 . *JETP letters*, 98(5), 255-258.
- [5] Lafond, A., Choubrac, L., Guillot- Deudon, C., Deniard, P., & Jobic, S. (2012). Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(15), 2571-2577.
- [6] Fu, K., Liu, P., Liu, C., Yang, F., Chen, Y., Lu, J., & Yang, S. E. Materials and Electronics Engineering.
- [7] Harel, S., Guillot-Deudon, C., Choubrac, L., Hamon, J., & Lafond, A. (2014). Surface composition deviation of Cu_2ZnSnS_4 derivative powdered samples. *Applied surface science*, 303, 107-110.

- [8] Schorr, S. (2011). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1482-1488.
- [9] Scragg, J. J., Choubrac, L., Lafond, A., Ericson, T., & Platzer-Björkman, C. (2014). A low-temperature order-disorder transition in Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Applied Physics Letters*, 104(4), 041911.
- [10] Altamura, G. (2014). *Development of CZTSSe thin films based solar cells* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).

Fabrication of solar cells based on CZTSSe films with optimized chemical composition

Mojtaba Jamiati*¹

¹Department of Physics, Naragh Branch, Islamic Azad University, Naragh, Iran

Submitted: 14 April 2021, Revised: 07 July 2021, Accepted: 15 July 2021

Abstract

In this paper, the Cu₂ZnSn (SSe)₄ (CZTSSe) thin film is synthesized in a two-step process, studying the various precursor accumulation commands to understand the sequence of reactions that precipitate from them to the final layer of CZTSSe. The results of this study show that the final materials after firing at high temperature (575 °C) and long time (25 minutes) are independent of the order of precursor deposition, but the intermediate stages of material formation are strongly influenced by the positions of the copper layers. And tin. This is done by synthesizing the CZTSSe layer on different substrates containing different levels of sodium. It is then used in a full solar cell to study the properties of photovoltaics. The results show that, as in the case of CIGS technology, sodium is beneficial to CZTSSe and increases open circuit voltage and cell efficiency. Molybdenum is the best back contact for CZTSSe-based solar cells. In addition, no experimental studies have been performed to date to test whether solar cells built on another back contact may exhibit better photovoltaic properties.

Keywords: Thin films, nanoparticles, CZTSSe, photovoltaics

*Corresponding author : Mojtaba Jamiati

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

Tel: 02533552705

E-mail: drmjamiati@gmail.com