

A Synthesis and an Investigation of Crystalline, Morphological and Optical Properties of CFTS Symmetric Quaternary Stannite Semiconductor Structures for Use in New-Generation Solar Cells

Behnam Talebi¹, Mehrdad Moradi^{2*}

¹ Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran
b.talebi@grad.kashanu.ac.ir

² Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran
m.moradi@kashanu.ac.ir

Keywords:

CFTS quaternary semiconductor particles
CFTS symmetric kesterite structure
thin film solar cells
solvothermal synthesis

Abstract: CFTS semiconductor particles with the structure of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ have attracted the attention of researchers as one of the newest materials in the field of absorber layer of thin film solar cells and interlayer layer in perovskite solar cells. This P-type structure has greatly raised the hopes to achieve an efficient low-cost structure due to the use of abundant elements in the earth's crust, direct band gap in the range of solar radiation intensity, and high absorption coefficient (10^4 cm^{-1}). The synthesis of CFTS semiconductor nanoparticles was performed through a solvothermal process with simple and cheap precursors. The degree of crystallinity and the direction of crystal growth of the structure were evaluated by XRD analysis. The topography of the particles was carried out through a field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and the percentage of the elements of the structure was determined through EDS analysis. The band gap of the particles was calculated through UV-Vis spectroscopy and the absorption spectrum of the structure. The results of the XRD analysis indicated the formation of a structure with high purity and a favorable degree of crystallinity. The average size of the particles was obtained to be in the range of 1-2 μm , and the particles were uniform spheres with a sheet-like surface. The results of EDS analysis indicated an optimal percentage of structural elements and a band gap of particles in the range of 1.43 eV, indicating good agreement with the reported values.

Original Research Article

Paper History:

Received: 17/07/2023

Revise: 01/11/2023

Accepted: 06/11/2023

How to cite this article: Talebi, B., Moradi, M., "A Synthesis and an Investigation of Crystalline, Morphological and Optical Properties of CFTS Symmetric Quaternary Stannite Semiconductor Structures for Use in New-Generation Solar Cells", Energy Engineering and Management, Vol. 13, No. 3, PP. 102-111, Autumn 2023. <https://doi.org/10.22052/eem.2023.253273.1026>
© 2023 University of Kashan Press.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Introduction

Many efforts are underway to develop renewable and clean energy production, especially solar energy. Industrial production of silicon, CIGS, CdTe, and Dye solar cells is limited due to high production costs, the use of rare materials, the lack of stability, and high toxicity. Theoretically, CZTS

solar cells are an optimal structure for industrialization by overcoming these limitations. Due to the number of additional secondary and ternary phases, it is challenging for researchers to make a pure Kesterite CZTS phase. To solve the inherent defects of the CZTS structure, zinc is replaced by iron in the CFTS structures. In this

condition, the band gap matches the maximum of the sunlight spectrum which is around 1.4 eV. Moreover, CFTS is composed of only earth-abundant, relatively non-toxic, and inexpensive elements. In addition, the replacement of zinc by iron in CZTS thin films reduces the optical band gap energy. Since iron has a better placement in the network, it increases the conductivity and efficiency of converting sunlight into electricity. In this paper, a solvothermal-based method with easy precursors was presented for the synthesis of pure and optimal CFTS particles.

Materials and Methods

1. Materials

Quaternary $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) semiconductor structures were synthesized using simple and available precursors. For the synthesis of these structures, 2 mmol of copper (II) nitrate salt ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1 mmol of iron (II) chloride salt ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1 mmol of tin (II) chloride salt ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and 5 mmol of thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) were used as a source of sulfur element, 4 g of polyvinylpyrrolidone n ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$), abbreviated as PVP as a steric hindrance agent, and 50 ml of ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), as a solvent, were used for this synthesis.

2. Synthesis method

First, the precursors were dissolved by ethylene glycol solvent in different proportions using a stirrer at ambient temperature. After adding cationic precursors (Cu, Fe and Sn), PVP solution was added to them. In this step, the solution was mixed well at 900 rpm, at 70 temperature, and for 10 minutes. Then, the thiourea solution was added to the rest of the precursors. Using a magnetic stirrer, the final solution at 80 degrees for 20 minutes at 900 rpm was mixed. Finally, the obtained solution was transferred into a 100 ml stainless steel autoclave with Teflon inner cover. A filling factor of 50% was considered for this synthesis. Then, to start the heating process, the autoclave was placed inside the oven at a temperature of 200 °C for 12 h with rate of 0.6 degrees per minute. At the end, when the process was finished, it was naturally cooled in room temperature. After the solvothermal step, the final product was purified with ethanol 96% and centrifuged. In order to ensure the removal of impurities and additional ions, seven washing steps were performed with 8000 rpm centrifugation, each for 10 minutes. Finally, the product was dried in a vacuum tube furnace under a pressure of 10^{-3} mbar for calcination. At duration of calcination, the product was staying at the final temperature of 100 degrees for two hours.

Results

XRD analysis was considered to investigate the type of crystal structure and crystal growth directions of the synthesized structures. The location of the peaks confirmed with the card

number 1476-044-00, according to the database of the analysis software of this analysis's results (Xpert high score), and indicated the tetragonal crystal structure with the specific name of stannite. By examining the FESEM analysis, the presence of uniform spherical particles in the form of spheres with planar surfaces could be seen. The average size of the measured particles was in the range of 1.6 μm . The results of EDS analysis showed that the percentage of elements in the composition of CFTS are 21, 14, 10 and 55% for Cu, Fe, Sn, and S, respectively. Through the analysis of the UV-Vis-NIR absorption spectrum of CFTS particles and the Tauc plots relationship, the band gap of the particles was obtained in the range of 1.43eV, which was in good agreement with the reported values and the optimal amount.

Discussion and Conclusion

CFTS quaternary semiconductor structure was synthesized by the solvothermal method. The XRD analysis was used to check the degree of crystallinity and the direction of crystal growth of the structure. The topography of the particles was confirmed by scanning electron microscope (FE-SEM). The percentage of the elements of the structure was confirmed by EDS analysis. The band gap of the particles was calculated using UV-Vis spectroscopy and analyzing the absorption spectrum of the structure. The results of XRD analysis indicate a tetragonal crystal structure with the specific name of stannite, and no additional phase was observed in the structure. By performing Williamson-Hall and Debye Scherer calculations on the results of XRD analysis, the number of strain of the crystal structure was measured in the range of 4% and the size of the crystallites in the range of 1 μm . The SEM images showed a spherical topography with planar surfaces, and these images confirmed the desired uniformity in the size and shape of the synthesized particles. The results of the EDS showed the achievement of the desired percentage of elements in the synthesized structure. The stoichiometry of combination of precursors was: copper 21%, iron 14%, tin 10%, and sulfur 55%. As a result, the values of $\text{Fe}/\text{Sn} = 1.4$ and $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Sn}) = 0.8$ were obtained for the combination of precursors that in good agreement with the reports and theoretical stoichiometry. The results of UV-Vis spectroscopy indicated the high absorption of the synthesized structure in the maximum spectrum of the sunlight. By performing calculations using the absorption spectrum, the band gap of the synthesized particles was obtained in the range of 1.43 eV, which is consistent with the other reports and optimal results. Due to the absorption rate and band gap range, these particles have potential for the future of this type of structure as an absorbent material in thin film solar cells.

ساخت و بررسی خواص بلوری، ساختاری و نوری مواد نیم‌رسانای چهارتایی استنیت متقارن CFTS برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی نسل نو

بهنام طالبی^۱، مهرداد مرادی^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

b.talebi@grad.kashanu.ac.ir

^۲ دانشیار پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

m.moradi@kashanu.ac.ir

واژه‌های کلیدی:

ذرات نیم‌رسانای چهارتایی CFTS
ساختار استنیت متقارن CFTS
سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک
ساخت سولوترمال

چکیده: ذرات نیم‌رسانای CFTS با ساختار $(\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4)$ به‌عنوان یکی از جدیدترین مواد در زمینه لایه‌جاذب سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک و لایه‌واسط در سلول‌های خورشیدی پروسکایت مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این ساختار نوع P، به دلیل استفاده از عناصر فراوان در پوسته زمین، نوار انرژی مستقیم در محدوده شدت تابش خورشید و ضریب جذب بالا (10^4 cm^{-1}) امیدها را برای دستیابی به ساختاری کارآمد با هزینه پایین به شدت افزایش داده است. ساخت نانو ذرات نیم‌رسانای CFTS از طریق فرایند سولوترمال با پیش‌ماده‌های در دسترس و ارزان انجام شد. به جهت بررسی میزان بلورینگی و جهت رشد بلوری ساختار از آنالیز XRD، توپوگرافی ذرات از طریق تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی- FE-SEM و درصد عناصر ساختار از طریق آنالیز EDS انجام شد. از طریق طیف‌سنجی UV-Vis و با آنالیز طیف جذب ساختار، نوار انرژی ذرات محاسبه شد. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشانگر تشکیل ساختاری با خلوص بالا و میزان بلورینگی مطلوب بود. اندازه متوسط ذرات در محدوده $1\text{m}-\mu\text{m}$ به دست آمد و ذرات به صورت کره‌های یکنواخت با سطحی ورقه‌ای شکل ساخته شدند. نتایج حاصل از آنالیز EDS نشانگر درصد مطلوب عناصر ساختار بود و میزان نوار انرژی ذرات در محدوده $1/43 \text{ eV}$ محاسبه شد که با مقادیر گزارش شده مطابقت خوبی دارد.

مقاله علمی پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۶

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۸/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۵

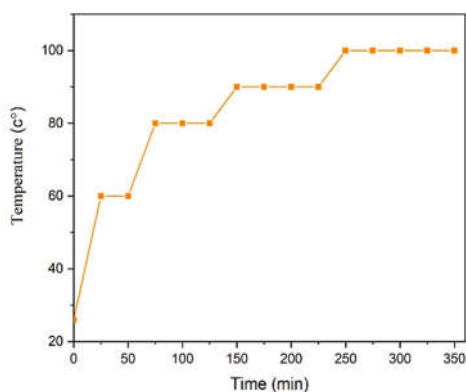
۱. مقدمه

است و می‌تواند اختلال آنتی‌سایت و نقص ذاتی آنتی‌سایت را کاهش دهد [۲۲]. با وجود این، تاکنون تحقیقات کمی در مورد ساخت ذرات CFTS گزارش شده است. ساختارهای CFTS از نوع P بوده و به دلیل شکاف نوار انرژی مناسب و ضرایب جذب نوری مشابه مواد CZTS، این پتانسیل را دارد که به کانون دیگری در زمینه فوتوالکترونیک تبدیل شود. این مواد جزء نسل جدید سلول‌های خورشیدی محسوب می‌شوند. در این ساختارها، فاصله نوار به بهترین وجه با بیشینه طیف نور خورشید مطابقت دارد و در حدود $1/4$ eV است [۲۶-۲۸]. علاوه بر این، CFTS از عناصر نسبتاً غیرسمی، فراوان و ارزان قیمت تشکیل شده است. علاوه بر این، جایگزینی روی با آهن در لایه‌های نازک CZTS، شکاف نوار انرژی نوری را کاهش می‌دهد. از آنجاکه آهن در شبکه جایگیری بهتری دارد، رسانایی و راندمان تبدیل نور خورشید به الکتریسیته را افزایش می‌دهد [۲۹]. ساختارهای بلوری CFTS ((stannite (ST) گروه فضایی (I42m) و CZTS کستریت، گروه فضایی (I4) در شکل (۱) نشان داده شده است [۳۰]. این دو ساختار بلوری کاملاً مشابه، دارای هشت اتم در هر سلول اولیه هستند. تقارن چهارضلعی این ساختارها فقط از نظر ترتیب کاتیون‌ها در زیرشبکه‌های چهارضلعی متفاوت است. در ساختار استنیت، اتم آهن در مبدأ $2a (0,0,0)$ و مس در محل $4d (0,1/2,1/4)$ اشغال می‌شود؛ در حالی که در ساختار کستریت، اتم‌های مس در هر دو $2a (0,0,0)$ و $2c (0,0,0)$ Zn در سایت‌های $2d (0,1/2,3/4)$ قرار می‌گیرند. Sn در هر دو ساختار، در سایت‌های $2b (0,0,1/2)$ است؛ در حالی که آنیون S روی (۱۱۰) و در حالت آینه‌ای $8i(x,y,z)$ برای ساختار استنیت و $8g(x,y,z)$ برای ساختار کستریت قرار دارد [۳۱]. از جمله کاربردهای دیگر ساختارهای نیم‌رسانای CFTS می‌توان به مواد کاتالیزوری برای تصفیه آب و تخریب رنگ فوتوکاتالیستی [۳۲] به‌عنوان الکترود مسدودکننده در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ (DSSCs) و جایگزین ارزان‌تری برای پلاتین (Pt) در DSSCها اشاره کرد [۳۰-۳۲].

در این مقاله، از روش مبتنی بر سولوترمال با پیش‌ماده‌های در دسترس، فرایندی برای ساخت ذرات خالص و بهینه CFTS به‌عنوان مواد نسل نو ارائه می‌شود. هدف از این تحقیق ساخت یک سازه نیم‌رسانا با مورفولوژی، ساختار و شکاف نوار انرژی مناسب برای استفاده به‌عنوان لایه جذب در سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک است. تکرارپذیری، استفاده از مواد ارزان قیمت و پایدار

پیش‌بینی می‌شود که تقاضای انرژی تا سال ۲۰۵۰ به بیش از ۳۰ تراوات افزایش یابد؛ بنابراین سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک را می‌توان جایگزین امیدوارکننده‌ای برای سوخت‌های فسیلی به‌دلیل انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتر و پتانسیل جایگزینی کامل آن‌ها دانست [۲-۱]. نیاز به گسترش دامنه‌ی موادی وجود دارد که می‌توانند در سلول‌های خورشیدی مقرون‌به‌صرفه گنجانده شوند [۳]. استفاده از ساختارهای جدید مانند کالکوژنیدها برای جبران فرایند گران قیمت و دشوار تولید سلول‌های خورشیدی سیلیکونی در حال حاضر، چالش اصلی این حوزه است. در این راستا، سلول‌های خورشیدی CIS و CIGS به‌عنوان مهم‌ترین نیمه‌هادی‌های کالکوژنیدی توسعه یافته‌اند که راندمان تبدیل توان آن‌ها در مقیاس آزمایشگاهی بیش از ۲۳/۳۵٪ است [۴-۹]. با این حال، وجود عناصر خاکی کمیاب مانند ایندیم و گالیوم، همراه با سمیت کادمیوم، استفاده از این منابع را محدود کرده است [۱۰-۱۶]. به‌منظور جایگزینی ایندیم، کادمیوم و گالیوم، محققان از ترکیبات کالکوژنید مبتنی بر مس، از جمله Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) و $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) به‌عنوان ترکیبات جاذب به‌دلیل شکاف نوار انرژی مستقیم، ضریب جذب بالا و فراوانی مطلوب روی زمین استفاده کرده‌اند. با استفاده از یک رویکرد مبتنی بر محلول، راندمان تبدیل فوتوالکترونیک سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ به حداکثر مقدار ۱۲/۶٪ رسیده است. در حال حاضر، به دلیل تعداد فازهای ثانویه و سه‌تایی اضافی، ساخت فاز کستریت خالص CZTS برای محققان چالش برانگیز است [۱۷-۱۸]. مشکلات شناخته‌شده سلول‌های خورشیدی CZT (S, Se) درگیر شدن انواع مختلف عیوب در لایه‌های رشد یافته از جمله بینایی‌های مس با روی، تهی جایگاه‌ها، آنتی‌سایت‌ها و همچنین خوشه‌های نقص بار صفر اشاره کرد. در مورد سلول‌های خورشیدی CZTS، انگیزه کلیدی برای جایگزینی، نقص آنتی‌سایت فراوان Cu-Zn [برای مثال $CuZn + ZnCu$] ناشی از نوسانات پتانسیل الکترواستاتیک است؛ زیرا عناصر تشکیل‌دهنده در جدول تناوبی، در کنار یکدیگر قرار دارند که منجر به تشدید ناهنجاری‌ها می‌شود [۱۹-۲۲]. از این رو نیاز به یافتن جایگزین‌هایی برای CZTS و رویکردی برای جایگزینی عناصر دیگر برای مس یا روی وجود دارد [۲۳-۲۵]. جایگزینی روی با فلزات دیگری مانند آهن راهی برای تغییر عیوب و حالت‌های تشدید در جاذب پیشنهاد می‌کند و در نتیجه Voc را بهبود می‌بخشد. در عین حال، شعاع یونی فلز آهن بزرگ‌تر از روی

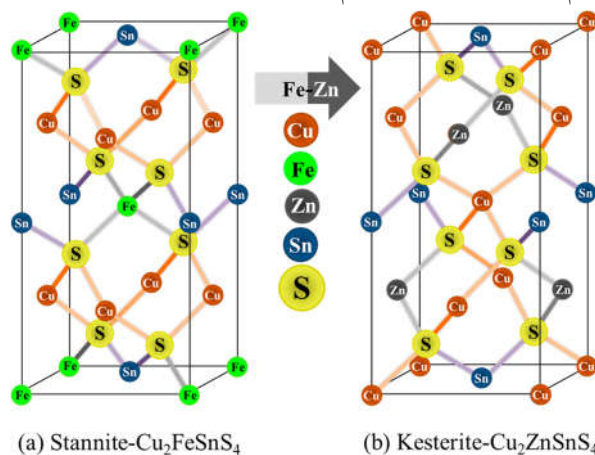
توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. در نهایت محلول به دست آمده به داخل اتوکلاو فولادی ضد زنگ با پوشش داخلی تفلون ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد. فاکتور پرشدگی ۵۰٪ برای این ساخت لحاظ گردید. سپس برای شروع فرایند گرمادهی، اتوکلاو در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت با نرخ ۰/۶ درجه بر دقیقه داخل آون قرار داده شد و بعد از اتمام فرایند، به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد. پس از اتمام مرحله سولوترمال، محصول نهایی با اتانول خالص شست و شو داده و سانتریفیوژ شد. برای اطمینان از حذف ناخالصی ها و یون های اضافی، هفت مرحله شست و شو با دور سانتریفیوژ ۸۰۰۰ rpm، هرکدام به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. در نهایت محصول به دست آمده به منظور کلسینه شدن، در کوره لوله خلأ تحت فشار 10^{-3} میلی بار خشک شد. دو سری از نمونه ها با تمام شرایط یکسان ساخت، تحت شرایط دمایی متفاوت مورد بازیخت قرار گرفتند. در نمونه های سری A، مدت زمان ماندن در دمای نهایی ۱۰۰ درجه، حدود یک ساعت بود و برای نمونه های سری B، مدت زمان حضور در دمای ۱۰۰ درجه دو ساعت انتخاب شد. شکل (۲) شرایط دمایی و زمانی کلسینه شدن در کوره خلأ را برای نمونه B نشان می دهد.



شکل (۲): مراحل دمایی-زمانی کلسینه سازی پودر CFTS

طرح واره فرایند ساخت ذرات نیم رسانای CFTS در شکل (۳) قابل مشاهده است. خواص ساختاری و بلوری پودر CFTS توسط پراش اشعه ایکس (XRD)، ترکیبات شیمیایی توسط پراکندگی انرژی طیفسنجی اشعه ایکس (EDX)، مورفولوژی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میزان جذب و مقدار شکاف نوار انرژی ذرات از طریق طیفسنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه نمونه بهینه از دو سری A و B، صرفاً در نتایج آنالیز XRD ارائه شده و با توجه به نتایج مطلوب در نمونه های سری B، تمام نتایج گزارش شده در باقی موارد مربوط به نمونه های سری B است.

یکی از مزایای این فرایند است و هزینه های تولید را به نحو مطلوبی کاهش می دهد. بلورینگی ساختار، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و خواص نوری ذرات CFTS ساخته شده با استفاده از آنالیزهای XRD، EDS، FE-SEM و UV-Visible بررسی شدند. فرایند ایجاد شده در اینجا پتانسیل ارتقای توسعه سلول های خورشیدی فیلم نازک CFTS کارآمد و کم هزینه را دارد.



شکل (۱): طرح واره ای از ساختار استنیت متقارن CFTS و کسترت متقارن CZTS [۳۰]

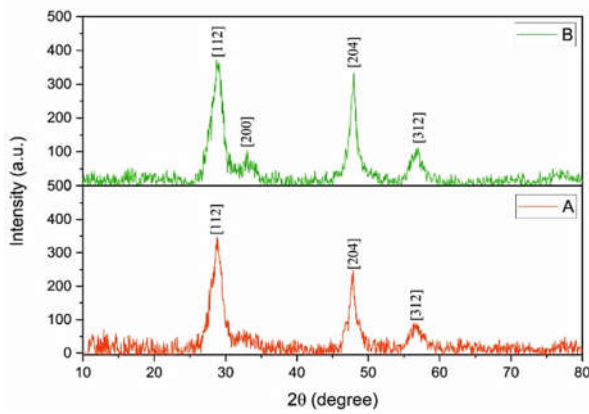
۲. بخش تجربی

۲.۱. پیش ماده ها

ساختار نیم رسانای ترکیب چهارتایی CFTS (Cu_2FeSnS_4) با استفاده از پیش ماده های ساده و در دسترس ساخته شد. برای ساخت این ساختارها از ۲ میلی مول نمک مس (II) نیترات ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)، ۱ میلی مول نمک کلرید آهن (II) ($FeCl_2 \cdot 2H_2O$)، ۱ میلی مول نمک کلرید قلع (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) و ۵ میلی مول تیوره (CH_4N_2S) به عنوان منبع عنصر گوگرد، ۴ گرم پلی وینیل پیرولیدون $n(C_6H_9NO)$ اختصاراً PVP به عنوان عامل ممانعت فضایی و ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول ($C_2H_6O_2$) به عنوان حلال برای این ساخت استفاده شد.

۲.۲. روش ساخت

برای ساخت ابتدا انحلال پیش ماده ها توسط حلال اتیلن گلیکول در بشرهای متفاوت و بر روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط انجام شد. پس از افزودن پیش سازهای کاتیونی (Cu, Fe, Sn) به یکدیگر، محلول PVP به آن ها اضافه شد. در این مرحله به وسیله همزن با دور ۹۰۰ rpm، دمای ۷۰ و به مدت ۱۰ دقیقه محلول به خوبی باهم مخلوط شد. سپس محلول تیوره به باقی پیش ماده ها اضافه شد. محلول نهایی در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲۰ دقیقه در دور ۹۰۰ rpm

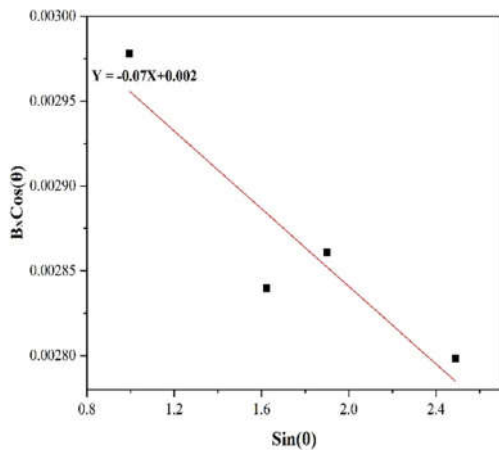


شکل (۴): نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های CFTS

طبق روابط ویلیامسون-هال، پهن‌شدگی پیک XRD ناشی از دو پارامتر اندازه کریستالیت و کرنش شبکه است. از رابطه زیر برای محاسبات ویلیامسون-هال استفاده شده است:

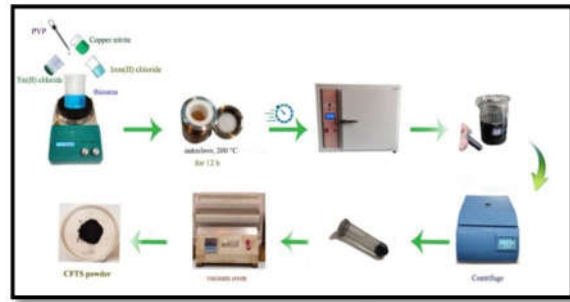
$$B_t \cos\theta = 4 \varepsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{D}$$

در این رابطه، B_t میزان پهن‌شدگی کل در نصف پیک‌ها، ε میزان کرنش شبکه، λ طول‌موج، D اندازه کریستالیت و θ زاویه پراش است. با وارد کردن پارامترها، نمودار شکل (۵) حاصل می‌شود. شیب خط در این نمودار بیانگر میزان کرنش شبکه و فاصله عرض از مبدأ، محدوده اندازه کریستالیت را نتیجه می‌دهد. با انجام محاسبات میزان کرنش شبکه در محدوده ۳٪ به دست آمد.



شکل (۵): نمودار محاسبات ویلیامسون-هال ذرات ساخته‌شده

برای بررسی توپوگرافی ساختارهای ساخته‌شده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM با کیفیت و حساسیت بالا استفاده شد. شکل (۶) تصاویر حاصل از این آنالیز را برای ذرات ساخته‌شده CFTS نشان می‌دهد. با بررسی تصاویرها، وجود ذرات کروی یکنواخت به صورت گلوله‌هایی با سطوح صفحه‌ای قابل مشاهده است. با محاسبه میانگین اندازه ذرات در



شکل (۳): طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه و ساخت نانوذرات نیم‌رسانای CFTS

۳. تحلیل نتایج

ساختارهای نیم‌رسانای چهارعنصری CFTS به روش شیمیایی سولوترمال ساخته شدند. آنالیزهای بنیادی برای شناسایی وضعیت کریستالوگرافی، توپوگرافی، آنالیز عنصری و خواص نوری انجام شد. برای بررسی نوع ساختار بلوری و جهت‌های رشد بلوری ساختارهای ساخته‌شده، از آنالیز XRD استفاده شد. شکل (۸) نتایج حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد. محل قرارگیری قله‌ها با شماره‌کارت 00-044-1476 نرم‌افزار تحلیل نتایج این آنالیز (Xpert high score) مطابقت کامل دارد و نشانگر ساختار بلوری تتراگونال با نام اختصاصی استنیت است. برای اندازه‌گیری میزان کرنش شبکه در ساختار ساخته‌شده، از روش محاسباتی ویلیامسون-هال بر روی پیک‌های نمودار حاصل از آنالیز XRD استفاده شد. روش ویلیامسون-هال به بررسی اثر کرنش‌های شبکه‌ای پرداخته و تغییر پهنای پیک را وابسته به اندازه دانه و کرنش‌های موجود در شبکه می‌داند. محاسبات نشان داد که میزان کرنش شبکه بسیار کم و در محدوده ۴٪ است. جدول (۱) زوایای دقیق و اندیس‌های میلر این ساختار را ارائه می‌دهد. درخصوص نمونه A، مدت‌زمان کلسینه کردن در دمای ۱۰۰ درجه، یک ساعت بوده و ساختاری با شدت قله کمتر را نتیجه داده است. برای افزایش بلورینگی ساختار، مدت‌زمان کلسینه کردن در نمونه B در دمای ۱۰۰ درجه به ۲ ساعت افزایش داده شد. در نتیجه این تغییر زمان، شدت قله‌های حاصله افزایش قابل توجهی یافت که حاکی از افزایش میزان بلورینگی ساختار است. فقدان قله‌های اضافی و شدت بهینه قله‌ها، نشانگر دستیابی به ذراتی با کیفیت بلوری مطلوب است.

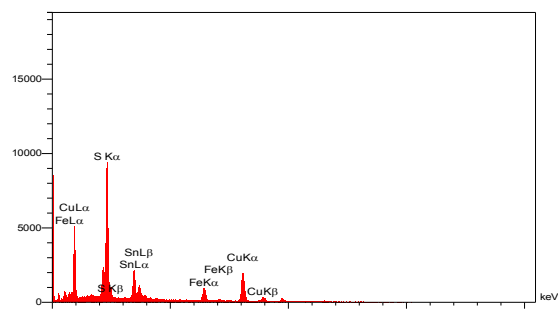
جدول (۱): پارامترهای بلوری ساختار CFTS از آنالیز XRD

لیست قله	2Theta [درجه]	h	k	l	d [Å]	I [%]
۱	۲۸/۵۰۴	۱	۱	۲	۳/۸	۱۰۰
۲	۳۲/۸۵۳	۲	۰	۰	۲/۴	۷
۳	۴۷/۵۰۶	۲	۰	۴	۱/۹	۲۷
۴	۵۵/۹۹۶	۳	۱	۲	۱/۶	۱۳

دستیابی به ساختار با نسبت عناصر مشخص در ترکیب است. برای بررسی درصد عناصر شیمیایی در ساختارهای نیم‌رسانای CFTS، از آنالیز عنصری EDS استفاده شد. شکل (۷) نتایج حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد. براساس گزارش‌ها و مقادیر تئوری، درصد عناصر در ترکیب CFTS باید به ترتیب در محدوده ۲۵، ۱۲/۵، ۱۲/۵ و ۵۰٪ برای Fe، Cu، Sn و S باشد. با وجود این، ساخت ساختار CFTS با نسبت مولی $Cu:Mn:Sn:S = 2:1:1:4$ منجر به یک ترکیب بسیار غنی از مس می‌شود. برای دستیابی به ساختار مطلوب، گزارش‌ها پیشنهاد کرده‌اند که درصد مس نسبت به درصد کل آهن و قلع باید کمتر از یک باشد و درصد آهن به قلع باید بیشتر از یک باشد. بنابراین مقادیر $Fe/Sn = 1/4$ و $Cu/(Fe+Sn) = 0/8$ برای ترکیب پیش‌سازها ملاک قرار داده شد. جدول (۲) درصد عناصر موجود در ترکیب ساختارهای ساخته‌شده را نشان می‌دهد.

جدول (۲): درصد عناصر ساختار نیم‌رسانای CFTS حاصل از آنالیز

EDS						
درصد عناصر ساختار CFTS				نسبت عناصر در ساختار CFTS		
Cu	Fe	Sn	S	Cu/(Fe + Sn)	Fe/Sn	S/Metal
۲۱	۱۴	۱۰	۵۵	۰/۸۷	۱/۴	۱/۲۲



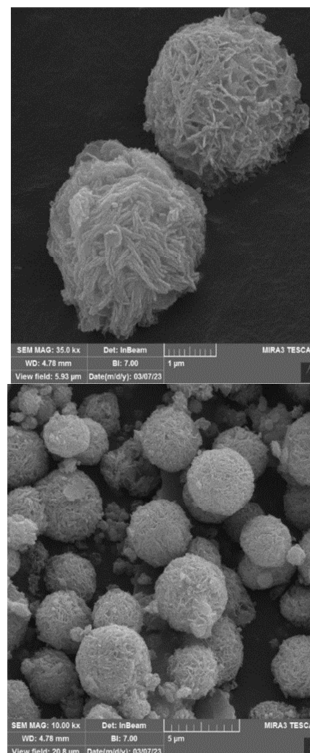
شکل (۷): نتایج حاصل از آنالیز EDS نمونه‌های CFTS

نرخ جذب بالا و شکاف نوار انرژی مناسب در پیشینه دامنه تابش خورشیدی برای مواد مورد استفاده به‌عنوان جذب سلول خورشیدی اهمیت دارد. طیف جذب UV-Vis-NIR ذرات ساخته‌شده CFTS، جذب گسترده‌ای را در این ذرات نشان می‌دهد. شکاف نوار انرژی برای ساختارها با نوار انرژی مستقیم مانند ذرات CFTS، با استفاده از فرمول $Tauc$ و برون‌یابی ناحیه خطی طیف محاسبه شد:

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g)^n, \quad (\alpha = \frac{1}{t} \ln(\frac{I_0}{I}))$$

شکاف نوار انرژی ذره‌های CFTS را می‌توان از $(ahv)^2$ در مقابل نمودار $h\nu$ ($\alpha =$ جذب، $h =$ ثابت پلانک، و $\nu =$ فرکانس) که از طیف جذب UV-Vis-NIR مربوطه مشتق شده است، تخمین

تعداد بالا، میانگین اندازه دانه‌های اندازه‌گیری‌شده در محدوده μm ۱/۶ می‌باشد. دستیابی به مورفولوژی و اندازه یکنواخت، یکی از مزایای روش مورد استفاده برای ساخت این ساختارهاست.



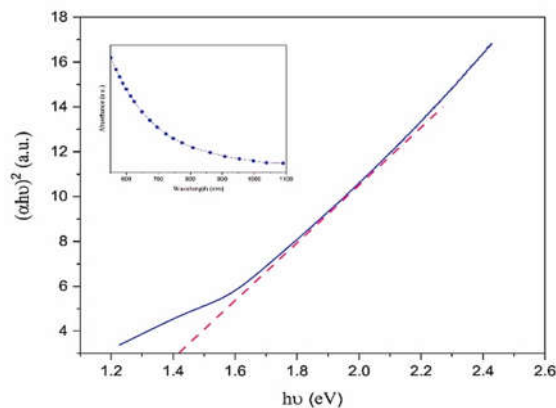
شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM از ساختارهای نیم‌رسانای CFTS با مقیاس‌های ۱ میکرومتر (راست) و ۵ میکرومتر (چپ)

برای مقایسه اندازه ذرات از نتایج آنالیز SEM و محاسبات حاصل از رابطه دبی شرر در تحلیل پیک‌های نمودار حاصل از آنالیز XRD استفاده شد. اندازه تقریبی کریستالیت با استفاده از رابطه دبی شرر محاسبه می‌شود. در رابطه دبی شرر $(D=K\lambda/\beta\cos\theta)$ پارامتر λ اندازه طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه، θ زاویه پراش پیک و D اندازه کریستالیت است. براساس نتایج حاصل از محاسبات دبی شرر، حدود تقریبی اندازه کریستالیت‌ها در محدوده یک میکرومتر به دست آمد. در رابطه شرر، سایز به‌دست‌آمده شامل سایز دانه یا کریستالیت می‌شود و نه سایز ذره و در حالت معمول، یک ذره می‌تواند شامل چند کریستالیت باشد. لذا آنالیز مکمل میکروسکوپی در تحلیل بهتر نتایج کمک شایانی می‌کند. مقایسه نتایج محاسبات دبی شرر با نتایج حاصل از آنالیز SEM، نشانگر تأیید محدوده تعیین‌شده ذرات از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی است.

یکی از سخت‌ترین بخش‌های ساخت ساختارهای چندعنصری،

EDS اندازه‌گیری شد. از طریق طیف‌سنجی UV-Vis و با آنالیز طیف جذب ساختار، نوار شکاف انرژی ذرات محاسبه شد. با توجه به استفاده از دو نوع شرایط دمایی برای بازپخت ذرات ساخته‌شده، نتایج متفاوتی برای آنالیز XRD حاصل شد که مؤید افزایش میزان بلورینگی به تبع افزایش زمان بازپخت در دمای بیشینه بود. لذا ساختار بهینه (B) برای فرایند ساخت‌های بعدی ملاک قرار داده شد. نتایج آنالیز XRD نشانگر ساختار بلوری تتراگونال با نام اختصاصی استنیت بوده و فاز اضافه‌ای در هیچ‌کدام از ساختارها مشاهده نشد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشانگر توپوگرافی کروی‌شکل با سطوح صفحه‌ای است و این تصاویر مؤید یکنواختی مطلوب در اندازه و شکل ذرات ساخته‌شده بوده و بر موفقیت روش ساخت انتخابی دلالت دارد. نتایج آنالیز EDS، دستیابی به درصد مطلوب عناصر در ساختار ساخته‌شده را نشان داد. نسبت مس ۲۱٪، آهن ۱۴٪، قلع ۱۰٪ و گوگرد ۵۵٪ کاملاً با گزارش‌ها و استوکیومتری نظری مطابقت نزدیکی دارد. نتایج طیف‌سنجی UV-Vis نشانگر جذب بالای ساختار ساخته‌شده در بیشینه طیف خورشید دارد. با انجام محاسبات با استفاده از طیف جذب، نوار شکاف انرژی ذرات ساخته‌شده در محدوده ۱/۴۳ eV به دست آمد و این میزان با گزارش‌ها و نتایج بهینه مطابقت دارد. میزان جذب و محدوده نوار انرژی این ذرات، آینده روشن این ساختار به‌عنوان ماده جاذب در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک را نوید می‌دهد.

شکل (۸) نمودار مربوط به طیف جذب UV-Vis-NIR و محاسبه شکاف نوری ذرات ساخته‌شده را نشان می‌دهد. با توجه به تقاطع خط مماس با محور انرژی در نمودار، نوار شکاف انرژی ساختار ساخته‌شده در محدوده ۱/۴۳ eV به دست آمد که با مقادیر گزارش شده و میزان بهینه مطابقت مطلوبی دارد.



شکل (۸): نمودار طیف UV-Vis-NIR (شکل داخلی) و محاسبه شکاف نوار انرژی برای ساختار نیم‌رسانای CFTS با استفاده از برون‌یابی

۴. بحث و نتیجه‌گیری

ساختارهای نیم‌رسانای چهارتایی CFTS به روش سولوترمال ساخته شدند. برای بررسی میزان بلورینگی و جهت رشد بلوری ساختار از آنالیز XRD، توپوگرافی ذرات از طریق تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM و درصد عناصر ساختار از طریق آنالیز

مراجع

- [1] Yu, J., Deng, H., Zhang, Q., Tao, J., Sun, L., Yang, P., Chu, J., "The role of tuning Se/(S+ Se) ratio in the improvement of Cu₂MnSn (S, Se) 4 thin films properties and photovoltaic device performance", *Solar Energy*, Vol. 179, pp. 279-285, 2019
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.076>
- [2] Zahedifar, M., Ghanbari, E., Moradi, M., Saadat, M., "Optimized annealing regime of CuGaSe₂ nanoparticles prepared by solvothermal method", *physica status solidi (a)*, Vol. 212, No. 3, pp. 657-661, 2015.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201431543>
- [3] Talebi, B., Moradi, M., "Solvothermal synthesis of CMTS quaternary semiconductor nanoparticles with a symmetric kesterite structure: The role of the autoclave filling factor", *Nano-Structures & Nano-Objects*, Vol 35, 101008, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.nanos.2023.101008>
- [4] Saadat, M., Amiri, O., Mahmood, P., "Analysis and performance assessment of CuSbS₂-based thin-film solar cells with different buffer layers", *The European Physical Journal Plus*, Vol. 137, No. 5, p. 582, 2022.
<https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02804-6>
- [5] Moradi, M., Teimouri, R., Saadat, M., Zahedifar, M., "Buffer layer replacement: a method for increasing the conversion efficiency of CIGS thin film solar cells", *Optik*, Vol. 136, pp. 222-227, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.02.037>
- [6] Talebizadeh, P., Mehrabian, M.A., Abdolzadeh, M., "Effect of solar angles on incident energy of the flat collectors", *Energy Engineering and Management*, Vol. 2, No. 4, pp. 12-23, 2013.
https://energy.kashanu.ac.ir/article_113302.html
- [7] Khorasanizadeh, H., Meschi, S.M. "Determination of the monthly, seasonal, semi-yearly and yearly optimum tilt angles of flat plate solar collectors in

- Kashan", Energy Engineering and Management, Vol. 3, No. 4, pp. 38-49, 2014. (In Persian) https://energy.kashanu.ac.ir/article_113329.html
- [8] Ahmadzadehtalatapeh, M., "Application of solar thermal collectors to improve the energy performance of the fresh air HVAC systems", Energy Engineering and Management, Vol. 6, No. 4, pp. 44-53, 2016. https://energy.kashanu.ac.ir/article_113402.html
- [9] Ghorbani, T., Zahedifar, M., Moradi, M., Ghanbari, E., "Efficiency enhancement of CIGS solar cells with the appropriate combination of CdS and CdSe buffer layers: simulation by silvaco software", Energy Engineering and Management, Vol. 12, No. 3, pp. 122-129, 2022. (In Persian) <https://doi.org/10.22052/12.3.122>
- [10] Rajabi, Z., Moradi, M., Zahedifar, M., "Back contact selenization and absorber layer etching for improvement in Schottky diode behavior of [Mo/CIGS/Al] structure", Materials Research Express, Vol. 6, No. 6, p. 065501, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2017.02.037>
- [11] Saadat, M., Amiri, O., "Fine adjusting of charge carriers transport in absorber/HTL interface in Sb₂ (S, Se) 3 solar cells", Solar Energy, Vol. 243, pp. 163-173, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.07.047>
- [12] Saadat, M., Moradi, M., Zahedifar, M., "Optimization of Zn (O, S)/(Zn, Mg) O buffer layer in Cu (In, Ga) Se 2 based photovoltaic cells", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 27, pp. 1130-1133, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3861-y>
- [13] Moradi, M., Teimouri, R., Zahedifar, M., Saadat, M., "Optimization of Cd_{1-y}Zn_yS buffer layer in Cu (In, Ga) Se₂ based thin film solar cells", Optik, Vol. 127, No. 8, pp. 4072-4075, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2016.01.100>
- [14] Saadat, M., Amiri, O., Mahmood, P.H., "Potential efficiency improvement of CuSb (SI-x, Sex) 2 thin film solar cells by the Zn (O, S) buffer layer optimization", Solar energy, Vol. 225, pp. 875-881, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2016.01.100>
- [15] Saadat, M., Amiri, O., Rahdar, A., "Optimization of (Zn, Sn) O buffer layer in Cu (In, Ga) Se₂ based solar cells", Solar Energy, Vol. 189, pp. 464-470, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.093>
- [16] Saadat, M., Moradi, M., Zahedifar, M., "CIGS absorber layer with double grading Ga profile for highly efficient solar cells", Superlattices and Microstructures, Vol. 92, pp. 303-307, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.02.036>
- [17] Gershon, T., Bishop, D., Antunez, P., Singh, S., Brew, K.W., Lee, Y.S., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T., Haight, R., "Unconventional kesterites: The quest to reduce band tailing in CZTSSe", Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Vol. 4, pp. 29-36, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.01.003>
- [18] Guo, L., Zhu, Y., Gunawan, O., Gokmen, T., Deline, V.R., Ahmed, S., Romankiw, L.T., Deligianni, H., "Electrodeposited Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 22, No. 1, pp. 58-68, 2014. <https://doi.org/10.1002/pip.2332>
- [19] Li, J., Kim, S., Nam, D., Liu, X., Kim, J., Cheong, H., Liu, W., Li, H., Sun, Y., Zhang, Y., "Tailoring the defects and carrier density for beyond 10% efficient CZTSe thin film solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 159, pp. 447-455, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.034>
- [20] Haghighi, M., Minbashi, M., Taghavinia, N., Kim, D.-H., Mahdavi, S.M., Kordbacheh, A.A., "A modeling study on utilizing SnS₂ as the buffer layer of CZT (S, Se) solar cells", Solar Energy, Vol. 167, pp. 165-171, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.010>
- [21] Adelifard, M., "Preparation and characterization of Cu₂FeSnS₄ quaternary semiconductor thin films via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications", Journal of analytical and applied pyrolysis, Vol. 122, pp. 209-215, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.022>
- [22] Ozel, F., Aslan, E., Istanbulu, B., Akay, O., Patir, I.H., "Photocatalytic hydrogen evolution based on Cu₂ZnSnS₄, Cu₂NiSnS₄ and Cu₂CoSnS₄ nanocrystals", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 198, pp. 67-73, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.053>
- [23] Madhusudanan, S.P., Kumar, M.S., Mohanta, K., Batabyal, S.K., "Photoactive Cu₂FeSnS₄ thin films: Influence of stabilizers", Applied Surface Science, Vol. 535, p. 147600, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147600>
- [24] Wang, S., Ma, R., Wang, C., Li, S., Wang, H., "Incorporation of Rb cations into Cu₂FeSnS₄ thin films improves structure and morphology", Materials Letters, Vol. 202, pp. 36-38, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.079>
- [25] Meng, X., Deng, H., Tao, J., Cao, H., Li, X., Sun, L., Yang, P., Chu, J., "Heating rate tuning in structure, morphology and electricity properties of

- Cu₂FeSnS₄ thin films prepared by sulfurization of metallic precursors*", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 680, pp. 446-451, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.166>
- [26] Wang, S., Ma, R., Wang, C., Li, S., Wang, H., "Fabrication and photoelectric properties of Cu₂FeSnS₄ (CFTS) and Cu₂FeSn (S, Se) 4 (CFTSSe) thin films", Applied Surface Science, Vol. 422, pp. 39-45, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.244>
- [27] Chatterjee, S., Pal, A.J., "A solution approach to p-type Cu₂FeSnS₄ thin-films and pn-junction solar cells: role of electron selective materials on their performance", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 160, pp. 233-240, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.037>
- [28] Kumar, M.S., Madhusudanan, S.P., Batabyal, S.K., "Substitution of Zn in Earth-Abundant Cu₂ZnSn (S, Se) 4 based thin film solar cells—A status review", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 185, pp. 287-299, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.003>
- [29] Vanalakar, S.A., Patil, P.S., Kim, J.H., "Recent advances in synthesis of Cu₂FeSnS₄ materials for solar cell applications: a review", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 182, pp. 204-219, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.021>
- [30] Khadka, D.B., Kim, J., "Structural transition and band gap tuning of Cu₂ (Zn, Fe) SnS₄ chalcogenide for photovoltaic application", The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 118, No. 26, pp. 14227-14237, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp503678h>
- [31] Hall, S., Szymanski, J., Stewart, J., "Kesterite, Cu₂(Zn, Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe, Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals", The Canadian Mineralogist, Vol. 16, No. 2, pp. 131-137, 1978. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.639>
- [32] Gao, Y., Long, F., Wang, J., Zhang, J., Mo, S., Zou, Z., "Understanding the growth mechanism of wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals and the photodegradation properties", Materials & Design, Vol. 123, pp. 24-31, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.012>