



دانشکده فیزیک رشته فیزیک حالت جامد رساله دکتری

ساخت ومشخصه یابی لایه نازک نانوساختارهای ترکیبات سولفوردار (CTS و CZTS)به منظور کاربرد در قطعات اپتوالکترونیک

نگارنده :

زهره شادرخ

اساتيد راهنما:

دکتر حسین عشقی

دكتر احمد يزداني

تیر ۱۳۹۵

توراسپاس پروردگار عالمیان که فرصتی دیگر به من عطافرمودی و مرا در راه کسب علم و دانش را نها بودی، امید است که بتوانم بنده مخلص و پایی برای توباشم و بانم . دوره دکتری برای من بسیار سخت و پراز منگلاتی بود که سخت ترین آن از دست دادن پدرم بطور ماکهانی و غسیر قابل باور بود اما با عنایت خداوندگار بی پایان غم ۶ مارامحکم تر کردند و دنیا برایان بی ارزش تر از گذشة حلوه نمود. به پاس روح بزرگوار پدرم وبانسگر از تامی عزیزانم که مرادراین راه سیاریاری رساندند رساله علمی خود را به "**پدر خوبم ، بابامحد** " تقدیم میکنم. روحش شادو

یادش کرامی باد.

بايد سختى كشيد بايد سختى كشيد

برای رشد کر دن

کاہی..... برای فہمیدن

مايد سکست خورد

گاہی....

برای به دست آوردن بایداز دست داد

" **خواستن** "اگرباتام وجود باندینچ " **سدی** " نمی تواندمانع شود.

روزگارتون تهیشه سنر

اینجانب زهره شادرخ دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک گرایش حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه" ساخت ومشخصه یابی لایه نازک نانوساختارهای ترکیبات سولفوردار (CTS و CZTS)به منظور کاربرد در قطعات اپتوالکترونیک" تحت راهنمائی آقای دکتر حسین عشقی و دکتر احمد یزدانی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدر ک یا امتیازی
 در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود میباشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح اصلی پایان نامه تأثیر گذار بودهاند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاريخ

امضاى دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود میباشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
 - استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیدہ

در این رساله تجربی ما برآن شدیم با توجه به مشکلات موجود به بررسی نتایج آنالیز نانوذرات CTS و CTS و لایه های نازک آنها بپردازیم. در اینجا ما نانوذرات را با روش شیمیایی حلال گرمایی و لایه های نازک آنها را با روش ساده لایه نشانی قطره ای تهیه نموده ایم. اهداف ما در بررسی موارد ذکر شده در ذیل پدید آوردن مجموعه ای از مفاهیم پایه ایی مفید،کاربردی وانجام نشده در حوزه تحقیقات فیزیکی تجربی در زمینه نانوذرات CTS و CTS باشد.

- در ترکیب سه تاییCTS و لایه های نازک تهیه شده ، نتایج زیر حاصل شدند:
- د. حضور و مقدار "PVP" به عنوان عامل پایدار کننده یا پوششی سبب تغییر اندازه و شکل ذرات و ایجاد یک سطح آبدوست (سبب حل شدن سریع نانوذرات در حلال های پایه آبی و ایجاد جوهر پایدار جهت تهیه لایه های نازک) شده است.
- ۲. با افزایش "دمای واکنش"، افزایش اندازه ذرات و مورفولوژی یکنواخت (ذرات کروی)، افزایش گاف نواری با افزایش Sn مشاهده شدند.
- ۲. جانشانی نمک "استات مس" سبب تغییر ساختار از چهار گوشی به شش گوشی و پدید آمدن ذرات بی شکل و حضور ناخالصی Cu₄S₇ شده است.
- ۴. لایه های نازک تهیه شده از نانوذرات حاصله بعد از پخت از خود کاهش گاف نواری و مقاومت الکتریکی در اثر افزایش اندازه بلورک و تغییر نسبت تناسب عنصری از خود نشان داده اند.

در ترکیب چهار تایی CZTS و لایه های نازک آنها ، موارد زیر مورد بررسی قرار گرفتند :

- در بررسی "دمای واکنش" و "نسبت تناسب عنصری" در نانوذرات با افزایش دما کاهش گاف نواری و افزایش اندازه بلورک، و افزایش Sn مشاهده شد. در لایه های نازک از این نانوذرات بعد از پخت در اتمسفر آرگون کیفیت بلورینگی بهبود یافته است در حالیکه پخت در اتمسفر آرگون/ سولفور سبب ایجاد سطح متراکم تر و بدون ترک خوردگی با ضخامت بیشتر حاصل شده است.
- ۲. جانشانی نمک استات مس و روی و افزایش دمای واکنش سبب تشکیل ساختار شش گوشی با گاف نواری
 کوچکتر از ساختار چهارگوشی شده و همچنین با افزایش دما نسبت تناسب عنصری بهود یافته است.
- ۳. افزایش مقدار آهن در ترکیب آلیاژی (Cu₂Zn_xFe_{1-x}SnS₄(CZFTS) سبب تغییر ساختار از کسترایت به استنایت، کاهش گاف نواری و جابجایی قرمز قله های رامان شده است . همچنین لایه های پخته شده در

اتمسفر آرگون افزایش اندازه بلورک و کاهش مقاومت بعد از پخت را نشان داده اند که البته لایه های پخته شده با افزایش آهن افزایش مقاومت را بدلیل اینکه آهن دارای هدایت الکتریکی کمتری از روی دارد را از خود نشان داده اند.

کلید واژه ها: نانوذرات نیمرسانا ، ساختار کسترایت و استنایت، لایه های نازک، روش حلال گرمایی، لایه نشانی قطره ای، پخت در اتمسفر گاز سولفور(سولفورایزیشن).

٥

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

 ۱. شادرخ، زهره؛ عشقی، حسین؛ یزدانی، احمد،" اثردما بر روی خواص فیزیکی نانوذرات Cu₂ZnSnS4 درسنتز با روش حلال گرمایی"، همایش ملی فناوری نانو در علوم و مهندسی، ملایرسال ۱۳۹۳.

۲. شادرخ، زهره؛ عشقی، حسین؛ یزدانی، احمد،"بررسی عامل پایدار کننده PVP و

نمک استات مس بر روی خواص اپتیکی و مورفولوژی نانوذرات Cu₂SnS₃"، بیستمین کنفرانس سالانه فیزیک ایران-دانشگاه فردوسی مشهدسال۱۳۹۴.

- Zohreh Shadrokh, Hosein Eshghi, Ahmad Yazdani, "Investigating the effects of temperature and metal ion ratio on physical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles and thin films" Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015) 752–758.
- Zohreh Shadrokh, Ahmad Yazdani, Hosein Eshghi, "Solvothermal synthesis of Cu₂Zn_{1-x}Fe_xSnS₄ nanoparticles and the influence of annealing conditions on drop-casted thin films" Semicond. Sci. Technol. 31 (2016) 045004 (12pp).
- Ahmad Yazdani, Zohreh Shadrokh, Hosein Eshghi, "The effect of phase interface on the synthesis of SnS₂-Cu₂S" Materials Research Bulletin 80 (2016) 159–166.

عنوان	صفحه
فصل اول : معرفی مواد فوتوولتاییک سولفوردارسه تایی و چهارتایی و مروری بر	ِ تکنیک
های ساخت لایه های نازک آنها د د د	
۱ – ۱ مقدمه ۱ – ۲ معرفی مواد سولفوردار سه تابی و جهارتابی Cu2SnS3 و Cu2(Zn, Fe)SnS4	۳
ر بی را از از از از از از کا ترکیبات سولفوردار	۱۴
۱-۴ تکنیک های برپایه محلول	۱۴
۱-۴-۱ بررسی نتایج سنتز نانوذرات CTS به روش حلال گرمایی	۱۵
۱-۴-۱ بررسی نتایج سنتز نانوذرات CZTS به روش حلال گرمایی	۲۴
۱-۴-۴ بررسی نتایج سنتز نانوذرات CFTS به روش حلال گرمایی	۳۲
فصل دوم : روش های مشخصه یابی	
۲–۱ تکنیک های آنالیز	۴۰
۲–۱–۱ اندازه گیریهای SEM	۴۰
۲-۱-۲ طیف نگاری اشعه X پراکندگی انرژی EDS/EDX	۴۰
۲-۱-۲ پراکندگی اشعهX	۴۱
۲-۱-۲ طیف نگاری رامان	47
۲-۱-۲ طيف جذب فرابنفش	۴۳
۲-۱-۶ آنالیز جریان - ولتاژ	۴۴
۲-۱-۲ طيفسنجي تبديل فوريه فروسرخ FTIR	۴۴

فصل سوم : تهیه نانوذرات و لایه های نازک CZTS ، CTS و CZFTS و

۳۸ ۴۸
۵۰- معرفی پارامترهای موثر بر واکنش
۵۱ معرفی مواد اولیه۵۱
۲-۴ معرفی پارامترهای مورد بررسی در واکنش و مراحل تهیه نانوذراتCTS
۵۵-۳ معرفی پارامترهای مورد بررسی در واکنش و مراحل تهیه نانوذراتCZTS
۳-۶ مراحل تهیه نانوذرات CZFTS
۵۹-۳ آماده سازی محلول و زیر لایه جهت تهیه لایه های نازک۵۹
۳-۸ تهیه لایه های نازک CTS به روش قطره ای و باز پخت در اتمسفر آرگون
۳-۹ تهیه لایه های نازک CZTS و CZFTS به روش قطره ای و باز پخت در اتمسفر آرگون و آرگون
/سولفور
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS ۱-۴ مقدمه
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS ۱-۴ مقدمه ۴۲-۲ بررسی ساختار ، فاز، مورفولوژی، نسبت تناسب عنصری و خواص اپتیکی نانوذرات CTS ۳۴
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS ۱-۴ مقدمه ۲-۴ بررسی ساختار ، فاز، مورفولوژی، نسبت تناسب عنصری و خواص اپتیکی نانوذرات CTS ۳ ۲-۴-۱-۲ بررسی تاثیر مقدار عامل پوششی PVP
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS ۱-۴ مقدمه ۲-۴ بررسی ساختار ، فاز، مورفولوژی، نسبت تناسب عنصری و خواص اپتیکی نانوذرات CTS ۴۶ ۲-۴-۱-۲ بررسی تاثیر مقدار عامل پوششی PVP
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS ۱-۴ مقدمه ۲-۴ بررسی ساختار ، فاز، مورفولوژی، نسبت تناسب عنصری و خواص اپتیکی نانوذرات CTS ۲-۴ بررسی ساختار ، فاز، مورفولوژی، نسبت تناسب عنصری و خواص اپتیکی نانوذرات CTS ۴-۲-۴ بررسی تاثیر مقدار عامل پوششی PVP
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک CTS ۱-۴ مقدمه
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های ناز ک CTS ۱-۴ مقدمه
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های ناز ک CTS ۱-۴ مقدمه
فصل چهارم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های ناز ک CTS ۱-۴ مقدمه

٨٩	۴-۴-۱ بررسی خواص فیزیکی و اپتیکی نانوذرات CTS
نمونه های	۴–۴–۲ بررسی خواص اپتوالکترونیکی لایه های نازک CTS تهیه شده در شرایط
۹۵	Ac180 و Ac220 و Ac180
CZTS و	فصل پنجم : بحث و بررسی روی نتایج مشخصه یابی نانوذرات و لایه های نازک
٩٨	CZFTS
کلرید قلع	۵۰۰ معامه- ۵-۲ بررسی تاثیر دما و نسبت تناسب عنصری در خواص نانوذرات CZTS تهیه شده با
٩٨	مس، کلرید روی و کلرید قلع
ں اپتیکی	۵-۲-۱ بررسی خواص ساختاری، نسبت تناسب عنصری، مورفولوژی و خواص
۹۸	نانوذرات CZTS
۱۰۶	۵-۳ بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک CZTSتهیه شده در شرایط نمونه های S2 وS3
اپتیکی و	۵-۳-۱ بررسی خواص ساختاری، نسبت تناسب عنصری، مورفولوژی و خواص
۱۰۷	الکتریکی لایه های ناز کCZTS
بر خواص	۵-۴ بررسی تاثیر دمای واکنش وجایگزینی استات مس و روی به جای کلرید مس و روی
۱۱۳	نانوذرات و لایه های نازک CZTS
ں اپتیکی	۵-۴-۱ بررسی خواص ساختاری، نسبت تناسب عنصری، مورفولوژی و خواص
114	نانوذراتCZTS با استات مس و روی در دو دمای ۱۸۰ و CT۰۰۲۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰
إيط نمونه	۵-۴-۲ بررسی خواص اپتوالکترونیکی لایه های نازک CZTS تهیه شده در در شر
۱۲۰	
١٢١	۵-۵ بررسی تاثیر نسبت Zn/Fe در آلیاژ نیمرسانا CZFTS
نانوذرات	۵-۵-۱ بررسی خواص ساختاری، انتقال فاز، مورفولوژی و خواص اپتیکی
177	

نازک	های	لايه	الكتريكي	و	فيزيكى	خواص	بر	پخت	شرايط	تاثير	بررسى	۲-۵-۵
134												CZFTS

فهرست شکل ها

عنوان صفحه

۶	شکل ۱-۱ : نمودار فاز شبه دو گانه برای سیستمCu-Sn-S
۷	شكلI-1 : ساختار استنايت و كسترايت CZTS
سترايت ورتسايت. بردارها بيانگر	شکل ۱–۳ : ساختارهای کسترایت، استنایت، استنایت ورتسایت و ک
عات (۱۱۱) ساختار مشتق شده	ارتباط میان صفحات (۰۰۰۱) ساختار مشتق شده از ورتسایت و صف
λ	از زینک بلند می باشد
۱۰	شکل ۱-۴ : نمودار فاز سه گانه CZTS
زک (CZT(S,Se با روش های	شکل ۱-۵ : تکامل تدریجی راندمان سلول های خورشیدی لایه نا
11	متفاوت
۱۳CZ	شکل ۱-۶: طرحوار ساختار(الف) استنایتCFTS و(ب) کسترایت TS
۱۵	شکل ۱-۷ : نقش پراش اشعه X نانوبلورهای تهیه شده CTS
١۶	شکل ۱–۸ : طیف جذب نانو بلورهای سنتز شده CTS
١٧	شکل ۱-۹ : نقش پراش XRD نانو میله های CTS با ساختارانورتیک
 ب) شبیه سازی شده (ج) نقش 	شکل ۱-۱۰ : نقش پراش اشعه X نانوذرات CTS (الف) تجربی، (<i>د</i>
ید CTS و (ه) قرار گیری و آرایه	پراشXRD ساختار شش گوشی CuSe با فاز α ، (د)ساختار سلول وا≺
۱۷	بندی اتمها در ساختار ابر سلول CTS

شکل ۱–۱۱ : (الف) نقش پراش XRD و (ب، ج و د) تصاویر SEM میکروکره های مجتمع شده بندی
شده CTS تهیه شده در دمای۲۵۰ ۲۵۰ به مدت۴۸ h
شکل ۱–۱۲ : نقش پراش اشعه X نمونه های CTS در بازه های زمانی مختلف ۱۹
شکل ۱–۱۳ : (الف) طیف جذبی نمونه های CTS تهیه شده در زمانهای مختلف و (ب) نمودار انرژی
گاف نواری نمونه CuS تهیه شده در ۱۵ min و نمونه CTS تهیه شده در ۴۸h
شکل ۱–۱۴ : نقش پراش XRD نمونه های CTS در دمای℃ ۱۸۰ در مدت زمان (الف)۱۲h، (ب)
۱۶h، (ج) ۲۰ ارج (د) ۲۴ h
شکل۱−۱۵ : نقش پراش XRD نمونه های CTS در دمای℃ ۱۸۰ در مدت زمان ۱۶hبا حلال های
مختلف، (الف) حلال بوتانیول ، (ب) حلال DMF ، (ج) اتیلن گلایکول و (د) اتیلن
ديامين.
شکل ۱-۱۶: (الف) طیف جذب و نمودار انرژی گاف نواری نمونه CTS و (ب) تصویر طرحوار فرایند
تشکیل نانوذرات گل شکل CTS
شکل۱–۱۷ : (الف) نقش پراش XRD نمونه های تهیه شده با درصدهای مختلف اتانول و (ب) طیف
رامان نمونه تهیه شده با درصد حجمی اتانول ۵۰٪
شکل ۱–۱۸ : طیف جذب نمونه CTS تهیه شده در در دمایC° ۲۰۰ و در مدت۷/۵ ۱۰۰
شکل ۱۹–۱۹ : (الف) نقش پراش XRD و (ب) تصاویر TEM و آنالیز SAED نانوذرات کروی
۲۵CZTS
شکل ۱–۲۰ : نقش پراش XRD نمونه های CZTS تهیه شده با PVP (الف)g ۰/۲ (ب)g ۰/۴۵ و
۲۶۰/۹ g (ج)
شکل ۱-۲۱ : (الف) تصویر طرحوار از نحوه شکل گیری ذرات گل شکل CZTS و (ب) طیف جذب و
نمودار گاف انرژی ذرات CZTS با شکل های مختلف

(ج) طیف جذب و نمودار انرژی	شکل ۱-۲۲ : (الف) نقش پراش XRD، (ب) طیف عبوری FT-IR و
۳۰	گاف نواری نانوذرات CZTS
بویر SEM و نمودار EDS و (ه)	شکل۱-۲۳ : (الف) نقش پراش XRD (ب) طیف رامان، (ج و د) تص
۳۱	طیف جذب و نمودار انرژی گاف نواری نمونه CZTS
) در زمانهای مختلف و (ب) در	شکل ۱-۲۴: طیف های XRD نمونه های CZTS تهیه شده (الف)
۳۱	مقادیر مختلف حجمی حلال
یف جذبی و نمودار گاف انرژی	شکل ۱–۲۵: (الف) نقش پراش XRD، (ب) تصویر SEM و (ج) ط
٣٢	نانوذرات CFTS
PVP (الف) ۲۰ml (ب)	شکل ۱-۲۶: تصاویر SEM نمونه های CFTS تهیه شده باg ۰/۲ از
۳۳	(ج) ۴۰ ml و (د) ۵۰ml از اتیلن گلایکول در دمای ۲°۱۸۰
CF تهیه شده در مقادیر حجمی	شکل ۱-۲۷: (الف) نقش پراش XRD و (ب) طیف رامان نانوذرات ΓS
٣۴	مختلف اتيلن گلايكول
ف PVP (الف)g ۰، (ب)g ۷۰	شکل ۱–۲۸: تصاویر SEM نانوذرات CFTS تهیه شده با مقادیر مختا
۳۵	(ج)V/۴ g(د) ۶ ۰/۶ (ه) g/۸ و (و) نقش پراش XRD آنها
CFTS تهیه شده در بازه های	شکل ۱–۲۹: (الف) نقش پراش XRD و (ب) آنالیز EDS نانوذرات
٣۶	زمانی مختلف باg ۰/۲ از PVP و ۴۰ ml از حلال اتیلن گلایکول
C و (ب) نمودار I-V لایه های	شکل ۱–۳۰: (الف) طیف جذب و نمودار گاف انرژی نانوذرات FTS
در تاریکی(b) و لایه نازک تهیه	نازک CFTS تهیه شده در خلا و در تاریکی(a)، در اتمسفر آرگون و
۳۷	شده در اتمسفر آرگون تحت تابش(c)
ف واکنش تهیه ی ZnS درروش	شکل ۳-۱ : طیف جذب فرابنفش – مرئی تی اوره در مراحل مختله
۵۳	ريفلاكس
لى آن	شکل ۳-۲: (الف) شکل ظاهری پلی وینیل پایرولیدون(ب)شکل فرمو

شکل ۲-۲ : (الف) تصویر اتو کلاو، (ب) محلول شیری رنگ شامل پیش ماده ها (ج) محلوط محلول
خارج شده از اتوکلاو و آب یون زدایی شده و اتانول و (د) پودر سیاه نانو بلور CTS نهایی بعد از
سانتریفوژ و خشک کردن در خلا۵۵
شکل ۳-۴ : (الف) تصویر اتو کلاو، (ب) محلول شیری رنگ شامل پیش ماده ها (ج) مخلوط محلول
خارج شده از اتوکلاو و آب یون زدایی شده و اتانول و (د) پودر قهوه ای تیره نانو بلور CZTS نهایی
بعد از سانتریفوژ و خشک کردن در خلا
شکل ۳-۵ : (الف) تصویر اتو کلاو، (ب) محلول شیری رنگ شامل پیش ماده ها (ج) مخلوط محلول
خارج شده از اتوکلاو و آب یون زدایی شده و اتانول و (د) پودر قهوه ای تیره نانو بلور CZFTS نهایی
بعد از سانتریفوژ و خشک کردن در خلا
شکل ۳-۶ :مراحل و ابزار تهیه لایه های نازک (الف) قطره چکان مدرج به همراه پایه ثابت و قابل
تنظیم ارتفاع و حرکت به چپ و راست و جوهر نانو بلور تهیه شده در الترا سونیک، (ب) لایه نازک
تهیه شده بر روی شیشه
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP شکل ۴-۲ : نمودار های تغییرات اندازه بلورک D و کرنش شبکه ۶ بر حسب تغییر نسبت
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴–۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP
شکل ۴-۱ : نقش پراش XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP

شکل ۴–۹ : (الف) و (ب) تصاویر FESEM و (ج) و(د) نمودارهای توزیع اندازه ای نانوذر	وذرات
\CTS	۷٩
شکل ۴-۱۰ : (الف)طیف های جذب و (ب) نمودارهای انرژی گاف نواری نانوذرات CTS	٨٠
شکل ۴–۱۱ : طیف فوتولومینسانس نمونه های C180 و C220 اندازه گیری شده در دم	دمای
اتاق	۸۱
شکل ۴–۱۲ : تصاویر FESEM نمای بالا و برش عرضی و نمودارهای توزیع اندازه ای لایه های ناز	نازک
CTS (الف ، ج و ه) C Th 180 و (ب ، د ، و)CTS	۸۳
شکل ۴–۱۳ : طیف های (الف) عبور و (ب) بازتاب لایه های نازک شده در دمای Th 180	CTh
وC Th 220وC	٨۴
شکل ۱۴–۴: نمودارهای طیف EDS نمونه های (الف)C Th 180 و (ب) C Th 220	٨۵
شکل ۴–۱۵: نمودار ضریب جذب و انرژی گاف نواری لایه های نازکC Th 180 و C Th 220	٨۶
شکل ۴–۱۶ : نمودارهای ضریب شکست n و ضریب خاموشی k بر حسب طول موج لایه های ناز	نازک
,CTS	۸۷
شکل ۴–۱۷ : نمودارهای I-V لایه های نازک (الف) C Th 180 (ب) C Th 220 در تاریکی و تح	تحت
تابش	٨٩
شکل ۴-۱۸: طیف نقش پراش اشعه X نانوذرات Ac180 و Ac220	٩٠
شكل ۴-۱۹ : طيف رامان نانوذرات (الف) Ac180 و(ب) Ac220	۹۲
شكل ۴-۲۰: تصاوير FESEM نانوذرات CTS (الف) Ac180 و (ب)Ac220	۹۳
شکل ۴-۲۱ : نمودارهای طیف EDS نانوذرات CTS	۹۴
شکل ۴-۲۲: (الف) طیف جذب UV نانوذرات CTS محلول در اتانول و (ب) نمودارهای ² (Ahv)	A) بر
حسب hv نمونه های Ac180 وAc220	٩۴

شکل ۴-۲۳ : نمودارهای I-V لایه های نازک (الف) Ac Th 180 در خلا، تاریکی و تحت تابش و (ب)
Ac Th 220 درخلا، تاریکی و تحت تابش
شکل ۵-۱ : تصاویر نانوذرات CZTS نمونه های (الف)S1، (ب) S2، (ج) S3 و (د) S4
شکل ۵-۲ : نمودارهای طیف EDS (الف)S1، (ب) S2، (ج) S3 و (د) S4
شکل ۵-۳ : نقش پراش XRD نانوذرات CZTS تهیه شده در دماهای مختلف و نسبتهای تناسب
عنصری متفاوت
شکل ۵-۴ : نمودار β _{hki} cosθ بر حسب 4sinθ نانوذرات S3 ،S2 و S4
شکل ۵–۵ : طیف رامان نانوذرات CZTS تهیه شده در دماها و نسبت های تناسب عنصری
متفاوت
شکل ۵-۶ : طیف های جذب UV نانوذرات CZTS تهیه شده در دماها و نسبتهای تناسب عنصری
متفاوت(شکل ضمیمه نمودارهای انرژی گاف نواری نانوذرات CZTS را نشان می دهد) ۱۰۵
شکل ۵-۷ : طیف فوتولومینسانس نانوذرات CZTS محلول در اتانول در دمای اتاق تحت برانگیختگی
۱۰۶۴۹۰nm
شکل ۵-۸ : نقش پراش های XRD لایه های S2 و S3 بازپخت شده در محیط (الف) آرگون و
(ب)آرگون/سولفور
شکل۵-۹ : تصاویر FESEM از بالا و مقطع عرضی (الف، ب) S2-S و (ج، د) S3-S (ه،و) S2-Ar و
(زىح)S3-Ar
شکل ۵–۱۰ : نمودارهای طیف EDS لایه های نازک CZTS CZTS : نمودارهای طیف
شکل ۵–۱۱ : (الف) طیف جذب فرابنفش-مرئی لایه های نازک CZTS و (ب و ج) نمودارهای انرژی
گاف نواری آنها تهیه شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور
شکل ۵-۱۲ : طیف های (الف) بازتاب و (ب) عبور لایه های نازک CZTS تهیه شده در اتمسفر آرگون
و آر گون/ سولفور

114	شکل ۵–۱۳ : طیف های XRD نانوذرات نمونه های Ac180 و Ac220
۱۱۷	شکل ۵–۱۴ : طیف رامان نمونهAc220
۱۱۲	شکل ۵–۱۵ : نمودارهای طیف EDS نانوذرات نمونه های Ac180 و Ac220
۱۱۸	شکل ۵–۱۶ : تصاویر FESEM نانوذرات نمونه های (الف) Ac180 و Ac220(ب)
ت نمونه های	شکل ۵-۱۷ : (الف) طیف جذب UV (ب) و(ج) نمودارهای انرژی گاف نواری نانوذرا،
۱۱۹	Ac180 و Ac220 مو Ac180
۱۲۱	شکل ۵–۱۸ : نمودارهای I-V لایه نازک تهیه شده از نمونه Ac220
۱۲۲	شکل ۵–۱۹ : نمودارهای طیف EDS نانوذرات CZFTS
4sinθ نانوذرات	شکل β-۲۰ : (الف و ب) نقش پراش های XRD و (ج) نمودار β _{hkl} cosθ بر حسب
174	سنتز شده CZFTS
ونه های پودری	شکل ۵–۲۱ : مقایسه بین تغییر پارامترچهارگوشی $c/2a$ بر حسب $X = rac{Fe}{Fe + Z\mathbb{Z}}$ برای نم
١٢٧	و لایه های نازک CZFTS
١٢٩	شکل ۵-۲۲ : طیف رامان نانوذرات سنتز شده CZFTS
۱۳۰	شکل ۵-۲۳ : تصاویر FESEM نانوذرات CZFTS
۱۳۱	شكل 6-۲۴ : طيف FTIR نانوذرات (CFTS(Fe-1
, نانوذرات ≥ 0)	شکل ۵- ۲۵: : (الف) طیف جذب فرابنفش- مرئی، (ب) نمودارهای انرژی گاف نواری
۱۳۲	(CZFTS x≤1 و (ج) نمودار تغییرات انرژی گاف نواری با افزایش مقدار Zn
۱۳۳	شکل۵-۲۶ : نمودار TGA نانوذرات (CZFTS (Fe-1 سنتز شده
رگون و آرگون/	شکل۵-۲۷ : تصاویر FESEM لایه های نازک CZFTS باز پخت شده در اتمسفر آر
۱۳۵	سولفور
ِ اتمسفر آرگون	شکل ۵–۲۸ : تصاویر FESEM برش عرضی لایه های نازک CZFTS باز پخت شده در
۱۳۶	و آرگون/ سولفور

شکل ۵–۲۹ :نقش پراش اشعه X لایه های نازک Fe-0 و Fe-1 پخته شده در(الف) اتمسفر آرگون و
(ب)آرگون/ سولفور
شکل ۵-۳۰ : طیف های جذبی فرابنفش-مرئی لایه های نازک CZFTS تهیه شده در اتمسفر آرگون
و آرگون/ سولفور
شکل ۵–۳۱ : طیف های عبور لایه های نازک CZFTS (الف) بازپخت در اتمسفر آرگون (ب) در
اتمسفر آرگون/ سولفور
شکل ۵-۳۲ : نمودار I-V لایه نازک Fe-1 پخته شده در سولفور در تاریکی و تحت تابش
نور

فهرست جداول

صفحه

عنوان

۵	جدول ۱-۱ : مروری بر داده های مقالات CTS
۹	جدول ۲-۱ : مروری بر داده های مقالات CZTS
١٢	جدول ۱-۳ : مروری بر داده های مقالات CFTS
۱۳	جدول ۱-۴ : مروری بر داده های مقالات CZFTS
ی نانوذرات CTS	جدول ۱-۵ : خلاصه ای از داده های مقالات سنتز حلال گرمای
۲۶	جدول ۱-۶: اثر شرایط مختلف بر شکل و اندازه ذرات CZTS
نمونه های CZTS تهیه شده بامقادیر	جدول ۱-۷ : نتایج حاصل از آنالیز نقش پراش های XRD
۲۷	مختلف PVP
ی شبکه نانوذرات CFTS تهیه شده با	جدول ۱–۸ : مقادیر آنالیز EDS و اندازه دانه ها و پارامترها:
۳۴	مقادیر حجمی مختلف EG

۵۱	جدول۳-۱-الف : مواد اوليه جهت تهيه نانوذرات CTS
۵۱	جدول ۳–۱–ب : مواد اوليه جهت تهيه نانوذرات CZTS
۵۲	جدول ۳-۱-ج : مواد اولیه جهت تهیه نانوذرات CZFTS
له های CTS تهیه شده با مقادیر	جدول۴–۱ : اندازه بلورک، ثابتهای شبکه و اعوجاج چهارگوشی نمون
££	مختلف PVP
۷۰	جدول ۴-۲: اثر مقدار PVP بر شکل و اندازه نانوذرات تهیه شده
سه تایی CTS و فازهای دو	جدول۴-۳ : خلاصه ایی از موقعیت قله های رامان ترکیبات
۷۱	گانه
ختلال چهاروجهی و حجم سلول	جدول ۴–۴: اندازه بلورک، کرنش شبکه، ثابتهای شبکه، پارامتر ا-
۷۵	واحد نانوذرات CTS تهیه شده در دماهای C°۱۸۰ وC° ۲۲۰
شده در دماهای ۲°۱۸۰ و℃	جدول ۴–۵ : نتایج آنالیز های EDS نانوذرات CTS تهیه
۷۷	
لایه های نازک C Th 180 و	جدول ۴-۶ : نتایج آنالیز EDS و مقدار انرژی گاف نواری
۸۵	C Th 220
٨٧СΤ	جدول ۴-۷ : نتایج محاسبات نظری σ, ε _r , ε _i , k, n لایه های نازک
ریکی و تحت تابش۸۹	جدول ۴–۸ : مقاومت ورقه ای و مقاومت لایه های نازک CTS در تا
رات CTS	جدول ۴–۹ : نتایج در صد اتمی عناصر و نسبت تناسب عنصری نانوذ
Ac Th 220-V وAc Th 180-V خلا	جدول ۴–۱۰ : مقاومت ورقه ای و مقاومت لایه های نازک CTS در
Ac Th 220-Dark و تحت تابش	وباز پخت شده در اتمسفر آرگون در تاریکی Ac Th 180-Dark و
٩۶	Ac Th 180-Light و Ac Th 180-Light
مده در دماها و نسبتهای عنصری	جدول ۵-۱ : نسبت های ترکیب شیمیایی نانوذرات CZTS تهیه ش
\	rislar a

جدول ۵-۲ : مقایسه اندازه بلورک، اندازه نانوذرات ، اعوجاج چهار گوشی و کرنش نمونه های تهیه
شده در شرایط دمایی و نسبت های عنصری متفاوت
جدول ۵-۳ : اندازه بلورک، کرنش شبکه ٤ لایه های پخته شده در اتمسفر آرگون و آرگون /
سولفور
جدول ۵-۴: در صد اتمی عناصر و نسبت های تناسب عنصری لایه های نازک CZTS
جدول A-۵ : مقاومت ورقه ای R _s و مقاومتR و ضخامت t لایه های نازک CZTS تهیه شده در
اتمسفر آرگون و آرگون/سولفور
جدول ۵-۶ : ثابت های شبکه، حجم سلول واحد، اندازه بلورک و میکرو کرنش شبکه نانوذرات
ورتسايت CZTSورتسايت CZTS
جدول۵-۷ : نتایج در صد اتمی و نسبت های تناسب عنصری نمونه های Ac180 و
11YAc220
جدول ۵-۸ : نتایج آنالیز EDS نانوذرات سنتز شده CZFTS
جدول ۵-۹ : اندازه بلورک، کرنش، ثابتهای شبکه ، پارامتر اختلال چهارگوشی، حجم سلول واحد و
انرژی گاف نواری نانوذرات CZFTS
جدول ۵–۱۰ : اندازه بلوری و چگالی در رفتگی لایه های نازک پخته شده Fe-0 و Fe-1 در اتمسفر
آرگون و آرگون/ سولفور
جدول ۵–۱۱ : نتایج حاصل از مقاومت ورقه ای لایه های نازک CZFTS بعد از پیش پخت در خلا،R،
بازپخت در اتمسفر آرگون $R_{ m Ar}$ و بازپخت در اتمسفر آرگون/ سولفور $R_{ m S}$

فصل اول

مهرفي مواد فوتوولياً يك سولفوردار

سه مایی و جهار مایی

و مروری بر روش کامی ساخت لایه کامی بازک آنها

۱–۱ مقدمه

یک حوزه از تکنولوژی های مهم روز دنیا قطعات اپتوالکترونیک می باشد که ترکیب فیزیک نور با الکترونیک را توصیف می کند بطوریکه در آن نور مستقیما به الکتریسیته یا الکتریسیته به نور تبدیل می شود . در قطعات اپتوالکترونیک ذره بنیادی نور یعنی "فوتون" نقش بزرگی را به عهده دارد. امروزه با توجه به گستردگی این ابزارها در زندگی نظیر استفاده در سیستم های اطلاعات اپتیکی و تشخیص پزشکی و تامین انرژی، نیاز به بررسی بیشتر و بهینه کردن این ابزارها به خصوص با به کار بردن روش های نانو برای بهینه کردن پاسخ های نوری والکتریکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. شاخه های متعددی در اپتوالکترونیک مثل فوتو سل، سلول های خورشیدی، دیود های نور گسیل ولیزر های دیودی وجود دارند که یکی از شاخه هایی می باشند که در چند سال اخیر بسیار مورد توجه واقع شده است. ساخت سلول های خورشیدی به کاربردن دانش نانو برای بهینه کردن بازده و بهیت تامین انرژی مورد نیاز بشر از یک منبع وسیع پایان ناپذیر و زیست سازگاری چون خورشید می باشد.

سلول های خورشیدی به چهار دسته تقسیم شده اند :

۱. سلول های خورشیدی نسل اول که شامل سیلیکون بی شکل (آمورف) و بس بلور آن می باشد. ۲. سلول های خورشیدی لایه نازک که شامل سلول های ساخته شده با CdTe, CIGS, CZTS و غیره می باشند که سلول های خورشیدی ساخته شده با CdTe بسیار سریع به مرحله تجاری سازی راه یافتند.

۳. سلول های خورشیدی نسل سوم که شامل سلول های حساس شده به رنگ TiO₂ ونانو کامپوزیتها و سلول های خورشیدی انعطاف پذیر پلیمری می باشند. ۴. سلول های خورشیدی نقطه کوانتومی که نسل جدیدی از سلول های خورشیدی را از سال ۲۰۱۰

به خود اختصاص داده اند.

در این میان تکنولوژی لایه نازک به کار رفته در نسل دوم به علت استفاده بهینه وکم از مواد فوتو ولتاییک، به کارگیری نانوساختارها، تولید آسان و کم هزینه و استفاده در مقیاس های بزرگ بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در اینجا قصد داریم سیر تکاملی سلول های خورشیدی لایه نازک ساخته شده با نیمرساناهای سولفور دار نظیر، سولفید قلع مس(CTS) 2snS3 و سولفید قلع (روی، آهن) مس (CTS, CFTS, CFTS) بپردازیم.

۲-۱ معرفی ترکیبات سـولفوردار سـه تـایی و چهارتـایی3 و Cu2SnS و Cu2(Zn, Fe)SnS4

مواد فوتو ولتاییک^۱ (PV) به دو دسته نیمرساناهای غیر آلی و نیمرسانا های آلی تقسیم می شوند. مواد فوتوولتاییک آلی مثل پلیمرهای نیمرسانا می باشند که تا کنون خواص اپتوالکترونیک جالب و خواص مکانیکی ویژه ای را بروز داده اند[۱] .

یکی از ویژگی های مفید در مواد نیمرسانای آلی این است که جذب فوتون سبب ایجاد جفت الکترون-حفره (اکسیتون) با انرژی بستگی eV ۵/۰ (که کمی بیشتر از انرژی حامل بار آزاد می باشد) می شود، که همین امر سبب جدا شدن آسانتر جفت الکترون- حفره (بدلیل میدان الکتریکی تولید شده در ناحیه تهی) و انتقال آنها به اتصالات بالا و پایین سلول می شود. یکی از مشکلات این مواد این است که به دلیل دارا بودن انرژی گاف نواری بزرگتر از ۲eV فقط قادرند ۳۰٪ از نور خورشید را جذب کنند و تا کنون بازده سلول های خورشیدی بدست آمده از آنها پایین گزارش شده است[۱].

مواد فوتوولتاییک نیمرسانا های "غیر آلی" تاکنون اتصالات بهتر و ویژگی های فوتوولتاییک بهینه ای را از خود بروز داده اند. تعداد بسیاری از نیمرسانا ها از خود خصلت PV را در اثر برخورد نور نشان میدهند ولی فقط معدودی از آنها قادرند شرایط لازم را مثل داشتن گاف نواری مستقیم با انرژی در حدودVa ۱/۵ ۰ ، ضریب جذب ^۲۰۴۰، دارای بازده کوانتومی حاصل از حامل های بر انگیخته

¹ Photovoltaic (PV)

بالا باشد، طول پخش بلند، سرعت بازتر کیب پایین برای ایجاد اتصال الکترونی مناسب (اتصال شاتکی نامتجانس و همجنس) را دارا باشند[۱].

ترکیبات متعدد نیمرساناهای سه تایی تهیه شده از مس-قلع- سولفور Cu-Sn-S شامل Cu₂Sn₃, Cu₂Sn₃S₇, Cu₁₀Sn₂S₁₃, Cu₄Sn₅₄, Cu₂Sn₅₃, Cu₄Sn₇S₁₆, Cu₃Sn₅₄ نواری مختلف تاکنون گزارش شده اند[۴-۲]. در این میان ترکیب سه تایی (CTS) (CTS) جهت دارا بودن فازهای متعدد و متغیر بودن مقدار انرژی گاف نواری، دارا بودن گاف نواری مستقیم، خریب جذب بالای ¹⁻m⁰ داو خواص مکانیکی-گرمایی-اپتیکی ویژه بسیار مورد توجه و بررسی قرار گرفته است[۴-۲] . روش های متعددی تا کنون جهت تهیه لایه های نازک و پودر نانوبلور های CTS گزارش شده اند که جدول ۱–۱ فازهای ساختاری متعدد ترکیب STS و انـرژی گاف نـواری و روش تهیه برخی از آنها را گزارش می کند. تا کنون گزارشات کم و پراکنـده ایـی در زمینـه STS مشـاهده شده است که بیشتر به بررسی خواص STS و لایه های نازک آن در باتری های لیتـیم پرداختـه شده است[۴-۲] .

در بخش بعدی به طور مفصل به نحوه تهیه CTS با روش های متعدد و نتایج حاصله از آنها خواهیم پرداخت. یکی از چالش های تهیه ترکیب سه تایی CTS حضور فازهای ثانویه دوتایی SnS₂ و Cu₂S می باشد.

ماهیت ماده	ساختار	روش ساخت	انرژی گاف نواری	مراجع
لايه نازک	چهارگوشی و مکعبی	واکنش و جذب سطحی لایه یونی پی در پی ^۱	۱/•۵-۱/۱۹ eV	[٣]
پودر بلور	مونوکلینیک C <i>c</i> a=6.653,b=11.537, c= 6.665Å,β=109.39°	حالت جامد	-	[۵]
پودر بلور	تری کلینیک a= 6.64, b = 11.51, c = 19.93	حلال گرمایی ^۲	-	[۶]
لايه نازک	چهار گوشیI-42m	پوششی غوطه وری ^۳	1/17	[٧]
پودر بلور	شش گوشی a=3.899 Å, c=17.266 Å	حلال گرمایی	صفر(رفتار فلزی)	[٨]
لايه نازک	مكعبى	حالت جامد	1/1	[٩]
لايه نازک	چهارگوشی و مکعبی	كندو پاش مگنترون- مستقيم	۱/۳۵ — ۰/۹۶	[1+]
لايه نازک	ترى كلينيك	لایه نشانی شیمیایی	۰/ ۹۵	[11]
لايه نازک	تری کلینیک a = 6.64 Å, b = 11.51Å c = 19.93 Å	اسپری پایرولیز	١/۵٨	[17]
	چھار گوشیI-42m			
پودر بلور	a = 5.42 Å, b = 10. 85 Å	ميكرو ويو	1/1	[17]
لايه نازک	چهار گوشی I-42m	سل – ژل پوششی چرخشی	1/7-1/84	[14]
لايه نازک	چهارگوشی، مکعبی و مونوکلینیک	تبخير گرمايي	۰/٩ <i>۶</i> -۱	[16]
لايه نازک	مكعبى	اسپرى پايروليز	۱/۱۵	[18]
لايه نازک	مونوكلينيك	لايه نشاني الكتريكي	•/٩٣	[17]
پودر بلور	چهارگوشی	حلال گرمایی	١/١۵	[1A]
لايه نازک	نا مشخص	تبخير گرمايي	١/۶۵-١/٧٧	[19]

جدول ۱-۱ : مروری بر داده های مقالات CTS

فیچتر⁴ و همکارانش[۲۰] با بررسی نمودار فاز شبه دوگانه توانستند ارتباط بین این ترکیبات و ترکیب نهایی حاصله و تاثیر آن بر خواص ترکیبات سه تایی را بررسی کنند. شکل۱–۱ نمودار فاز شبه دوگانه طراحی شده توسط فیچتر و همکارانش را نشان می دهد. بر اساس این نمودار چهار فاز سه گانه از ترکیبات سه تاییS-Sn-S در طول اتصال 2SnS-SnS پدید می آیند. آنها با بررسی ایس نمودار به این نتیجه رسیدند که در روش حالت جامد تهیه CTS از مواد اولیهS2 و SnS در دماهای مختلف چهارفاز سه گانه گانه یکی در SnS در وی SnS در در در در در در در در می آن در در در در در در در می آن

³ Dip coating

¹ The successive ionic layer adsorption and reaction

² Solvothermal

⁴ Fiechter

مولی استفاده شده و دما حاصل می شوند. به جز فاز Cu4Sn₃S8 که در دمای بالای C° ۶۸۵ پایدار است بقیه در دمای اتاق پایدار و بلوری باقی می مانند.



شکل ۱-۱ : نمودار فاز شبه دو گانه برای سیستمCu-Sn-S [۲۰] .

یکی دیگر از کاندیداهای خوش آتیه برای کاربردهای فوتوولتاییک ترکیب چهارتایی CZTS است که متشکل از عناصر غیر سمی و ارزان، انـرژی گاف نـواری مسـتقیم در محـدودهVe ۲/۶–۱/۶ ضریب جذب بالا^۲- m⁻¹ ۱۰ و سه ساختار متفاوت استنایت^۱، کسترایت^۲ و ورتسایت^۲ میباشد[۲۳–۲۱]. اولین بار نیتچه⁴ و همکارانش [۲۴] در سال ۱۹۶۷ به بررسی ساختار تک بلور کسـترایت پرداختند. گزارش روی ساختار کسترایت و استنایت CZTS با بررسی نقش پراش XRD در سـال ۱۹۷۸ توسط هال^۵ و همکارانش[۲۵] داده شد و اولین گزارش خصلت فوتوولتاییک در سال ۱۹۸۸ توسط ایت و و ناکازاوا^۶ [۲۶] داده شد، اما تا سال ۲۰۰۷ تحقیق بر روی آن زیاد مورد توجه و علاقه صنعت و دانشـگاه قرار نگرفت. آنها همچنین گزارش کرده بودند که ساختار کسترایت به لحاظ ترمودینـامیکی پایـدارتر و دارای انرژی مادلونگ بیشتری نسبت بـه سـاختار اسـتنایت می باشـد[۲۶]. لایـه هـای نـازک و پودرهای بلوری SZS

¹ Stannite(St)

² Kesterite(KS)

³ Wurtzite(WZ)

⁴ Nitsche

⁵ Hall

⁶ Ito and nakazawa

ساختار بلوری کسترایت و استنایت CZTS را نمایش می دهد.



شكل ۱-۲ : ساختار استنايت و كسترايت CZTS [۲۷] .

در سال ۲۰۱۱ لو⁷و همکارانش [۲۸] ساختار ورتسایت CZTS را برای اولین بار با روش

¹ Raman spectroscopy

² Lu

تزریق داغ^۱ تهیه کردند. ساختار ورتسایت CZTS می تواند با جانشین کردن Zn با Sn و Sn در ساختار ورتسایت ZnS شکل داد که در این ساختار ۱۶ اتم در سلول بسیط قرار می گیرند . شکل ۱-ساختار ورتسایت ZnS شکل داد که در این ساختار ۱۶ اتم در سلول بسیط قرار می گیرند . شکل ۱-۳ که توسط بررسی های نظری چن ^۲ و همکارانش [۲۹] ارائه شده است بیان می کند که ساختار ورتسایت استنایت و ورتسایت کسترایت چگونه با جانشینی اتم ها از ساختارهای کسترایت و استنایت که مشتق شده از ساختار زینک بلند می باشند حاصل می شوند. آنچه که جالب است پایداری ترمودینامیکی ساختارهای کسترایت، استنایت، کسترایت ورتسایت و استنایت و استنایت و گزارشات به صورت زیر می باشد:

Kesterite>Stannite>WZ-kesterite>WZ-stannite که دلیل آن اینست که مشتقات زینک بلند از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از مشتقات ورتسایت می باشد [۲۹و ۳۰] .



شکل ۱-۳: ساختارهای کسترایت، استنایت، استنایت ورتسایت و کسترایت ورتسایت. بردارها بیانگر ارتباط میان صفحات (۰۰۰۱) ساختار مشتق شده از ورتسایت و صفحات (۱۱۱) ساختار مشتق شده از زینک بلند می باشد [۲۹] . جدول ۱-۲ ساختار، روش ساخت و انرژی گاف نواری گزارش شده برای CZTS را در حالت پودر نانو بلور و لایه نازک گزارش می کند.

¹ Hot injection

² Chen

ماهیت ماده	ساختار	روش ساخت	انرژی گاف نواریeV	مراجع
پودر بلور	كسترايت	تزريق داغ	١/۵	[٣1]
پودر بلور	ورتسايت	گرما آبی	١/٢۵	[٣٢]
لايه نازک	كسترايت	سل–ژل	۱/۵۵	[٣٣]
پودر بلور	كسترايت	حلال گرمايي-ميكروويو	١/۵٢	[34]
لايه نازک	كسترايت	سل –ژل	۱/۵۶	[30]
پودر بلور	ورتسایت و کسترایت	گرما بالابردن ^۲	$1/\Delta\Delta - 1/\Delta$	[39]
لايه نازک	كسترايت	واکنش و جذب سطحی لایه یونی	١/۴٨	[٣٧]
		پی در پی		
پودر بلور	ورتسايت	تزريق داغ	۱/۵۶	[٣٨]
لايه نازک	كسترايت	اسپرى پايروليز	1/84-1/8	[٣٩]
لايه نازک	استنايت	كندو پاش پرتو اتمى	١/۴۵	[4+]

جدول ۱-۲ : مروری بر داده های مقالات CZTS

یکی از مشکلات عمده CZTS، در شکل گیری فاز خالص و پایداری ساختاری آن می باشد نمودار فاز سه گانه شکل ۱-۴ که نحوه شکل گیری CZTS را با ترکیب مناسبی از سولفیدهای فلزی

بیان میکند، نشان می دهد که در محدوده بسیار کوچکی می توان فاز خالص را حاصل نمود[۴۰]. همانطور که در شکل مشاهده می کنید این مثلث به ده ناحیه که هر ناحیه شامل یک یا دو

فاز دوم می باشد تقسیم شده و فقط ناحیه کوچک در وسط محل شکل گیری فاز خالصCZTS می باشد[۴۰]. حضور فازهای ثانویه که در نمودار فاز سه گانه مشخص شده اند در فرایند تشکیل سلول مشکلات عدیده ایی که سبب کاهش بازده نهایی خواهد شد را ایجاد می کنند. به طور مثال وجود فاز ثانویه دوتایی Cu₂S درسلول سبب ایجاد مقاومت شانت بین اتصالات عقب و جلو درداخل سلول می شود که مانع رسیدن جریان به مصرف کننده خارجی می شود [۴1].

¹Hydrothermal

² Heating up



شكل ۱-۴ : نمودار فاز سه گانه CZTS [۴۰].

فاز دوم SnS با انرژی گاف نواری eV ۲/۲ eV همچون یک نیمرسانا گاف پهن عمل می کند. باعث ایجاد یک دیود دومی در ساختار سلول می شود که دارای قطبیت مخالف با CZTS می باشد. بنابر این سبب ایجاد یک سد برای حاملها شده و فاکتور پر کنندگی ⁽"FF"را کاهش می دهد[۴۲].

البته عوامل بسیاری چون ضخامت لایه جاذب، مساحت سطح اتصالات جلو و عقب، نسبت تناسب عنصری، اندازه دانه، حضور لیگاند مناسب و غیره در روند افزایش یا کاهش بازده سلول خورشیدی موثر هستند[۴۲–۴۱]. شکل ۱–۵ تکامل تدریجی بازده سلول های خورشیدی لایه نازک ساخته شده با 2725 را با روش های مختلف نشان می دهد. از سوی دیگر نانوبلور های نیمرسانا کلکوژناید که در طبیعت بسیار یافت می شوند مانند ترکیبات (M^{II})(S,Se) (M^{II}) (ا Cu₂(M^{II})(S,Se) (M^{II} = Sn) اخیرا بسیار مورد توجه محققان به دلایل ساختار مشابه با (S,Se) ، انرژی گاف نواری مناسب V از اسیار مورد توجه محققان به دلایل ساختار مشابه با (CzT(S, Se) ، انرژی گاف نواری مناسب V از اسیار مورد توجه محققان به دلایل ساختار مشابه این میان ترکیبات (ZTS) ، انرژی گاف نواری مناسب V از اسیار مورد توجه محققان مواد مناسب برای کاربرد این میان ترکیبات (K,Se) ، انرژی گاف نواری مناسب VI از کرا اسیار مورد توجه محققان مواد مناسب برای کاربرد در سلول خورشیدی، بیشتر مورد بررسی قرار گرفته اند (۴۲] .

¹ Fill factor



شکل ۱-۵: تکامل تدریجی بازده سلول های خورشیدی لایه نازک (CZT(S,Se با روش های متفاوت.

تاکنون بررسی های کمی روی ساختار و خواص ساختاری و اپتیکی با روش های مختلف سنتز برای این ترکیبات چهار تایی گزارش شده است. در این میان قصد داریم که ترکیب آلیاژ نیمرسانا (CZFTS) و Cu₂Zn_zFe_{1-z}SnS₄ (CZFTS) و نواری متغیر و نزدیک به CZTS و حضور Fe و کاربرد در سلول های خورشیدی ساندویچی چند لایه⁽ (پشت سر هم) پایه Si بیشتر مورد بررسی قرار دهیم [۴۵-۴۳].

تا کنون گزارش های محققان بر روی نیمرسانا چهارتایی CFTS نشان می دهد که این ترکیب تحت تاثیر شرایط واکنش می تواند ساختارهای متفاوت داشته باشد بطوریکه تا کنون ساختارهای استنایت چهارگوشی فازα و فازβ با شماره کارت استاندارهای متفاوت، مکعبی، ورتسایت برای لایه های نازک تهیه شده و پودر نانوبلور های آن گزارش شده است [۴۸-۴۶].

جدول ۱-۳ داده های بدست آمده از روش های مختلف را بطور خلاصه گزارش می کند. اختلاف اصلی بین ساختار استنایت CFTS و کسترایتCZTS در قرارگیری لایه های کاتیونها با لایه های آنیون سولفور در راستای c می باشد بطوریکه برای استنایت به صورت CuCu/SS/FeSn/SS و برای کسترایت به صورت CuZn/SS/CuSn/SS می باشد.

¹ Tandem

ماهیت ماده	ساختار	روش ساخت	گاف نواریeV	مراجع
پودر بلور β-Cu₂FeSnS₄	استنایت چهار گوشی1-42m a=5.449, b=10.726Å	واكنش حالت جامد '	-	[49]
پودر بلور α-Cu₂FeSnS₄	P-4چهارگوشی استنایت a= 5.432, c= 5.410 Å	واكنش حالت جامد	-	[49]
پودر بلور	P-43m مكعبى a = 5.417(Å)	واكنش حالت جامد	-	[۴۷]
پودر بلور	استنایت ورتسایتP6 ₃ mc a = 3.846, c=6.344 Å	تزريق داغ	١/۴٩-١/۵۴	[۴۸]
لايه نازک	استنايت	لايه نشاني ليزر پالسي ^۲	١/٣٣	[Δ+]
پودر بلور	استنایت چهارگوشی (JCPDS70-4373)	تزريق داغ	١/٢٨	[۵۱]
پودر بلور	استنایت چهارگوشی I-42m (JCPDS 44-1476) a = 5.41, c = 10.83Å	حلال گرمایی	١/٣٣	[57]
پودر بلور	استنایت چهارگوشی 1-42m	تزريق داغ	١/٣٣	[54]
پودر بلور	استنایت چهار گوشیJCPDS.44-1476) a= 10.46, c=5.72Å	ميكروويو	١/۵٢	[54]
لايه نازک	استنایت چهار گوشی1-42m (JCPDS.44-1476) a=5.539,c=10.75(Å)	کندو پاش	1/47	[۵۵]
لايه نازک	استنایت چهار گوشیJCPDS.44-1476) a=5.539,c=10.75(Å) a=5.43 Å, c=10.79Å,	واکنش و جذب سطحی لایه یونی پی در پی	١/٢٢	[68]
پودر بلور	استنایت زینک بلندF-43m a = 5.429 Å	تزريق داغ	١/١	[۵۷]

جدول ۱-۳ : مروری بر داده های مقالات CFTS.

شکل ۱-۶ الگوی ساختار کسترایت CZTS و استنایت CFTS را نمایش می دهد. این اختلاف سبب تغییر در مقدار پارامتر اعوجاج چهارگوشی c/2a می شودکه سبب جابجایی قله اصلی در نقش پراش XRD نیز خواهد شد [۴۴،۴۹].

[،] 'پخت در آمپول کوارتز در دمای بالا و مرحله ای و سرد کردن تدریجی و آرام

² Pulsed Laser Deposition (PLD)



شكل ۱-۶: طرحوار ساختار (الف) استنايتCFTS و(ب) كسترايت CZTS [۴۴] .

آلیاژ نیمرسانا (CZFTS) دیگر از ترکیبات مورد علاقه محققان با ساختار کسترایت-استنایت، یک شبه سیستم با خواص مغناطیسی و با تغییرات گاف نواری است که مناسب برای سلول های خورشیدی می باشد[۴۵،۴۴] .گزارش های نظری و تجربی کمی در زمینه نانو بلور ها و لایه های نازک نیمرسانا چند تایی CZFTS موجود است و هنوز نیازمند بررسی بیشتر در زمینه انتقال فاز از کسترایت به استنایت و تاثیر روش سنتز در رشد بلور ، ریخت شناسی و خواص ساختاری و اپتیکی و اپتوالکترونیکی می باشد.

جدول ۱-۴ خلاصه ای از داده های تحقیق های انجام گرفته تاکنون را بر روی CZFTS از لحاظ نظری و تجربی را در اختیارقرار می دهد.

ماهیت ماده	نسبت Fe/Fe+Zn در زمان انتقال	روش	مراجع
	فاز از استنایت به کسترایت		
لايه نازک	٠/۴۵	اسپرى پايروليز	[44]
پودر بلور(نظری)	•/۴	برنامهVASP	[40]
پودر بلور	•/۴	تزريق داغ	[49]
پودر بلور	٠ /٣	حالت جامد	[۵۸]

جدول ۱-۴ : مروری بر داده های مقالات CZFTS نظری و تجربی .

در ادامه فصل به بررسی روش های ساخت لایه های نازک ترکیبات سه تایی، چهارتایی وچند تایی سولفوردار می پردازیم.

1-۳ روش های لایه نشانی لایه نازک ترکیبات سولفوردار

روش های لایه نشانی لایه نازک ترکیبات سولفوردار با روش های مختلف ایی چون کندو پاش، تبخیر گرمایی، پوشش دهی چرخشی^۱ از محلول پیش ماده، اسپری پایرولیز و غیره حاصل می شوند[۵۹]. عملا این روش ها را به دو دسته اصلی تقسیم می شوند: الف – روش های برپایه خلاء و ب– روش های برپایه محلول، اما برای تولید نانوساختارها روش های ساخت به دودسته از بالا به پایین نظیر روش لیتوگرافی و حک کردن و از پایین به بالا نظیر روش رشد بخار – مایع – جامد (VLS) نظیر روش لیتوگرافی و حک کردن و از پایین به بالا نظیر روش رشد بخار – مایع – جامد (VLS) پرشد الکتروشیمیایی ورشد بخار – جامد تقسیم می شوند [۰۰]. در این بخش ما به بررسی روش پریه مای تولید لایه های نازک ترکیبات سولفوردار نانوساختار CZTS ، CTS و CZTS با روش های بر پایه محلول شیمیایی می پردازیم.

۱-۴ روش های برپایه محلول

روش های برپایه محلول با خروجی بالا ، قیمت پایین و آسان هستند که پتانسیل بسیار بالایی برای تولید نشان داده اند. در این روش ها نانو بلور با روشی مانند تزریق داغ ، حلال گرمایی و آبی-گرمایی تهیه می شوند و سپس با روش های بسیار ساده لایه نشانی مانند پوششی چرخشی⁷، غوطه وری، چاپ کردن⁴ و لایه نشانی قطره ای⁶ لایه را تهیه و تحت پخت در شرایط مختلف قرار می دهند. در این روش ها عموما نیاز به محیط خلا و فرایندهای گران و زمان بر نمی باشد و می توان در حین سنتز از عوامل پوششی جهت کنترل شکل و اندازه ذرات و پوشش سطح نانو ذرات استفاده نمود که پایداری آنها را نیز افزایش خواهد داد. دربخش های آتی سنتز نانوبلورهای CTTS، CTS و CTTS و به بررسی روش حلال گرمایی می پردازیم.

¹ Spin-coating

² Vapor-liquid-solid (VLS)

³Spin coating

⁴ Printing

⁵ Drop casting

1-4-1 بررسی نتایج سنتز نانوذرات CTS به روش حلال گرمایی

حلال گرمایی روشی کارآمد برای ساخت نانو ساختارها با مشخصات مناسب در اندازه، شکل و فاز ساختاری است. به علاوه این روش برای ساخت گستره وسیعی از مواد نظیر گروه هالوژن ها، اکسید ها، کلکوژناید^۱ ها، نیترید ها،کاربیدها، فسفیدها، فلزات و غیر فلزات مورد استفاده قرار میگیرد. روش حلال گرمایی بسیار ساده، دما پایین، عدم استفاده از پیش ماده سمی و بازده خوب می باشد که اخیرا از سال ۲۰۱۱ برای سنتز نانوساختارهای کلکوژناید ZTS و CZTS و از دیرباز برای سنتز CTS مورد توجه قرار گرفته است[۶۱]. در این روش ما قادر خواهیم بود نانو ساختارهای با ریخت شناسی ها، اندازه ها و ساختار های متفاوت با تغییر در پارامترهایی چون دما، زمان، حلال و پیش ماده های فلزی و منبع سولفور تولید کنیم. در ادامه به بررسی نتایج محققان در تهیه نانوساختارهای CTS با روش حلال گرمایی می پردازیم.

بین لی^۲ و همکارانش [۶۲] برای اولین بارنانوذرات Cu₂SnS₃ را از واکنش CH₂O . 2H₂O ، عنصر قلع ، سولفور و اتیلن دی آمین در دمای[°] ۱۸۰–۱۴۰۰به مدت ۱۵ h تهیه نمودند. نقش پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده تایید کننده ساختار تری کلینیک CTS می باشد (شکل ۱–۷).



شکل ۱–۷ : نقش پراش پرتو X نانوبلورهای تهیه شده CTS[۶۲].

شکل ۱–۸ طیف جذب نانو بلور های CTS را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود یک قله شانه ای جذبی کوچک در ناحیه ۵۳۰ nm قرار دارد که می تواند یک قله اکسیتون

¹ Chalcogenide

² Bin Li
باشد. بین لی و همکارانش [۶۲] نیز ادعا کردند که لبه جذب نانو بلور ها طبق شکل ۱–۸ در ۶۶۰ nm قرار دارد در حالیکه لبه جذب کپه ای CTS در nm ۱۳۶۲و لایه نازک در nm ۷۰۰ طبق گزارش قرار دارد. آنها مدعی شدند که این جابجایی آبی بزرگ در لبه جذب مربوط به اثر اندازه کوانتومی، به دلیل محدودیت الکترون و حفره در یک حجم کوچک می باشد.



شکل ۱-۸ : طیف جذب نانو بلورهای سنتز شده CTS[۶۲].

چن^۱ و همکارانش[۶۳] به بررسی نتایج حاصل از تهیه نانوبلورک های نیمرسانای سه تایی(Cu-Sn-E (E=S, Se با روش حلال گرمایی پرداختند. آنها با استفاده از حلال اتیلن دی آمین ^۲ و فلزات Su, Sn و پودر S با انتخاب نسبت تناسب عنصری ۲:۱:۲ نانو میله های CTS را با اندازه طولی mm ۱و قطر ۳۰ تا nm ۵۰ را تهیه کردند. شکل ۱-۹ نقش پراش پرتو x نانومیله های CTS را نشان می دهد. نتایج بررسی XD بیانگر فاز انورتیک^۳ با پارامترهای شبکه Å ۶/۶۶ = ۵، Å CTS و Å و Å ۲۰/۰۳ = ۲۰/۰۳ و می باشد. آنها معتقد بودند که عنصر Sn نقش اصلی را در فرایند شکل گیری CTS بازی می کند، زیرا دمای انجام واکنش آنها CT۰ -۳۰۰ بوده است که از دمای نقطه ذوب (C^o بازی می کند، زیرا دمای انجام واکنش آنها ک^o ۲۰۰۰ -۲۵۰ بوده است که از دمای نقطه ذوب (C^o عناصر Sn (۲۳۱/۹ یشتر بوده است. آنها همچنین به بررسی اثر حلال پرداختند و به این نتیجه رسیدند که

¹ chen

² Ethylenediamine (en)

³ Anorthic



شکل ۱-۹ : نقش پراش XRD نانو میله های CTS با ساختارانورتیک[۶۳].

وو^۱ و همکارانش [۸] نانوذرات شبه کروی CTS را با اندازه تقریبی ۳۸ ۶۰ که دارای ساختار شش گوشی می باشند و رفتار فلزی با انرژی گاف نواری صفر از خود نشان داده اند را برای اولین بار گزارش کردند. شکل ۱–۱۰ نقش پراش پرتو X نمونه های تهیه شده به روش تجربی و شبیه سازی شده نظری را نشان می دهد. آنها معتقدبودند که این ساختار شش گوشی با ساختار شش گوشی فاز ۵ ترکیب CuSe مطابقت دارد.



شکل ۱-۱۰ : نقش پراش پرتو X نانوذرات CTS (الف) تجربی، (ب) شبیه سازی شده (ج) پراشXRD ساختار شش گوشی CuSe با فاز α ، (د)ساختار سلول واحد CTS و (ه) آرایه بندی اتمها در ساختار ابر سلول CTS [۸].

زو^{^۱} و همکارانش [۱۸] میکروکره های CTS با ابعاد نانومتر تا میکرومتری مجتمع شده^۲ با ساختار چهارگوشی را جهت استفاده به عنوان الکترود شمارندهبرای سلول های خورشیدی حساس شده نقطه کوانتومی^۳ تهیه کردند. شکل ۱–۱۱–الف نقش پراش پرتو X و تصاویر SEM نمونه –سنتز شده CTS را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۱–۱۱–ج و د مشاهده می شود میکرو کره ها متشکل از تعداد زیادی ازنانوپوسته ها^۴ با ضخامت۲۰۰ ساخته شده اند. آنها برای بررسی روند شکل گیری میکرو کره ها به بررسی فرایند در بازه های زمانی مختلف پرداختند.



شکل ۱–۱۱: (الف) نقش پراش XRD و (ب، ج و د) تصاویر SEM میکروکره های سلسه بندی شده CTS تهیه شده در دمای℃ ۲۵۰ به مدت۸ ۴۸[۱۸].

شکل ۱–۱۲ نقش پراش پرتو X نمونه ها را در بازه های زمانی مختلف نمایش می دهد. همانطور که مشاهده می شود در طیف i بعد از min ۱۵ بعد ازشروع فرایند ابتدا CuS با ساختار شش گوشی بدون مشاهده قله های مربوط به SnS₂ حاصل شده اند که بیانگر این است که در ابتدا فقط هسته های CuS تشکیل می شوند. با افزایش زمان واکنش، قله های پراکندگی مربوط به (۱۰۲) و

¹ Xu

² Hierarchical

³ Quantum dot sensitized solar cells

⁴ Nanoflakes

(۱۱۰) مربوط به CuS تدریجا به سمت زوایای کوچکتر جابجایی پیدا کرده که نشانگر قله های مربوط به (۱۱۲) و (۲۰۴) ساختار چهارگوشی CTS به دلیل ادغام و یکی شدن^۱ هسته های CuS با مربوط به (۱۱۲) و (۲۰۴) ساختار چهارگوشی STS به دلیل ادغام و یکی شدن Sn بسیار سریعتر و Sn می باشد. نتایج نشان می دهد که واکنش بین S و ⁺²CuS برای تشکیل CuS بسیار سریعتر آسانتر از واکنش بین S و Sn رخ می دهد.



شکل ۱-۱۲ : نقش پراش پرتو X نمونه های CTS در بازه های زمانی مختلف[۱۸].

شکل ۱–۱۳–الف طیف جذب UV-Vis نمونه های تهیه شده در مراحل مختلف زمانی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود لبه جذب CuS (نمونه تهیه شده در ۱۵ min) در nm ۶۷۰ قرار دارد که با افزایش زمان فرایند، یک جابجایی قرمز در لبه جذب به دلیل ورود SN در ترکیب و تشکیل CTS دیده می شود که محاسبات گاف نواری بیا نگر تغییر انرژی گاف از ۷۹ ۱/۸۷ به ۱/۱۵ می باشد (شکل۱–۱۳–ب). این گروه در نهایت با لایه نشانی CTS بر روی FTO و استفاده به عنوان الکترود شمارنده به این نتیجه رسیدند که بازده سلول در مقایسه با استفاده از فقط FTO و FTO افزایش بیشتری نشان می دهد.

¹ Incorporation



شکل ۱–۱۳ : (الف) طیف جذبی نمونه های CTS تهیه شده در زمانهای مختلف و (ب) نمودار انرژی گاف نواری نمونه CuS تهیه شده در min ۱۵ و نمونه CTS تهیه شده در ۱۸۱[۱۸].

لیانگ^۱ و همکارانش [۶۴] نانوساختارهای CTS را با هدف بررسی اثر تغییر بازه زمانی واکنش و تغییر حلال و با استفاده از کلریدهای مس و قلع و تی اوره به عنوان منبع سولفور مورد سنتز قرار دادند. آنها دریافتند که فاز CTS در دمای زیر2° ۱۵۰ حاصل نمی شود و فقط یک فاز آمورف شکل می گیرد . بنابراین به بررسی تغییر بازه زمانی از ۱۲ به ۲۴ در دمای ۲۰۵۵ پرداختند. شکل ۱–۱۴ نمودارهای نقش پراش XRD نمونه های سنتز شده CTS را در زمان های مختلف نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود ساختار بلوری CTS در این بازه زمانی تغییر نکرده و مطابق با ساختار مکعبی می باشد فقط با افزایش زمان واکنش، شدت قله ترجیحی (۱۱۱) افزایش یافته است و پهنای قله باریکتر شده است که طبق نظر آنها این امر به سبب افزایش بلورینیگی و اندازه ذره رخ داده است.



شکل ۱−۱ : نقش پراش XRD نمونه های CTS در ℃ ۱۸۰ در (الف)۱۲h، (ب)۱۶ h، (ج)h ۲۰ و (د)۲۴ [۶۴].

¹ Liang

این گروه در فاز دوم تحقیق خود به بررسی نوع حلال بر ساختار بلوری پرداختند. نقش پراش XRD شکل ۱–۱۵ نشان می دهد که ساختار ماده در تمامی حلال های استفاده شده در این تحقیق به جز حلال اتیلن دی آمین ، ساختار مکعبی می باشد. هنگامیکه از اتیلن دی آمین استفاده می شود ساختار نمونه با ساختار شش گوشی مطابقت بیشتری دارد . آنها ادعا کردند که اتیلن دی آمین سه نقش در سنتز CTS بازی میکند : ۱- نقش حلال، ۲- نقش عامل کنترل کننده و ۳- نقش لیگاند.



شکل ۱–۱۵ : نقش پراش XRD نمونه های CTS در دمای℃ ۱۸۰ در مدت زمان ۱۶hبا حلال های مختلف، (الف) حلال بوتانیول ، (ب) حلال DMF ، (ج) اتیلن گلایکول و (د) اتیلن دی آمین [۶۴].

شکل ۱-۱۶⊣لف طیف جذب UV-Vis نانوبلور های CTS را نشان می دهد که انرژی گاف نواری آنها در حدود۱/۲۶ eV می باشد و همچنین شکل۱-۱۶–ب شماتیک فرایند شکل گیری نانوذرات گل شکل را در این تحقیق نشان می دهد.



شکل ۱-۱۶ : (الف) طیف جذب و نمودار انرژی گاف نواری نمونه CTS و (ب) تصویر شماتیک فرایند تشکیل نانوذرات گل شکل CTS[۶۴].

چن^۱ و همکارانش[۶۵] با بررسی تاثیر نسبت اتانول به آب در حضور تیو استامید به عنوان منبع سولفور، توانستند نانوساختارهای CTS با ساختار چهارگوشی و بلورینگی بالا در حجم ۵۰٪ اتانول در دمای ℃۲۰۰ در مدت ۷/۵۴ سنتز کنند. آنها به این نتیجه رسیدن که حلال یک نقش کلیدی در فرایند شکل گیری ، کنترل شکل ، اندازه و بلورینگی داراست. شکل ۱–۱۷–الف نقش پراش XRD نمونه های تهیه شده با درصد نسبت های حجمی مختلف اتانول را نشان می دهد. بر طبق ادعای این گروه هنگامی که مقدار اتانول افزایش می یابد ساختار از چهارگوشی به مکعبی تغییر می کند، البته آنها قله هایی نیز در نقش پراش ARDمشاهده نموده اند که توجیحی برای حضور این قله ها نداشته اند. آنها برای تایید ادعای خود آنالیز طیف رامان نمونه تهیه شده با ۵۰٪ حجمی اتانول را گزارش کرده اند (شکل۱–۱۷– ب). همانطور که مشاهده می شود قله های قرار گفته در طیف رامان در موقعیت ۲۹۸ و ^{۱–}



شکل ۱-۱۷ : (الف) نقش پراش XRD نمونه های تهیه شده با درصدهای مختلف اتانول و (ب) طیف رامان نمونه تهیه شده با درصد حجمی اتانول ۵۰٪[۶۵].

شکل ۱–۱۸ طیف جذب نانوبلور های CTS چهار گوشی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود نانوبلور های CTS یک طیف جذبی وسیع در ناحیه نور مرئی از خود نشان می دهند که لبه جذب آنها که از برون یابی نمودار جذب حاصل می شود، تقریبا در ۸۷۲ مرار دارد که با استفاده از رابطه $\frac{1240}{\lambda} = Eg(eV) = \frac{1240}{\lambda}$ می باشد که بر طبق ادعای آنها مناسب رابطه $\frac{1240}{\lambda}$ برای کاربردهای فوتوولتاییک می باشد.



شکل ۱–۱۸ : طیف جذب نمونه CTS تهیه شده در در دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ و در مدتh [۶۵].

جدول ۱-۵ اطلاعات خلاصه شده مواد اولیه ، دما و زمان واکنش، ریخت شناسی، ساختار و درصد اتمی مواد بعد از سنتز CTS در روش حلال گرمایی مقالات را در اختیار قرار می دهد. اطلاعات جدول نشان می دهد شکل و ساختار نانو بلور های CTS بسیار وابسته به مواد اولیه به ویژه منبع سولفور و حلال می باشد.

بطور مثال اتیلن دی آمین (H₂NCH₂CH₂NH₂) یک حلال با ویژگی های خاص مثل قطبش قوی، فشار بحرانی نسبتا پایین، و قابلیت کی لیت کردن^۱ (کی لیت کردن فرایندی است که در آن لیگاندها که یونها یا مولکول های خنثی هستند با یون فلزی یه حلقه یا مرکز پیوندی تشکیل می دهند) می باشد. از سوی دیگر بیشتر گونه های غیر آلی نیز قابلیت حل شدن در اتیلن دی آمین را دارا هستند. به دلیل داشتن این خصوصیات اتیلن دی آمین در قالب سنتزهای حلال گرمایی برای دسته وسیعی از نانو بلور ها مورد استفاده قرار می گیرد.

¹ Chelating

مواد اوليه	دما و زمان	ساختار	ریخت شناسی	Cu:Sn:S	مراجع
CuCl ₂ .2H ₂ O +Sn +S+en	170 °C 20 h	Triclinic	Spherical	-	[۶]
CuCl ₂ +SnCl ₄ +TAA+ DMF+ 1-dodecanethio	180 °C 12h	Hexagonal		2.202:1.116:2.995	[٨]
$Cu(NO_3)_2 + SnCl_4 + TEG^{f} + S$	250 °C,48h	Tetragonal	Microsphere	-	[1٨]
Sulfur+CuCl ₂ .2H ₂ O+tin +en ^a	140-180 °C 15h	Triclinic	-	-	[97]
Cu+Sn+S+en	300 °C 10 h	Anorthic	Nanorod	-	[98]
CuCl ₂ .2H ₂ O +SnCl ₂ .2H ₂ O +ethylene glycol,1,4- butanediol+DMF ^b +en+TU ^c	180 °C 12-24h	Cubic & Hexagonal	Flower-like	21.35:12.15:35.35	[94]
SnCl ₄ .5H ₂ O + CuCl ₂ ·2H ₂ O+DI water+ethanol+TAA ^d	180-220°C 5.5-12.5h	Cubic & Tetragonal	Flower-like & Nanoflake	-	[80]
SnCl ₄ .5H ₂ O+CuCl+ ethanol+PEG ^e -1000	180 °C,20h	Cubic	Spherical	35:17:48	[99]
SnCl ₄ .5H ₂ O+CuCl ₂ .2H ₂ O +TAA+ PEG-200	180 °C,15h	Cubic	Cabbage-like	33.52:16.35:50.13	[۶٧]

جدول ۱-۵ : خلاصه ای از داده های مقالات سنتز حلال گرمایی نانوذرات CTS.

^aEthylenediamine (en), ^bN-dimethylformamide (DMF), ^cThiourea(TU), ^dThioacetamide(TAA), ^ePolyethelen glycol(PEG) and ^ftriethylene glycol (TEG).

1-۴-۱ بررسی نتایج سنتز نانوذرات CZTS به روش حلال گرمایی

زو^¹ و همکارانش [۶۸] در سال ۲۰۱۱ با استفاده از تی اوره به عنوان منبع سولفور توانستند با استفاده از PVP و اتیلن گلایکول نانو ذرات کروی شکل CZTS را بدون حضور فازهای ثانویه و با انرژی گاف نواری۱/۴۸eV سنتز کنند. شکل ۱–۱۹–الف نقش پراش پرتو x نانوذرات CZTS تهیه شده را نشان می دهد. قله های اصلی قرار گرفته در ۵۶/۶^۵، ۴۷/۶۴ ، ۳۳/۰۸، ۲۵/۵۲=۲۹ که به ترتیب متناظر با صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۱۳) می باشند بیانگر فاز چهارگوشی ساختار کسترایت می باشند. شکل ۱–۱۹–ب تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری وضوح بالا می باشد که ساختار چهارگوشی نانوذرات آنها را نیز تایید می کند.



شكل ۱-۱۹ : (الف) نقش پراش XRD و (ب) تصاوير TEM و آناليز SAED نانوذرات كروى CZTS[۶۸].

همین گروه [۶۹] در همان سال تحقیق جامع ای بر روی اثرات دما، اثر عامل پوششی ، غلظت پیش ماده ها و زمان واکنش بر خواص اپتیکی، ساختاری و شکل و اندازه ذرات CZTS گزارش کردند. یکی از اهداف این گروه در بررسی پارامترهای متعدد تهیه نانوذرات مجتمع شده و طبقه بندی شده CZTS بود . طبق گزارشاتی که در این زمینه آورده شده بود، نانوسیم های مجتمع شده که در فوتوالکترودهای سلول های خورشیدی حساس شده به رنگ بکار رفته بودند، توانسته بودند بازده تبدیل فوتوالکترودهای سلول های خورشیدی حساس شده به رنگ بکار رفته بودند، توانسته بودند بازده تبدیل فوتوالکتریک را بهبود ببخشند. ساختارهای سلسله ای نه تنها قادرند که ناحیه وسیعی را ایجاد کنند قادرند که پراکندگی نور ایجاد کنند و انتقال الکترون را نیز افزایش دهند. بنابراین این ساختارها می توانند جهت استفاده در سلول های خورشیدی لایه نازک بر پایه جوهر نانوبلور بسیار میند واقع شوند[۶۹]. این گروه توانستند که نانوذرات CZTS را با ریخت شناسی های مختلف با تغییر پارامترهای معرفی شده را سنتز کنند. جدول ۱–۶ اثر پارامترهای معرفی شده را دسته بندی شده نشان می دهد. آنها بیان کردند تحت تغییر پارامترهای موثر بر واکنش، انتقال فازی مشاهده نشده و نشان می دهد. آنها بیان کردند تحت تغییر پارامترهای موثر بر واکنش، انتقال فازی میاه در در و ایشاد و فراد و درات دارای ساختار چهارگوشی با پارامترهای شبکه ۴ هاچه و ۴ هر ۲۰۸۳ هاچه دو میاه در دی مده و درات دارای ساختار چهارگوشی با پارامترهای شبکه ۴ موثر بر واکنش، انتقال فازی مشاهده نشده و

temp/*C 190 fowerlike particles and nanosheets 210 fowerlike particles and nanosheets 230 fowerlike particles 230 nanosheets 250 nanosheets 250 nanosheets 250 fowerlike particles 26 fowerlike particles with rough surface 26 spherelike particles with rough surface 46 spherelike particles with rough surface 46 fowerlike particles with rough surface 47 fowerlike particles and nanosheets 045 fowerlike particles 09 spherelike particles 109 spherelike particles 20 fowerlike particles 20 fowerlike particles 21 fowerlike particles 22 spherelike particles and nanosheets 23 spherelike particles and nanosheets 24 spherelike particles and nanosheets 25 fowerlike particles and nanosheets 26 spherelike particles and nanosheets 27 spherelike particles and nanosheets 28 spherelike particles and nanosheets 29 spherelike particles and nanosheets 20 spherelike particles and nanosheets 20 spherelike particles and nanosheets 21 spherelike particles and nanosheets	particle size	morphologies particle si		influencing factor	
210 flowerlike particles and nanosheets 230 flowerlike particles 250 nanosheets 250 nanosheets 250 flowerlike particles 26 flowerlike particles with rough surface 2C0 spherelike particles with rough surface 4C0 spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles 0.45 0.9 spherelike particles aggregation 2. spherelike particles and nanosheets 3. spherelike particles and spinosheets	500 nm	flowerlike particles and nanosheets	190	temp/*C	
230 flowerlike particles 250 nanosheets 250 nanosheets conca ⁴ 1/2C ₀ flowerlike particles C ₀ flowerlike particles with rough surface 2C ₀ spherelike particles with rough surface 4C ₀ spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles 0.45 0.9 spherelike particles aggregation 2. spherelike particles aggregation 2. spherelike particles aggregation 2. spherelike particles aggregation 2. spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	500 nm	flowerlike particles and nanosheets	210		
250 nanosheets conca ⁴ 1/2C ₀ flowerlike particles C ₀ flowerlike particles with rough surface 2C ₀ spherelike particles with rough surface 4C ₀ spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles nanosheets 0.45 flowerlike particles nanosheets 0.9 spherelike particles aggregation 1 0.5 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	500 nm	flowerlike particles	230		
conca ⁴ 1/2C ₀ flowerlike particles C ₀ flowerlike particles C ₀ spherelike particles with rough surface 4C ₀ spherelike particles with rough surface 4C ₀ spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles and nanosheets 0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	500 am	nanosheets	250		
Co flowerlike particles 2Co spherelike particles with rough surface 4Co spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles and nanosheets 0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles aggregation 1 0.5 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	3 µm	flowerlike particles	1/2Co	conca"	
2Ce spherelike particles with rough surface 4Ce spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles and nanosheets 0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles aggregation 1 0.5 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	500 nm	flowerlike particles	G.		
4Ce spherelike particles with rough surface PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles and nanosheets 0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles aggregation 1 0.5 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	200 mm	spherelike particles with rough surface	20.		
PVP/g 0 nanoparticles aggregation 0.2 flowerlike particles and nanosheets 0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles aggregation time/h 0.5 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	100 nm	spherelike particles with rough surface	40.		
0.2 flowerlike particles and nanosheets 0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles time/h 0.5 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	no statistics	nanoparticles aggregation	0	PVP/g	
0.45 flowerlike particles 0.9 spherelike particles time/h 0.5 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	1 <i>µm</i>	flowerlike particles and nanosheets	0.2		
0.9 spherelike particles ime/h 0.5 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	500 nm	flowerlike particles	0.45		
time/h 0.5 spherelike particles aggregation 2 spherelike particles and nanosherts 6 nanosherts and underdeveloped nanosherts	50 nm	spherelike particles	0.9		
2 spherelike particles and nanosheets 6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	50 nm	spherelike particles aggregation	0.5	time/h	
6 nanosheets and underdeveloped nanosheets	20 nm 100-300	spherelike particles and nanosheets	2		
	500 nm	nanosheets and underdeveloped nanosheets	6		
24 self-asembly of flowerlike particles	500 am	self-assembly of flowerlike particles	24		

جدول ۱-۶: اثر شرايط مختلف بر شكل و اندازه ذرات CZTS[۶۹].

یکی از پارامترهای مهم در این تحقیق استفاده از عامل پوششی پلی وینیل پیرولیدون^۱. (PVP) می باشد که با هدف بررسی اثرات مقدار این عامل بر ریخت شناسی ، اندازه ذرات و روند شکل گیری انجام گرفته است. شکل ۱-۲۰ نقش پراش های XRD نانوذرات ZTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP را نشان می دهد. قله های نقش پراش MRS ، فاز خالص بدون حضور فاز های ثانویه و ساختار کسترایت را تایید می نماید و همچنین مشاهده می شود که با افزایش مقدار PVP شدت قله ترجیحی (۱۱۲) بیشتر و پهنای آن بیشتر می شود. نتایج حاصل از نقش پراش XRD در جدول ۱-۷



شکل ۲۰-۲ : نقش پراش XRD نمونه های CZTS تهیه شده با PVP (الف)g ۲/۲ (ب)g ۲/۵ و (ج)g ۲/۹ [۶۹].

¹Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Concentration, the amount of PVP	FWHM	20	Grain size(Å)
1/2 C0, PVP=0.20 g	0.8628	28.74584	96
C0, PVP=0.20 g	0.9087	28.68790	91
C0, PVP=0.45 g	0.9220	28.78016	90
C0, PVP=0.90 g	1.2235	28.74676	67
2 C0, PVP=0.90 g	1.0144	28.73267	81
4 C0, PVP=1.80 g	1.1415	28.57690	72

جدول ۱-۲ : نتایج حاصل از آنالیز نقش پراش های XRD نمونه های CZTS تهیه شده بامقادیر مختلف.

با افزایش مقدار PVP اندازه دانه ها کاهش می یابد اما وقتی مقدار PVP ازg ۲/۲ بهg ۰/۴۵ تغییر می کند تغییرات اندازہ تقریبا ثابت باقی می ماند. طبق جدول ۱–۶ نیز مشاہدہ می شود که با تغییر مقدار PVP تغییرات زیادی در شکل و اندازه ذرات دیده می شود بطوریکه در مقدارg ۹/۰ از PVP. فقط ذرات دارای شکل یکنواخت کروی هستند. آنها معتقدند که این تغییرات بیانگر این است که احتمالا در غلظت بالا PVP قادر است که یک کلوئید ایجاد کند که کل سطح نانوذرات را بپوشاند و مانع رشد در تمامی جهات شود در حالیکه در غلظت کم، PVP قادر نیست که جذب سطحی روی همه صفحات بلور شود و بطور ترجیحی جذب صفحاتی می شود که دارای چگالی اتم های سطح بالاتری هستند و در نهایت مانع رشد در راستای این صفحات خواهد شد بنابر این نانوصفحات دو بعدی در محیط حاصل خواهند شد که از بهم چسبیدن آنها به هم ذرات سلسله ای سه بعدی حاصل خواهند شد. این گروه معتقدند که PVP دو نقش اساسی را در این سنتز بازی می کند: ۱- مانع بهم چسبیده شدن ذرات در طول مرحله رشد اولیه با ایجاد ممانعت فضایی' می شود. ۲- جذب انتخابی بر روی یک سری صفحات معین CZTS و کنترل سینتیک سرعتهای رشد این صفحات . اما یکی از نظری های مطرح شده در مورد سازوکار رشد نانوذرات CZTS در روش حلال گرمایی توسط این گروه مطرح شده است. آنها معتقدند که شکل گیری نانوذرات گل شکل CZTS بر اساس مکانیسم هسته

¹ Steric hindrance

گذاری- تجزیه پذیری-تبلور مجدد (رخ می دهد. به این ترتیب که ابتدا کمپلکس های یونهای فلزی با تی اوره در محلول در اثر همزدن مغناطیسی قبل از انتقال به اتوکلاو حاصل می شوند سیس تی اوره با آب موجود در نمک فلزات هیدراته و حلال واکنش می دهد و سولفید هیدروژن ${
m H}_2{
m S}$ حاصل می شود که مسئول تجزیه Cu^+ به Cu^+ می باشد. در فرایند داخل اتوکلاو، یونهای فلزی و سولفور در محلول سازماندهی می شوند و هسته های بلور تشکیل می شوند و به دنبال آن رشد بلور آغاز می شود. ذرات کوچکتر در محیط دارای انرژی آزاد سطح بیشتری هستند و بر اساس فرایند رشد و توسعه اسوالد ٰ ذرات کوچکتر با افزایش غلظت شان در محیط بر روی ذرات بزرگتر رسوب می کنند و عملا ذرات بزرگتر از ذرات کوچکتر حاصل می شوند و رشد می کنند در همین زمان PVP جذب سطحی ذرات می شود تا نانوذرات اولیه CZTS حاصل شوند. کره های جامد اولیه از لحاظ ترمودینامیکی به دلیل انرژی بالای سطوح ناپایدارند، بنابراین یک تمایل ذاتی به حل و پخش و خرد شدن در محلول را دارند و سپس به صورت نانوذرات شبه صفحه مسطح رشد می کنند. در طول زمان طولانی فرایند، حالت بلورینگی از بس بلور به تک بلور توسط مکانیسم بهم پیوستگی دانه القا شده در اثر چرخش دانه تغییر میکند. در نهایت نانوذرات صفحه ای با اجماع کردن قادرند که نانوساختار گل شکل سلسله ای سه بعدی را حاصل کنند. شکل ۱–۲۱-الف شماتیک شکل گیری نانوذرات گل شکل را نمایش می دهد. شکل ۱-۲۱-ب طیف جذب و نمودار انرژی گاف نواری ذرات CZTS حاصل شده از سنتز را نشان می دهد. آنچه مشخص است که رفتار و مقدار گاف نواری متاثر از اندازه ذرات و درمورد نانوذرات گل شکل سلسله ای وابسته به ساختار سلسله نیزمی باشد. مقدار گاف نواری ذرات گل شکل، ذرات کروی و نانوبلور ها به ترتیب برابر ۱/۴۷، ۱/۵۳ و ۱/۶ eVمی باشد که طبق ادعای این گروه مقدار گاف نواری گل شکل ها برای کاربردهای فوتوولتاییک مناسب تر از بقیه می باشد.

¹ Nucleation-dissolution-recrystallization mechanism

² Ostwald ripening process

³ Grain rotation induced grain coalescence (GRIGC) mechanism



شکل ۲۱-۱ : (الف) تصویر شماتیک از نحوه شکل گیری ذرات گل شکل CZTS و (ب) طیف جذب و نمودار گاف انرژی ذرات CZTS با شکل های مختلف[۶۹].

پال^۱ و همکارانش[۲۰] نیز تلاش کردند که نانو بلور های CZTS را با کنترل نسبت تناسب عنصری فلزی و باتغییر غلظت نمک های فلزی با روش حلال گرمایی تهیه نمایند. آنها با انتخاب سه نسبت مختلف برای (Cu/(Zn+Sn) و Zn/Sn و با استفاده از اتیلن دی آمین نانوذرات CZTS بسیار به هم چسبیده را تهیه نمودند. این نانوذرات دارای اندازه ۱۰nm و انرژی گاف نواری بین۱/۵۵– ۱/۵۵

تیان^۲ و همکارانش[۷۱] نانو بلورهای CZTS آبدوست را با نسبت تناسب عنصری اولیه۸/۰= ۲۹ (Zn+Sn) و Zn/Sn=۱/۲ و عامل پوششی PVP و منبع سولفور Na₂S.9H₂O تهیه کردند. نانوذرات حاصله دارای اندازه ۱۰nm بودند. شکل ۱–۲۲-الف نقش پراش XRD نانو بلورها CZTS نشان می دهد که مطابق با ساختار کسترایت می باشد و در آن قله های مرتبط با فاز ثانویه دیده نمی شود. آنها برای بررسی لیگاندهای پوششی روی سطح ازآنالیزو بررسی طیف فروسرخ انتقال فوریه نمونه تهیه شده، استفاده نمودند. همانطور که در شکل ۱–۲۲-ب مشاهده می شود، باند پهن قرار گرفته در ¹⁻ ۳۸۵۱ مربوط به نوسانات طولی H-O می باشد. باندهای قرار گرفته در ¹⁻

¹Pal

² Tian

¹⁻ ۲۹۳۴cm مربوط به گروه لاکتامید C=O در رشته های کناریPVP می باشد. باند پهن در m⁻¹ در ۲۹۳^{-۱} ۱۰۹۷¹ مربوط به C-O می باشد بررسی های آنها نشان می دهد که لیگاندهای اتیلن گلایکول روی سطح نانوذرات قرار دارند و همین امر سبب ایجاد یک سطح آبدوست می شود که موجب حل شدن نانوذرات CZTS در حلال های پایه آبی خصوصا اتانول می شود و یک جوهر پایدار را می توان تهیه نمود. شکل ۱-۲۲-ج طیف جذب و نمودار گاف انرژی نانوبلورهای CZTS را نشان می دهد که یک طیف جذب وسیع و افزایشی در ناحیه نور مرئی دارد و دارای انرژی گاف نواری VP ۱/۵۵ که بسیار نزدیک به انرژی گاف کپه CZTS که VP ۱/۱ است، می باشد.



شکل ۲-۲۲ : (الف) نقش پراش XRD، (ب) طیف عبوری FT-IR و (ج) طیف جذب و نمودار انرژی گاف نواری نانوذرات CZTS[۲۷].

زو^۱ و همکارانش [۷۲] با استفاده از حلال اتیلن دی آمین و استات مس و روی و کلرید مس به عنوان پیش ماده های فلزی و تی اوره به عنوان منبع سولفور و پلی اتیلن گلایکول ۴۰۰ به عنوان عامل پوششی توانستند نانوبلورهای CZTS را با ساختار ورتسایت و انرژی گاف نواریVP ۸/۱/۴۸ برای اولین بار با روش حلال گرمایی تهیه نمایند (شکل ۱–۲۳).

¹ zou



شکل ۱-۲۳ : (الف) نقش پراش XRD (ب) طیف رامان، (ج و د) تصویر SEM و نمودار EDS و (ه) طیف جذب و نمودار انرژی گاف نواری نمونه CZTS [۷۲].

این گروه همچنین به بررسی زمان واکنش و تغییر مقدار حلال در تهیه نانوبلورهای CZTS پرداختند. شکل ۱-۲۴ نقش پراش XRD نمونه ها را نشان می دهد، شواهد طبق ادعای این گروه بیانگر این است که با افزایش زمان واکنش ساختار از ورتسایت به کسترایت تغییر می کند و قله های مربوط به فاز چهارگوشی مشهودتر می شوند، اما نتایج مربوط به مقدار اتیلن دی آمین بیانگر پایداری بیشتر ساختار ورتسایت با افزایش مقدار حلال می باشد و فاز ثانویه مشاهده شده Cu₂S نیز با افزایش مقدار حلال کاملا حذف می شود زیرا که اتیلن دی آمین قابلیت تجزیه محصول و کسب فاز خالص را در محیط ایجاد می کند.



شکل ۱-۲۴ : نقش پراش های XRD نمونه های CZTS تهیه شده (الف) در زمانهای مختلف و (ب) در مقادیر مختلف حجمی حلال[۷۲].

1-۴-۳ بررسی نتایج سنتز نانوذرات CFTS به روش حلال گرمایی

جیانگ^۱ و همکارانش [۷۳] برای اولین بار نانوذرات CFTS را با استفاده از کلریدهای فلزی، تی اوره به عنوان منبع سولفور و دی متیل فرمامید^۲ به عنوان حلال با روش حلال گرمایی سنتز کردند . قله های نقش پراش XRD ذرات CFTS در شکل ۱–۲۵–الف بیانگر ساختار استنایت با گروه فضایی چهارگوشی I-42m با ثابت های شبکه Å ۵/۴۵ ==a وÅ ۲۰/۳۴=۲ می باشند. شکل ۱–۲۵– ب تصویر SEM ذرات را نشان می دهد که به نظر می رسد از بهم چسبیدن ذرات با اندازه حدود ب تصویر NES ذرات را نشان می دهد که به نظر می رسد از بهم چسبیدن ذرات با اندازه حدود مای خورشیدی بس بلور اندازه بزرگ دانه می باشند . آنها ادعا می کنند که بزرگ بودن اندازه دانه مای خورشیدی بس بلور اندازه بزرگ دانه می باشند . آنها ادعا می کنند که بزرگ بودن اندازه دانه می تواند سبب افزایش طول پخش حامل و کاهش بازترکیب حامل در مرزهای دانه شود. شکل ۱– ۲۵– طیف جذب و نقش پراش انرژی گاف نواری پودر CFTS را نشان می دهد طیف جذبی وسیعی در ناحیه نور مرئی قابل مشاهده است و نمونه دارای انرژی گاف نواری/۹ ۲۸ می باشد. در طیف جذب نمونه دو قله در محدوده ۲۰۰۳m و ۳۸۰۳ دیده می شود که نویسندگان توصیفی در این زمینه نداشته اند.



شکل۱-۲۵ : (الف) نقش پراش XRD، (ب) تصویر SEM و (ج) طیف جذبی و نمودار گاف انرژی نانوذرات CFTS[۷۳].

¹ Jiang

²N,N-dimethyl formamide (DMF)

کائو^۱ و همکارانش [۵۲] تحقیق جامعی بر روی پارامترهایی چون حجم حلال، مقدارعامل پوششی، دما و زمان واکنش انجام دادند و شرح مفصلی از نحوه شکل گیری نانوذرات را در تحقیق خود مطرح نمودند. نتایج حاصل از میزان حجم حلال از ۲۰ml به ۵۰ml که در تحقیق آنها اتیلن گلایکول^۲ بود نشان می داد که با افزایش حجم حلال شکل ذرات از شبه کروی به سمت شبه صفحه تغییر می کنند و حتی در ml ۲۰و ۳۰ml از EG می توان مخلوطی از ذرات شبه گل و شبه کروی را مشاهده نمود (شکل ۱–۲۶).



شکل ۱-۲۶: تصاویر SEM نمونه های CFTS تهیه شده باg ۰/۲ از PVP (الف) ۲۰ml (ب) ۳۰ ml (ج) ۴۰ ml و (د) ۱۸۰ ml از اتیلن گلایکول در دمای ۲۵۰۵[۵۲].

آنها مدعی شدند که در مقدار حلال ۴۰ml اندازه و شکل ذرات یکنواخت تر می شود و بیان نمودند که EG دارای دو نقش عامل کی لیت کننده و عامل غیرفعال کننده سطح در طول فرایند را داراست. شکل ۱–۲۷-الف و ب نقش پراش های XRD و رامان نمونه ها را نشان می دهد و جدول ۱–۸ نیز نتایج حاصل از آنالیز EDS و XRD را نشان می دهد. آنچه که مشخص است ذرات CFTS دارای ساختار استنایت بدون حضور هر نوع ناخالصی و فازدوم می باشد.همچنین قله های قرار گرفته

¹ Cao

² Ethylene glycol (EG)

در طیف رامان در موقعیت های ۲۱۳،۲۸۰،۳۱۹ و ^{۲۰}۳۹۲cm تایید کننده ساختار استنایت CFTS می باشد.



شکل ۱-۲۷ : (الف) نقش پراش XRD و (ب) طیف رامان نانوذرات CFTS تهیه شده در مقادیر حجمی مختلف اتیلن گلایکول[۵۲].

جدول ۱-۸ : مقادیر آنالیز EDS و اندازه دانه ها و پارامترهای شبکه نانوذرات CFTS تهیه شده با مقادیر حجمی مختلف EG[۵۲].

Amount of EG (ml)	Composition	Compositional ratios (%)			Grain sizes (nm)	Lattice cons	tants
	Cu	Fe	Sn	S		а	С
20	24.23	11.92	13.55	50.32	9.92	5.45	10.93
30	24.55	12.04	13.14	50.28	10.22	5.51	10.83
40	24.71	12.78	14.06	48.45	9.61	5.46	10.92
50	24.38	13.44	13.68	48.49	10.75	5.41	10.98
-							

نتایج حاصل از EDS نیز بیانگر نزدیک بودن نسبت تناسب عنصری به EDS نیز EDS می باشد که اختلاف کمی نیز وجود دارد که عموما بدلیل اختلاف بر واکنش پذیری فلزات موجود در ترکیب می باشد. در فاز دوم تحقیق این گروه به بررسی نقش کلیدی لیگاند سطح که در اینجا PVP می باشد، پرداختند. آنها مدعی شدند که PVP که یک پلیمر ارگانیک است که دارای دو گروه آبدوست وآبگریز می باشد. در هر مولکول PVP ، یک گروه پیرولیدون به عنوان سر گروه، قابلیت بر هم کنش با سطح نانوذرات را دارد و یک تیره پشت['] به نام پلی وینیل به عنوان دنباله گروه که می تواند فواصل میان سرگروه های جذب شده را تنظیم کندوجود دارد و همچنین PVP می تواند روی صفحات مختلف اتم های سطح جذب سطحی شود و رشد در این صفحات را محدود کند که همین سبب پدید آمدن ذرات شبه کروی خواهد شد. شکل ۱–۲۸ نتایج نقش پراش های XRD و تصاویر SEM نمونه های تهیه شده با مقادیر مختلف PVP را نشان می دهد.



شکل ۱–۲۸ : تصاویر SEM نانوذرات CFTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP (الف)g ۰، (ب)g ۰/۱۰، (ج)f ۹/۰، (د) g ۶/۰، (ه) g ۸/۰ و (و) نقش پراش XRD آنها[۵۲].

در دمای ۲۰۰۵ ذرات CFTS نشان داد که در دمای ۲۰۰۵ ذرات CFTS حاصل از تغییر دما از ۲۰۰۵ درات ۲۲۰۰ نیار حاصله مخلوطی از نانوذرات کروی، نانو صفحات و نانوگل ها می باشد و در دمای ۲۰۰۵ ذرات بسیار بهم چسبیده هستند که تشکیل خوشه را می دهند. آنها در نهایت مدعی شدند که نانو کره های CFTS تهیه شده با ۲/۲ از PVP و ۴۰ml از در دمای ۲۰۵۰ و زمانh ۲۴ دارای ریخت شناسی

¹ Back-bone

بهینه می باشد. این گروه در فاز سوم بررسی خود به بررسی تاثیر زمان واکنش بر ساختار و ریخت شناسی ذراتCFTS تهیه شده با PVP از PVP و ۴۰ml در دمای ۲۰۰۵پرداختند. شکل ۱۹-۲۹ نقش پراش هایXRD و اندازه گیری EDS حاصل از تاثیر زمان واکنش را نشان می دهد.



شکل ۱–۲۹: (الف) نقش پراش XRD و (ب) آنالیز EDS نانوذرات CFTS تهیه شده در بازه های زمانی مختلف باg ۰/۲ از PVP و ۴۰ ml از حلال اتیلن گلایکول[۵۲].

نتایج حاصل از این طیف ها بیانگر این است که در مدتmin ۳۰ تمامی قله ها مربوط به Cu_xSy می باشد و احتمال حضور محتویات Fe وSn بسیار کم است. آنها مدعی شدند در لحظات اولیه واکنش نانو سیم های CuS تشکیل می شوند و با افزایش زمان واکنش و ورود Fe و Sn در ترکیب مقدار این نانوسیم ها کاسته می شود و نانوذرات کروی بیشتر در محیط پدید می آیند و در نهایت از زمانmin ۷۰ ساختاربه استنایت بدون حضور فاز های سه تایی و دوتایی تغییر می کند و نسبت تناسب عنصری ذرات در زمان ۸h به نسبت ۲:۱:۱:۲ نزدیک می شود.

در انتها این گروه به بررسی خواص اپتیکی ذرات CFTS تهیه شده با PVP از PVP و ۴۰ml در دمای ۵٬۰۰۲ و خواص اپتو الکترونیک لایه نازک تهیه شده به روش لایه نشانی قطره ای و پخت شده در خلا در دمای ۲۰۰۰ و باز پخت شده در اتمسفر آرگون در دمای۵٬۰۵ به مدت ۳۰min

¹ Drop casting

پرداختند. شکل ۱–۳۰ طیف جذب و نمودار گاف نواری نانوذراتCFTS و نمودار V-I لایه نازک تهیه شده در شرایط خلا ، اتمسفر آرگون و تحت تابش را نشان می دهد. نتایج بیانگر انرژی گاف ۷۳ ۱/۳۳ و طیف جذبی وسیع در ناحیه نور مرئی می باشدو لایه بعد از پخت جریان بیشتر و مقاومت کمتر بنابر این هدایت بیشتر را نشان می دهد و همچنین افزایش جریان در اثر تابش نور را نشان می دهد که بیانگر مناسب بودن لایه نازک تهیه شده جهت کاربردهای سلول خورشیدی می باشد.



شکل ۱-۳۰ : (الف) طیف جذب و نمودار گاف انرژی نانوذرات CFTS و (ب) نمودار I-V لایه های نازک CFTS تهیه شده در اتمسفر آرگون تحت شده در خلا و در تاریکی(a)، در اتمسفر آرگون تحت تابش(c) [۵۲].



روش می مشرضه یابی

۲-۱ روش های آنالیز

روش های آنالیز به دو دسته روش های مشخصه یابی نانو ذرات و لایه نازک جاذب تقسیم می شوند. این روش ها شامل نقش پراش پرتو X (برای بررسی فاز ، ساختار و اندازه بلورک) SEM ،EDS، طیف نگاری رامان ، طیف جذب و عبور و بازتابUV، نمودار V-I در تاریکی و تحت تابش و طیف تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR می باشد. در ادامه به بررسی کلی این روش ها می پردازیم.

FESEM¹ اندازه گیریهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FESEM¹

اندازه گیری های FESEM آنالیز مهمی برای بررسی ریخت شناسی سطح فیلم و اندازه و شکل دانه وضخامت لایه نازک می باشد. در این میکروسکوپ از الکترونها برای آنالیز استفاده می شود و مزیت آن این است که به دلیل داشتن طول موج کوتاهتر دارای وضوح بالاتری خواهد بود.در FESEM الکترونها توسط ولتاژ شتاب گرفته و با سطح نمونه برخورد کرده و بازتاب می کنند و توسط ددکتور دریافت می شوند و تصویر سطح نمونه حاصل می شود [۷۴].

EDS/EDX¹) طیف نگاری پر تو X پراکندگی انرژی (EDS/EDX¹)

EDS روشی برای آنالیز عنصری ترکیب نمونه می باشد. ساز و کار آن به این صورت است که الکترون ها با نمونه برخورد می کنند و الکترون مقید را برانگیخته کرده تا از پوسته خود خارج شود. در این حالت یک جای خالی در پوسته اتم حاصل می شود که توسط الکترون پوسته بالاتر پر می شود . فوتونهای پرتو X با مشخصه یابی انرژی های ویژه عنصر قادر خواهند بود که محتویات نمونه را تشود. تشخیص دهند. این فوتونها با توجه به پوسته مورد نظر برچسب می خورند (پوسته X وی ا

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

² Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS/EDX)

L برچسب یونانی برای الکترون جانشین $(\gamma \beta \ \alpha, \beta \ \alpha)$ مثلا اگر الکترون پوسته K جانشین الکترون پوسته $(\gamma \delta \ \alpha)$ مثلا اگر الکترون پوسته K جانشین الکترون پوسته X منود $(\gamma \delta \ \alpha)$

۲−۱−۲ پراش پرتو X ^۱((XRD)

روش XRD برای تشخیص نوع ساختار یافتن ثابتهای شبکه، اندازه بلورک و بررسی وجود فازهای دوم مورد استفاده قرار می گیرد و بر پایه پراش موج از شبکه می باشد. برای این منظور باید طول موج فرودی از مرتبه ثابت شبکه باشد. طبق قانون براگ برای یک زاویه معین θ که وابسته به طول موج λ و فاصله صفحات d می باشد داریم :

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \tag{1-7}$$

مزیت این روش این است که باعث از بین رفتن نمونه نمی شود و روش آماده سازی خاصی باری نمونه ندارد. یکی از روش های اندازه گیری اندازه بلورک استفاده از رابطه شرر [۷۶] می باشد که به صورت زیر مطرح می شود:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (\Upsilon - \Upsilon)$$

که در آن D اندازه بلورک، K فاکتور شکل و برابر β،۰/۹ نصف پهنای بیشینه و θ نصف زاویه قرار گیری قله در آن زاویه می باشد.

کرنش شبکه را نیز می توان با استفاده از رابطه زیر به آسانی محاسبه نمود.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\,\tan\theta} \tag{(r-r)}$$

همچنین می توان ثابتهای شبکه را از روابط زیر برای ساختار چهارگوشی و شـش گوشی محاسـبه نمود[۴۴] :

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

$$\beta_{\rm hkl}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \qquad (\Delta - \tau)$$

D اندازه بلورک K فاکتور شکل بلوری و λ طول موج(λ هال می شاود و D می باشد . اندازه بلورک K فاکتور شکل بلوری و λ طول موج(λ (۱/۵۴Å) می باشد . $\beta_{hkl} \cos\theta$ می تاشد . $\lambda_{m} cos \delta$ می توان از این رابطه اندازه بلورک D را محاسبه نمود [۷۶]. روابط (۲-۲) و (۲-۵) نشان می دهند که می توان از این رابطه اندازه بلورک D را محاسبه نمود [۷۶]. روابط (۲-۲) و (۲-۵) نشان می دهند که تفاوت این دو رابطه در حضور جمله δ می باشد. با استفاده از اندازه ذره می توان با توجه به رابطه زیر چگالی در رفتگیهای لایه نازک را نیز محاسبه نمود [۷۶].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (\gamma - \gamma)$$

۲-۱-۲ طیف نگاری رامان

برای بررسی ساختاری می توان از فرکانس های فونون در طیف رامان بهره گرفت. وجود مدهای مختلف فونون در طیف رامان به ما کمک میکند به بررسی تشکیل فاز دوم و ساختار و خلوص فاز ماده تولید شده بپردازیم. در بسیاری از موارد قله های طیف پرتو X با قله های فاز دوم ماده یا ناخالصی های ایجاد شده در حین تولید با هم همپوشانی دارند اما با بررسی طیف رامان می توانیم تمام این قله ها را به علت اساس پراکندگی سه گانه رامان که شامل پراکندگی ریلی پراکندگی

¹ Williamson-Hall

استوکس و پراکندگی آنتی استوکس می باشد جدا نموده و ماده را از لحاظ خلوص و تک فاز بودن مورد بحث و بررسی قرار داد[۷۸].

UV طيف جذب فرابنفش UV

بررسی طیف جذب می تواند ضریب جذب در ناحیه نور مرئی و وجـود فـاز دوم مـاده و گـاف نواری نمونه را مشخص کند. با توجه به رابطه کلاسیکی تاک^۱ [۱۲] زیر برای لبه جذب داریم :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \tag{(Y-Y)}$$

که در آن E_g فاصله جدایی لبه نوار ظرفیت و پایین ترین لبه نوار رسانش است و hv که انرژی فوتون است و n که ثابتی وابسته به احتمال گذار ها است و می تواند مقادیر ۱/۲، ۳/۲، ۲ و ۳ را به ترتیب برای گذارهای مجاز مستقیم، گذارهای ممنوع مستقیم، گذارهای مجاز غیر مستقیم و گذارهای ممنوع غیر مستقیم داشته باشد. اگر نمودار $^{(}(\alpha hv))$ را بر حسب hv رسم شود واگر نمودار خطی باشد گذار مجاز مستقیم روی داده است و n برابر ۱/۲ است و از برخورد خط مستقیم روی نمودار می توان انرژی گاف نواری ماده را بدست آوریم. با استفاده از طیف عبور(T) و بازتاب (R)برای لایه های نازک به ضخامت t نیز می توان به بررسی ضریب جذب نمونه های تهیه شده با رابطه زیر بپردازیم [۷۹]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \qquad (i = -7)$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}, T = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (i = -7)$$

¹ Tauce

همچنین با استفاده از روابط زیر نیز مقادیر ضرایب دی الکتریک حقیقی و موهومی ==ε_r+iɛ را برای لایه های نازک می توان محاسبه نمود[۸۰]:

$$\epsilon_{r} = n^{2} - k^{2} \qquad (1 \cdot - \tau)$$

$$\epsilon_{i} = 2nk \qquad (11 - \tau)$$

I - V آنالیز جریان – ولتاژ V - I

یکی از روش های اندازه گیری مقاومت سطحی، تعیین مشخصه جریان-ولتاژ I-V لایه است به منظور انجام این آزمایش نخست بایستی یک قسمت مربعی شکل از لایه را ماسک گذاری کرده و توسط یک ماده رسانا الکترود گذاری نمود .پس از برداشتن ماسک، می توان با استفاده از یک منبع جریانDC مقدار افت پتانسیل بین دو الکترود را اندازه گیری نمود .شیب نمودار جریان-ولتاژ مقاومت سطحی است.

$$R_{s} = \rho L / A = \rho a / a dx = \rho / dx$$
(17-7)

a طول ضلع نمونه،dx ضخامت نمونه و p مقاومت ویژه می باشد. برای محاسبه مقاومت لایه نازک از رابطه زیر استفاده می شود :

$$R = t imes R_s$$
 (۱۳ – ۲)
که در آن t ضخامت لایه نازک می باشد.

FTIR طيفسنجي تبديل فوريه فروسرخ

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهشهای ارتعاشی مولکولها و یونهای چند اتمی صورت می گیرد. این روش به عنوان روش پرقدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه گیری گونههای شیمیائی به کار می رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار میرود، زیرا طیفهای این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی قله های بیشینه و کمینه دارند که میتوانند برای اهداف مقایسهایی به کار گرفته شوند. در مولکولها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاشهای کششی و خمشی نامیده میشوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و نامتقارن تقسیم بندی می شود. هر گاه یک نیم تناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه جا می گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان می نماید (این نوسان باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمزمی گردد و به همین علت آن را فعال مادون قرمز می نامند). در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف می نامند). در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف به همین علت آن را غیرفعال مادون قرمز می نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می گذارد. لذا در قطبش پذیری مولکول تغییر حاصل می شود و این حالتی است که در طیف سنجی رامان مورد توجه قرار می گیرد[۸۸].



تهيه **نانوذرات ولايه ماي نازك**

CZFTS, CZTS, CTS

۲–۱ مقدمه

در میان روش های بر پایه محلول و شیمیایی در تهیه مستقیم پودربلور با توجه به امکانات آزمایشگاهی و دلایل مطرح شده در نمودار ۳-۱ روش حلال گرمایی را جهت تهیه نانوساختارهای CZTS، CTS وCZFTS برگزیدیم.



نمودار ۳-۱ : معرفی مزیتهای روش حلال گرمایی.

فرایند حلال گرمایی را می توان عموما چنین توصیف نمود " فرایندی است شیمیایی که در یک سیستم بسته در حضور یک حلال (سیستم بسته در حضور یک حلال (محلول آبی یا غیرآبی) در دمای بالاتر از نقطه جوش حلال رخ میدهد" بنابراین این فرآیند تحت فشار بالا انجام پذیر است.

روش حلال گرمایی جهت بررسی و مطالعه روی سنتز مواد، رشد بلور، رسوب گذاری لایه نازک و غیره مورد توجه بسیاری ازمحققان خصوصا در زمینه نانوتکنولوژی قرار گرفته است.

دو دسته پارامتر مهم در روش حلال گرمایی در سنتز نانوذرات باید کنترل شوند :

۱- پارامترهای شیمیایی
 ۲- پارامترهای ترمودینامیکی

نمودار ۳-۲ پارامترهای شیمیایی و ترمودینامیکی موثر را معرفی میکند.





نمودار ۲-۲ : نمودارهای پارامترهای موثر در روش حلال گرمایی برای تهیه نانوذرات.

دربین پارامترهای معرفی شده در بالا انتخاب حلال و خواص فیزیکی و شیمیایی آن نقش بسیار کلیدی در سرعت واکنش بنوه هسته گذاری،سرعت و نحوه رشد هسته، واکنش پذیری پیش ماده ها، شکل و اندازه نانوساختارهای حاصله نهایی بازی می کند.

۲-۳ معرفی پارامترهای موثربر واکنش

برای انجام یک سنتز پایه محلول، عوامل و پارامترهای شیمیایی و فیزیکی بسیاری موثر هستند. نمودار ۳-۳ پارامترهای موثر بر سنتز و محصول نهایی را در روش حلال گرمایی معرفی کرده است.



نمودار ۳-۳ : معرفی عوامل موثر بر واکنش در روش حلال گرمایی.

در میان پارامترهای فیزیکی و شیمیایی معرفی شده در بالا به علت کمبود و نقصان داده های لازم جهت مقایسه و بهینه یابی ما بر آن شدیم که تاثیر پارامترهای۱. دما به عنوان پارامتر ترمودینامیکی (موثر بر آنتروپی و بی نظمی محیط واکنش، موثر برسرعت و سینتیک واکنش، رشد نانوذرات و موثر بر سرعت واکنش پذیری پیش ماده ها) ۲. مواد اولیه (مقایسه کم نظیر و انجام نشده ای روی نمک های کلرید و استات فلزی انجام گرفت) ۳. نسبت تناسب عنصری مواد اولیه(موثر بر راندمان سلول خورشیدی) ۴. نوع و مقدار عامل پوششی (موثر بر اندازه و شکل ذره و پایدار کننده ذره با ایجاد سطح غیر فعال اما آبدوست به جهت تهیه جوهر پایدار و محلول در محیط های پایه آبی) را مورد بررسی و تا جای ممکن مقایسه نماییم تا یک دسته اطلاعات جامع جهت بهینه سازی ماده

۳-۳ معرفی مواد اولیه

تمامی مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه استاندارد و کمترین ناخالصی بوده اند. جدولهای ۳–۱–الف، ۳–۱–ب و۳–۱–ج دسته موادهای استفاده شده در این پروژه را به همراه معرفی مارک و معادله شیمیایی آنها را برای تهیه نانوذرات CZTS، CTS وCZFTS به ترتیب نشان می دهد.

جدول۳-۱-الف : مواد اوليه جهت تهيه نانوذرات CTS (ب) نانوذرات CZFTS. و (ج) نانوذرات CZFTS.

(الف)					
نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده			
کلرید مس II	CuCl ₂	Merck			
استات مس II یک آبه	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O)	Merck			
کلرید قلع II دو آبه	SnCl ₂ .2H ₂ O	Merck			
تی اورہ(عامل سولفور)	CSN ₂ H ₄ (TU99%)	Merck			
پلی وینیل پیرولیدون(عامل	(C ₆ H ₉ NO) _n (PVP)	Merck			
پوششی)					
اتيلن گلايكول(حلال)	C ₂ H ₆ O ₂ (EG, 99%)	Merck			

(ب)

نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
کلرید مس II	CuCl ₂	Merck
استات مس II یک آبه	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O)	Merck
کلرید روی II	ZnCl ₂	Merck
استات رویII دو آبه	$Zn(CH_3COO)_2$.2H ₂ O	Merck
کلرید قلع II دو آبه	SnCl ₂ .2H ₂ O	Merck
تی اورہ	CSN ₂ H ₄ (99%)	Merck
پلی وینیل پیرولیدون	$(C_6H_9NO)_n$	Merck
اتيلن گلايكول	C ₂ H ₆ O ₂ (EG, 99%)	Merck
	-	
-----------------------	--	-------------
نام مادہ	فرمول شيميايي	شرکت سازنده
کلرید مس II	CuCl ₂	Merck
کلرید روی II	ZnCl ₂	Merck
کلرید آهن II چهار آبه	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Merck
کلرید قلع II دو آبه	SnCl ₂ .2H ₂ O	Merck
تی اورہ	$\mathrm{CSN}_{2}\mathrm{H}_{4}$	Merck
پلی وینیل پیرولیدون	$(C_6H_9NO)_n$	Merck
اتيلن گلايكول	C ₂ H ₆ O ₂	Merck

(ج)

در مقایسه با سایر منابع سولفور، نظیر سدیم سولفید، تی اوره به علت تجزیه شدن در دمایی بیش از ۲۰۰۰و آزادسازی مرحله ای سولفور، می تواند نقش موثری در کنترل رشد ذرات داشته باشد.

چنگ و همکارانش [۸۲] که از روش ریفلاکس برای تهیه نانو ذرات سولفید روی استفاده کرده بودند؛ با بررسی طیف های جذبی تی اوره در اتیلن گلیکول مشاهده کردند این ماده دارای قله ی جذبی در حدود ۲۴۰ nm می باشد که در شکل ۳-۱ قابل مشاهده است.

در صورت استفاده از تی اوره برای سنتز نانوذرات سولفید روی ، زمانی که دمای واکنش در حدود ۲[°] ۱۰۰ باشد ، تنها قله ی مربوط به تی اوره در طیف جذب ظاهر خواهد شد و می توان نتیجه گرفت که در این دما تی اوره تجزیه نشده و نانو ذرات سولفید روی تشکیل نشده است؛ ولی با افزایش دما به ۲[°] ۱۵۰ و پس از مدت ۵ ساعت قله مربوط به تی اوره محو و قله اکسیتونی نانو ذرات سولفید روی در طول موج ۲۹۲۳۳۲ ظاهر گردید. به علاوه تیاوره به علت ساختارش در واقع لیگاندی^۱ است که می تواند یونهای روی را کئوردینه^۲ کرده و با آنها تشکیل کمپلکس دهد. در این شرایط امکان ایجاد انبوهه ی سولفید روی از بین خواهد رفت.

¹ Ligand

² Coordinate



شکل ۳-۱ :طیف جذب فرابنفش – مرئی تی اوره در مراحل مختلف واکنش تهیه ی ZnS درروش ریفلاکس [۸۲].

پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با فرمول شیمیایی n(C₆H₉ NO)) پلیمری جامد سفید رنگ با قابلیت انحلال در آب (آبدوست)، اتانول و کلروفروم است که به عنوان عامل پایدار کننده [']، پخش کننده['] و پوشش دهنده در سنتز نانو ذرات به کار گرفته می شود (شکل ۳-۲).



شكل ٣-٢: (الف) شكل ظاهرى پلى وينيل پايروليدان(ب) شكل فرمولى آن.

به طور کلی، پوشش دادن سطح نانو ذرات با استفاده از پلیمر باعث افزایش پایداری گرمایی^۳ و کاهش واکنش پذیری ^۴و تمایل به انباشته شدن^۵ می گردد. دراین بین، PVP از طریق ایجاد کمپلس با عامل فلزی واکنش یعنی روی، باعث پایداری و کاهش سرعت واکنش منبع روی وسولفور و درنتیجه تولید ذرات نانومتری پایدار می گردد. مطالعات سلطانی [۸۳] و در خصوص تاثیر PVP بر اندازه نانوذرات سولفید روی نشان داد که حضور این پلیمر در شدت هسته زایی و نرخ رشد نانو ذرات ZnS

¹ Stabilizer

²Dispersing agent

³ Thermal stability

⁴ Reactivity

⁵ Agglomeration tendency

تاثیر دارد. بررسی های FT-IR برای نانوذرات ZnS پوشیده شده با این ماده آشکار کرد که PVP ازسمت پیوندهای C-N و C=H به سطح نانو ذره جذب می شود و از انباشته شدن آن جلوگیری می نماید.

۴-۳ معرفی پارامترهای مورد بررسی و توصیف مراحل تهیه نانوذراتCTS

در تهیه نانوذرات CTS بررسی بر روی سه پارامتر اصلی با اهداف تحقیقی مشخص مورد نظر قرار گرفتند: (۱) بررسی تاثیر دمای واکنش (۲) بررسی تاثیر مقدار، حضور و عدم حضور عامل پوششی PVP (۳) بررسی تاثیر نمک استات مس و نمک کلرید مس در خواص ساختاری، ریخت شناسی، تغییر نسبت عناصر بعد از سنتز، خواص اپتیکی و اپتوالکترونیکی .

جهت تهیه نانوذرات CTS به روش حلال گرمایی از مواد اولیه معرفی شده در جدول ۳–۱– الف در حالت نسبت تناسب عنصری ۲:۱:۳ برای عناصر Cu:Sn:S به صورت ۲ میلی مول معادل ۸۲۶۸۹ گرم کلرید مس II ، ۱ میلی مول معادل ۲۲۵۵۶ گرم از کلرید قلع II دو آبه و ۳ میلی مول معادل ۱۲۲۸۱ گرم کلرید مس II ، ۱ میلی مول معادل ۲۲۵۶ گرم از کلرید قلع II دو آبه و ۳ میلی مول معادل ۱۲۲۸۱ گرم از تی اوره و ml ۶ اتیلن گلایکول استفاده شده است. انتخاب دمای عملیاتی واکنش با توجه به نقطه جوش حلال که در اینجا اتیلن گلایکول می باشد (نقطه جوش ۲۵ ۷۹) کا ۱۸۰۰ (دمای پایینتر از نقطه جوشEG) و ۲۰ ۲۲(بالاتر از نقطه جوش EG) انتخاب شده است. جهت تهیه مجصول نهایی از اتوکلاو به حجم Im ۲۵ نشان داده شده در شکل ۳–۳–الف استفاده شده است. ابتدا مواد اولیه را در یک بشر مخلوط نموده ومحلول حاصله را تحت چرخش یکنواخت قرار داده تا مواد اولیه در حلال اتیلن گلایکول حل شوند و در نهایت برای بدست آمدن محلول یکنواخت آنرا به مدت mini تحت حرارت ۲۰۰۸ قرار می دهیم که در نهایت محلول سفید شیری رنگ که در شکل ۳–۳–ب نشان داده شده است حاصل می شود. سوسپانسیون حاصله را به درون اتو کلاو منتقل نموده در انتها اتوکلاو باید به طور طبیعی سرد شود و به دمای اتاق برسد. محصول نهایی که محلولی سیاه رنگ است (شکل ۳–۳–ج)را سه بار با مخلوط آب یون زدایی شده و اتانول به نسبت ۳:۱ با سانتریفوژ ۹۰۰۰ rpm/min به مدت ۱۵ دقیقه شستشو می دهیم تا عاری از محصولات و ناخالصی های ایجاد شده در حین واکنش شود. رسوب سیاه رنگ نهایی (شکل ۳–۳–د) را در آون خلا در دمای $^{\circ}$ ۰۰ دمای $^{\circ}$ ۰۰ به مدت ۱۵ دقیم تا کاملا خشک شود.



شکل ۳-۳ : (الف) تصویر اتو کلاو، (ب) محلول شیری رنگ شامل پیش ماده ها (ج) مخلوط محلول خارج شده از اتوکلاو و آب یون زدایی شده و اتانول و (د) پودر سیاه نانو بلور CTS نهایی بعد از سانتریفوژ و خشک کردن در خلا.

۵-۳ معرفی پارامترهای مورد بررسی و توصیف مراحل تهیه نانوذرات CZTS

در تهیه نانوذرات CZTS بررسی بر روی سه پارامتر اصلی با اهداف تحقیقی مشخص مورد نظر قرار گرفتند : (۱) بررسی تاثیر دمای واکنش ، (۲) بررسی تاثیر تغییر نسبت تناسب عنصری به صورت کمبود مس و ازدیاد روی^۱ و (۳) بررسی تاثیر جایگزینی نمک استات مس و نمک کلرید مس در خواص ساختاری، ریخت شناسی، تغییر نسبت ترکیبات بعد از سنتز، خواص اپتیکی و اپتوالکترونیکی.

¹ Cu-poor and Zn-rich

جهت تهیه نانوذرات CZTS به روش حلال گرمایی از مواد اولیه معرفی شده در جدول۳-۱-ب در حالت نسبت تناسب عنصری۲:۱:۱۶ و۴ :۱ :۱/۱ : ۱/۱ برای عناصر Cu:Zn:Sn:S (۱.۶۸ میلی مول، معادل g ۸/۲۲۵۸ از کلرید مس II ، ۱/۱ میلی مول، معادل g ۰/۱۴۹۹ از کلرید روی II ، ۱ میلی مول، معادل ۶/۲۲۵۶ از کلرید قلع II دو آبه و ۴ میلی مول، معادل ۳۰۴۲g از تی اوره و ۴۰ml ایلن گلایکول) با انتخاب دمای عملیاتی C ۱۰۸وC۰۰۰ در اتوکلاو به حجم ۵۰ (شکل ۳-۴-الف) استفاده شده است.

ابتدا مواد اولیه را در یک بشر مخلوط نموده ومحلول حاصله را تحت چرخش یکنواخت قرار داده تا مواد اولیه در حلال اتیلن گلایکول حل شوند و در نهایت برای بدست آمدن محلول یکنواخت آنرا به مدت ۳۰min تحت حرارت ۲۰۰۵ قرار می دهیم که در نهایت محلول زرد کم رنگ که در شکل ۳-۴-ب نشان داده شده است حاصل می شود. سوسپانسیون (محلول حاوی ذرات معلق) حاصله را به درون اتو کلاو منتقل نموده و آنرا در کوره که به دمای مورد نظر در آزمایش رسیده است برای مدت ۲۴ ساعت انتقال می دهیم. در انتها اتوکلاو باید به طور طبیعی سرد شود و به دمای اتاق برسد. اتانول به نسبت ۲۱ با سانتریفوژ است(شکل ۳-۴-چ) را سه بار با مخلوط آب یون زدایی شده و اتانول به نسبت ۱:۳ با سانتریفوژ ۱۹۳۰ به مدت ۱۵ دقیقه شستشو داده می شود تا عاری دار محصولات و ناخالصی های ایجاد شده در حین واکنش شود. رسوب سیاه رنگ نهایی (شکل ۳-۴-



شکل ۳-۴ : (الف) تصویر اتو کلاو، (ب) محلول شیری رنگ شامل پیش ماده ها (ج) مخلوط محلول خارج شده از اتوکلاو (د) پودر قهوه ای تیره نانو بلور CZTS نهایی بعد از سانتریفوژ و خشک کردن در خلا.



نمودار ۳-۳ : معرفی مرحله به مرحله تهیه نانوذرات CZTS.

7-8 مراحل تهیه نانوذراتCZFTS

هدف از تهیه نانوذرات CZFTS بررسی تاثیر میزان درصد حضور Fe در خواص ساختاری،انتقال فاز، نسبت تناسب عنصری قبل و بعد از لایه نازک شدن، ریخت شناسی، اپتیکی و اپتوالکترونیکی آن بوده است که بدلیل مطالعات کم در این زمینه داده های لازم جهت شناخت و بررسی بهتر این ترکیب در دست نمی باشد. به ویژه آنکه تا کنون هیچ گروهی با روش حلال گرمایی این آلیاژ نیمرسانا را تهیه و آنالیز نکرده است و ما معتقدیم که روش سنتز و شرایط اولیه و حتی پیش ماده ها قابلیت تغییر در خواص را خواهند داشت.

جهت تهیه نانو ذرات Cu₂Zn_{1-X}Fe_XSnS4 به روش حلال گرمایی از مواد اولیه معرفی شده در جدول ۳-۱-ج در حالت نسبت تناسب عنصری ۴: x: x ۲ برای عناصر Cu:Zn:Fe:Sn:S (۲ میلی مول معادل x= ۰ ،۱/۱،۹، II از کلرید مس x= ۰ ،۱/۱،۹، ۱۲،۰۰ میلی مول از کلرید روی II ۱ (برای محاسبه کافیست وزن اتمی را در مقدار میلی مول ضرب کنید)، x میلی مول کلرید آهن II چهار آبه(مانند محاسبات کلرید روی)، میلی مول معادل ۱۲۲۵۶g از کلرید قلع II دو آبه با انتخاب دمای عملیاتی °۲۲۰۰ در اتوکلاو به حجم ml (شکل ۳–۵-الف) استفاده شده است. ابتدا مواد اولیه را در یک بشر مخلوط نموده ومحلول حاصله را تحت چرخش یکنواخت قرار داده تا مواد اولیه در حلال اتیلن گلایکول حل شوند و در نهایت برای بدست آمدن محلول یکنواخت آنرا به مدت ۳۰min تحت حرارت ℃۸۰ قرار می دهیم که در نهایت محلول نارنجی رنگ که در شکل ۳–۵–ب نشان داده شده است حاصل می شود. سوسپانسیون حاصله را به درون اتو کلاو منتقل نموده و آنرا در کوره که به دمای مورد نظر در آزمایش رسیده است برای مدت ۲۴ ساعت انتقال می دهیم. در انتها اتوکلاو باید به طور طبیعی سرد شود و به دمای اتاق برسد. محصول نهایی که محلولی سیاه رنگ است(شکل ۳-۵-ج) را سه بار با مخلوط آب یون زدایی شده و اتانول به نسبت ۳:۱ با سانتریفوژ ۹۰۰۰ rpm/min به مدت ۱۵ دقیقه می شوریم تا عاری از محصولات و ناخالصی های ایجاد شده در حین واکنش شود. رسوب سیاه رنگ نهایی (شکل ۳–۵–د) را در آون خلا در دمای ℃۱۰۰ به مدت ۴h قرار می دهیم تا کاملا خشک شود.



شکل ۳-۵ : (الف) تصویر اتو کلاو، (ب) محلول شیری رنگ شامل پیش ماده های فلزی، PVP ، تی اوره و اتیلن گلایکول (ج) مخلوط محلول خارج شده از اتوکلاو و آب یون زدایی شده و اتانول و (د) پودر قهوه ای تیره نانو بلور CZFTS نهایی بعد از سانتریفوژ و خشک کردن در خلا.

۲–۷ آماده سازی محلول و زیر لایه جهت تهیه لایه های نازک

به جهت لایه نشانی به روش ساده قطره ای محلول با غلظت ۵mg/ml که از پخش کردن و حل کردن پودر نانوذرات تهیه شده در بخش های قبل در اتانول که به مدت چند دقیقه در التراسونیک قرار داده شده استفاده می نماییم که در نهایت محلول سیاه رنگ جوهر مانند یکنواخت حاصل می شود. در فرآیند لایهنشانی علاوه بر اهمیت غلظت و یکنواختی جوهر نانوبلور و روش لایه-نشانی تمیز بودن لایه ها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. به منظور پاکسازی زیرلایه های شیشه ، مراحل زیر به ترتیب انجام گرفت: ۱- قرار دادن زیرلایه ها در آب یون زدایی شده ID و محلول پاک کننده در حمام فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه

۲- شستوشو با اتانول در حمام فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه ۳- شستوشو با استن در حمام فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه ۵-خشک کردن لایه ها در آون خلا در دمای ۲۰۰° به مدت یک ساعت. ۸-۳ تهیه لایه نازک CTS به روش قطره ای و باز پخت در اتمسفر آرگون

برای لایه نشانی از قطره چکان مدرج و پایه ثابت که دارای فاصله حدودm ۳ بین نوک و زیر قطره چکان لایه شیشه می باشد که در شکل۳-۶-الف نشان داده شده است. برای لایه نشانی ابتدا روی شیشه با کمک چسب کالک یک فضای مستطیل شکل به ابعادcm ۲/۵×۳/۵/۱ ماسک گذاری کرده ایم تا از نفوذ و هدر رفت محلول به نواحی دیگر جلوگیری کنیم سپس مقدار ۳۰µL از محلول را روی زیر لایه ریخته و اجازه میدهیم به آرامی در هوای اتاق خشک شود و این کار را چهار مرتبه برای رسیدن به ضخامت میکرومتری تکرار می کنیم. شکل ۳-۶-ب تصویر نمونه ای که به این نحو حاصل شده اند را نشان می دهد. لایه ها را به مدت دو ساعت در دمای ۲۰۰°در خلا در آون تحت پخت اولیه قرار داده و سپس لایه هارا در کوره تیوپی در دمای ۲۵°۲۰م مدت اکستا باز پخت با شارش

۹-۳ تهیه لایه های نازک CZTS و CZFTS به روش قطره ای و باز پخت در اتمسفر آرگون و آرگون/سولفور

برای تهیه لایه های نازک این نمونه ها مانند روش بخش ۳–۸ عمل کرده ایم با این تفاوت که لایه ها را در دو اتمسفر متفاوت آرگون و آرگون/ سولفور در دمای C° ۵۰۰ به مدت ۳۰min در جعبه گرافیتی به همراه پودر سولفور و شارش آرگون قرار می دهیم.



شکل ۳-۶ :مراحل و ابزار تهیه لایه های نازک (الف) قطره چکان مدرج به همراه پایه ثابت و قابل تنظیم ارتفاع و حرکت به چپ و راست و جوهر نانو بلور تهیه شده در الترا سونیک، (ب) لایه نازک تهیه شده بر روی شیشه.

در فصل ۴ و ۵ به بررسی اجمالی نتایج حاصل از آنالیز های نانوذرات و لایه های نازک تهیه شده می پردازیم.

فصل جہارم چ

بحث وبررسی رومی نتایج

مشرضه یابی نانوذرات و لایه مای نارک CTS

۴-۱ مقدمه

در این بخش با توجه به تکنیک های مشخصه یابی به بحث و بررسی نتایج داده ها و نمودارهای مربوط به نانوذرات و لایه های نازک می پردازیم. در ابتدا نانوذرات CTS تهیه شده به روش حلال گرمایی با پیش ماده های کلرید فلزی با هدف بررسی تغییر مقدار عامل پوششی PVP و تاثیر دمای واکنش را مورد بررسی خواص ساختاری، فازی، خلوص و ریخت شناسی (ریخت شناسی)و خواص اپتیکی قرارمی دهیم و در ادامه به بررسی لایه های نازک ساخته شده بر روی زیر لایه شیشه با هدف بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی و اپتو الکترونیکی می پردازیم. در انتها نانوذرات CTS را با هدف بررسی اثر نمک استات مس و دمای واکنش تهیه نموده و به بررسی ساختار، فاز و خواص اپتیکی آنها پرداخته ایم و در نهایت لایه های نازک ساخته شده از آنها را تحت بررسی خواص الکتریکی و اپتو الکتریکی قرار داده ایم.

۲-۴ بررسی ساختار ، فاز، ریخت شناسی، نسبت تناسب عنصری و خواص اپتیکی نانوذرات CTS تهیه شده با کلرید مس و کلرید قلع

PVP بررسی تاثیر مقدار عامل پوششی PVP

شکل ۴-۱ نمودارهای نقش پراش پرتو X نمونه های تهیه شده با نمک کلرید مس وکلرید قلع(جدول ۳-۱) و مقادیر مختلف PVP ،(S1)، PVP)، (S3)،۰/۲(S4) ۰/۲، (S5) (S7)،۰/۵(S6) ۶/۰ وg(S8) ۷/۰ در دمای ۲۵ ۰۸۱ را نشان می دهد. قله های پراکندگی پهن اصلی XRD برای نانو ذرات CTS در موقعیت های °۵۶.۲۲ و ۵۶.۲۲ ۴۷.۳۲ ،۵.۵، ۳۲-۹ ۲ قرار دارند،که با صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۴) و (۳۱۲) کاملا مطابقت دارند و تایید کننده فاز چهار گوشی⁽(JCPDS No.089-4714) می باشد که در توافق با بسیاری از مقالات نیز می باشد[۱۸، ۱۴، ۱۳،۱۰] .



شکل ۴-۱ : نقش پراش های XRD نانوذرات CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP.

با توجه به موقعیت قله ها و عدم حضور قله های اضافی مربوط به فازهای دوم مانند S_vCu_{2-x}S ، SnSe SnSe SnSe می توان ادعا نمود که فاز خالص ماده حاصل شده است. همانطور که در شکل ها مشخص است با افزایش مقدار PVP تا Yor شدت قله ترجیحی (۱۱۲) افزایش ملموسی یافته و بعد از آن شاهد کاهش شدت می باشیم. در حالتی که مقدار PVP، g Y/۰ است شدت قله (۱۱۲) بیشتر از بقیه نمونه ها می باشد. این افزایش شدت می تواند مربوط به کیفیت بلورینگی و جذب انتخابی PVP روی صفحات با توجه به تغییر مقدار PVP باشد.جدول ۴–۱ اندازه بلورک (رابطه شرر ۲–۲) ، ثابتهای شبکه و اعوجاج چهارگوشی^۲ c/2a (که در شبکه چهارگوشی کامل مقدار این پارامتر برابر یک می باشد)(رابطه۲–۴–الف) نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. با توجه به اندازه بلورک نمونه های تهیه شده می توان بیان نمود که پهن شدگی قله های نقش پراش XRD به دلیل کوچک بودن اندازه بلورک ها (جدول ۴–۱) می باشد. همانطورکه در جدول ۴–۱ مشخص است، مقدار اعوجاج

¹ Tetragonal

² Tetragonal distortion

چهار گوشی برای بیشتر نمونه ها بزر گتر یا کوچکتر از یک می باشد که می تواند ناشی از حضور کرنش و نسبت تناسب عنصری متفاوت نمونه ها رخ داده باشد[۸۶].

جدول ۴-۱ : اندازه بلورک قله (۱۱۲)، ثابتهای شبکه و اعوجاج چهارگوشی نمونه های CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP.

نمونه	اندازه بلورکnm	ثابتهای شبکهÅ	c/2a
\$1	۴/۵۳	a=b=a/frs c=1./vrs	•/٩٨٧۴
S2	4/92	a=b=0/418 c=1./NV4	٠/٩٩۵۵
S3	4/84	a=b=۵/۶۴ι c=ι・/λ۴γ	۱/۰ • ۳۳
S4	۳/۷۸	a=b=۵/۴۱۶ c=۱۰/۹۱۲	۱/۰۰۷۳
S5	۷/۳۲	a=b=۵/۴۱۴ c=۱۰/λ۶۶	۱/۰۰۳۵
S6	4/87	a=b=۵/۴۱۵ c=۱۰/λ۶λ	۱/۰ ۰ ۳۵
\$7	۴/۳۲	a=b=۵/۴۱۷ c=۱۰/۸۶۳	1/••58
S8	۴/۷۴	a=b=0/٤١٧ c=1./٧٤٢	۱/۰ • • ۵

یکی از باورهای ما بر این است که افزایش غلظت مقدار PVP به نسبت حلال اتیلن گلایکول (EG) قادر است که در شکل گیری ذرات موثر باشد(چرا که با افزایش مقدار PVP ما شاهد غلیظ شدن محلول و حالت ویسکوزیته (چسبندگی) بیشتر در محلول اولیه هنگام تهیه نمونه ها بودیم) بر این اساس در ادامه به بررسی تاثیر مقدار PVP بر اندازه بلورک ،کرنش شبکه و ریخت شناسی نمونه ها پرداخته ایم.

شکل ۴-۲ تغییرات اندازه بلورک D و کرنش شبکه ٤ (۲-۳)را بر حسب نسبت PVP را نشان می دهد. آنچه که نتایج نشان می دهند این است که با افزایش اندازه بلورک، کرنش کاهش یافته است و همچنین با افزایش نسبت PVP در مقدارPV۶ در نمونه S5 بیشترین افزایش بلورک و کاهش کرنش دیده می شود که در اینجا شاید بتوان نتیجه گرفت که مقدارg ۱۰/۴ز PVP می تواند یک نقطه تغییر بحرانی محسوب شود. جهت بررسی بیشتر این فرضیه باید به بررسی ریخت شناسی و بحث بر روی نحوه شکل گیری ذرات بپردازیم.



.PVP شکل $^{+-7}$: نمودار های تغییرات اندازه بلورک D و کرنش شبکه $_{2}$ بر حسب تغییرمقدار $^{-7}$

در فرایند حلال گرمایی حضور عامل پوششی یا پایدار کننده نقش مهمی را در ریخت شناسی و اندازه ذرات نهایی ایفا میکند. شکل۴–۳ تصاویر FESEM نانوذرات CTS سنتز شده با مقادیر PVP متفاوت را نشان می دهد و جدول ۴–۲ به معرفی ریخت شناسی واندازه ذرات (با استفاده از نرم افزار اندازه گیری^۱ انجام شده است) به طور خلاصه می پردازد.

همانطور که در شکل ۴–۳ مشاهده می شود، در حالتی که مقدار PVP ،۰ و g ۰، ۱ست ذرات بسیار بزرگ در حد میکرومتر و ذرات کوچک نانومتری بهم چسبیده قابل مشاهده هستند. هنگامیکه مقدار PVP افزایش می یابد اندازه ذرات کاهش می یابند بطوریکه هنگامی که مقدار PVP به ۲/۰ وg ۳/۰ افزایش می یابد شکل ذرات کروی تر و یکنواخت تر و توزیع اندازه ای ذرات باریک تر می شود. هنگامیکه مقدار PVP به p۶/۰ می رسد ذرات کروی و صفحات شش ضلعی با اندازه های مختلف در محیط ظاهر می شوند. اگرچه در این ناحیه بهم چسبیدگی ذرات کمتر دیده می شود اما آنچه که مشهود است غیر یکنواختی اندازه و شکل ذرات موجود در محیط می باشدکه میتواند

¹ measurment

بیانگریک نقطه بحرانی در فرایند شکل گیری ذرات باشد که عملا نیازمند بررسی دقیق در ناحیه تغییرات بسیار باریک ۵/۰>PVP=۰/۴ می باشد. آنچه که مسلم است در مقدار g PVP=۰/۴ یک حالت خاص رخ داده است که بر روی شکل ذرات موثر بوده است که در ادامه به بحث بر روی فرایند شکل گیری ذرات در این ناحیه بیشترمی پردازیم. در محدوده pvo-۵/۰ از PVP ، با توجه به تصاویر، ذرات کروی غیر یکنواخت بهم چسبیده در محیط دیده می شوند.

نتایج نشان می دهند وقتی که مقدار PVP در محیط بیش از اندازه g ۵/۰ باشد، به نظر می رسد که چسبندگی محیط بالا می رود و محیط برای رشد ذرات مناسب نمی باشد. آنچه که بر طبق گزارشات مقالات [۶۹٬۵۲ و ۸۷] می دانیم، هنگامیکه مقدار PVP در محیط کافی باشد با ایجاد یک کلوئید در اطراف ذره تمام سطح آن را می پوشاند بنابراین رشد ذرات در تمامی جهات کنترل و محدود می شود که سبب رشد ذرات بطور یکنواخت می شود. همچنین جذب مناسب PVP روی سطح ذرات مانع بهم چسبیده شدن آنها خواهد شد.

فرایند رشد نانوذرات CTS در روش حلال گرمایی می تواند بدین شرح باشد : در ابتدا یک Cu^{+2} کمپلکس فلز-تی اوره در محیط در اثر پیوند یونهای فلزی و منبع سولفور حاصل می شود. یون Cu^{+2} در محیط توسط اسید سولفوریک که توسط واکنش بین آب موجود در نمک فلزات و EG با تی اوره ایجاد شده است، به Cu^{+} کاهش می یابد. کمپلکس های تشکیل شده در محیط در اثر دما در مدت زمان طولانی واکنش تجزیه می شوند و هسته های بلوری حاصل می شوند و متعاقبا رشد ذرات نیز روی خواهد داد.

ذرات خیلی کوچک بلوری دارای انرژی سطح زیادی هستند و ناپایدارند با بهم چسبیدن این ذرات در محیط با هم ذره پایدار حاصل می شود که با جذب PVP روی سطح رشد در طول فرایند نیز کنترل خواهد شد. ذره در طول فرایند با توجه به مدت زمان واکنش بزرگتر خواهد شد که تحول ذره طبق فرایند رشد و توسعه اسوالد صورت می پذیرد[۶۹٬۵۲ و ۸۷] .



شکل۴-۳: تصاویر FESEM (با بزرگنمایی ۳۵۰۰۰) نمونه های CTS تهیه شده با مقادیر مختلف PVP.

نمونه	مقدار (PVP(g	ريخت شناسى	اندازه ذرات
S1	PVP=∙	ذرات شبه کروی بهم چسبیده	۵۰۰nm-۱µm
S2	PVP=•/N	ذرات شبه کروی بهم چسبیده	δ⊷nm-1µm
S3	PVP=•/۲	ذرات شبه کروی بهم چسبیده	2++-49+um
S4	PVP=•/٣	ذرات شبه کروی	۳••-۴۵•nm
S5	PVP=•/۴	ذرات شبه کروی و ذرات شش گوشی	۱۴۰-۱۸۰nm
S6	PVP=٠/۵	ذرات شبه کروی بهم چسبیده	1414.nm
S7	PVP=•/۶	ذرات شبه کروی بهم چسبیده	1718-nm
S8	PVP=•/Y	ذرات شبه کروی بهم چسبیده	17-18-nm

جدول ۴-۲: اثر مقدار PVP بر شکل و اندازه نانوذرات تهیه شده.

همانطور که مجموع نتایج اندازه بلورک، کرنش و ریخت شناسی نمونه ها نشان داد، نمونه S5 مخلوطی از ذرات کروی و شش گوشی با بیشترین اندازه بلورک و کمترین میزان کرنش می باشد که تا کنون گزارشی در این زمینه و حضور ذرات شش گوشی دیده نشده است و خود این امر بیانگر یک حالت خاص و بحرانی در سیستم با توجه به مقدار PVP استفاده شده دارد. بنابر این ما بر آن شدیم که در ادامه این مبحث تحقیقات را معطوف به این حالت خاص، یعنی بررسی بیشتر روی نمونه S5 انجام دهیم.

بعلت شباهت ساختاری فاز مکعبی و چهار گوشی CTS و عدم توانایی تشخیص این دو فاز با نقش پراش XRD از آنالیزتکمیلی رامان جهت تشخیص و تفکیک این دو فاز از هم استفاده کرده ایم. طبق گزارشات نتایج طیف رامان قادر است تقارن ساختار بلوری، قدرت پیوندهای شیمیایی و بارهای عناصر سازنده را بازتاب دهد و همچنین کیفیت بلورینگی و اندازه ذره در شدت و پهنای قله های طیف رامان نقش مهمی را ایفا می کنند[۲۷ و ۴۴] . با توجه به اینکه تمامی نقش پراش های XRD نمونه ها به هم شباهت دارند و هیچ قله ای که متعلق به فاز ثانویه باشد، مشاهده نشده است صرفا جهت بررسی خلوص ماده و تایید ساختار چهار گوشی و با هدف بررسی بیشتر از نمونه SS طیف رامان گرفته شده است. شکل ۴-۴ طیف رامان نمونه S5 تحت برانگیختگی لیزر با طول موج ۷۸۵nmرا نشان می دهد.



شکل ۴-۴: طیف رامان نانوذرات CTS تهیه شده با ۴g ۰/۴ از PVP (نمونهS5) .

همانطور که در شکل دیده می شود قله های پهن قرار گرفته در موقعیتهای¹⁻۳۳۷ و TT۶ و TT۶ با توجه به گزارشات مقالات که به طور خلاصه در جدول۴–۳ برای فازهای مختلف CTS و فازهای دوم آورده شده است، بیانگر این است که ساختار تشکیل شده در سنتز ما همان چهار گوشی و بدون حضور فازهای ثانویه می باشد.

جدول۴-۳: خلاصه ایی از موقعیت قله های رامان ترکیبات سه تایی CTS و فازهای دو گانه.

فاز	موقعیت قله های رامان ¹⁻ cm	مرجع
CTS-Tetragonal	292.779.707	[^^]
CTS-Cubic	۲۶۷ ،۳۰۳ ،۳۵۶	[^\]
CTS-Orthorombic	۳۱۸	[^\]
CTS-Monoclinic	302.24 .	[^\]
SnS	719,190,180	[^^]
SnS ₂	۳۱۴	[^\]
Sn_2S_3	۳۲ ،۶۰ ،۳۵۲	[^\]
ZnS	307.770	[^\]
Cu _{2-x} S	۴۷۵	[^\]

حضور عامل پوششی باعث بسته شدن پیوندهای سطح نانوذرات شده و یک سطح غیر فعال ایجاد می کند که سبب پایداری بیشتر نانوذرات و مانع تجزیه پذیری شیمیایی آنها می شود. از سوی دیگر نوع لیگاندهای عامل پوششی در نهایت سبب کاهش یا افزایش گذارهای اپتیکی، الکتریکی و اپتوالکترونیک می شود[۸۹ و ۹۰]. یکی از دلایل ما برای استفاده از PVP علاوه بر کنترل شکل و اندازه ذرات ایجاد یک سطح آبدوست برای نانوذرات تهیه شده می باشد تا بتوانند به راحتی در حلال های پایه آبی حل شوند تا جهت استفاده برای تهیه لایه های نازک مناسب باشند. برای بررسی حضور لیگاندهای پوششی PVP و یا اتیلن گلایکول از مطالعه و بررسی طیف عبوری FT-IR در محدوده ¹⁻ ۵۰۰ د⁻¹ برای نمونه SS بهره برده ایم.

در طیف شکل ۴-۵ نوار پهن¹ ۳۳ ۳۴۳۸ مربوط به نوسان کششی^۱ طولی PVH از مولکول آب است. نوارها در موقعیت های¹-۵۵ cm⁻¹ ۲۸۵۵ و¹-۱۳۹۷ پیوندهای متیلن CH₂ از واحدهای PVP را تعریف می کنند. نوار در موقعیت ¹-۱۶۷۳cm مربوط به پیوندهای قوی C=O از گروه لاکتامیدهای PVP می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد[۸۵،۹۱ می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد از ۸۵،۹۱ می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد مراحا می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد مراحا می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد مراحات می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد مراحات می باشد. نهایتا نوار در موقعیت¹-۱۰۷۶cm مربوط به نوسان کششی N-C می باشد مراحات مرحات مرحان مراحات می دهد که لیگاندهای اتیلن گلایکول نیز روی سطح مضور دارند[۲۱]. نتیجتا اینکه نانوذرات CTS دارای یک سطح آبدوست می باشند [۲۱،۵۲] . که به راحتی در حلال های پایه آبی مثل اتانول و آب حل می شوند و یک جوهر پایدار و مناسب به منظور تهیه لایه نازک به منظور استفاده در سلول خورشیدی لایه نازک ایجاد می کند [۲۱،۵۲] .

¹ Stretching



شكل ۴-۵ : طيف FT-IR نانوذرات شبه كروى CTS با (S5) PVP=۰/۴ (نمونهS5) .

۲-۲-۴ بررسی تاثیر دما واکنش در سنتز نانوذرات CTS با کلرید قلع ، کلرید مس و PVP = ۰/ ۴ g(نمونه S5)

در ادامه تحقیق، به دلیل تشکیل همزمان ذرات با دو شکل کروی و شش ضلعی در نمونه SS که در دمای ² ۱۸۰ تهیه شده بود که تاکنون گزارش نشده است و می تواند بیانگر یک حالت بحرانی شکل گیری ذره باشد، برآن شدیم که در این بخش به بررسی تاثیر دمای واکنش بر روی نمونه SS بپردازیم. با توجه به اینکه دمای جوش اتیلن گلایکول، حلال مورد استفاده در سنتز ما ² ۱۹۷ میباشد نمونه دیگر را در دمای بالاتر از نقطه جوش حلال در دمای² ۲۲۰ تهیه نمودیم. بنابر این در این بخش به بررسی نمونه های تهیه شده با کلرید مس، کلرید قلع با PVP = ۰/۴g در دمای(C180) ۱۸۰°C (که همان نمونه SS می باشد) و(C220) ² ۲۲۰ می پردازیم.

شکل ۴-۶ ⊣لف نقش پراش پرتو X ، نمونه های سنتز شده CTS را در دو دمای (C180) ۲۲۰۰۷و (C220) C°۲۲ نشان می دهد. قله های اصلی قرار گرفته در ۵۶/۱۳[°] و ۲۲/۰۷ ، ۴۷/۴۴ ، ۳۳/۰۷، ۲۵۳=۲۸/۵۳ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۴) و (۳۱۲) می باشند، که بیانگر ساختار چهار گوشی با گروه فضایی I-42m مطابق با شماره کارت 4714 -JCPDS no. 89 گزارش شده در مقالات می باشد[۱۸، ۱۴، ۱۳،۱۰] . همانطور که در شکل۴-۶-الف مشاهده می شود قله ترجیحی صفحه (۱۱۲) در نمونه C220 دارای شدت کمی بیشترنسبت به نمونه C180 می باشد که بیانگر کیفیت بلورینگی بهتر نمونه C220 می باشد.



شکل ۴-۶ : (الف) نقش پراش های XRD و (ب) نمودار β_{hkl}cosθ بر حسب 4sinθ نانوذرات CTS تهیه شده در دو دمای(C180) ۵۰°۲ و(C220) ۲۲۰°C با PVP= ۰/۴g .

از آنجایی که محیط سنتز نانو ذرات در طول واکنش، تحت فشار و دمای بالا در مدت زمان طولانی قرار دارد، شرایط موجود میتواند بر روی شکل و اندازه نانوذرات بسیار مؤثر باشد. جهت بررسی اندازه مؤثر بلورک و کرنش وارد شده از رابطه (۲–۵) ویلیامسون– هال با تقریب مدل کرنش یکنواخت استفاده نموده ایم. جدول۴–۴ و شکل ۴–۶–ب نتایج محاسبات اندازه بلورک،کرنش شبکه ،ثابت های شبکه و حجم سلول واحد (رابطه ۲–۴–الف)را برای دو نمونه C180 و C220 نشان می دهد. نتایج موجود در جدول۴–۴ بیانگر این است که علامت و مقدار کرنش بطور قوی ، توسط اندازه بلورک و دمای واکنش برای هر دو نمونه کنترل می شود. علامت منفی کرنش بیانگر حضور کرنش تراکمی در شبکه می باشد، در حالی که علامت مثبت نشان از حضور کرنش انبساطی در شبکه است که در گزارشات بعضی مقالات اشاره به این شده است که حضور کرنش انبساطی می تواند بیانگر توزیع اندازه ای یکنواخت ذرات باشد [۹۴–۹۲] . همانطور که مقادیر موجود در جدول۴–۴ نشان می دهند مقدار کرنش نمونه C180 بزرگتر از 2020 می باشد که این افزایش کرنش به سبب کاهش اندازه ذرات در نمونه C180 می باشد. هر چقدر ذرات کوچکتر باشند نقایص ساختار در مرزهای دانه ها افزایش می یابدکه سبب ایجاد یک میدان تنش^۱ در این نواحی می شود که این میدان تنشی سبب ایجادکرنش در شبکه می شود. هر چقدر این "میدان فشار" به دلیل کوچک بودن ذرات بیشترشود کرنش در شبکه افزایش می یابد. [۴۴–۹۲] . در اینواحی می شود که این میدان تنشی سبب ایجادکرنش شبکه افزایش می یابد. از ۹۴–۹۲] . در اینواحی می شود که این میدان تنشی سبب ایجادکرنش نور شبکه می شود. هر چقدر این "میدان فشار" به دلیل کوچک بودن ذرات بیشترشود کرنش در نیکه افزایش می یابد. از ۴۹–۹۲] . در اینواحی می شود که این میدان تنشی سبب ایجادکرنش نور میکه می شرد می بهد از شد نواحی می شود که این میدان تنشی سبب ایجادکرنش شبکه افزایش می یابد. در ۲۹۰ میدان فشار" به دلیل کوچک بودن ذرات بیشترشود کرنش در نور می می ایند در اینجا با افزایش دما تاک

جدول ۴-۴: اندازه بلورک، کرنش شبکه، ثابتهای شبکه، پارامتر اختلال چهار گوشی و حجم سلول واحد نانوذرات CTS.

نمونه	(nm) اندازه بلورک	کرنش شبکه ^{۳-} ۱۰×	(Å) ثابتهای شبکه	c/2a	∨(ų)
C180	۵/۶۱۴	-۴/۵	a=b=۵/۴۱۶	•/९९९	T1V/FFT
			$c = 1 \cdot / \lambda T T$		
C220	۱ ۱/۵۶۹	٣/٣	a=b = ۵ /۴۲۳	•/९९۶	T1V/VST
			$c = i \cdot / \lambda \cdot \Delta$		

شکل ۴-۷ طیف رامان نمونه C180 و C220 را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، قله های قرار گرفته در موقعیت های ¹⁻۳۳۷cm و¹⁻۲۹۶ طبق جدول

¹Stress Field

۴-۳ساختار چهار گوشی نانوذرات CTS را تایید می کنند. در نمونه C220 یک قله کوچک در cm⁻¹ ۳۰۱⁴ قرار دارد که مربوط به SnS₂ با ساختار شش گوشی می باشد(جدول ۴–۳). طبق گزارش فرناندز ^{(۱}و همکارانش [۸۸] فازهای ترکیبات Sn_xS_y زمانی توسط نقش پراش XRD قابل مشاهده هستند که نمونه بسیار دارای ازدیاد Sn باشد به همین دلیل است که در نقش پراش XRD قله ای مرتبط با ترکیب SnS₂ مشاهده نشده است. از سوی دیگر قله های پهن و کم شدت رامان می تواند مرتبط با بی نظمی کاتیونها و کیفیت پایین باشد (۸۸].



شکل۴-۷ : طيف رامان نانوذرات CTS.

یکی از چالش های ترکیبات سه تایی سولفور دار این است که نسبت تناسب عنصری آنها بعد از سنتز به علت واکنش پذیری متفاوت عناصر موجود در ترکیب، شرایط سنتز و عامل پوشش دهنده تغییر خواهد کرد و این تغییرات بسیار مؤثر درخواص اپتیکی، الکتریکی و اپتو الکترونیکی نمونه خواهند شد. بنابر این یکی از آنالیز هایی که اهمیت فراوانی در بررسی نمونه های CTS دارد آنالیز (EDAX) می باشد. نتایج آنالیزSDS که از نمودارهای شکل ۴–۸ استخراج شده اند درجدول ۴–۵ نشان داده شده است.

¹ Fernandes



شکل ۴-۸ : نمودارهای طیف EDS نانوذرات CTS .

جدول ۴-۵ : نتایج آنالیز های EDS نانوذرات CTS .

نمونه	Cu:Sn:S (at%)	Cu/Sn	S/Cu+Sn
C180	48/20: 10/00:26/20	۲/۳۳	1/10
C220	۵·/··: ۱۸/۷·:۳۱/۳·	1/88	١

آنچه که مشخص است دمایک پارامتر ترمودینامیکی مؤثر و تغییر دهنده سرعت و سینتیک واکنش وموثر بر واکنش پذیری فلزات در ترکیب سه تایی نیمرسانا CTS می باشد. طبق نتایج، نمونه واکنش وموثر بر واکنش پذیری فلزات در ترکیب سه تایی نیمرسانا CTS می باشد. طبق نتایج، نمونه 0 C180دارای ازدیاد ا¹ و کمبود Sn ^۲می باشد در حالی که نمونه 2200 دارای کمبود u c افزایش Sn می باشد. اگر چه طبق تئوری باز- اسید سخت-نرم^۲ [۹۵]، که در آن سرعت و قدرت واکنش پذیری عامل های پایه اسیدی را بصورت (سخت) +Sn² (نرم) +O مطرح می کند، انتظار می رود که در نمونه 2200 نیز دارای ازدیاد Cu باشیم که نتایج EDS مطابقت با این امر ندارد; اما عواملی چون قدرت هم آرایی[‡] حلال (هم آرایی شرایطی است که در آن یون فلز در مرکز و مولکولها و یونهای دیگر در اطرافش قرارمی گیرند که این شرایط را حلال مورد استفاده در سنتز فراهم می آورد)

¹ Cu-rich

² Sn-poor

³ The hard-soft acid-base theory

⁴ Coordination

داخل اتوکلاو(البته دستگاه ما قابلیت اندازه گیری آن را ندارد) و مدت زمان سنتز می باشند، قادرند روی سرعت واکنش پذیری بین Cu و S و یا Sn و S تاثیر بگذارند. در اینجا ازدیاد S در نمونه C180 دیده می شود که می تواند به دلیل باقیماندن ترکیبات ارگانوسولفور(ترکیبات ارگانیک شامل سولفور) شکل گرفته درحین سنتز نانوبلور ها رخ داده باشد.

شكل ۴–۹ تصاویر FESEM نانو ذرات سنتز شده C180 و C220 را نشان می دهد. اندازه نانو ذرات کروی ۱۴۰nm–۱۲۰و صفحات شش ضلعی با اندازه طول ضلع های متفاوت تقریبا در محدودهmm - ۲ μm می باشند. غیر یکنواختی شکل و اندازه نانوذرات به دلایل جذب متفاوت و انتخابی PVP روی سطح در اثر افزایش دمای واکنش ، ازدیاد Sn و دمای واکنش می باشد.گروه تحقیقی این پروژه بعد از بررسی گزارشات مقالات به این نتیجه رسیدند که شکل گیری نانو ذرات CTS براساس سازوکار هسته گذاری-تجزیه پذیری- تبلورمجدد [۶۹ و ۶۹] (در فصل اول شرح کامل داده شده است) صورت پذیرفته است. تصور ما برای شکل گیری نانوذرات شش ضلعی بر این اساس است که، نانو بلورهای کوچک تشکیل شده اولیه CTS در محیط سنتز بدلیل انرژی آزاد سطح بالا، ناپایدار می باشند، بنابراین نانو بلور های کوچک به هم می چسبند و رشد می کنند و نانو ذرات کروی بزرگ را تشکیل می دهند در حالی که PVP روی سطح نانو ذرات به صورت انتخابی جذب می شود. در حین فرایند نانو ذرات به صورت تدریجی کنار هم جمع شده و تشکیل یک خوشه می دهند این پدیده مربوط به مقدار PVP به کار رفته در سنتز نانو ذرات میباشد. چرا که اگر مقدار PVP کافی نباشد، بنابراین نمی تواند روی همه صفحات متبلور جذب سطحی شود. خوشه ایجاد شده تحت دما و فشار بالای داخل اتو کلاو تغییر شکل می دهد به طوری که نانو ذره میانی به ذرات اطراف نیرو وارد کرده و به طور تدریجی ذرات را از هم دور می کند.



شکل ۴-۹ : (الف) و (ب) تصاویر FESEM و (ج) و(د) نمودارهای توزیع اندازه ای نانوذرات CTS.

اگرنیروی وارده زیاد و تحت فشار بالا باشد ذرات کاملا از هم جدا می شوند و اگر ناکافی و تدریجی وارد شود به علت در هم روی ذرات سبب تولید صفحات دو بعدی شش ضلعی را می دهند عملا در محیط یک رقابت بین نیروهای درون ذره ای و بیرون ذره ای رخ می دهد. شکل ۴-۱۰ نمودارهای ²(*Ahv*) را بر حسب (انرژی فوتون) hv برای C180 و C220 نمایش می دهد. انرژی گاف

نواری C180 برابر است با ۱/۳eV می باشد که از انرژی گاف نواری C220 که برابر ۱/۴eVمی باشد، کمتر است. اما ما انتظار داشتیم که با توجه به بزرگ شدن اندازه ذرات در سنتز در دمای²° ۲۲۰ شاهد کاهش گاف نواری باشیم که این مساله با آنچه تاکنون گزارش می شود مغایر است. احتمالا این اختلاف مقدار به دلیل افزایش Sn در نمونه C220 می باشد.

بر طبق گزارش مالربا و همکارانش[۹۶] ، افزایش مقدار Sn یک فاکتور مهم در تغییر و افزایش انرژی گاف نواری برای نیمه رسانای چهارتایی CZTS می باشد. آنها گزارش کرده اند که افزایش Sn سبب کاهش جذب در زیر نوارها به سبب کاهش نقایص می شود. همچنین آنها گزارش کردند هنگامیکه مقدار $\frac{Sn}{Cu}$ افزایش می یابد انرژی گاف نواری از ۱/۶۸eV به ۱/۶۳eV افزایش می یابد. در تحقیق ما نیز وقتی نسبت $\frac{Cu}{Sn}$ در 1080 و 2220 از ۲/۳۳ به ۱/۶۲۷ کاهش می یابد، انرژی گاف نواری از ۲/۳۰ به ۱/۶۷ کاهش می یابد. انرژی گاف نواری از ۱/۶۴ می می باشد، انرژی گاف نواری در تحقیق ما نیز وقتی نسبت می در انرژی می توان بیان نمود که با تغییر نسبت تناسب عنصری فلزات، از ۲/۳۰ به ۱/۴eV تغییر می کند. بنابراین می توان بیان نمود که با تغییر نسبت تناسب می شود.



همانطور که در شکل ۴–۱۰ مشاهده می شود روند تغییر شیب جذب هر دو نمونه یکنواخت و افزایشی نیست بطوریکه در طول موج ۷۰۰ nm روند افزایشی تدریجا به سمت کاهش و سپس بصورت خطی و یکنواخت در می آید. با توجه به بررسی این تغییرات شاید بتوان در نمودار جذب یک نقطه تغییر روند جذب در نظر گرفت که ما آنرا نقطه عطف نامگذاری کرده ایم.

تفاوت روند تغییر جذب در اطراف نقطه عطف شاید بدلیل رقابت بین پیوندهای داخلی و بیرونی^۱ ذره باشد که بدلیل پیوندهای آویزان (آزاد)^۲ آنیون-کاتیون پدید آمده روی پیوند بزرگ فشاری-القایی^۳ باشد که در اثر گسیختگی جابجایی اتمی رخ داده باشد . نتایج طیف PL دو نمونه که در شکل ۴-۱۱ قابل مشاهده است می تواند نتایج بیان شده را نیز تایید نماید.



شکل ۴-۱۱ : طیف فوتولومینسانس نمونه های C180 و C220 اندازه گیری شده در دمای اتاق.

همانطور که مشاهده می شود محل قله نمونه C180 درانرژی ۱/۴۸ eV تحت طول موج برانگیختگی ۴۹۰nmجلوتر از انرژی گاف نواری همین نمونه (۱/۳ eV) قرار گرفته است که می تواند بدلیل نقایص ناشی ازغیر تناسب عنصری بودن ترکیب باشد که سبب اختلال در گذار های پذیرنده-

¹ Inter and intra bonds

² Dangling bond

³ Pressure-induced

دهنده شده باشد. دلیل دیگر مرتبط با شکل ذرات می تواند باشد چرا که ما معتقدیم در نمونه یک رقابت بین جمع شدگی نانوبلورها در کنار هم و ایجاد یک انرژی چسبندگی و تغییر شکل دادن در اثر تراکم نانوبلورها وجود دارد. اما در نمونه C220 هیچ قله ای با همان طول موج برانگیختگی دیده نمی شود. علت مشاهده نشدن قله در این نمونه می تواند ناشی از وجود مراکز بازترکیب غیرتابشی که بدلیل نقایص عنصری حاصل شده اند، باشد که سبب افزایش طول عمر حامل ها گردیده و نشر به صفر نزدیک شده است.

۴-۳ بررسی خواص فیزیکی و اپتو الکترونیکی لایه های نازک CTS تهیه شده در شرایط نمونه های C180 و C220

۴-۳-۴ بررسی ریخت شناسی، نسبت عنصری و خواص اپتیکی لایه های نازک

در این بخش به مشخصه یابی لایه های تهیه شده تحت شرایط بیان شده در بخش ۳–۸ می پردازیم . همانطور که در بخش ۳–۸ اشاره شد به منظور تهیه نمونه های لایه نازک از جوهر نانوذرات نمونه های C180 و C220 استفاده شده است، که نمونه ها بعد از لایه نشانی قطره ای بر روی زیر لایه های شیشه تحت پخت در دمای ۲۰۵۵ در اتمسفر آرگون قرار گرفته اند که در این بخش به ترتیب به صورت CTh180 و CTh220 نامگذاری شده اند.

شکل ۴–۱۲ تصاویر FESEM سطح از بالا ، برش عرضی و نمودارهای توزیع اندازه ای ذرات، لایه های نازک CTh180 و CTh220 را نشان می دهد.



شکل ۴–۱۲ : تصاویر FESEM نمای بالا، برش عرضی و نمودارهای توزیع اندازه ای لایه های نازک CTS (الف ، ج و ه) C^{Th} و (ب ، د ، و) C^{Th} 220 .

 $C^{Th}180$ و $C^{Th}220$ و $C^{Th}180$ ،خصوصا نمونه های $C^{Th}180$ و $C^{Th}220$ ،خصوصا نمونه $C^{Th}180$ غیر یکنواخت و نا هموار و زبر می باشند. همچنین برای هر دولایه نازک به نظر می رسد که به سبب بزرگ بودن اندازه ذرات بطورطبیعی فضاهای خالی بین این ذرات ایجاد می شود که در نهایت سبب عبور نور خواهد شد. ضخامت لایه نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر $m\mu$ ۱/۰۴ و برای نمونه عبور نور خواهد شد. ضخامت لایه نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای لایه های $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای لایه های حوانه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای لایه های حوانه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -د برای نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -ج برابر P^{-1} -د برای نمونه $C^{Th}180$ در شکل P^{-1} -د برابر P^{-1} -د برای نمونه P^{-1} -د برای ایم برای لایه های حرافی P^{-1} -د برابر P^{-1} -

در اتصال پشت و افزایش طول عمر حامل ها می شود [۹۷] . با توجه به نمودارهای توزیع اندازه ای دو انصال پشت و افزایش طول عمر حامل ها می شود [۹۷] . با توجه به نمودارهای توزیع اندازه ای دو نمونه(شکل۴–۱۲–ه و ۴–۱۲–و) اندازه ذرات هر دو نمونه یکنواختتر و بزرگترازنانوذرات اولیه سنتز شده 180 و 220 می باشند.

شکل ۴–۱۳ طیف های عبور و بازتاب اپتیکی از سطح لایه های نازک CTh180 و CTh20 را بعد از پخت در محدوده طول موجی ۱۱۰۰nm–۱۰۰۰را نشان می دهد. طیف عبوری از سطح نمونه ها وابستگی طیفی ضعیفی را در ناحیه طول موج های مرئی نشان می دهند. بر طبق تصاویرFESEM به دلیل وجود جاهای خالی بین نانوذرات و روی سطح به طور طبیعی پرتو از این نقاط عبور می کند بنابر این عبور لایه ها در ناحیه UV از صفر شروع نشده اند. در ناحیه IR، عبور لایه ها، به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. توجه شود که نسبت Cu در ادامه با نشان دادن نتایج EDS به بحث در این زمینه می پردازیم.



شکل ۴–۱۳: طیف های (الف) عبور و (ب) بازتاب لایه های نازک $C^{Th}180$ و $C^{Th}180$.

جدول ۴-۶ نتایج حاصل از EDS لایه های نازک که از طیفهای شکل ۴-۱۴ استخراج شده اندرا نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود نمونه ها بعد از پخت دارای کمبود Cu می باشند و ازدیاد Sn مشهود می باشد. طبق گزارشات مقالات متعدد سطح لایه نازک نمونه ها، اندازه ذرات و طیف عبور لایه ها به نسبت تناسب عنصری وابسته هستند، همچنین در بیشتر مقالات طیف عبور نمونه ها تا نواحی طول موجهای بلند تا ۲۱۰۰nm نیز نشان داده شده است تا با ملاحظه قله در طیف نسبت به رفتار نیمه رسانا بودن ترکیب اطمینان حاصل نمایند اما در اینجا چون امکانات آزمایشگاهی و آنالیزی ما قادر به اندازه گیری طول موجهای بلند نبود برای یافتن موقعیت قله و کسب اطمینان از رفتار نیمه رسانا بودن به بررسی مقایسه ای بین نتایج خود و دیگران پرداخته ایم. فرناندز¹ و ممکارانش [۱۰] نشان دادند، هنگامیکه نسبت مای بین نتایج خود و دیگران پرداخته ایم. فرناندز¹ و همکارانش [۱۰] نشان دادند، هنگامیکه نسبت می یاد، سبب افزایش اندازه ذرات ، شکل ممکارانش [۱۰] نشان دادند، هنگامیکه نسبت مور در ناحیه VU می شود. بنا بر این انتظار داریم طبق جدول ۴–۶ عبور لایه کالی روی سطح وافزایش عبور در ناحیه VU بیشتر باشد که این امر در طیف های عبور شکل ۴–10–الف مشهود می باشد.



. $C^{Th}220$ و (ب) $C^{Th}180$ (الف) (الف) C^{Th}180 و (ب) في C^{Th}220 و (ب) متكل

و C Th 220.	$C^{Th}180$	لایه های نازک	ن آناليز EDS	جدول ۴-۶ : نتايج
------------------------	-------------	---------------	--------------	------------------

نمونه	Cu:Sn:S (At%)	Cu/Sn	S/Metal
C Th 180	47:14:24	1/VA	1/+9
C Th 220	42/14:22/14:22/24	1/88	•/٩۴
Cm	•		

عادلی فرد و همکارانش [۱۲] گزارش کرده اند که با افزایش $4 - \frac{\mathrm{Sn}}{\mathrm{Cu}}$ قله مشاهده شده

در طیف عبور که در ناحیه مرئی برای نسبتهای کمتر از ۰/۴ قرار گرفته است جابجایی به سمت طول موجهای بلندتر در ناحیه IR پیدا می کند. در تحقیق ما نیز به دلیل اینکه افزایش Sn از ۵۶/۰۰به ۰/۷۷

¹ Fernandes

طبق نتایج EDS حاصل شده است بنابراین انتظار می رود که قله ای در ناحیه F۰۰-۱۱۰۰nm مشاهده نشود که با گزارشات دیگر محققان تا کنون مطابقت نیز دارد.



شکل ۴–۱۵ :نمودار ضریب جذب و انرژی گاف نواری لایه های نازک $C^{Th}180$ و $C^{Th}120$.

در مورد نیمرسانا ها محاسبه ضریب شکست n و ضریب خاموشی k برای انرژی های فوتون بزرگتر ازانرژی گاف نواری نمونه جهت کاربردهای اپتو الکترونیک بسیار مهم محسوب می شود[۹۸] . ضریب شکست یک خصلت اپتیکی مهم محسوب می شود زیرا که وابسته به ضریب جذب نمونه می باشد. با استفاده از نتایج حاصله ازطیف های عبور و بازتاب وابسته به طول موج Λ و با در نظر گرفتن اثرات زیر لایه ضخیم شفاف مقادیر n وk از روابط ۲–۹–الف و ۲–۹–ب محاسبه شده اند. جدول ۴–۷ مقادیر بیشینه و کمینه n وk و شکل ۴– ۱۶ نمودارهای آنهارا در ناحیه ۱۱۰۰nm در اختیار قرار داده است. ثابت های دی الکتریک موهومی و حقیقی نیز با استفاده ازروابط۲–۱۰ و۲–۱۱ محاسبه شده اند که قسمت موهومی وابسته به چگالی حالت های درون ناحیه ممنوعه می باشد[۸۲].



شکل h-۴ : نمودارهای ضریب شکست n و ضریب خاموشی k بر حسب طول موج لایه های ناز CTS.

نمونه	تغییرات پارامترهای اپتیکی			
	n	k	£i	ε _r
C Th 180	۲/۰۱-۲/۱۵	•/•&Y-•/•9X	•/٣٣٣-•/۴١۶	4/789-4/000
C Th 220	7/1V-7/FM	•/• ۵ •_•/• ٧ ۴	•/777-•/44•	۴/ ۷ ۹۴-۵/۶۹۰

جدول ۴-۲ : نتایج محاسبات نظری $\sigma, \, \epsilon r, \, \epsilon i, \, k, \, n$ لایه های نازک CTS.
۲-۳-۴ بررسی خواص اپتوالکترونیکی لایه های نازک CTh180 وCTh220 و

در این بخش لایه های تهیه شده در بخش ۴-۳را مورد آنالیز الکتریکی و اپتوالکترونیکی قرار داده ایم . دو سوی لایه های نازک تهیه شده به ابعاد ۱۲×۱ را به کمک سیم های نازک مسی و چسب نقره اتصال رسانا می دهیم و آنها را در خلا به مدت ۲۴ ساعت قرار می دهیم تا اتصالهای خوبی در آنها ایجاد شود. نمودارهای I-V و نتایج حاصل از آن در شکل ۴-۱۷ و جدول ۴-۸ نشان داده شده است. در اینجامقدار مقاومت ورقه ای را با محاسبه شیب نمودار I-V و معکوس کردن مقدار و برای محاسبه مقاومت ویژه از رابطه ۲- ۱۰بهره برده ایم. بر طبق نتایج حاصله از جداول ۴-۸ و۴-۶ وابستگی خواص الکتریکی به نسبت $\frac{Cu}{sn}$ قابل مشاهده است. باکاهش نسبت $\frac{Cu}{sn}$ و ازدیاد Sn مقاومت افزایش می یابد، اما وقتی مقدار Cu در ترکیب زیاد می شود، مقاومت کاهش می یابد که با اطلاعات گزارش شده در مقالات مطابقت دارد [۱۰]. در نمونه های $C^{Th}180$ و $C^{Th}220$ نیز مشاهده می شود که با کاهش نسبت $\frac{Cu}{sn}$ مقاومت CTh220 در تاریکی ۱۰ برابر بیشتر از CTh180 است. از سوی دیگر پخت نمونه ها در دمای بالا به دلیل اینکه سبب افزایش اندازه دانه ها می شود (نمودار توزیع اندازه ای ذرات در شکل های ۴–۹ و ۴–۱۳مشاهده شوند) و نتیجتا افزایش تحرک حامل های بار را به دنبال خواهد داشت که سبب افزایش رسانش الکتریکی نمونه ها می شود [۱۰۰-۹۹]. همچنین در این تحقیق لایه های نازک تهیه شده را تحت تابش لامپ زنون با شدت mW/cm²قرار داده ایم و افزایش جریان که به دنبال آن کاهش مقاومت نمونه ها را تحت تابش مشاهده نمودیم، بطوریکه نسبتIdark/Ilight برای نمونه CTh180 و CTh220 تقریبا برابر ۱/۵ می باشد، که به دلیل افزایش حامل های بار توسط نور القا شده می باشد [۱۰۱] . تمامی نتایج بیانگر این است که نمونه ها توانایی استفاده در کاربرد های فوتوولتاییک را دارا هستند.

¹ Photo-induced

جدول ۴-۸: مقاومت ورقه ای و مقاومت لایه های نازک CTS در تاریکی و تحت تابش.

نمونه	مقاومت ورقه ای (Ω / \Box)	(Ω cm) مقاومت ویژه
C Th 180-Dark	۲/۸۹۲×۱۰ ^۴	۸/۲ • ۸ × ۱ • ^{-۲}
C Th 180-Light	۵/۱۹۴×۱۰ ^۴	۵/۴۰۲×۱۰ ^{-۲}
C Th 220-Dark	9/817×1• [*]	۱/۱ • ۵×۱ • ^{-۱}
C Th 220-Light	۶/۳۲۰×۱۰ ^۴	۲/۲۷۲×۱۰ ^{-۲}



شکل ۴-۱۷ : نمودارهای I-V لایه های نازک (الف) CTh180 و (ب) CTh220 در تاریکی و تحت تابش.

۴-۴ بررسی تاثیراستات مس و دمای واکنش در سنتز نانوذراتCTS باکلرید قلع و ۴g / ۰+PVP و لایه های نازک آنها

CTS بررسی خواص فیزیکی و اپتیکی نانوذرات

با توجه به گزارش های محققان پیش ماده ها و حلال مورد استفاده بسیار در شکل، اندازه، ساختار، فاز و خواص اپتیکی نانوذرات تهیه شده به روش حلال گرمایی موثر هستند. در بیشترگزارشات به بررسی اثر نوع حلال پرداخته شده است و تاکنون به بررسی هدفمند و مجزای پیش ماده های فلزی پرداخته نشده است. در تمامی گزارشات موجودکه در جدول ۱-۶ دسته بندی شده اند تاکنون گروهی مشخصا بر روی اثر جایگزین کردن استات مس به جای کلرید مس تحقیقی انجام نداده اند و در تمامی گزارشات از کلرید مس استفاده شده است. از آنجاییکه واکنش پذیری نمکهای فلزی با توجه به پایه آنیونی آنها تغییر میکند و شرایط واکنش نیز روی سرعت و سینتیک واکنش تاثیر می گذارد ما بر آن شدیم که به بررسی تغییر نمک و تاثیر دمای واکنش بر روی آن بپردازیم. بنابراین دو نمونه در دو دمای(Ac180) Δ⁰ ۸۰ و (Ac220) Δ⁰ ۲۲۰ با نمک استات مس و کرید قلع (طبق جزئیات بیان شده در ۳-۴) تهیه نمودیم. شکل ۴–۱۸ نقش پراش پرتو X را برای نمونه های تهیه شده با مقدار۴۹/۰۰= PVP و استات مس در دو دمای (Ac180) Δ⁰ ۸۰ و (Ac220) Δ⁰ ۲۲۰ را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود قله های موجود در نقش پراش پرتو X با گزارشات موجود در مورد ساختارهای چهار گوشی و مکعبی نانوذرات CTS که تاکنون گزارش شده اند مطابقت ندارد. قله های مشخص شده با علامت(*) بیشتر با ساختار چهار گوشی CTS (-2008) (JCPDS No.089) مطابقت دارد. ساختار شش گوشی فاز ۲۵ در آنها ندارد. قله های مشخص شده با علامت(*) بیشتر با ساختار چهار گوشی CTS (-2008) مادارد. آنها ندارد. ساختار شش گوشی CTS اولین بار توسط وو و همکارانش [۸] تهیه شد. آنها بیان کردند که قله های مشخص شده با (+) بیشتر با ساختار شش گوشی فاز ۲ ترکیب Acu با شماره کارت CT9-00 No.06 مطابقت دارد (شکل ۴–۱۸). اما ما بر خلاف تصور آنها معتقدیم محیط به علت واکنش پذیری بالای Cus می دهد.



شكل ۴-١٨: طيف نقش پراش پرتو X نانوذرات Ac180 و Ac220 .

همانطور که در شکل ۴–۱۸ مشاهده می شود قله هایی که با (+) علامت گذاری شده اند به اعتقاد ما با ساختارشش گوشیهCu₇S4 مطابقت بیشتری دارد. ما برطبق گزارشات مقالات، در زمینه شکل گیری نانوذرات ورتسایت CZTS [۸۳،۰۳۸] (گزارش در زمینه شکل گیری ساختار شش گوشی CTS بسیار کم و توجیه چگونگی شکل گیری این ساختار بسیار نادر و ناقص است) براین باورهستیم که ابتدا در محیط نانوبلورک های Sugal در محیط واکنش پدید می آیند که دردمای مشخص و مناسب و در طول مدت زمان فرایند، در محیط تدریجا درون نفوذی^۱ کاتیونهای Sugal بردمای رخ می دهد که دارای ساختار آنیونی مشابه هستند که درنهایت سبب تشکیل CU رخ می دهد که دارای ساختار آنیونی مشابه هستند که درنهایت سبب تشکیل CTS با ساختارشش گوشی خواهد شد [۱۰۲] . حضور قله های Sugal در هردو نمونه می تواند به دلیل کوتاه و ناکافی بودن زمان واکنش باشد، اما در نمونه AclaO دلیل تیز تر بودن قله های Sugal سنتز شاید بدلیل انجام گرفتن سنتز در دمای پایین تر از دمای جوش حلال GE که Sugal است، رخ داده باشد. بابابراین فشار، انرژی و زمان لازم برای درون نفوذی کاتیونهای دو ترکیب ایجاد نشده است، نتیجتا اینکه نانو بلورهای Sugal در محیط باقی می ماند. اندازه بلورک های نمونه ها با استفاده از رابطه بیانگرافزایش اندازه ذرات با افزایش در مای برای درون نموذی کاتیونهای دو ترکیب ایجاد نشده است، نتیجتا شرر (۲–۲) برای نمونه AclaO برای درامی باشد.

شکل ۴–۱۹ طیف رامان نانوذرات CTS تهیه شده در دمای۵° ۱۸۰ و۵°۲۲۰ را نشان می دهد. تا کنون گزارشی مبنی بر طیف رامان ساختار شش گوشی CTS وجود ندارد اما تصور ما بر این است که بدلیل شباهت بسیار ساختار چهار گوشی CTS و CZTS می توان طیف های شش گوشی آنها را نیز با توجه به مشاهدات تحلیل نمود. در طیف رامان ساختار ورتسایت CZTS قله اصلی و ترجیحی رامان که در اثر نوسان های سولفور حاصل می شود نسبت به ساختار چهار گوشی آن به سمت عدد های موج کوچکتر جابجایی می یابد [۳۲و ۲۰۰] . در اینجا نیز با توجه به موقعیت قله های اصلی ساختار چهار گوشی CTS که در¹⁻

¹ Interdiffusion

به سمت طول موج های کوچکتر قابل مشاهده است. از آنجا که طیف رامان بسیار حساس به تقارن و محل قرار گیری اتم ها [۴۴ و ۷۷] میباشد و ساختار شش گوشی نسبت به چهار گوشی دارای تقارن کمتر و پایداری ترمودینامیکی کمتری است [۳۰] بنابر این انتظار مشاهده جابجایی قرمز رامان دور از ذهن نخواهد بود و در واقع بسیار محتمل نیز می باشد. همانطور که مشاهده می شود در طیف رامان نمونه Ac220 قله های شانه ای ضعیفی در موقعیتهای ¹⁻۳۱۴cm که مربوط به SnS و ¹⁻۳۳۳ که مربوط به ساختار مکعبی CTS می باشد مشاهده می شود، اما قله قرار گرفته در ¹⁻۳۳۳ تاکنون گزارشی از آن نشده است و با توجه به اینکه گزارشی برای رامان ترکیب Ary نشده است، در اینجا ما نیز قادر به تفسیر دقیق این قله نیستیم. همچنین در طیف رامان نمونه Ac180 قله هایی در ⁻mm بر این است که این قله می تواند مربوط به ترکیب Ac180 قله هایی در ⁻mm بر این است که این قله می تواند مربوط به ترکیب Cu₇S4 باشد.



In ten sity

باشد. شاید دلیل عدم یکنواختی شکل ذرات رقابت نامتعادل بین عامل پوششی و آنیونهای استات در محیط باشد.



شكل ۴-۲۰: تصوير FESEM نانوذرات CTS (الف) Ac180 و (ب) Ac220 .

جدول ۴–۹ نتایج آنالیز EDS مستخرج از نمودارهای شکل ۴–۲۱ و نسبت تناسب عنصری نانوذرات CTS تهیه شده در دو دمای ۱۸۰و ۲۰۰۷را گزارش می دهد. همانطور که مشاهده می شود هر دو نمونه دارای کمبود سولفور می باشند. با افزایش دمای واکنش نمونه ها از حالت کمبود مس به سمت ازدیاد ناگهانی مس تغییر می کنند بنابر این دما در اینجا یک پارامتر موثر درسرعت واکنش پذیری مواد اولیه می باشد. از سوی دیگر ازدیاد مس می تواند مهر تاییدی بر ادعای ما که معتقدیم ابتدا نانوذرات Cu₇S4 تولید شده و در بازه زمانی طولانی با نانوذرات شش گوشی CTS به علت مشابهت ساختاری درون پخشی انجام می دهند که در نهایت نانوذرات شش گوشی CTS خواهیم داشت، باشد. بنابراین شاید نسبت تناسب عنصری هسته های اولیه قابلیت تعیین فاز نهایی CTS را دارا خواهند بود.

شکل ۴-۲۲⊣لف طیف جذب UV-Vis نانوذرات CTS محلول در اتانول و شکل ۴-۲۲-ب نمودارهای (Ahv) را بر حسب hv نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود نمونه ها از خود یک طیف جذب وسیع و افزایش جذب در ناحیه نور مرئی را نشان می دهند.



شكل ۴-۲۱ : نمودارهای طیف EDS نانوذرات CTS .

جدول ۴-۹ : نتایج در صد اتمی عناصر و نسبت تناسب عنصری نانوذرات CTS .

نمونه	Cu%	Sn%	S%	Cu/Sn	S/Cu+Sn
Ac180	٣۴	١٩	۴۷	١/٨	٠/٩
Ac220	۳۸	١۴	۴۷	۲/۷	٠/٩

اندازه گیری انرژی گاف نواری اپتیکی مقدار ۹۷ ۱/۳۳ را برای نمونه Ac180 وAc180 را برای نمونه Ac220 نشان می دهد. کاهش گاف نواری بیشتر مربوط به اندازه بلورک ها می باشد که از اصل محدودیت کوانتومی تبعیت می کند. اما محدوده گاف نواری نمونه می تواند مناسب برای سلول های خورشیدی باشد.



شکل ۴-۲۲: (الف) طیف جذب UV نانوذرات CTS محلول در اتانول و (ب) نمودارهای ^(Ahv) بر حسب hv برای میکل ۴-۲۲: (الف) طیف جذب UV نانوذرات Ac220 محلول در اتانول و (ب) نمودارهای ^(Ahv) بر حسب hv برای میکود می در این (Ahv)

۴-۴-۲ بررسی خواص اپتو الکترونیکی لایه های نازک CTS تهیه شده در شرایط نمونه های Ac180 و Ac220

در این بخش لایه های تهیه شده از جوهر نانوذرات Ac180 و Ac220 تحت شرایط تعریف شده در بخش۳–۸ (پخت اولیه در خلا و سپس باز پخت در دمای۲۰۰۵ به مدت ۱۵ ۱۵)که به ترتیب AcTh180 و AcTh220 نامگذاری کرده ایم، را مورد بررسی قرار داده ایم. همانطور که در شکل ۴–۲۳مشاهده می شود لایه های پخته شده در خلا در دمای ۲۰۰۰ از خود مقاومت ورقه ای بالایی نشان می دهند. اما با بازپخت لایه ها در دمای ۲۰۰۵ در اتمسفر آرگون مقاومت تا حدود ۲۰۱ برابر کاهش می یابد و رسانش الکتریکی لایه ها افزایش می یابد بنابراین پخت نمونه ها در دمای بالا به دلیل اینکه سبب افزایش اندازه دانه ها می شود و نتیجتا افزایش تحرک حامل های بار را به دنبال خواهد داشت که سبب افزایش رسانش الکتریکی نمونه ها می شود [۲۰۰ – ۱۲،۹۹] . این روند افزایش رسانش در اثر تابش نور بیشتر قابل مشاهده است.

در نمونه های AcTh180 و AcTh220 نیز مشاهده می شود که جریان در اثر تابش نور با شدت AcTh220 و AcTh180 و Id_{ark}/I_{light} برای نمونه AcTh180 و AcTh220 م تقریبا برابر ۲/۴۳۸ می باشد که این افزایش بیانگرکاهش مقاومت در اثر تابش می باشد، که به دلیل افزایش حامل های بار القا شده توسط نور رخ می دهد [۱۰۱] . تمامی نتایج بیانگر این است که نمونه ها توانایی استفاده در کاربرد های فوتوولتاییک را دارا هستند. جدول ۴-۱۰ : مقاومت ورقه ای و مقاومت لایه های نازک CTS در خلا۷-AcTh180 و AcTh220 و

باز پخت شده در اتمسفر آرگون در تاریکی AcTh180-Dark و AcTh220-Dark و AcTh220-Dark و AcTh220-Light و AcTh220-Light

نمونه	مقاومت ورقه ای(Ω/Ω)
Ac Th 180-V	٣/۵۶×1+ ⁶
Ac Th 220-V	2/28×1+8
Ac Th 180-Dark	8/88×1+ ⁶
Ac [™] 220-Dark	٧/۵۶×۱۰ ^۴
Ac Th 180-Light	۳/۵۹×1+ ^۴
Ac Th 220-Light	٣/1۴×1+ ^۴



شکل ۴–۲۳ : نمودارهای I-V لایه های نازک CTS (الف) AcTh180 در خلا، تاریکی و تحت تابش و (ب) AcTh220 درخلا، تاریکی و تحت تابش.



بحث وبررسی روی نتایج

مشرضه یابی نانودرات ولایه مای نارک

CZFTS JCZTS

۵–۱ مقدمه

در این بخش با توجه به تکنیک های مشخصه یابی به بحث و بررسی روی نتایج داده ها و نمودارهای مربوط به نانوذرات و لایه های نازک می پردازیم. در ابتدا نانوذرات CZTS تهیه شده به روش حلال گرمایی را مورد بررسی خواص ساختاری، فازی، خلوص و ریخت شناسی (ریخت شناسی) قرار می دهیم و در ادامه انرژی گاف نواری آنها را مورد بحث و تحلیل قرار می دهیم. سپس لایه های نازک تهیه شده به روش لایه نشانی قطره ای را که تحت شرایط متفاوت اتمسفری پخته شده اند را مورد بررسی قرار می دهیم. در انتها نیز به بررسی خواص نانوذرات و لایه های نازک STS خواهیم پرداخت. از اهداف این فصل بررسی ومقایسه نانوذرات تهیه شده در شرایط دمایی متفاوت، تغییر پرداخت. از اهداف این فصل بررسی ومقایسه نانوذرات تهیه شده در شرایط دمایی متفاوت، تغییر پرداخت. در انتها نیز به بررسی و روی با کلراید مس و روی می باشد. در ادامه به بررسی ریخت شناسی سطح ،ضخامت، خواص اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک ساخته شده می پردازیم. در انتها به بررسی تاثیر حضور عنصر مغناطیسی آهن در خواص ساختاری، ریخت شناسی، انتقال فاز، انرژی گاف نواری و جذب خواهیم پرداخت.

4-۲ بررسی تاثیر دما و نسبت تناسب عنصری در خواص نانوذرات CZTS تهیه شده با کلرید مس، کلریدروی و کلرید قلع 4-۲-۱ بررسی خواص ساختاری ، نسبت تناسب عنصری ، ریخت شناسی و خواص ایتیکی نانوذرات CZTS

دراین بخش، سنتز با هدف بررسی تاثیر نسبت تناسب عنصری و دمای واکنش بر خواص ساختاری ، ریخت شناسی و خواص اپتیکی نانوذرات CZTS انجام پذیرفته است. با توجه به کمبود گزارشات در این زمینه به خصوص با روش حلال گرمایی و عدم بررسی اثر دما بر نسبت تناسب عنصری بطور مقایسه ای ما بر آن شدیم که ابتدا نمونه های CZTS را با انتخاب دو نسبت تناسب $\frac{Zn}{Sn} = 1$ ، $\frac{Cu}{Z^{\square}} = 1$ عنصری در محلول ها (بخش ۳–۵) به ترتیب ۲:۱:۱:۴ متناسب با نسبت های ۱ = $\frac{Cu}{Z^{\square}}$ و در دو دمای (C(S1) ۰۸۰ و(S2)°۲۰۰ و۲:۱/۱:۱:۸ متناسب با نسبت های ۸/۰ = $\frac{Cu}{Z^{\square}}$ و $1/1 = \frac{Cu}{Sn} = 1/1$ در دو دمای (S1)°۲۰۰ (S1) و ۲۰۰° (S1) تهیه نموده و تحت بررسی قرار دهیم.

شکل ۵–۱ تصاویر FESEM نانوذرات CZTS سنتز شده را نشان می دهد. به نظر می رسد که نانوذرات CZTS از بهم چسبیدن نانو بلورک های کوچکتر تشکیل شده اند که به دلیل حضور PVP ، فشار درون اتوکلاو و زمان واکنش در روش حلال گرمایی عموما رخ می دهد [۱۰۲] . با توجه به تصاویر، یکنواختی شکل و اندازه در نمونه S2 بیشتر دیده می شود و نانوبلورک های کوچک در کنار ذرات بزرک نیز در نمونه های S3 وS4 دیده می شوند که به دلیل تغییر غلظت پیش ماده های فلزی به علت تغییر نسبت تناسب عنصری آن ها می باشد.



شكل S-1 : تصاوير FESEM نانوذرات CZTS نمونه هاى (الف) S1 (ب) S2، (ج) S3 و(د) S4.



شكل۵-۲: نمودارهاي EDS (الف) S1، (ب) S2 ، (ج) S3 و (د) S4 .

داده های موجود در جدول ۵–۱ که از نتایج نمودارهای EDS نمونه ها در شکل ۵–۲ استخراج شده اند، نشان می دهند که تمامی نانوذرات تهیه شده با نسبت های تناسب عنصری متفاوت دارای ازدیاد Sn و کمبود S می باشند. بیشتر نانو ذرات CZTS تهیه شده در روش های متعدد طبق گزارش ها بیشتر کمبود S را نشان داده اند [۲۰۱و ۱۰۳] . این تغییرات نسبت تناسب عنصری مرتبط به واکنش پذیری متفاوت کلرید های فلزی تحت شرایط سنتز متفاوت مثل دما می باشد. بطور کل کلریدهای فلزی مختلف به دلیل قدرت و طول پیوند متفاوتی که دارند، نیازمند انرژی های مختلف جهت شکسته شدن پیوند فلز و کلر می باشند بنابراین واکنش پذیری متفاوتی از خود نشان می دهند.

نمونه	Cu (at%)	Zn(at%)	Sn(at%)	S(at%)	$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	Zn Sn	T(°C)
S1	۲۲/۷	۱۲/۰ ۰	۱۸/۵	۴۶/۸۰	•/٧۴	•/94	۱۸۰
S2	20/41	۱۲/۰۸	۱۵/۱۹	41/22	٠/٩٣	٠/٧٩	7
S3	۲۵/۴	۲۰/۴۰	۲۳/۱۰	۳۱/۱۰	•/۵۸	•/\\	۱۸۰
S4	22/2	۱۵/۸۰	۱٩/٢٠	۴۲/۸۰	۰/۶۳	• /٨٢	۲

جدول ۵-۱ : نسبت های ترکیب شیمیایی نانوذرات CZTS تهیه شده در دماها و نسبتهای عنصری متفاوت.



شکل ۵-۳: نقش پراش XRD نانوذرات CZTS تهیه شده در دماها و نسبتهای تناسب عنصری متفاوت. شکل۵-۴ نتایج حاصل از محاسبات کرنش شبکه را برای نانوذرات CZTS نمایش می دهد . تمامی نمونه ها تحت تآثیر کرنش تراکمی (شیب منفی خط منطبق شده بر نقاط) قرار دارند. زمانی که دما افزایش می یابد ، کرنش به دلیل رشد نانوذرات و از بین رفتن نقایص مرزی و کاهش میدان

تنشی درمرز ها کاهش می یابد که البته این روند با افزایش اندازه ذره برای نمونه های S1 و S2 قابل مشاهده است اما در نمونه های S3 و S4 کرنش افزایش یافته است. این تغییرات در این جا به نظر می رسد که به دلیل متفاوت بودن نسبت تناسب عنصری نمونه ها می باشد.



شكل ۵-۴ : نمودار β_{hkl}cosθ بر حسب 4sinθ نانوذرات S1 ، S2 و S4 .

اعوجاج چهار گوشی (c/2a) یک پارامتر مؤثر روی ساختار الکترونیکی است، که انحراف مقدار آن از یک منجر به ایجاد اثر میدان بلوری و تغییر نوار ظرفیت می باشد. دلایلی چون نسبت تناسب عنصری ، کرنش و دمای واکنش شکل گیری بس بلور های CZTS می تواند سبب انحراف مقدار c/2a از مقدار واحد شود.

جدول ۵-۲ : مقایسه اندازه بلورک، اندازه نانوذرات ، اعوجاج چهار گوشی و کرنش نمونه های تهیه شده در شرایط دمایی و نسبت های عنصری متفاوت.

نمونه	اندازه بلورک(nm)	اندازه نانوذرات (nm)	c/2a	ε×10 ⁻³
S1	۳/۴۴	112.	•/९९۶	- 1 1/A
S2	8/44	1114.	•/٩٩٨	-1/۴
S 3	۵/۱۵	1411.	•/९९९	-٣/٨
S4	۵/۳۵	1418.	۱/۰۰۱	-۵

جدول ۵-۲ مقادیر به دست آمده c/2a را برای تمامی نمونه ها نشان می دهد که برای S1، S2 وc/2a<۱، S3 و برای S4-۱، S4 می باشد. البته مقادیر بسیار نزدیک به یک هستند که تایید <u>Cu</u> <u>Zu+SB</u> کننده سلول چهار گوشی می باشند. در این جا افزایش دمای واکنش ، اندازه بلورک و نسبت پارامترهای مؤثر بر مقدار c/2a می باشند. برای تشخیص حضورفازهای دوم مثل ZnS، Cu_{2-X}S وCu₂SnS از آنالیز طیف رامان باید استفاده نمود. همانطور که در شکل۵–۵ مشاهده می شود قله قرار گرفته شده در موقعیت ^۱-۳۳۷ cm برای نمونه های S2، S3 وS4 مشخص کننده نوسان اتم های سولفور می باشد .موقعیت این قله با توجه به گزارشات متعدد مقالات با توجه به روش سنتز و طول موج لیزر استفاده شده جهت آنالیز رامان، وابسته است [۳۵،۳۸،۴۴ و ۷۰] . در اینجا همانطور که مشاهده می شود در نمونه S1 قله به سمت عدد موج کوتاه به اندازه ^{۱-}۳۵ که جابجایی آبی پیدا کرده است. این جابجایی در نمونه S1 می تواند ناشی از حضور نقایص به علت وجود بلورک های کوچک ، کرنش بالا و ناخالصی های ناخواسته باشد. همه نمونه ها نیز قله در موقعیت ^{۱-}۳۲۲/۵ دm باشد. همه نمونه ها نیز قله در موقعیت ^{۱-}۳۲۲/۵ دm باشد. همه نمونه ها نیز قله در موقعیت ¹⁻۳۲۸ مشاهده می شود که مربوط به فاز دوم X₁. در نمونه های رامان گرفته شده با لیزر با طول موجهای mn ۶۸۸ و mn ۲۸۵ قابلیت رویت هستند [۸۸] . در نمونه های S2 و S4 یک قله ضعیف¹⁻۳۵ مشاهده می شود که مربوط به فاز دوم Cu_{2-x} می در باشد (جدول ۴–۳) اندازه بلوری ، کیفیت بلورینگی و نسبت تناسب عنصری از فاکتورهای مهم در افزایش شدت و پهنای قله های رامان گزارش شده اند [۴۰۸۲ و ۴۸۸] و ۲۰۸۲ و ۲۸۸].



شکل ۵-۵ : طیف رامان نانوذرات CZTS تهیه شده در دماها و نسبت های تناسب عنصری متفاوت.

با توجه به مقادیرنسبت تناسب عنصری که در جدول ۵–۱ گزارش شده است شدت قله های رامان نمونه های S3 وS4 از دو نمونه دیگر بیشتر است که این می تواند به دلیل نسبت تناسب عنصری کمبود Cu و ازدیاد Sn^۲ باشد. همچنین نسبت $\frac{Zn}{Sn}$ نمونه های S3 وS4 بزرگتراز S1 و S2 است. بنابر این افزایش حضور Zn می تواند سبب افزایش شدت قله های رامان دراین دو نمونه شده باشد.

بررسی پهنا و شدت قله های رامان نمونه های S3 ، S1 و S4 به طور جداگانه نشان می دهد که در نمونه های با نسبت تناسب عنصری مشابه اولیه، (یعنی مقایسه S1 و S2 با هم و مقایسه S3 و S4 با هم) با افزایش دما و افزایش اندازه بلورک و افزایش نسبت $\frac{Cu}{Z^2}$ پهنا و شدت قله های رامان آنها افزایش یافته اند.

طیف جذب اپتیکی پودر نانوذرات CZTS که در اتانول توسط التراسونیک حل شده اند را می توانید در شکل ۵-۶ مشاهده کنید. همانطور که مشخص است یک طیف جذبی پهن که از ناحیه مرئی تا طول موجهای بلند کشیده شده است برای تمامی نمونه ها قابل مشاهده است. شکل نمودارتغییرات ²(*ahv*) را بر حسب *vh* که از داده های طیف جذبی حاصل شده اند را نشان می دهد. انرژی های گاف نواری نمونه هایS1 ، S2، S2 وS4 به ترتیب ۱/۵۸ ، ۱/۵ ، ۱/۵۷ و ۷۹ ۱/۶۷ میباشند. با توجه به جدول۵-۱ نمونه هایی که در یک دما ولی با نسبت های تناسب عنصری متفاوت تهیه شده اند با توجه به ازدیاد Sn در ترکیباتشان ، افزایش انرژی گاف نواری را نشان می دهند.

¹ Cu-poor

² Zn-rich



شکل ۵-۶ : طیف های جذب UV نانوذرات CZTS (شکل ضمیمه نمودارهای انرژی گاف نواری مستقیم نانوذرات CZTS (شکل CZTS را نشان می دهد) .

مطالعه طیف فوتولومنیسانس^۱ (PL) نمونه های CZTS اطلاعات لازم جهت ساز و کار باز ترکیب را در این نمونه ها به خواننده می دهد. شکل۵-۷ قله پهن و نا متقارنPL نمونه ها را در دمای اتاق نشان می دهد.پهن شدگی قله می تواند مربوط به پتانسیل های افت و خیز فضایی^۲ باشد [۸۶] . مرکز قله های PL برای نمونه های S3 ، S2 ، S1 و S4 به ترتیب در موقعیت های ۱/۲۷، ۱/۲۷، ۱/۴۷، ۱/۲۷، ۱/۳۱ قرار گرفته اند که کوچکتر از گاف نواری نمونه ها می باشد. حضور نقایص ذاتی، یک سری مراکز باز ترکیب غیر تابشی ایجاد می کند که مانع از گذارهای نوار - نوار می شود. طبق گزارش های گذشته قله PL زمانی باریک می باشد که ترکیب نهایی CZTS دارای ازدیاد Cu باید [۶۰ – ۱۰۴] . سیبن تریت^۳ و همکارانش [۸۶] بیان می کنند زمانیکه نمونه دارای ازدیاد Cu است بدلیل وجود نقایص کم عمق⁴ می توان در طیف PL قله های تیز تر و باریکتر و قله های اکسیتونی را نیز مشاهده نمود. آنها بیان کردند که غلظت نقایص در حالت ازدیاد Cu کم می باشد، ولی وقتی کمبود Cu

³ Siebentritt

¹ Photoluminescence(PL)

² The spatially fluctuation potentials

زمانی این پدیده رخ می دهد که به دلیل نقایص ساختاری، فضایی در نمونه مورد بررسی ایجاد می شود که در آن فضایک ناحیه با چگالی بالای دهنده های باردار شده بصورت مثبت و یک ناحیه با چگالی بالای پذیرنده های باردار شده منفی ایجاد می شود و این امر سبب ایجاد یک پتانسیل الکترواستاتیکی در محیط می شود.

⁴ Shallow defects

نمونه تهیه شده باشد بدلیل افت و خیز پتانسیل که خود به سبب درجه بالای جبران ^۱ $\frac{N_B}{N_A}$ (که در آن N_D غلظت دهنده و N_A غلظت پذیرنده می باشند.) حاصل می شود قله ها پهن و کم شدت می شوند. همچنین در این حالت جابجایی به سمت انرژی های کمتر نیزدیده شده است. در تحقیق ما تمامی نمونه ها دارای کمبود Cu و ازدیاد Sn می باشند(جدول ۵–۱) بنابراین طبق مطالب مطرح شده مشاهده قله های پهن و کم شدت و نامتقارن بسیار محتمل است. اختلاف انرژی قله L برای نمونه های یهن و کم شدت می این در این حالت جابجایی به سمت انرژی های کمتر نیزدیده شده است. در تحقیق ما تمامی نمونه ها دارای کمبود Cu و ازدیاد Sn می باشند(جدول ۵–۱) بنابراین طبق مطالب مطرح شده مشاهده قله های پهن و کم شدت و نامتقارن بسیار محتمل است. اختلاف انرژی قله L برای نمونه های S1 و S1 برای نمونه ها دارای کمبود S1 و برای نمونه های S1 و S1 برای نمونه ها دارای کمبود S1 و S1 می باشید (جدول ۵–۱) بنابراین طبق مطالب مطرح شده مشاهده قله های پهن و کم شدت و نامتقارن بسیار محتمل است. اختلاف انرژی قله S1 برای نمونه ای S1 و S1 برای نمونه های S1 و S1 برای S1 و S1 برای نمونه های S1 و S1 و S1 برای نمونه ای S1 و S1 برای نمونه های S1 و S1 و S1 برای نمونه های S2 و S1 و S1 در حدود S1 است که شاهد افزایش های این انرژی در نمونه های S2 و S1 می باشیم که این امر ناشی از تفاوت نسبت تاسب عنصری و افزایش نسبت $\frac{Zn}{S1}$



شکل ۵-۲ : طیف فوتولومینسانس نانوذرات CZTS محلول در اتانول در دمای اتاق تحت برانگیختگی۴۹۰ nm.

۵-۳ بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک CZTS تهیه شده در شرایط نمونه های S2 و S3

در این بخش به بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک تهیه شده از نانوذرات تهیه شده در بخش۳–۹ پرداخته ایم. در این مورد نمونه های تحت بررسی S2 و S3 در شرایط اتمسفری پخت

¹ High degree of compensation

زمانی جبران بالا رخ می دهد که غلظت پذیرنده ها به غلظت دهنده ها نزدیک می شود.

متفاوت در دو محیط آرگون (Ar) و آرگون/ سولفور (Sulfur/Ar)در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳۰ min قرار گرفته اند. لایه های تهیه شده از نانوذرات S2 و S3 در اتمسفر آرگون را به ترتیب S2-Ar و S2-Ar Ar همچنین لایه های تهیه شده در اتسفر سولفور/آرگون S2-S2 و S2-S2 نامگذاری شده اند.

۵–۳–۱ بررسی خواص ساختاری ، نسبت تناسب عنصری ، ریخت شناسی و خواص اپتیکی و الکترونیکی لایه های نازک CZTS

شکل۵–۸ نقش براش پرتو X لایه های نازک S2 و S3 تهیه شده تحت شارش آرگون و اتمسفر آرگون/ سولفور را نشان می دهد.



شکل ۵-۸: نقش پراش های XRD لایه های S2 و S3 بازپخت شده در محیط (الف) آرگون و (ب)آرگون / سولفور. . همانطور که در شکل ۵-۸ مشاهده می شود شدت قله ترجیحی (۱۱۲) نمونه های (S3-S) Ar S3-Ar بیشتر از شدت قله نمونه های (S-S) Ar-S2 می باشدکه بیانگر بلورینگی بهتر نمونه های بازپخت شده در اتمسفر آرگون می باشد .همچنین بلورینگی نمونه S3 بعد از بازپخت در هر دو اتمسفر پخت بهینه شده است. جدول ۵-۳ نتایج اندازه بلورک و کرنش لایه های نازک را بعد ازبازپخت نشان می دهد. همانطور که مشهود است اندازه بلورک بعد از بازپخت در محیط آرگون/ سولفور تغییر چندانی نسبت به نانوذرات تهیه شده S2 و S3 (جدول ۵-۲) نداشته است در حالی که در شرایط بازپخت در آرگون تغییر اندازه بلورک ها بسیار مشهود است. کرنش لایه های نازک با استفاده از رابطه ۲–۵ محاسبه شده اند نتایج نشان میدهد که کرنش تراکمی لایه های نازک بعد ازبازپخت با افزایش اندازه بلورک به جز؛ در نمونه S2-Ar از خود کاهش نشان می دهند. ما بر این عقیده هستیم که مقدار سولفور استفاده شده جهت بازپخت و نحوه قرار گیری نمونه ها در جعبه گرافیتی که مؤثر بر رشد نانوذرات CZTS می باشد، باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد.

جدول ۵-۳ : اندازه بلورک و کرنش شبکه ٤ لايه هاى پخته شده در اتمسفر آرگون و اتمسفر آرگون / سولفور .

نمونه	اندازه بلورک(nm)	ε×10 ⁻³
S2-S	1 • /88	- 1/Y
S2-Ar	17/81	$-\Upsilon/\Upsilon$
S3-S	۷/۲۹	-۴/۵
S3-Ar	36/61	-•/Y

شکل ۵-۹ تصاویر FESEM از بالا و تصاویر برش مقطع عرضی لایه های ناز ک CZTS را نشان می دهد. همانطور که درشکل مشاهده می شود سطوح لایه های پخته شده در آرگون ، دارای ترک های بیشتر و عمیق تر درمقایسه با لایه های پخته شده در سولفور می باشند و سطوح لایه های پخته شده در سولفور، چگال تر، یکنواخت تر وتقریبا بدون ترک می باشند. همانطور که درنتایج XRD نشان داده شد ما انتظار داشتیم که اندازه دانه ها در نمونه S3-Ar بزرگتر از دیگر نمونه ها باشد که تصویر FESEM نیز آن را تایید میکند. بنابراین شرایط پخت در کیفیت لایه و رشد نانوذرات بسیار مؤثر است.



شکل۵-۹ : تصاویر FESEM لایه های نازک از بالا و تصاویر برش مقطع عرضی (الف، ب) S2-S و (ج، د) S3-S و (ج، د) . (۵،و) S2-Ar و (ز،ح) S3-Ar .



شکل ۵-۱۰: نمودارهای طیف EDS لایه های نازک CZTS .

جدول ۵–۴ درصد اتمی عناصر استخراج شده از طیف های EDS شکل ۵–۱۰و نسبتهای عنصری لایه های نازک را نشان می دهد. همانطور که می دانید تغییر نسبت تناسب عنصری بسیار بر خواص اپتیکی و الکتریکی موثر خواهد شد که در ادامه بحث به آن خواهیم پرداخت.

نمونه	Cu%	Zn%	Sn%	S%	$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	Zn Sn
S2-S	22/28	٩/٨۴	14/18	۵۲/۷۲	٠/٩٧	۰/۵۵
S2-Ar	51/81	14/88	10/58	47/47	•/٧٢	٠/٩۶
S3-S	22/17	11/88	14/20	۵۰/۹۸	۰/٨٩	٠/٨٢
S3-Ar	۲۲/۰۷	۱۱/۹۰	۲۰/۳۳	۴۵/۷	•/88	•/۵٨

جدول ۵-۴ : در صد اتمی عناصر و نسبت های تناسب عنصری لایه های نازک CZTS .

همانطور که جدول ۵–۴ نشان می دهد مقدار سولفور لایه ها بعد از پخت در حضور سولفور بیانگر افزایش سولفور در مقایسه با نمونه های تهیه شده در حضور گازآرگون میباشد. نسبت Zn+S^T برای نمونه های تهیه شده در آرگون کاهش یافته است در حالیکه برای نمونه های پخت داده شده در سولفور این نسبت نزدیک به نسبت تناسب عنصری ایده آل می باشد. شکل۵–۱۱ انرژی گاف نواری لایه های نازک تهیه شده را نشان می دهد که در آن ضریب جذب با استفاده از رابطه (۲–۸) محاسبه شده است. مقادیر انرژی گاف نواری برای نمونه های S2-Ar و S3-Ar ،S2-S و S3-Ar ،S2-S به ترتیب برابر است با ۱/۴۸ ، ۱/۴۴ ، ۱/۴۴ و ve ۱/۴۷ می باشد که مقدار انرژی گاف نواری بعد از پخت نسبت به نانوذرات تهیه شده(شکل ۵–۶) کاهش یافته است. در واقع کاهش انرژی گاف نمونه ها در روش تهیه لایه نازک با استفاده از جوهر نانوبلورها مساله ای است که عموما مورد توجه قرار نگرفته است که جای بحث و تحقیق بیشتر در این زمینه لازم است. همانطور که انتظار داشتیم انرژی گاف نواری بعد ازبازپخت به علت تغییر نسبت تناسب عنصری طبق نتایج جدول



شکل ۵–۱۱ : (الف) طیف جذب فرا بنفش-مرئی لایه های نازک CZTS و (ب و ج) نمودارهای انرژی گاف نواری نمونه های تهیه شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور.

شکل ۵–۱۲طیف های عبور و بازتاب از سطوح لایه های نازک تهیه شده در این تحقیق را نشان می دهد. در تمامی نمونه بازتاب از سطح در حدود ۱٬ می باشد که تقریبا تمامی نمونه های یک رفتار بازتابی مشخص و مشابه در ناحیه ۱۱۰۰۳m–۴۰۰ را نشان می دهند.



شکل ۵-۱۲ : طیف های (الف) بازتاب و (ب) عبور لایه های نازک CZTS تهیه شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور.

با توجه به طیف عبور، نمونه S3-Ar در ناحیه طول موج های بلند، افزایش عبور تا /۴۰ را نشان می دهد که این افزایش به اندازه بلورک، کیفیت بلورینگی وابسته می باشد.

در نهایت خواص الکتریکی لایه های نازک را با اندازه گیری مقاومت ورقه ای R_s ومقاومت ویژه R نمونه ها مورد بررسی قرار داده ایم. جدول ۵–۵ مقادیر محاسبه شده R_s و R را برای لایه های نازک تهیه شده نشان می دهد.قبل از بازپخت لایه ها در دمای 2° ۴۵۰، نمونه ها را در خلاً در دمای 2° ۲۰۰۷ مدت ۲ مدت ما را در خلاً در محایک ۲۰۰۷ مدت ۲ مدت ما ۲۰۰۷ مدت ۲ معان می دهد.قبل از بازپخت لایه ها در دمای 2° ۴۵۰، نمونه ها را در خلاً در مای 2° ۲۰۰۷ مدت ۲ مدت ما ۲ محت پخت قرار داده ایم که مقاومت آنها نیز مورد بررسی قرار گرفت. مقدار مقاومت ورقه ای لایه های نازک 2 و 23 که در خلاً پخته شده اند به ترتیب برابر Ω ا 1 ۰۰ ×۱۰^۲/۹۶ می باشند. اما مقاومت نمونه ها بعد از پخت به شدت خصوصا در اثر پخت در آرگون تا ۱۰۰ برابر کاهش می یابند که این کاهش و مقادیر بدست آمده با گزارش تاناکا و همکارانش مطابقت دارد [۳۳] . مقاومت لایه های نازک 22 در شرایط خلاً، آرگون و آرگون/ سولفور در مقابل لایه

های نازک S3 در همان شرایط کمتر می باشد که احتمالا طبق نتایج جدول ۵–۵ به دلیل نسبت $\frac{Cu}{CZ}$ ، ازدیاد Sn و افزایش اندازه بلورک می باشد که باعث افزایش حرکت حامل های بار می شوند.

جدول ۵–۵ : مقاومت ورقه ای R_s و مقاومت R و ضخامت t لایه های نازک CZTS تهیه شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور.

نمونه	مقاومت ورقه ای(□/Ω)	ضخامت(µm)	مقاومت ویژه(Ω cm)
S2-S	۱/• ۵× ۱ • ^۵	۱/۴۸	۱۵/۵
S2-Ar	٣/١١×١٠ ^۴	١/٢	٣/٧٣
S3-S	4/34×1.*	۲/۲۴	۹/۷۲×۱۰۲
S3-Ar	۲/۹۶×۱۰ ^۶	١/٢٢	0/44×1."

4-4 بررسی تاثیر دمای واکنش و جایگزینی استات مس و استات روی به جای کلرید مس و کلرید روی بر خواص نانوذرات و لایه های نازک CZTS

تا کنون درروش های متعدد سنتزنانوذرات CZTS ساختارهای کسترایت KS، استنایت TRe ورتسایت KS گزارش شده اند. در گزارشات مختلف پارامترهای شیمیایی و ترمودینامیکی متعددی برای ایجاد ساختار ورتسایت مثل واکنش پذیری بالای Cu با منبع سولفور، سورفکتانت، حلال، زمان و دمای واکنش معرفی شده اند. اما هنوز کنترل سنتز در ایجاد ساختار ورتسایت و چگونگی شکل گیری این ساختار به عنوان یک چالش بویژه در روش حلال گرمایی باقی مانده است. این قسمت از تحقیق با هدف بررسی تاثیردما و حضور استات مس و روی در ایجاد ساختار ورتسایت و بررسی خواص ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی نانوذرات CZTS تعریف شده است.

¹ Kestrite(KS)

² Stannite(ST)

³ Wurtzite(WZ)

۵-۴-۱ بررسی خواص ساختاری ، نسبت تناسب عنصری ، ریخت شناسی و خواص اپتیکی نانوذرات CZTS تهیه شده با استات مس و استات روی در دو دمای ۱۸۰ و ۲۲۰°

در این بخش به بررسی نمونه های تهیه شده با استات مس و استات روی در دو دمای ۵٬۰۸۲ و ۵٬۲۲۰ با نامگذاری نمونه ها به ترتیب Ac180 و Ac220 می پردازیم. شکل ۵–۱۳ نقش پراش پرتو X را برای نانو ذرات ستنر شده CZTS را در دو دمای (Ac180) ۵٬۰۸۲ و (Ac220) ۵٬۲۲ نشان می دهد. داده های تجربی و شکل قله های نقش پراش XRD ، کاملاً با ساختار ۲٬۰۵ و ۲٬۰۰۵ و ۱۰۲ و ۱۰۲ و ۵٬۲۳ و ۵٬۸۲ و ۲۶/۹ = ۲۵ قرار گرفته اند را می توان با مغحات(۱۰۰) ، (۱۰۰) ، (۱۰۱) ، (۱۰۱) ، (۱۰۱) و (۱۱۱) ساختار ورتسایت CZTS مطابقت داد. طبق گزارش های گذشته [۸، ۳۰ و ۱۰۲ و ۱۰۲] ساختار ورتسایت XTS مشابه ساختار ورتسایت ۲۸ کام کار ۲۰۰۱ می دود. ای کار ۲۰ و ۲۰۰۹ و ۲۰۱۰ می در ۲۰۰۱ و (۲۵ می از ۲۰۱۱) ساختار ورتسایت می در ۲۰۰۱ می دود. ای کار ۲۰ و ۲۰۰۱ و ۲۰۱۰ می در ۲۰۱۰ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰۰۱ می در ۲۰۰۱ می در ۲۰۰۱ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰۰۱ می در ۲۰۰۱ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰۰۱ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰ می در ۲۰ می در ۲۰ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰ می در ۲۰۱۱ می در ۲۰ می در در در در ۲۰ می در ۲۰ می در ۲۰ می در ۲۰



شكل ۵–۱۳ : نقش پراش های XRD نانوذرات نمونه های Ac180 و Ac220. .

¹ zinc-blende derived kesterite

همانطور که در شکل ۵–۱۳ مشاهده می شود قله هایی که با علامت (+) بر چسب خورده اند به خوبی با ساختار مونوکلینک Cu7S4 تطابق پیدا می کند. حضور قله هایی Cu7S4 در نمونه Ac180بیانگر این مساله است که فرآیند رشد توسط هسته های4Cu₇S پایه گذاری می شود این امر به دلیل واکنش پذیری بالای Cu با سولفور می باشد. استدلال در این زمینه بر اساس گزارش رگولاسیوو همکارانش [۳۰] می باشد. آنها معتقدند که درون پخشی کاتیونها در یک دمای معین بین نانوبلور های Cu7S4 ونانوبلور های ورتسایت CZTS با ساختار های آنیونی مشابه به طور تدریجی رخ می دهد که در نهایت منجر به شکل گیری نانوبلور های CZTS ورتسایت خالص می شود. ما معتقدیم که حضور قله های مربوط به نانوبلور هایCu₇S₄ در Ac180 مربوط به دمای واکنش پایین تر از دمای نقطه جوش EG (دمای جوش℃ ۱۹۷) می باشد. بنابراین فشار کافی برای درون بخشی' کاتیونهای میان این دو ماده ایجاد نشده است. قله های XRD نمونه Ac220 دارای شدت بیشتری نسبت بهAc180 می باشد که بیانگر افزایش کیفیت بلورینگی و اندازه ذرات می باشد همچنین تمامی قله های مربوط به Cu₇S₄ در نمونه Ac220 با افزایش دما از بین رفته اند که بیانگر شکل گیری CZTS ورتسایت خالص می باشد. نتایج حاصل از داده های XRD دو نمونه در جدول ۵–۶ (روابط ۲–۲، ۲–۳ و ۲-۴-ب) نشان داده شده است.

نمونه	ثابت های شبکه(Å)	V(Å ³)	اندازه بلورک(nm)	ε×10 ⁻³
Ac180	a=b=٣/٨٣٨, c=۶/٣١۴	٨٠/۵٧۵	٧/٠٠٠	- 4/9
Ac220	a=b=r/lrv, c=۶/tll	۸۰/۱۷۲	21/808	۳/۶

جدول ۵-۶ : ثابت های شبکه، حجم سلول واحد، اندازه بلورک و میکرو کرنش شبکه نانوذرات ورتسایت CZTS .

گزارشات متعدد و متفاوتی در زمینه نقش پراش XRD ساختار ورتسایت CZTS تاکنون با روش های متعدد شده است، که بیشتر می توان روی ماهیت دوگانه قله °۲۸/۵ = ۲۵ بحث نمود. لو وهمکارانش [۲۸] ، رگولا سیو و همکارانش [۳۰] و سارسوات و همکارانش [۱۰۸] گزارش کرده اند

¹ Interdiffusion

که هنگامیکه شدت قله ^o۲۸/۵ از دو قله همجوارش بیشتر باشد، ساختار ترکیبی از دو فاز کسترایت و ورتسایت است. آنها معتقدند که حلال و عامل پوشش دهنده نقش اساسی در تعیین فاز CZTS دارد. آنها گزارش کرده اند که اگر در محیط هسته های اولیه Cu_{1.8}S با ساختارآرایه های تنگ پکیده مکعبی)['] (CCP) ازآنیونهای سولفور تشکیل شوند، در نهایت نانوبلورهای CZTS با ساختار کسترایت حاصل می شوند. اما هنگامیکه هسته های اولیه Cu_{1.94}S با ساختار تنگ پکیده شش گوشی آنیونی ^T مامل می شوند. اما هنگامیکه هسته های اولیه Cu_{1.94}S با ساختار ترایه شش گوشی آنیونی اولیه Cu_{1.94}S و Cu_{1.8}S در محیط تشکیل شوند ساختار نهایی ترکیبی از WZ و KS خواهند بود. با توجه به طبقه بندی پایداری ترمودینامیکی ساختارهای متعدد CZTS که به صورت:

kesterite>stannite>WZ-kesterite>WZ-stannite

می باشند، تمایل به تشکیل ساختار پایدارتر کسترایت به لحاظ پایداری ترمودینامیکی بیشتر می باشد که در بیشتر گزارشات مشاهده شده است [۳۰] . از سوی دیگر با وارد کردن پارامترهای شیمیایی که سبب تغییر سرعت و سینتیک واکنش می شوند احتمال تشکیل هسته های اولیه با ساختار نزدیک به WZ بیشتر و در نهایت تمایل به تشکیل ساختار WZ نیز بیشتر می شود. بطور کل برای تشخیص ساختار کسترایت ازورتسایت ازآنالیز مهم رامان که بسیار حساس به پیوندها و ساختار بلوری می باشد می توان بهره برد. در بیشتر گزارشات [۲۳، ۳۶ و ۱۰۷] درطیف رامان ساختار ورتسایت جابجایی آبی به سمت عددهای موج کوچک (طول موج های بلند) تایید کننده تشکیل ساختار ورتسایت درارگرفته در می باشد. شکل۵–۱۴ طیف رامان نمونه Ac220 را نمایش می دهد. قله های اصلی قرارگرفته در موقعیت ^{۱-}mr mr⁻¹ و ۲۳۰ mr در بیشتر موقعیت ¹⁻mr cm⁻¹ و ۲۷۱cm بیانگر فاز ورتسایت CZTS بدون حضور فازهای دوتایی و سه تایی

¹ Cubic close packing (CCP)

² Hexagonal close packing(hcp)



شكل ۵-۱۴ : طيف رامان نمونه Ac220 .

نتایج آنالیز EDS دو نمونه Ac180 و Ac220 طبق نمودارهای شکل ۵–۱۵در جدول ۵-۷مطرح شده اند. نتایج نشان می دهد نمونه Ac180 ، دارای کمبود S و نمونه Ac220 نزدیک به تناسب عنصری است و به مقدار بسیار کمی ازدیاد Zn و Cu دارد.



شکل ۵-۱۵ : نمودارهای طیف EDS نانوذرات نمونه های Ac180 و Ac220.

جدول۵-۷ : نتایج درصد اتمی و نسبت های تناسب عنصری نمونه های Ac180 و Ac220 .

نمونه	Cu%	Zn%	Sn%	S%	Cu/Zn+Sn	Zn/Sn	S/Cu+Zn+Sn
Ac180	۲۸/۶۸	۱۸/۷۶	۱۸/۶۳	۳۳/۹	۰/۷۶	۱/۰۰۶	+/01
Ac220	۲۴/۷	۱۲/۵	۱ ۱/۶	۵۱/۵۶	۱/۰۲	١/• ٧	۱/+۵

زو^۱ و همکارانش [۱۰۹] گزارش کرده اند زمانیکه سرعت واکنش بین فلز و سولفور کم باشد هسته های اولیه تولید شده دارای ازدیاد Sn هستند که در نهایت منجربه تشکیل ساختار کسترایت می شود. در حالیکه در واکنش های سریع هسته ها دارای ازدیاد Zn و Cu می باشند که سبب تشکیل ساختار ورتسایت خواهند شد. بنابراین مشاهده ازدیاد Zn و Cu در نمونه S2 می تواند تایید بر این مطلب باشد که ساختار حاصله در این ترکیب ما ورتسایت می باشد. از سوی دیگر آنالیز EDS نشان می دهد که دما به عنوان یک پارامتر ترمودینامیکی موثر در واکنش پذیری و سرعت واکنش است که قادر است نسبت ترکیب عنصری ماده را کنترل کند. همانطور که نتایج EDS نشان می دهد با افزایش دما، کمبود S جبران شده و نسبت مواد به سمت تناسب عنصری می روند که بیانگر وارد شدن بیشترS در واکنش با Zu وUD می باشد. بنابراین سرعت واکنش زمانی که استات Zu وU با شدن بیشترS در واکنش با Zu وU می باشد. بنابراین سرعت واکنش زمانی که استات Zu وU با منبع سولفور که در اینجا تی اوره مورد استفاده قرارگرفته است به طور قابل توجهی افزایش می یابد. شکل۵-۱۶ تصاویر FESEM نمونه هایAcl80 و Ac220 را نشان می دهد. آنچه که در شکل مشاهده می شود نمونه Ac180 متشکل ازنانو ذرات شبه کروی میباشدکه بهم چسبیده شده اند و دارای اندازه ایی بین Rn -۶-۳۰ می باشند. همچنین طبق تصاویرنمونه Ac220 متشکل ازنانو ذرات کل شکل می باشد که از بهم چسبیده شدن شبه صفحات ایجاد شده اند. به نظر می رسد که متفاوت بودن شکل نانو ذرات بعلت جذب متفاوت و انتخابی PVP روی سطح نانو ذرات در دماهای مختلف رخ



شكل ۵–۱۶ : تصاوير FESEM نانوذرات CZTS (الف)Ac180 و (ب)Ac220 .

شکل ۵–۱۷ طیف جذب فرابنفش- مرئی نانو بلور های CZTS و نمودار انرژی گاف نواری اپتیکی نمونه های Ac180 و Ac220 را نشان می دهد . طیف جذب هر دو نمونه یک جذب پهن در ناحیه نور مرئی که دنباله آن در طول موجهای بلند است را نشان می دهد. قله های شانه ایی جذب که موسوم به قله های اکسیتونی می باشند، برای نمونه های Ac180 وAc220 به ترتیب در MA ۵۵۰ م و Ac180 قرار گرفته اند. انرژی گاف نواری نمونه های Ac180 و Ac220 به ترتیب eV و ۱/۲۸ می باشندکه مقدار انرژی گاف نواری توسط اندازه ذرات (جدول۵-۶) به طور قوی کنترل شده است (اصل محدودیت کوانتومی) .



شکل ۵–۱۷ : (الف) طیف جذب UV و (ب) و (ج) نمودارهای انرژی گاف نواری نانوذرات نمونه های Ac180 و Ac220..

6-۴-۵ بررسی خواص اپتوالکترونیکی لایه نازکCZTS تهیه شده در شرایط Ac220

در این بخش لایه نازک فقط نمونه تهیه شده در دمایC° ۲۲۰ را که دارای فاز خالص ورتسایت بود را به روش قطره ای که در بخش۳-۹ روش تهیه آنها توضیح داده شده است، را تحت یخت در شارش آرگون به مدت۳۰min در دمای ۲۰۰۵ قرار دادیم . با استفاده از چسب نقره و سیم های مسی نازک و مناسب در دو طرف نمونه در فضای ۱۰mm×۱۰mm متصل به نانوبلور اتصال روی نمونه ها ايجاد مي كنيم . نمونه ها را درخلاء به مدت h ۲۴ قرار مي دهيم تا كاملاً چسب نقره آن خشک شود و منجر به بهینه شدن اتصال ایجاد شده نیز شود . نمودارهای I-V اندازه گیری شده برای بررسی خواص ایتوالکترونیک لایه های نازک WZ-CZTS در شکل ۵–۱۸ نشان داده شده است . همانطور که در شکل قابل مشاهده است ، نمونه پخته شده در خلاء، جریان بسیار ضعیفی را از خود نشان می دهد بطوریکه در ۴۷ مقدار جریان عبوری ۱/۲۹ μ۸ می باشد اما زمانیکه نمونه تحت بازپخت قرار می گیرد جریان در حالت تاریکی در ۴۷ به مقدار ۷۶/۰۸ µA و تحت تابش لامپ زنون به مقدار ۹۷/۸۴μA افزایش می یابد که نشانگر کاهش مقاومت و افزایش رسانش الکتریکی بعد از بازپخت می باشد. که در اینجا نسبت ILight/IDark در حدود ۱/۳ می باشد که اگر چه در مقایسه با دیگر گزارشات [۲۸ [۱۰۱] مقدار کمتری دارد اما رفتار افزایش جریان بیانگر مناسب بودن نمونه جهت کاربردهای سلول های خورشیدی لایه نازک است. علت افزایش جریان بعد از تابش بدلیل افزایش رسانش است که به سبب افزایش حامل های بار القا شده نوری رخ می دهد . تابش باعث بر انگیخته شدن الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش شده که سبب افزایش حفره ها در CZTS می شود همین امر سبب افزایش رسانش الکتریکی و کاهش مقاومت خواهد شد [۲۸] .



شکل ۵–۱۸ : نمودارهای I-V لایه نازک تهیه شده از نمونه Ac220 .

۵−۵ بررسی تاثیر جایگزینی Fe به جای Zn در آلیاژ نیمرسانا Cu₂Zn₁-xFe_xSnS₄ در

نیمرساناهای چهارتایی CZTS و CZTS دارای ساختارهای مشابه میباشند (بخش۱-۲) و تفاوت ساختاری آنها در توزیع مختلف کاتیونهای ۲۹⁺² ، Cu⁺ و Fe⁺² میباشند که سبب تفاوت گروه فضایی این دو نیمرسانا میشود. برای CFTS با ساختار استنایت، تاکنون فازهای مکعبی، چهار گوشی و ورتسایت با انرژی گاف نواری مستقیم در محدودهVe ۲/۱–۱/۲گزارش شدهاست [۵۰–۴۳].گزارشات کمی تاکنون در مورد تهیه وآنالیز نانوذرات و لایههای نازک آلیاژهای مغناطیسی نیمرسانا انتقال فاز، خواص ساختاری و اپتیکی دارد.

در این مرحله از تحقیق، ما در ابتدا نانوذرات CZFTS را با روش ساده حلال گرمایی با تغییر مقدار X با هدف بررسی خواص ساختاری، انتقال فاز، ریخت شناسی، نسبت عنصری و خواص اپتیکی تهیه کردیم. در نهایت به بررسی خواص لایههای نازک CZFTS ساخته شده با روش قطرهایی و بررسی شرایط بازپخت در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور پرداختیم. CZFTS بررسی خواص ساختاری، انتقال فاز، و خواص اپتیکی نانوذرات CZFTS

، x = ۰/۵ (Fe-0.5)، x=۰/۹ (Fe-0.9)، x=۱(Fe-1) با نسبت های اولیه CZFTS (Fe-0.5)، x=۰/۹ (Fe-0.9)، x=۱(Fe-0) ب x = CZFTS دارا (Fe-0.1) دارا و EDS قرار دادیم. جدول ۵–۸، نتایج EDS حاصل از طیفهای EDS شکل ۵–۱۹ را برای همه نمونهها نشان می دهد. آنچه که نتایج آنالیز EDS نشان می دهد نانوذرات CZFTS دارای نسبت تناسب عنصری تقریباً نزدیک به نسبت تناسب عنصری انتخاب شده اولیه می باشند. آنالیزها نشان می دهند که نمونههای 0-Fe و 1.0-Fe تا حدود کمی دارای از دیاد دارای از دادی دارای دادیم. از دادیم و دارای از دادیم دارای دادیم دادیم دارای دادیم داد



شكل ۵-۱۹: نمودارهای طیف EDS نانوذرات CZFTS.

بطورکل ازدیاد سولفور شاید ناشی از باقی ماندن ترکیبات ارگانو سولفور (Sulfur-PVP) که در حین سنتز و شکل گیری نانو ذرات ایجاد می شوند، باشد. اما این ازدیاد سولفور طبق گزارشات می تواند مفید محسوب شود زیرا که در ازای جاهای خالی سولفور، یک سری ترازهای دهنده عمیق ایجاد می شود که ولتاژ مدار باز را درابزار نهایی کاهش خواهد داد [۴۹] . عموماً ترکیبات سولفوردار یک کمبود سولفور از خود نشان می دهند که این اثر را می توان در Fe-0.5، Fe-0.9 وFe-1 مشاهده نمود.

شده CZFTS.	نانوذرات سنتز	آناليز EDS	۵–۸ : نتایج	جدول
------------	---------------	------------	-------------	------

نمونه	Cu%	Zn%	Fe%	Sn%	S%	Cu/X	Zn/Y	Fe/Y	S/Z
Fe-0	79/44	٨/١٨	•	۱۳/۸۶	۵۱/۵۲	١/١٩	١	•	۱/۰۶
Fe-0.1	26/14	۸/۳۸	•/٧٢	18/08	۵۰/۰۸	٠/٩٨	٠/٩٣	•/•¥	۳۰۰۱
Fe-0.5	21/18	۵/۲۸	۸/۲۸	۱۴/۸	44/41	•/٩۶	۰/٣٩	•/91	•/٨
Fe-0.9	75	١/٧	۱۱/۴	14/8	49/4	۰/۹۴	۰/۱۳	۰/۸Y	۰/٨۶
Fe-1	۲۴/۳	•	۱۳/۲	14/1	41/4	۰/۸۹	•	١	۰/۹۴

X=Zn+Sn+Fe, Y=Zn+Fe, Z=Cu+Zn+Sn+Fe

ساختار بلوری پودرهای CZFTS سنتز شده با استفاده از آنالیز نقش پراش پرتو X انجام پذیرفته است. شکل۵-۲۰، نقش های پراش پرتو X پودرهای نانوذرات CZFTS را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۵-۲۰ مشاهده می شود، قله های پراش اصلی در ۵۶/۳۶⁶ و۲۳/۰۶، ۴۷/۴۶ رای ۲۵=۲۸/۵۱ و ۲۸/۵۲ و ۲۲۲ قرار گرفتهاند که تأیید کننده ساختار کسترایت و مطابق با JCPDS (x= ۰) برای (۰ = x) CTTS قرار گرفتهاند که تأیید کننده ساختار کسترایت و مطابق با ۵۶/۳۷ پرای ۲۵=۲۸/۵۱ می باشند. همچنین قله های پراکندگی اصلی برای (۲=۲) CFTS در موقعیتهای ۲۳/۰۶ پرای ۴۹/۳۷، ۲۰/۶۳، ۲۸/۶۲ و ۲۵ قرار دارند که تأیید کننده ساختار استنایت و مطابق با ۲۶/۳۷ و ۲۲/۶۴، ۲۰/۶۳، ۲۸/۶۲ و ۲۵ قرار دارند که تأیید کننده ساختار استنایت و مطابق با ۲۰۹۰ می باشند. این قله های ظاهر شده در زوایای پراش از کوچک به بزرگ به ترتیب متناظر با صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۰) و (۲۱۳) برای بس بلورهای کسترایت CTTS(۰ = x) و استنایت صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۰) و ۲۱۳). در مورد فازهای مربوط به سایر نمونه ها در ادامه با مطالعه طیف رامان پرداخته ایم.


شکل ۵-۲۰ : (الف) و (ب) نقش پراش های XRD و(ج) نمودار β_{hkl}cosθ بر حسب 4sinθ نانوذرات سنتز شده CZFTS.

آنچه که در شکل ۵-۲۰- ب مشاهده میشود این است که قله ترجیحی (۱۱۲) با افزایش مقدار Fe به سمت زوایای بزرگتر جابجایی پیدا کرده است. این جابجایی قله اصلی مربوط به کاهش مقدار Fe به سمت زوایای بزرگتر جابجایی پیدا کرده است. این جابجایی قله اصلی مربوط به کاهش حجم سلول واحد با افزایش مقدار Fe میباشد که بدلیل اختلاف شعاع بین (۸۶۴۸) ²⁺Fe و(۸/۶۴۸) حجم سلول واحد با افزایش مقدار Fe میباشد که بدلیل اختلاف شعاع بین (۱۱۳ می افزاین عرب کاه الا ور ۲۰۶۴) اور (۲۶۴۸) می باشد و بیانگر انتقال فازاز کسترایت به استنایت نیز میباشد. شدت قله ترجیحی (۱۱۲) نیز با افزایش مقدار Fe افزایش مقدار Fe می باشد و بیانگر انتقال فازاز کسترایت به استنایت نیز میباشد. شدت قله ترجیحی (۱۱۲) نیز با افزایش مقدار Fe افزایش یافته است که بیانگر افزایش بلورینگی و افزایش اندازه بلورک نیز میباشد. کاهش حجم سلول واحد با افزایش مقدار Fe می تواند به دلیل جایگاه آهن (شکل ۱–۶) و بروز فاز آنتی فرو مغناطیس باشد.

جدول ۵-۹ نتایج حاصل از نقش پراش XRD را برای تمامی نمونهها نشان می دهد. اندازه مؤثر بلورک، میکروکرنش (شکل ۵-۲۰-ج) شبکه ی همه نمونهها با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (۲-۵) محاسبه شده اند. همانطور که مشاهده می شود، جدول ۵-۹ : اندازه بلورک، کرنش، ثابتهای شبکه ، پارامتر اختلال چهار گوشی، حجم سلول واحد و انرژی گاف نواری نانوذرات CZFTS.

نمونه	اندازه بلورک (nm)	ε×10 ⁻³	a, c (Å)	c/2a	V(Å ³)	E _g (eV)
Fe-0	۵/۹۲	-٣/١	$a=\Delta/\epsilon$) a	۱/۰۰۰۹	T1X/TTF	1/212
			$c = i \cdot / \lambda \epsilon i$			
Fe-0.1	۵/۹۳	- 1/۵	$a=\Delta/\epsilon$ 18	•/٩٩٩	۳۱۷/۷۰۶	1/454
			$c = 1 \cdot / \Lambda T $			
Fe-0.5	۶/۳۸	+1/۴	a=۵/۴۰۴	۱/۰۰۳	T19/VTX	1/3+3
			$c = 1 \cdot / \lambda $			
Fe-0.9	۱۴/۰ ۱	- Y/Y	a=۵/۴۰۳	۱/۰۰۰۵	318/801	1/209
			$c = 1 \cdot / \lambda 1 T$			
Fe-1	TY/1Y	- 1/۲	a=۵/٣٩۴	۱/۰۰۹	T18/VAA	1/8+8
			$c = 1 \cdot / \lambda 1 1$			

با افزایش مقدارFe ، اندازه بلورک افزایش می یابد و کرنش تراکمی برای نمونههایFe-0.1 وFe-0.1 با افزایش مقدارFe ، اندازه بلورک افزایش می یابد و کرنش انبساطی (کرنش مثبت) برای Fe-کاهش مییابد. بعد از آن کرنش تراکمی(کرنش منفی) به کرنش انبساطی (کرنش مثبت) برای -Fe 0.5 تغییر ماهیت میدهد و در ادامه، ساختار در Fe-0.9 و Fe-1 کرنش تراکمی را مجدداً تجربه می کند. آنچه که مشخص است روند تغییرات کرنش و اندازه بلوری برعکس هم می باشند. براساس گزارشات ، انتقال فاز ازکسترایت به استنایت در ۲/۴ رخ میدهد [۴۵] .

البته بینظمی کاتیونها مانع تعیین دقیق نقطه انتقال فاز میشود، همچنین روش سنتز و شرایط حاکم بر سنتز بسیار مؤثر بر تغییر نقطه انتقال فاز میشود که نیازمند برررسیهای بیشتر میباشد. در اینجا نتایج کرنش نشان میدهد تغییر علامت کرنش در Fe-0.5 رخ داده است که شاید مربوط به انتقال فاز نمونه در این ناحیه باشد. انتقال فاز در آلیاژ نیمرسانا CZFTS میتواند با آنالیز و بررسی محاسبه اعوجاج چهار گوشی 22م مورد بحث و بررسی بیشتر قرار گیرد. پارامترهای شبکه چهار گوشی a=b, c را میتوان با استفاده از رابطه (۲-۴) محاسبه نمود.

اختلاف اصلی بین دو ساختارکسترایت و استنایت در آرایهبندی کاتیونها در زیرلایهها میباشد. لایههای کاتیون با لایههای آنیون سولفور در طول جهت بلورشناسی C برای ساختار استنایت CFTS بصورت CuCu/SS/FeSn/SS و برای ساختار کسترایت CZTS بصورت CuZn/SS/CuSn/SS بصورت CZTS قرار گرفتهاند. که این نوع قرار گیری سبب یک اختلاف کوچک در مقدار c/2a در دو ساختار خواهد شد[۴۴،۴۵،۵۰] . از سوی دیگر پارامتر اختلال چهار گوشی یک پارامتر مؤثر روی ساختار الکترونیکی ماده میباشد که انحراف مقدار این پارامتر از مقدار یک منجر به ایجاد اثر میدان بلوری شده که در نهایت، تغییر بالاترین نوار نوار ظرفیت را بدنبال دارد. نتیجتاً این امر سبب تغییر خواص اپتیکی و الکتریکی نمونهها خواهد شد [۸۶] .

مقدار c/2a میتواند به عوامل و منابع بسیاری چون تغییر نسبت تناسب عنصری، کرنش، انتقال فاز، شرایط دمایی شکل گیری بس بلورهای CZTS و CFTS وابسته باشد [۸۶] . از سوی دیگر، پارامتر c/2a برای ساختار کسترایت CZTS و استنایت CFTS کوچکتر از یک، و برای ساختار استنایت CZTS کسترایت CFTS بزرگتر از یک گزارش شده است [۴۴] . نتایج c/2a در جدول ۵–۹ برای نانوذرات سنتز شده CZFTS گزارش شده است. نتایج نشان میدهد که مقدار c/2a برای تر کیب -Fe بایوذرات سنتز شده یک می باشد و برای دیگر ترکیبات مقداری بزرگتر از یک را دارا می باشد. البته 1.0 بسیار نزدیک به یک می باشد و برای دیگر ترکیبات مقداری بزرگتر از یک را دارا می باشد. البته باید توجه نمود که طبق گزارشات، مقدار c/2a برای پودر بلور کمی بزرگتر از یک گزارش شده است [۸۶] که شرایط واکنش، سرعت سرد شدن در طول رشد بلور و نسبت تناسب عنصری میتواند مؤثر بر مقدار c/2a باشد [۸۶] .

در روش حلال گرمایی، زمان واکنش در حدود ۱۰ تا ۳۰ ساعت میباشدکه بسیار طولانی است و طی فرآیند سیستم در مدت ۵–۳ ساعت بهطور طبیعی سرد میشود. بنابراین سرعت سرد شدن آرام میتواند دلیلی بر افزایش مقدار 2/2 از مقدار واحد باشد چرا که در حین فرآیند سرد شدن نیز رشد و رسوب کردن ذرات کوچکتر برروی ذرات بزرگتر نیز رخ میدهد. نمودار شکل۵–۲۱ تغییرات 22م را برحسب $\frac{Fe}{Fe+ZZ}$ را برای پودر نانوذرات سنتز شده CZFTS با روشهای تزریق داغ [۴۹] ، واکنش حالت جامد [۱۱۰] و حلال گرمایی(روش و مقادیر عددی این تحقیق) و برای لایه نازک CZFTS تهیه شده به روش اسپری پایرولیز [۴۴] رسم شده است . نتایج نشان میدهد که تغییرات c/2a برای محدوده x<۰/۵ برای پودر بلور CZFTS تهیه شده به روش های بر پایه محلول مختلف بسیار نزدیک بهم و شبیه هم میباشند.



شکل ۵–۲۱ : مقایسه بین تغییر پارامترچهار گوشی c/2a بر حسب $X = \frac{Fe}{Fe+Z\mathbb{Z}}$ برای نمونه های پودری و لایه های CZFTS . نازک CZFTS.

تغییرات c/2a برای لایه های نازک کوچکتر از پودر نانوبلور میباشد که مربوط به کرنش کمتر و خروج از نسبت تناسب عنصری لایه نازک بعد از پخت در دمای بالامیباشد، که بیشتر لایه ها دارای کمبود S و S بدلیل دمای بالای باز پخت می شوند. همچنین نقایص در لایهها بعد از پخت کاهش مییابند که شاید این دلیل دیگری برای تفاوت رفتار c/2a در پودرها و لایههای نازک باشد. اما تفاوت بسیار کوچک در مقدار عددی بین نمونههای تهیه شده در تحقیق ما و گزارشات قبلی [۴۴،۴۹ و ۱۱۰–۱۱۰] شاید بدلیل پارامترهای مؤثر بر واکنش مثل دمای واکنش، نسبت عنصری بعد از شکل گیری هستههای اولیه، دمای سرد شدن، مدت زمان شکل گیری بلور و کیفیت بلورینگی که منجر به تغییر ساختار الکترونیکی میشوند، باشد. بعلاوه نتایج نشان میدهند که حجم سلول واحد با افزایش مقدار Fe کاهش مییابد که بدلیل کاهش c به سبب دوباره بازآرایی کاتیونها رخ میدهد [۴۴ و ۱۱۱–۱۱۰] .

قله های پراکندگی XRD فازهای چهارتایی CZTS و CFTS بسیار مشابه هم و مشابه ساختار چهار گوشی CTS، FeS و مکعبی ZnS میباشند. طیف نگاری رامان خیلی حساس به تقارن بلور، بلورینگی، پیوندهای شیمیایی، نسبت ترکیبات شیمیایی و جرم مؤثرمی باشد و یک آنالیز بسیار مفید برای تشخیص فازها از یکدیگر میباشد.

شکل۵-۲۲ طیف رامان پودرهای نانوبلور سنتز شده CZFTS را نشان میدهد. بهنظر میرسد که دو قله غالب در ناحیه بین ۳۰۰ تا ۲۰۰ ۴۰۰ برای همه نمونهها وجود دارد. که برای Fe-1 در موقعیتهای ¹⁻۳۳ ۲۱۸ و ۲۸۹ و برای O-Fe در موقعیتهای¹⁻۳۳ ۳۳ و ۳۷۳ قرار گرفتهاند. طبق گزارشات قبل حضور مدهای متقارن A و A برای ساختارهای کسترایت و استنایت مربوط به نوسانات آنیون سولفور خالص میباشد که این مدها وابسته به پیوندهای Fe-3 و Zn-S میباشند [۴۴ و ۲۱۲] . همچنین بهنظر میرسد که با افزایش مقدار Fe فرکانس قله ها کاهش مییابد و قله رامان بسمت عددهای موج کوچکتر جابجایی پیدا میکند که این تغییر بدلیل تغییر در ثابتهای نیرو f_{M-S} میباشد [۴۹ و ۱۱۳] .

در طیف رامان اگر f_{M-S} بزرگ باشد، این رفتارحاصل از ثابت نیرو را می توان در فرکانسهای بالا مشاهده نمود. بدلیل اینکه $f_{Fe-S} > f_{Fe-S}$ می باشد، قله اصلی رامان برای CZTS در فرکانسهای بالا تر از CFTS قرار می گیرد [۴۹ و ۱۱۳] . طبق نتایج حاصل از مشاهدات در طیف رامان هیچ قله مربوط به فاز دوم مثل(¹-۳۳ ۳۳ ، ۳۷۹ و ۴۲۹) FeS2 ، (¹⁻¹ ۳۰ ۲۱۴ و ۲۸۲) FeS و Cu₂SnS3 (مونوکلینک ¹⁻¹ ۲۹۰ و مکعبی ¹⁻¹ ۳۰۳۳) مشاهده نشده است [۴۴ و ۴۹].



شكل ۵-۲۲ : طيف رامان نانوذرات سنتز شده CZFTS .

شکل ۵-۲۳ تصاویر FESEM نانوذرات CZFTS سنتز شده را نشان میدهد. همانطور که می بینید، با افزایش مقدار Fe، اندازه ذرات بطور قابل توجهی افزایش یافته است. در نمونه Fe-0.5 بهطور قابل توجهی افزایش اندازه ذرات و همچنین افزایش چسبندگی ذرات بعلت افزایش غلظت یون مغناطیسی نیز مشاهده می شود.

اندازه نانو ذرات CZFTS برای Fe-0.1 و Fe-0.1 برابر Fe-0.5، برای Fe-0.5 بزرگتراز ۲۰۰۰ nm-۱mµ و برای Fe-0.9 در محدوده ۲۵۰۰–۲۵۰ و برای Fe-1 برابر ۵۰۰nm–۵۰۰۳ میباشند. با توجه به تصاویر میتوان بیان نمود نانوذرات از بهمچسبیدن نانوبلورهای کوچک حاصل شدهاند.



شكل A-۳۳ : تصاوير FESEM نانوذرات CZFTS .

هنگامی که نانوبلور کهای کوچک هسته گذاری می شوند بعلت انرژی سطح بالا، تمایل به بهم چسبیدن در طول فرآیند و کاهش دادن انرژی سطح خود دارند و در حین فرآیند بصورت تدریجی نیزدردما و فشار بالا و مدت زمان طولانی طبق فرآیند رشد و توسعه اسوالد، رشد می کنند [۵۲، ۶۹ و [۸۷].

بنا به گزارش تیان و همکارانش [۲۱] لیگاندهای پوششی روی سطح CZFTS در محدوده ^{۱-} ۵۰۰۰cm-۴۰۰۰جهت ایجاد یک سطح آبدوست مورد بررسی قرار گرفتهاند. شکل ۵-۲۴ طیف FTIR نمونه 1-Fe را نشان میدهد. یک قله پهن در ^{۱-} ۳۴۳۸cm که مربوط به نوسان خطی H-O از مولکول آب میباشد مشاهده میشود. نوارهای قرار گرفته در ^{۱-} ۱۳۹۷cm و ۲۸۵۵ مربوط به پیوند C-H از واحدهای متیلن (CH₂) از PVP میباشند. نوار ^{۱-} ۱۶۷۳ cm نیز مربوط به پیوند قوی C=O از گروه لاکتام PVP میباشد. در نهایت نوار قرار گرفته در ^{۱-} ۱۰۰۲۶ مربوط به نوسان خطی C-N است. در نتیجه می توان گفت که PVP جذب روی سطح نانوذرات CFTS شده است. مطالعه CFTS بطور قوی شکل گیری PVP و لیگاندهای اتیلن گلایکول را روی سطح نانوذرات شبه کروی CFTS تأیید می کند که در نتیجه نانوذرات حاصله آبدوست می باشند و این امر سبب می شود که بتوان آنها را به راحتی در آب یا الکل و حلال های پایه آبی حل نمود و یک جوهر پایدار برای تهیه لایه ناز ک با روش های ساده و ارزان مثل روش چرخشی پوششی، غوطه وری ، چاپ کردن و پوشش دهی قطرهای بکار برد.



شكل 6-۲۴ : طيف FTIR نانوذرات (CFTS(Fe-1).

برای بررسی خواص اپتیکی نانوذرات CZFTS از طیف جذب UV-vis نمونه ها جهت بررسی انرژی گاف نواری و ثابت اپتیکی خمش بهره برده ایم. جهت آنالیز ابتدا پودر نانوبلورهای CZFTS را در اتانول با دستگاه التراسونیک حل نمودهایم و محلول حاصله را به محفظه کوارتز مورد نظر منتقل نمودیم. مقدارانرژی گاف نواری را برای نمونه ها با توجه به گذارهای مستقیم از رابطه (۲-۷) محاسبه نموده ایم. نمودارهای انرژی گاف نواری اپتیکی نمونه ها حاصل از نتایج طیف جذب UV در شکل ۵-نموده ایم. نمودارهای انرژی گاف نواری اپتیکی نمونه ها حاصل از نتایج طیف جذب UV در شکل ۵-نموده ایم. نمودارهای انرژی گاف نواری اپتیکی نمونه ها حاصل از نتایج طیف جذب UV در شکل ۵-ام ۲ نشان داده شدهاند. همانطور که نتایج نشان میدهند انرژی گاف نواری نانوذرات CZFTS از VP از PT و ۲۰۶ و ۲۰۰].



شکل ۵- ۲۵: (الف) طیف جذب فرابنفش- مرئی، (ب) نمودارهای انرژی گاف نواری نانوذرات CZFTS (0 ≤ x≤1) و (ج) نمودار تغییرات انرژی گاف نواری با افزایش مقدار Zn (کاهش مقدار Fe).

طبق رابطه وگارد [۴۴ و ۴۵] برای آلیاژها داریم:

$$E_g^{CZFTS}(x) = xE_g^{CZTS} + (1-x)E_g^{CFTS} - bx(1-x)$$
 (۱-۵)
همانطور که رابطه (۵-۱) نشان میدهد در این جا نیز ما انتظار داریم که تغییرات گاف نواری بر حسب
تغییرات X از مرتبه دو و به صورت سهی گونه تغییر کند.
آنچه که در رابطه وگارد مورد توجه قرار دارد پارامتر b که به پارامتر خمش اپتیکی معروف است
برمی گردد.
این پارامتر به ترکیبی از اثرات وابسته است که به صورت زیر تعریف می شوند:

که در آن b₁ مربوط به اختلال(بی نظمی) ترکیبات است، b₂ بیانگر اثر واهلش (متعادل سازی) ساختاری(به دلیل جابجایی مواد با هم و بدلیل تغییر زاویه و طول پیوند در ساختار یک بازآرایی موقعیت اتمها در ساختار رخ می دهد، تا ساختار به حالت متعادل و ثابت خود برسد که به این اثر واهلش ساختاری می گویند) است، b₃ اثر تغییر شکل حجم را نشان می دهد و b₄ اثر تعادل بار را مطرح می کند [۱۱۴].

در شکل۵–۲۵–الف ، نتایج تجربی بدست آمده برای محاسبه b نشان میدهد که بهترین حالت تطبیق دادن بصورت سهیگونه میباشد که مقدار b با توجه به تطابق برابر ۲۰۰۹eV، میباشد. کم و کوچک بودن این مقدار بیانگراین است که آمیختگی عناصر بدون از دست دادن خواص شان در آلیاژ رخ داده است که طبق مرجع [۴۴] مناسب توصیف شده است. ما معتقدیم که در سنتز و تحقیق ما نسبت عنصری ترکیبات، ساختار و حجم سلول واحد بیشتر از عوامل دیگر درمقدار b تاثیر گذاشته که تمامی این عوامل قویا به روش سنتز و پارامترهای کلیدی سنتز بسیار وابسته می باشند. به دو دلیل رفتار سهیگونه در تغییرات انرژی گاف نواری یا تغییر مقدار Zn قابل مشاهده است. (i) اختلاف



شکل۵-۲۶ : نمودار TGA نانوذرات (CZFTS (Fe-1 سنتز شده.

۵-۵-۲ بررسی تاثیرشرایط پخت بر خواص فیزیکی و الکتریکی لایه های نازک CZFTS

در این بخش به بررسی لایه های نازک CZFTS تهیه شده می پردازیم. ریخت شناسیهای سطح لایههای نازک CZFTS تهیه شده به روش قطرهای و بازپخت شده در اتمسفر آرگون و سولفور/ آرگون در شکل ۵-۲۷ نشان داده شده است. آنچه که در تصاویر FESEM دیده میشود، تأیید می کند که ریخت شناسی سطوح بسیار وابسته به نحوه و شرایط پخت می باشد. همانطور که در شکل ها قابل مشاهده است اندازه ذرات پس از پخت در آرگون بزرگتر از ذرات پس از پخت در حضور عنصر سولفور است که این تفاوت در 0.5- Fe و 0.9-Fe بیشتر دیده میشود. همچنین بعلت اندازه بزرگ ذرات در این دو نمونه جاهای خالی بسیاری در روی سطح این فیلم ها نیز مشاهده میشود. بطور کلی سطح نیازک تهیه شده در آرگون زبر و خشن، دارای ترک، جاهای خالی و غیریکنواختتر از لایههای نازک تهیه شده در حضور سولفور میباشند. سطوح لایههای پخته شده در سولفور متراکمتر، بدون



شکل۵-۲۷ : تصاویر FESEM لایه های نازک CZFTS باز پخت شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور.



شکل ۵-۲۸ : تصاویر FESEM برش عرضی لایه های نازک CZFTS باز پخت شده در اتمسفر آرگون و آرگون/

سولفور.

شکل ۵-۲۹ نقش پراش پرتو X را برای نمونه های 0-Fe و Fe-1 پخته شده دردو اتمسفر متفاوت یکی حضور فقط شارش آرگون و دیگری به همراه شارش آرگون از پودر سولفور نیز استفاده شده است را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود بعد از پخت تغییری در فاز ذرات رخ نداده است فقط شدت قله ترجیحی (۱۱۲) افزایش یافته است که می تواند بیانگر بلورینگی بهتر و افزایش اندازه ذرات نیز باشد. اما مورد قابل توجه افزایش بیشتر این قله در نمونه Fe-1 در مقایسه با نمونه Fe-0 در هردو شرایط بازپخت می باشد.

اندازه بلورک از رابطه شرر ۲–۲ و چگالی در رفتگی ها از رابطه ۲–۶ برای هر دو نمونه در دو شرایط پخت مورد محاسبه قرار گرفته است و در جدول ۵–۱۰ گزارش شده است. آنچه مشخص است اندازه بلورک ها بعد از بازپخت در اتمسفر آرگون افزایش قابل توجهی یافته اند ولی افزایش اندازه کمی در نمونه های پخته شده با حضور پودر سولفور دیده می شود. مقادیر محاسبه شده در جدول ۵–۸ بیانگر تراز بلورینگی بهتر نمونه های پخته شده در اتمسفر آرگون می باشد. آن چه مشخص است عوامل متعددی را باید در کنار هم قرار داد تا بتوان یه لایه بهینه بعد از بازپخت بدست آورد. شاید مجموعه این عوامل دمای پخت ، مدت زمان پخت، سرعت افزایش دما، نحوه قرارگیری لایه نازک در

یکی از دلایلی که در نمونه های ما سبب افزایش کمتر اندازه دانه ها در پخت با سولفور شده است شاید نحوه قرار گرفتن نمونه به صورت وارونه در داخل جعبه محتوی سولفور می باشد که البته نیاز به بررسی های بیشتری نیز دارد. دلیل دیگر مدت زمان پخت لایه است که شاید اگر طولانی تر می شد سبب افزایش اندازه دانه ها می شد.



شکل ۵–۲۹ :نقش پراش پرتو X لایه های نازک Ge-0 و Fe-1 پخته شده در(الف) اتمسفر آرگون و (ب) آرگون/ سولفور.

جدول ۵-۱۰ : اندازه بلوری و چگالی در رفتگیδ لایه های نازک β-e-d و Fe-1 پخته شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور.

نمونه (لایه های نازک)	اندازه بلورک بعد از پخت در اتمسفر آرگون	δ×10 ⁻⁴ (nm) ⁻²	اندازه بلورک بعد از پخت در (nm)سولفور/آرگون	δ×10 ⁻⁴ (nm) ⁻²
	(nm)			
Fe-0	17/71	٦٢/٨	٧/٢٩	184/17
Fe-1	٤ ٨/٣٧	٤ ٢/٧ ٤	81/20	٤٢/٥٣

شکل۵-۳۰ طیف های حذب فرابنفش-مرئی لایه های CZFTS را در دو اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود تمامی نمونه ها دارای یک طیف جذب پهن و پیوسته در ناحیه طول موج های۳۳۰ ۳ ۲۰۰۳ می باشند. همچنین مشاهده می شود در لایه های پخته شده در آرگون، که با افزایش مقدار Fe تا Pe-0.9 میزان جذب کاهش یافته اما بطور ناگهانی در نمونه Fe-1 جذب افزایش می یابد. در لایه های پخته شده در اتمسفر آرگون/ سولفور اما روند مشخصی در جذب طی نمی شود و در واقع دو نمونه O-Fe و O.1 دو Fe-0.7 که طبق گزارش ما نمونه دیگر دارای میزان جذب بیشتری هستند. شاید بتوان این تغییرات روند رفتاری را در نمونه ها به ضخامت لایه ها و غیر یکنواختی سطح لایه ها و حتی تغییر فاز ساختاری نمونه ها نسبت داد.



شکل ۵-۳۰ : طیف های جذبی فرابنفش-مرئی لایه های نازک CZFTS تهیه شده در اتمسفر آرگون و آرگون/ سولفور.

شکل۵–۳۱-الف طیف عبور را برای نمونههای تهیه شده در آرگون را نشان میدهد. بررسی طیف عبور نشان میدهد که رفتار همه نمونههای تهیه شده در آرگون مشابه میباشند و عبور با افزایش مقدار Fe به جز در نمونه Fe-1 افزایش یافته است. کاهش عبور برای نمونه Fe - s در طول موجهای کوتاه شاید بیانگر این مطلب باشد که این نمونه می تواند یک لایه جاذب خوب در ناحیه نور مرئی میباشد. عبور نمونهها در طول موجهای بلند و در ناحیه IR افزایش یافته و به ماکزیمم مقدار ۸۰٪ میرسد این افزایش میتواند بدلیل کیفیت بلورینگی، افزایش اندازه بلورک و چگالی سطح لایهها باشد. طیف عبور لایههای تهیه شده در سولفور را شکل ۵–۳۱–ب نشان میدهد. همانطور که قابل مشاهده است درصد عبور لایههای نازک تهیه شده در سولفور در مقایسه با لایههای تهیه شده در آرگون کاهش یافته است و این میتواند بدلیل تراکم بالای سطح نمونهها و عدم وجود ترکخوردگی و جاهای خالی روی سطح در پخت در سولفور باشد.



شکل ۵–۳۱ : طیف های عبور لایه های نازک CZFTS (الف) بازپخت در اتمسفر آرگون و (ب) در اتمسفر آرگون/ سولفور.

اثر شرایط پخت روی مقاومت ورقهای نمونههای پیش پخت در خلا، بازپخت در اتمسفر آرگون و بازپخت در اتمسفر آرگون/ سولفور در جدول۵–۱۱ نشان داده شده است. نتایج جدول نشان می دهد مقاومت ورقهای نمونههای پخته شده در خلاء با افزایش مقدار Fe افزایش مییابد و از مرتبه ^۹۰۱ به ۱۰^۴ میرسد. اما بعد از پخت در هر دو اتمسفر کاهش مقاومت مشاهده شده است. جدول ۵–۱۱ : نتایج حاصل از مقاومت ورقه ای و مقاومت ویژه لایه های نازک CZFTS بعد از پیش پخت در خلابه، بازپخت در اتمسفر آرگون/ مواقه ای و مقاومت ویژه لایه های نازک RFTS بعد از پیش پخت در

نمونه	$\mathrm{R}_{\mathrm{V}}(\Omega/\square)$	$\mathrm{R}_{\mathrm{Ar}}\left(\Omega/\square ight)$	t _{Ar} (μm)	R _{Ar} (Ωcm)	$R_{S}\left(\Omega/\Box ight)$	t _s (μm)	R _S (Ωcm)
Fe-0	٣/17×1.5	•/٣))×)• ^۵	۱/۴۸	4/8	۱/•۵×۱• ^۵	١/٩٩	۲۰/۸
Fe-0.1	۶/۷۳×۱۰۶	•/XYT×1• ^۵	۱/۵۴	18/44	•/71×1• ⁰	۱/۸۳	٣/٨
Fe-0.5	۷/۸۳×۱۰ ^۸	۶/۲۲×۱۰۶	۲/۲۴	1 W/9 W × 1 + ^r	λ/λ) \times) • ^{Δ}	٣/١٢	۲۷۴/۸
Fe-0.9	۹/۲ ۱×۱۰ ^۸	۲۶/۱۷×۱۰ ^۶	۲/۴۳	۶۳/۵۹×۱۰ ^۲	•/97×1• ^۵	۳/۰۵	۲۸
Fe-1	$11/1 \times 1 \cdot ^{h}$	۲۸/۷×۱۰۶	۲/۵۶	VT/FV×1."	۱/۴V×۱۰ ^۵	۳/۵۱	۵۱/۵

با افزایش مقدار Fe مقاومت ورقهای بعد از پخت در آرگون افزایش مییابد ولی در پخت در سولفور رفتار مشخص برای تغییرات مقاومت با مقدار آهن قابل مشاهده نیست. اما مقدار مقاومت لایههای تهیه شده در سولفور کمتر از مقاومت لایهها در آرگون به جز نمونه 0-Fe میباشد. پارامترهای بسیاری مثل اندازه بلورک که برروی تحرک حاملهای بار تأثیر میگذارد، اتلاف سولفور و نقایص فلزی می توانند روی مقاومت تأثیر بگذارند. ما تصور میکنیم که مشاهده افزایش مقاومت با فاومت با فاوی در آرگون آو تاثیر می تخارد الاف مولفور و افزایش مقاومت با مقاومت از مقاومت در آرگون به جز نمونه 0-Fe میباشد.

(i) رسانش الکتریکی بالاتر عنصر Zn در مقایسه با آهن (ii) اتلاف سولفور بعد از پخت و (iii) افزایش
 اندازه ذره در اثر پخت.

شکل۵-۳۲ نمودارهای I-V نمونه I-۷ پخته شده در سولفور را در دو حالت تاریکی و تحت تابش نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود جریان عبوری از لایه نازک Fe-1 در 4v برابر^۵-۲/۷۲×۱۰ در تاریکی و A^{۵-}۱۰×۶/۴ در روشنایی تحت تابش نور لامپ زنون می باشد. همانطور که مشخص است که مقاومت لایه بعد از تابش نور کاهش یافته و رسانش الکتریکی نمونه بالا رفته است که بیانگر مناسب بودن لایه جهت استفاده در کاربردهای فوتو ولتائیک می باشد.



شکل ۵-۳۲: نمودار I-V لایه نازک Fe-1 پخته شده در سولفور در تاریکی و تحت تابش نور.

نتيجه گيرى

الف : بررسی تاثیر مقدار عامل پوششی PVP ، دما و نمک استات مس بر روی خواص "نانوذرات" CTS

نتایج عامل پوششی PVP نشان می دهد که مقدار عامل پوششی تاثیر زیادی در شکل ، اندازه و خواص اپتیکی الکتریکی نمونه ها دارد. در اینجا با تغییر مقدار PVP ما نشان دادیم که یک غلظت بحرانی در محیط درg PVP = ۰/۴ وجود دارد که قابلیت ایجاد نانوذرات شش ضلعی با اندازه های مختلف را دارا هستیم . حضور PVP برای داشتن ذراتی آبدوست جهت تهیه جوهر پایدار برای تهیه لایه های نازک مناسب، بسیار مهم بود که این امر محقق شد.

نتایج اثر دما نشان می دهد که با بالارفتن دمای فرایند اندازه ذرات افزایش می یابند و نسبت تناسب عنصری نیز بطورقابل محسوسی به سمت تناسب عنصری می رود. عملا با افزایش دما و افزایش فشار داخل اتوکلاو هسته گذاری سریعتر رخ می دهد و طبق فرایند رشد و توسعه اسوالد غلظت هسته هادر محیط به حالت اشباع می رسد که سبب رسوب آنها روی ذرات بزرگتر که پایدارتر هستند، می شود و همین امر سبب افزایش اندازه در طول فرایند طولانی واکنش می شود.

نتایج اثر جایگزینی "استات مس" نشان می دهد که ساختار به دلیل حضور Cu₄S₇ مونوکلینیک و درون پخشی کاتیونها از چهار گوشی به شش گوشی تغییر میکند که افزایش دما سبب درون پخشی بهتر و بهینه شدن ساختار بلوری نهایی و کاهش حضور فاز ثانویه می شود.

ب : بررسی خواص فیزیکی "لایه های نازک" CTS (اثر دما و حضور استات مس)

نتایج نشان می دهد که لایه های نازک CTS تهیه شده در اتمسفر آرگون دارای یک سطح غیر یکنواخت، دارای جاهای خالی و زبر می باشند. به دلیل وجود جاهای خالی روی سطح، طیف عبور نمونه ها از صفر شروع نشده اند و رفتار آنها در ناحیه مرئی با توجه به نسبت تناسب عنصری Cu/Sn رفتار نیمرسانا را تایید میکند. انرژی گاف نواری بعد از پخت نمونه ها کاهش می یابد که نتیجه ای از افزایش اندازه ذرات در محیط می باشد. نتایج آنالیز رامان نشان میدهد که ساختار بعد از پخت چهار گوشی باقی می ماند و افزایش شدت قله های رامان تایید کننده بهینه شدن بلورینگی ذرات می باشد. نتایج حاصله از ضریب شکست بیانگر این است که نمونه در ناحیه مرئی جاذب خوبی برای نور می باشد.

ج : بررسی تاثیر دما، نسبت تناسب عنصری و نمک استات مس و روی بر روی خواص "نانوذرات" CZTS

نتایج اثر "دمای واکنش" نشان می دهد که با افزایش دما علاوه بر افزایش اندازه ذرات شاهد افزایش بلورینگی و حاصل شدن فاز خالص نمونه بدون فاز دوم بوده ایم. این نشان می دهد که برای داشتن یک نمونه بهینه باید دمای فرایند بیشتر از دمای جوش حلال مورد استفاده باشد تا فشار در محیط مناسب برای شکل گیری ذرات نهایی باشد .

ررسی نتایج تغییر در "نسبت تناسب عنصری" نشان می دهد که ترکیب چهارتایی CZTS عموما با نسبت ۲:۱:۱:۴ سنتز نمی شود و شرایط فرایند قابلیت تغییر در نسبت تناسب عنصری را دارا خواهد بود. تغییر نسبت تناسب عنصری بسیار موثر بر انرژی گاف نواری می باشد بطوریکه با افزایش Sn در محیط مقدار گاف نواری افزایش یافت که میتوان به این دلیل دانست که حضور Sn باعث کاهش نقایص می شود و خود سبب افزایش مقدار انرژی خواهد شد. انتخاب مناسب نسبت تناسب عنصری بسیار وایسته به شرایط آزمایش و مواد اولیه می باشد.

نتایج اثر حضور "استات مس و روی" نشان می دهد که تغییر فاز ساختار از چهار گوشی به شش گوشی با حضور فاز ثانویه Cu₄S₇ رخ داده است که با افزایش دما ساختار شش گوشی بهینه تر و حضور فاز ثانویه در آن کمرنگ تر می شود که می تواند بدلیل تغییر سرعت واکنش پذیری روی در محیط واکنش باشد و درون پخشی کاتیونهای ساختار مونوکلینیکCu₄S₇ و CZTS رخ داده باشد. د: بررسی تاثیر محیط پخت بر خواص" لایه های نازک" CZTS

نتایج نشان می دهد که علاوه بر نسبت تناسب عنصری نحوه پخت نیز بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها بسیار موثر است. پخت در اتمسفر فقط آرگون سبب افزایش اندازه دانه ها بطور قابل توجهی می شود اما در حضور سولفور رشد دانه ها کم می باشد که به شرایط دما و زمان پخت و نحوه قرارگیری نمونه در پودر سولفور وابسته است. نمونه های پخته شده در سولفور دارای ضخامت بیشتر و سطح یکنواختر و بدون ترک خوردگی به دلیل خصلت چسبندگی که سولفور روی سطح نمونه حاصل می کند، می باشند. انرژی گاف نواری نمونه ها بعد از پخت کاهش می یابند که به سبب بزرگتر شدن اندازه دانه ها می باشد. مقاومت نمونه های پخته شده در آرگون مقاومت کمتری در مقابل نمونه های تهیه شده در سولفور دارا می باشند که بسیار وابسته به بلورینگی، اندازه ذرات و نسبت Cu/Sn+Zn می باشد.

ه : بررسی تاثیر درصد حضور آهن بر روی خواص "نانوذرات" CZFTS

نتایج نشان می دهد که با افزایش حضور آهن ساختار از کسترایت به استنایت تغییر کرده بطوریکه نتایج حاصل از کرنش، جابجایی قله به سمت زوایای بزرگتر و پارامتر اختلال چهار گوشی نیز آنرا تایید می نماید. آنچه در این تحقیق قابل توجه است مقدار پارامتر خمش در بزرگی گاف نواری اپتیکی است، که مقدار کم و رفتار سهمی گونه ناچیز آن بیانگر آمیختن مواد با هم بدون از بین رفتن خواص اصلی ماده می باشد که خود موید تشکیل یک آلیاژ نیمرسانا می باشد. نکته قابل توجه دیگر این است که با افزایش آهن مقدار انرژی گاف نواری کاهش می یابد که یکی از نتایج تغییر ساختار می باشد و عملا با جایگزین شدن آهن در ساختار آرایش اتمها در سلول واحد نمونه بدلیل تغییر در طول و انرژی پیوند تغییر می کند.

و : بررسی تاثیر محیط پخت بر خواص لایه های نازک CZFTS

نتایج حاصل از آنالیز داده ها نشان می دهد که نمونه های تهیه شده در حضور سولفور و شارش آرگون دارای سطح یکنواختر و با ترک خوردگی کمتر و ضخامت بیشتر از لایه های تهیه شده در شارش آرگون دارا می باشند اما اندازه دانه ها در حضور سولفور به دلایلی چون مقدار سولفور، زمان پخت و نحوه قرار گیری نمونه ها در پودر سولفور قابلیت رشد نداشته اند در حالیکه رشد دانه ها در محیط آرگون قابل توجه بوده است. حضور و مقدار آهن در نمونه ها سبب تغییر در طیف عبوری شده است که در پخت در اتمسفر سولفور بیشتر قابل مشاهده است. همچنین افزایش حضور آهن سبب افزایش مقاومت لایه ها شده است که بدلیل کاهش رسانش الکتریکی آهن در مقابل روی می باشد.

چشم انداز آینده

در این پروژه که بصورت بسیار حجیم بر روی سه نمونه CZTS، CTS و CZFTS انجام گرفته است علاوه بر جالب توجه بودن نتایج موارد جدید و قابل انجام نیز در حین اجرا پروژه با آن برخورد کردیم که می تواند جهت تعریف پروژه با نوع آوری برای دیگر محققان بسیار مفید واقع گردد.

- ۲. تهیه نانوذرات CTS آلاییده با عناصر مغناطیسی و بررسی تغییر رفتارهای اپتیکی و مغناطیسی جهت کاربردهای اپتوالکترونیک و اپتومغناطیسی.
- ۲. تهیه لایه های نازک CTS و بررسی تاثیر پخت تک مرحله ای یا پله ای در دو محیط با اتمسفر آرگون و آرگون و سولفور و بررسی رفتار الکتریکی آن تحت دما.
- ۳. تهیه لایه های ناز کCTS با روش دکتر بلید [۱۱۷] و استفاده از دستگاه آسیاب چرخشی جهت ریز دانه تر کردن پودر نانوذرات و تاثیر عمل مکانیکی در خواص نهایی لایه ها
- ۲. تهیه نانوذرات CZTS با عناصر مغناطیسی مختلف و بررسی تاثیر نسبت زوج یا فرد Zn/
 عنصر مغناطیسی در نوع ساختار و خواص فیزیکی و اپتیکی ذرات.

- ۵. تهیه نانوذرات CTS و CZTS با عاملهای پوششی متفاوت و بررسی تاثیر عامل پوششی در فرآیند شکل گیری، و در نهایت ریخت شناسی و ساختار نهایی که تاکنون بطور یک کار جمع بندی شده در یک مقاله انجام نشده است.
 - ۶. تهیه نانوذرات هسته-پوسته CTS و CZTS به جهت بررسی تغیر خواص نانوذرات.

[1] Chopra, K.L., Paulson, P.D. and Dutta, V. (2004.)"Thin-film solar cells: an overview". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *12*(2-3), pp.69-92.

[τ] Chen, X.A., Wada, H., Sato, A. and Mieno, M. (1998.) "Synthesis, electrical conductivity, and crystal structure of Cu₄Sn₇S₁₆ and structure refinement of Cu₂SnS₃" *Journal of Solid State Chemistry*, *139*(1), pp.144-151.

[\mathfrak{r}] Guan, H., Shen, H., Gao, C. and He, X. (2013) "Structural and optical properties of Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films by successive ionic layer adsorption and reaction" *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(5), pp.1490-1494.

[\mathfrak{f}] Xiong, Y., Xie, Y., Du, G. and Su, H. (2002) "From 2D framework to quasi-1D nanomaterial: Preparation, characterization, and formation mechanism of Cu₃SnS₄ nanorods" *Inorganic chemistry*, *41*(11), pp.2953-2959.

[Δ] Onoda, M., Chen, X.A., Sato, A. and Wada, H. (2000) "Crystal structure and twinning of monoclinic Cu₂SnS₃" *Materials research bulletin*, *35*(9), pp.1563-1570.

[۶] Li, Q., Ding, Y., Liu, X. and Qian, Y. (2001) "Preparation of ternary I-IV-VI nanocrystallines via a mild solution route" *Materials research bulletin*, 36(15), pp.2649-2656.

[Y] Tiwari, D., Chaudhuri, T.K., Shripathi, T., Deshpande, U. and Rawat, R. (2013) "Non-toxic, earth-abundant 2% efficient Cu₂SnS₃ solar cell based on tetragonal films direct-coated from single metal-organic precursor solution" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *113*, pp.165-170.

[Λ] Wu, C., Hu, Z., Wang, C., Sheng, H., Yang, J. and Xie, Y. (2007) "Hexagonal Cu₂SnS₃ with metallic character: Another category of conducting sulfides" *Applied physics letters*, *91*(14), pp.143104-143104.

[9] Bouaziz, M., Ouerfelli, J., Srivastava, S.K., Bernède, J.C. and Amlouk, M. (2011) "Growth of Cu₂SnS₃ thin films by solid reaction under sulphur atmosphere" *Vacuum*, *85*(8), pp.783-786.

[1.] Fernandes, P.A. and da Cunha, A.F. 2010) "A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(21), p.215403.

[11] Avellaneda, D., Nair, M.T.S. and Nair, P.K.. (2010. " Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application" *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), pp.D346-D352.

[17] Adelifard, M., Mohagheghi, M.M.B. and Eshghi, H. (2012) "Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications". *Physica Scripta*, 85(3), p.035603.

[17] Tiwari, D., Chaudhuri, T.K., Shripathi, T., Deshpande, U. and Sathe, V.G. (2014) "Microwave-assisted rapid synthesis of tetragonal Cu₂SnS₃ nanoparticles for solar photovoltaics". *Applied Physics A*, *117*(3), pp.1139-1146.

[14] Kahraman, S., Çetinkaya, S., Yaşar, S. and Bilican, İ. (2014) "Polyethylene glycolassisted growth of Cu₂SnS₃ promising absorbers for thin film solar cell applications". *Philosophical Magazine*, *94*(27), pp.3149-3161.

[1Δ] Chino, K., Koike, J., Eguchi, S., Araki, H., Nakamura, R., Jimbo, K. and Katagiri,
H. (2012) "Preparation of Cu₂SnS₃ thin films by sulfurization of Cu/Sn stacked precursors". *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(10S), p.10NC35.

[18] Bouaziz, M., Amlouk, M. and Belgacem, S. (2009) "Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films". *Thin Solid Films*, *517*(7), pp.2527-2530.

[1Y] Berg, D.M., Djemour, R., Gütay, L., Zoppi, G., Siebentritt, S. and Dale, P.J. (2012) "Thin film solar cells based on the ternary compound Cu_2SnS_3 ". *Thin Solid Films*, *520*(19), pp.6291-6294.

[1A] Xu, J., Yang, X., Wong, T.L. and Lee, C.S. (2012) "Large-scale synthesis of Cu_2SnS_3 and $Cu \ 1.8 \ S$ hierarchical microspheres as efficient counter electrode materials for quantum dot sensitized solar cells". *Nanoscale*, 4(20), pp.6537-6542.

[19] Kuku, T.A. and Fakolujo, O.A. (1986) "Photovoltaic Characteristics Of Thin Films Of Cu₂SnS₃." In *1986 International Symposium/Innsbruck* (pp. 321-325). International Society for Optics and Photonics.

[τ ·] Fiechter, S., Martinez, M., Schmidt, G., Henrion, W. and Tomm, Y. (2003) "Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *64*(9), pp.1859-1862.

[71] Chang, J. and Waclawik, E.R. (2013) "Controlled synthesis of CuInS ₂, Cu₂SnS₃ and Cu₂ZnSnS₄ nano-structures: insight into the universal phase-selectivity mechanism." *CrystEngComm*, *15*(28), pp.5612-5619.

[$\gamma\gamma$] Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J. and Yokota, T. (1997) "Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1), pp.407-414.

[$\gamma\gamma$] Li, Y., Han, Q., Kim, T.W. and Shi, W. (2014)" Synthesis of wurtzite–zincblende Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ nanocrystals: insight into the structural selection of

quaternary and ternary compounds influenced by binary nuclei". Nanoscale, 6(7), pp.3777-3785.

[^{Y4}] Nitsche, R., Sargent, D.F. and Wild, P. (1967) "Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport. " *Journal of Crystal Growth*, *1*(1), pp.52-53.

[Ya] Hall, S.R., Szymanski, J.T. and Stewart, J.M. (1978) "Kesterite, Cu₂(Zn, Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe, Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals." *The Canadian Mineralogist*, *16*(2), pp.131-137.

[Y7] Ito, K. and Nakazawa, T. (1988) "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films." *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11R), p.2094.

[$\gamma\gamma$] Jiang, M. and Yan, X., (2013) "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells: Present status and future prospects". INTECH Open Access Publisher.

[YA] Lu, X., Zhuang, Z., Peng, Q. and Li, Y. (2011) "Wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor". *Chem. Commun.*, *47*(11), pp.3141-3143.

[^{Y4}] Chen, S., Walsh, A., Luo, Y., Yang, J.H., Gong, X.G. and Wei, S.H. (2010) "Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors." *Physical Review B*, *82*(19), p.195203.

[\mathfrak{r} ·] Regulacio, M.D., Ye, C., Lim, S.H., Bosman, M., Ye, E., Chen, S., Xu, Q.H. and Han, M.Y. (2012) "Colloidal Nanocrystals of Wurtzite-Type Cu₂ZnSnS₄: Facile Noninjection Synthesis and Formation Mechanism." *Chemistry–A European Journal*, *18*(11), pp.3127-3131.

[r_1] Guo, Q., Hillhouse, H.W. and Agrawal, R. (2009) "Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystal ink and its use for solar cells." *Journal of the American Chemical Society*, *131*(33), pp.11672-11673.

[**٣**7] Yan, X., Michael, E., Komarneni, S., Brownson, J.R. and Yan, Z.F. (2014) "Microwave-hydrothermal/solvothermal synthesis of kesterite, an emerging photovoltaic material. "*Ceramics International*, 40(1), pp.1985-1992.

[**rr**] Tanaka, K., Oonuki, M., Moritake, N. and Uchiki, H. (2009) "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *93*(5), pp.583-587.

[^{rr}] Long, F., Mo, S., Zeng, Y., Chi, S. and Zou, Z. (2014) "Synthesis of Flower-Like Cu₂ZnSnS₄ Nanoflakes via a Microwave-Assisted Solvothermal Route." *International Journal of Photoenergy*, 2014.

[ra] Su, Z., Yan, C., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Liu, J., Lai, Y., Li, J. and Liu, Y. (2012) "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method." *Applied Surface Science*, 258(19), pp.7678-7682.

[**7***P*] Luo, Q., Zeng, Y., Chen, L. and Ma, C. (2014) "Controllable Synthesis of Wurtzite Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystals by Hot-Injection Approach and Growth Mechanism Studies." *Chemistry–An Asian Journal*, *9*(8), pp.2309-2316.

[**"**Y] Shinde, N.M., Deokate, R.J. and Lokhande, C.D. (2013) "Properties of spray deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *100*, pp.12-16.

[n] Park, H., Hwang, Y.H. and Bae, B.S. (2013) "Sol–gel processed Cu₂ZnSnS₄ thin films for a photovoltaic absorber layer without sulfurization". *Journal of sol-gel science and technology*, 65(1), pp.23-27.

[rq] Kumar, Y.B., Bhaskar, P.U., Babu, G.S. and Raja, V.S. (2010) "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by spray pyrolysis." *physica status solidi (a)*, 207(1), pp.149-156.

[$f \cdot$] Olekseyuk, I.D., Dudchak, I.V. and Piskach, L.V. (2004) "Phase equilibria in the Cu₂S–ZnS–SnS₂ system." *Journal of alloys and compounds*, *368*(1), pp.135-143.

[*1] Nozaki, H., Shibata, K. and Ohhashi, N. (1991) "Metallic hole conduction in CuS". *Journal of solid state chemistry*, *91*(2), pp.306-311.

[r] Shibata, T., Muranushi, Y., Miura, T. and Kishi, T. (1990) "Photoconductive properties of single-crystal 2H-SnS₂" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(11), pp.1297-1300.

[\mathfrak{rr}] Cui, Y., Deng, R., Wang, G. and Pan, D. (2012) "A general strategy for synthesis of quaternary semiconductor Cu₂MSnS₄ (M= Co²⁺, Fe²⁺, Ni₂₊, Mn²⁺) nanocrystals." *Journal of Materials Chemistry*, 22(43), pp.23136-23140.

[***f**] Khadka, D.B. and Kim, J. (2014) "Structural Transition and Band Gap Tuning of Cu₂(Zn, Fe)SnS₄ Chalcogenide for Photovoltaic Application." *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(26), pp.14227-14237.

[^{*}Δ] Shibuya, T., Goto, Y., Kamihara, Y., Matoba, M., Yasuoka, K., Burton, L.A. and Walsh, A. (2014) "From kesterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the Cu₂ (Zn, Fe) SnS₄ alloy." *Applied Physics Letters*, *104*(2), p.021912.

[49] Rincón, C., Quintero, M., Moreno, E., Power, C., Quintero, E., Henao, J.A., Macías, M.A., Delgado, G.E., Tovar, R. and Morocoima, M. (2011) "X-ray diffraction,

Raman spectrum and magnetic susceptibility of the magnetic semiconductor Cu₂FeSnS₄." *Solid State Communications*, *151*(13), pp.947-951.

[**fv**] Evstigneeva, T.L. and Kabalov, Y.K.. (2001) "Crystal structure of the cubic modification of Cu₂FeSnS₄." *Crystallography Reports*, *46*(3), pp.368-372.

[fA] Zhang, X., Bao, N., Ramasamy, K., Lin, B. and Gupta, A. (2012) "Colloidal synthesis of wurtzite Cu₂FeSnS₄ nanocrystals." In *Photovoltaic Specialists Conference* (*PVSC*), 2012 38th IEEE (pp. 001967-001969). IEEE.

[*9] Huang, C., Chan, Y., Liu, F., Tang, D., Yang, J., Lai, Y., Li, J. and Liu, Y. (2013) "Synthesis and characterization of multicomponent $Cu_2(Fe_x Zn_{1-x}) SnS_4$ nanocrystals with tunable band gap and structure." *Journal of Materials Chemistry A*, 1(17), pp.5402-5407.

 $[\Delta \cdot]$ Agawane, G.L., Shin, S.W., Vanalakar, S.A., Moholkar, A.V. and Kim, J.H. (2014) "Next generation promising Cu₂(Zn_xFe_{1-x})SnS₄ photovoltaic absorber material prepared by pulsed laser deposition technique." *Materials Letters*, *137*, pp.147-149.

[Δ 1] Yan, C., Huang, C., Yang, J., Liu, F., Liu, J., Lai, Y., Li, J. and Liu, Y. (2012) "Synthesis and characterizations of quaternary Cu₂FeSnS₄ nanocrystals." *Chemical Communications*, *48*(20), pp.2603-2605.

[Δ 7] Cao, M., Li, C., Zhang, B., Huang, J., Wang, L. and Shen, Y. (2015) "PVP assisted solvothermal synthesis of uniform Cu₂FeSnS₄ nanospheres." *Journal of Alloys and Compounds*, 622, pp.695-702.

[α ^r] Li, L., Liu, X., Huang, J., Cao, M., Chen, S., Shen, Y. and Wang, L. (2012) "Solution-based synthesis and characterization of Cu₂FeSnS ₄ nanocrystals." *Materials Chemistry and Physics*, *133*(2), pp.688-691.

[Δ ^{ϵ}] Guan, H., SHIa, Y.U.F.E.N., Jiao, B., Wang, X. and YUa, F.A.N.G.L.I. (2014) "Flower-like Cu₂FeSnS₄ particles synthesized by microwave irradiation method". *Chalcogenide letters*, *11*(1), pp.9-12.

[$\Delta\Delta$] Meng, X., Deng, H., He, J., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (2015) "Synthesis, structure, optics and electrical properties of Cu₂FeSnS₄ thin film by sputtering metallic precursor combined with rapid thermal annealing sulfurization process." *Materials Letters*, *151*, pp.61-63.

 $[\Delta \beta]$ Guan, H., Shen, H., Jiao, B. and Wang, X. (2014) "Structural and optical properties of Cu₂FeSnS₄ thin film synthesized via a simple chemical method." *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, pp.159-162.

 $[\Delta V]$ Liang, X., Wei, X. and Pan, D. (2012)" Dilute magnetic semiconductor Cu₂FeSnS₄ nanocrystals with a novel zincblende structure." *Journal of Nanomaterials*, 2012, p.4.

[$\Delta\Lambda$] Bonazzi, P., Bindi, L., Bernardini, G.P. and Menchetti, S. (2003) "A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite–kësterite series, Cu₂FeSnS₄–Cu₂ZnSnS₄." *The Canadian Mineralogist*, *41*(3), pp.639-647.

[Δ٩] Stolle, C.J., Harvey, T.B. and Korgel, B.A. (2013) "Nanocrystal photovoltaics: a review of recent progress." *Current Opinion in Chemical Engineering*, *2*(2), pp.160-167.

[*P*·] Yu, R., Lin, Q., Leung, S.F. and Fan, Z. (2012) "Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics." *Nano Energy*, *1*(1), pp.57-72.

[91] Demazeau, G. (2008) "Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials." *Journal of Materials Science*, *43*(7), pp.2104-2114.

[77] Li, B., Xie, Y., Huang, J. and Qian, Y. (2000) "Synthesis, characterization, and properties of nanocrystalline Cu₂SnS₃." *Journal of Solid State Chemistry*, *153*(1), pp.170-173.

[97] Chen, X., Wang, X., An, C., Liu, J. and Qian, Y. (2003) "Preparation and characterization of ternary Cu–Sn–E (E= S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route." *Journal of crystal growth*, 256(3), pp.368-376.

[۶۴] Liang, X., Cai, Q., Xiang, W., Chen, Z., Zhong, J., Wang, Y., Shao, M. and Li, Z. (2013) "Preparation and Characterization of Flower-like Cu₂SnS₃ Nanostructures by Solvothermal Route" *Journal of Materials Science & Technology*, 29(3), pp.231-236.

[β Δ] Chen, Q. and Ma, D. (2013) "Preparation of nanostructured Cu₂SnS₃ photocatalysts by solvothermal method" *International Journal of Photoenergy*, 2013.

[99] Qu, B., Zhang, M., Lei, D., Zeng, Y., Chen, Y., Chen, L., Li, Q., Wang, Y. and Wang, T. (2011) "Facile solvothermal synthesis of mesoporous Cu₂SnS₃ spheres and their application in lithium-ion batteries" *Nanoscale*, *3*(9), pp.3646-3651.

 $[\mathfrak{PV}]$ Qu, B., Li, H., Zhang, M., Mei, L., Chen, L., Wang, Y., Li, Q. and Wang, T. (2011) "Ternary Cu₂SnS₃ cabbage-like nanostructures: large-scale synthesis and their application in Li-ion batteries with superior reversible capacity" *Nanoscale*, 3(10), pp.4389-4393.

[\mathcal{FA}] Zhou, Y.L., Zhou, W.H., Du, Y.F., Li, M. and Wu, S.X. (2011) "Sphere-like kesterite Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method" *Materials Letters*, 65(11), pp.1535-1537.

[89] Zhou, Y.L., Zhou, W.H., Li, M., Du, Y.F. and Wu, S.X. (2011) Hierarchical Cu_2ZnSnS_4 particles for a low-cost solar cell: morphology control and growth mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(40), pp.19632-19639.

 $[v \cdot]$ Pal, M., Mathews, N.R., Gonzalez, R.S. and Mathew, X. (2013) "Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals by solvothermal method." *Thin Solid Films*, *535*, pp.78-82.

[V1] Tian, Q., Xu, X., Han, L., Tang, M., Zou, R., Chen, Z., Yu, M., Yang, J. and Hu, J. (2012) "Hydrophilic Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells." *CrystEngComm*, *14*(11), pp.3847-3850.

[V7] Zou, Z., Gao, Y., Long, F., Wang, J. and Zhang, J. (2015) "One-pot solvothermal synthesis of wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals." *Materials Letters*, *158*, pp.13-16.

[vr] Jiang, X., Xu, W., Tan, R., Song, W. and Chen, J. (2013) "Solvothermal synthesis of highly crystallized quaternary chalcogenide Cu₂FeSnS₄ particles." *Materials Letters*, *102*, pp.39-42.

[Y[¢]] Stranks, D. R.; M. L. Heffernan; K. C. Lee Dow; P. T. McTigue; G. R. A. Withers.
 (1970). "Chemistry: A structural view." <u>Carlton, Victoria</u>: Melbourne University Press.
 p. 5.

[Va] Martiny, A., Campos, A.P., Sader, M.S. and Pinto, M.A.L. (2008) SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Science International*, *177*(1), pp.e9-e17.

[VF] Gonçalves, N.S., Carvalho, J.A., Lima, Z.M. and Sasaki, J.M. (2012) "Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening" *Materials letters*, 72, pp.36-38.

[VV] Williamson, G.K. and Smallman, R.E. (1956) "Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum" *Philosophical Magazine*, 1(1), pp.34-46.

[VA] Gouadec, G. and Colomban, P. (2007) "Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties" *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(1), pp.1-56.

[V9] Belgacem, S. and Bennaceur, R. (1990) "Propriétés optiques des couches minces de SnO₂ et CuInS₂ airless spray" *Revue de Physique Appliquée*, *25*(12), pp.1245-1258.

 $[\Lambda \cdot]$ Aissa, Z., Amlouk, M., Nasrallah, T.B., Bernede, J.C. and Belgacem, S. (2007) "Effect of S/In concentration ratio on the physical properties of AgInS₂-sprayed thin films" *Solar energy materials and solar cells*, *91*(6), pp.489-494.

[A1] Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M. and Yakuphanoglu, F. (2008) "Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol–gel process" *Applied Surface Science*, *255*(5), pp.2353-2359.

[Λ T] Khan, M.M., Kumar, S., Alhoshan, M. and Al Dwayyan, A.S. (2013) "Spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ absorbing layer: a potential candidate for photovoltaic applications" *Optics & Laser Technology*, 49, pp.196-201.

[AT] Sawant, S.D., Baravkar, A. and Kale, R. (2011) "FT-IR spectroscopy: Principle, technique and mathematics" *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2(1), pp.513-519.

[A*] Cheng, Y., Lin, Z., Lü, H., Zhang, L. and Yang, B. (2014) "ZnS nanoparticles well dispersed in ethylene glycol: coordination control synthesis and application as nanocomposite optical coatings" *Nanotechnology*, 25(11), p.115601.

[AΔ] Soltani, N., Saion, E., Erfani, M., Rezaee, K., Bahmanrokh, G., Drummen, G.P., Bahrami, A. and Hussein, M.Z. (2012) "Influence of the polyvinyl pyrrolidone concentration on particle size and dispersion of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation" *International journal of molecular sciences*, *13*(10), pp.12412-12427.

[$\lambda\beta$] Siebentritt, S. and Schorr, S. (2012) "Kesterites—a challenging material for solar cells" *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), pp.512-519.

[AV] Baldan, A. (2002) "Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories" *Journal of materials science*, *37*(11), pp.2171-2202.

[$\wedge\Lambda$] Fernandes, P.A., Salomé, P.M.P. and Da Cunha, A.F. (2011) "Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering" *Journal of alloys and compounds*, *509*(28), pp.7600-7606.

[A9] Riha, S.C., Fredrick, S.J., Sambur, J.B., Liu, Y., Prieto, A.L. and Parkinson, B.A. (2010) "Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film Cu_2ZnSnS_4 photocathodes" *ACS applied materials & interfaces*, *3*(1), pp.58-66.

[$9\cdot$] Wei, H., Guo, W., Sun, Y., Yang, Z. and Zhang, Y. (2010) "Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu₂ZnSnSe₄ nanocrystals" *Materials letters*, *64*(13), pp.1424-1426.

[91] Ghosh, G., Naskar, M.K., Patra, A. and Chatterjee, M. (2006) "Synthesis and characterization of PVP-encapsulated ZnS nanoparticles" *Optical Materials*, 28(8), pp.1047-1053.

[\P] Choudhury, B. and Choudhury, A. (2013) "Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature" *International Nano Letters*, *3*(1), pp.1-9.

[\mathfrak{N}] Moghaddam, H.M. and Nasirian, S. (2012) "Dependence of activation energy and lattice strain on TiO₂ nanoparticles?". *Nanoscience Methods*, I(1), pp.201-212.

[**1**[¶]] Qin, W. and Szpunar, J.A. (2005) "Origin of lattice strain in nanocrystalline materials" *Philosophical magazine letters*, *85*(12), pp.649-656.

[96] Pearson, R.G. (1963) "Hard and soft acids and bases" Journal of the American Chemical Society, 85(22), pp.3533-3539.

[97] Malerba, C., Biccari, F., Ricardo, C.L.A., Valentini, M., Chierchia, R., Müller, M., Santoni, A., Esposito, E., Mangiapane, P., Scardi, P. and Mittiga, A. (2014) "CZTS stoichiometry effects on the band gap energy" *Journal of alloys and compounds*, *582*, pp.528-534.

[9V] Guo, Q., Ford, G.M., Yang, W.C., Walker, B.C., Stach, E.A., Hillhouse, H.W. and Agrawal, R. (2010) "Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals" *Journal of the American Chemical Society*, *132*(49), pp.17384-17386.

[9A] Singh, J. ed. (2006) "Optical properties of condensed matter and applications" (Vol. 6). John Wiley & Sons.

[99] Orton, J.W., Goldsmith, B.J., Chapman, J.A. and Powell, M.J. (1982) "The mechanism of photoconductivity in polycrystalline cadmium sulphide layers" *Journal of Applied Physics*, 53(3), pp.1602-1614.

[1...] Rodriguez-Lazcano, Y., Martinez, H., Calixto-Rodriguez, M. and Rodríguez, A.N. (2009) "Properties of CuS thin films treated in air plasma" *Thin Solid Films*, *517*(21), pp.5951-5955.

[$1 \cdot 1$] Kang, C.C., Chen, H.F., Yu, T.C. and Lin, T.C. (2013) "Aqueous synthesis of wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals" *Materials Letters*, *96*, pp.24-26.

[$1\cdot7$] Xie, W., Jiang, X., Zou, C., Li, D., Zhang, J., Quan, J. and Shao, L. (2012) "Synthesis of highly dispersed Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles by solvothermal method for photovoltaic application" *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 45, pp.16-20.

 $[1\cdot r]$ Cao, M. and Shen, Y. (2011) "A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles" *Journal of Crystal Growth*, *318*(1), pp.1117-1120.

[1.4] Hönes, K., Zscherpel, E., Scragg, J. and Siebentritt, S. (2009) "Shallow defects in Cu₂ZnSnS₄" *Physica B: Condensed Matter*, 404(23), pp.4949-4952.

 $[1 \cdot \delta]$ Oishi, K., Saito, G., Ebina, K., Nagahashi, M., Jimbo, K., Maw, W.S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Araki, H. and Takeuchi, A. (2008) "Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation" *Thin Solid Films*, *517*(4), pp.1449-1452.

[1.9] Luckert, F., Hamilton, D.I., Yakushev, M.V., Beattie, N.S., Zoppi, G., Moynihan,
M., Forbes, I., Karotki, A.V., Mudryi, A.V., Grossberg, M. and Krustok, J. (2011)
"Optical properties of high quality Cu₂ZnSnSe₄ thin films" *Applied Physics Letters*, 99(6), p.062104.

 $[1 \cdot Y]$ Singh, A., Geaney, H., Laffir, F. and Ryan, K.M. (2012) "Colloidal synthesis of wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanorods and their perpendicular assembly" *Journal of the American Chemical Society*, 134(6), pp.2910-2913.

[$1 \cdot h$] Sarswat, P.K. and Free, M.L. (2013) "An investigation of rapidly synthesized Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals" *Journal of Crystal Growth*, *372*, pp.87-94.

[1.9] Zou, Y., Su, X. and Jiang, J. (2013) "Phase-controlled synthesis of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals: the role of reactivity between Zn and S" *Journal of the American Chemical Society*, 135(49), pp.18377-18384.

[11.] Schorr, S., Hoebler, H.J. and Tovar, M. (2007) "A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series" *European Journal of Mineralogy*, *19*(1), pp.65-73.

[111] Bonazzi, P., Bindi, L., Bernardini, G.P. and Menchetti, S. (2003) "A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite–kësterite series, Cu₂FeSnS₄–Cu₂ZnSnS₄." *The Canadian Mineralogist*, *41*(3), pp.639-647.

[117] Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Schorr, S., Yukhymchuk, V.O., Valakh, M.Y., Pérez-Rodríguez, A. and Morante, J.R. (2012) "Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of Cu₂(Fe, Zn)SnS₄" *Journal of Alloys and Compounds*, *539*, pp.190-194.

[117] Rincón, C., Quintero, M., Moreno, E., Power, C., Quintero, E., Henao, J.A., Macías, M.A., Delgado, G.E., Tovar, R. and Morocoima, M. (2011) "X-ray diffraction, Raman spectrum and magnetic susceptibility of the magnetic semiconductor Cu_2FeSnS_4 " *Solid State Communications*, 151(13), pp.947-951.

[114] Voznyy, O.V. and Deibuk, V.G. (2003) "Chemical bonding and optical bowing in III-nitrides solid solutions" *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*, 6(2), pp.115-120.

[116] Zaberca, O., Oftinger, F., Chane-Ching, J.Y., Datas, L., Lafond, A., Puech, P., Balocchi, A., Lagarde, D. and Marie, X. (2012) "Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers" *Nanotechnology*, *23*(18), p.185402.

[114] Chai, J.H. and Wu, Q.S. (2013) "Electrospinning preparation and electrical and biological properties of ferrocene/poly (vinylpyrrolidone) composite nanofibers" *Beilstein journal of nanotechnology*, *4*(1), pp.189-197.

[116] Zaberca, O., Oftinger, F., Chane-Ching, J.Y., Datas, L., Lafond, A., Puech, P., Balocchi, A., Lagarde, D. and Marie, X. (2012) "Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers" *Nanotechnology*, *23*(18), p.185402.

[117] Chai, J.H. and Wu, Q.S. (2013) "Electrospinning preparation and electrical and biological properties of ferrocene/poly (vinylpyrrolidone) composite nanofibers" *Beilstein journal of nanotechnology*, *4*(1), pp.189-197.

[117] Zhou, H, Wan-Ching H., Hsin-Sheng D., Brion B., Yang W., Song T.B, Hsu C. J. and Yang Y, (2013) "CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics" *Energy Environ. Sci.*, **6**, **2822**.

Abstract

The ternary compound of copper tin sulfide, Cu₂SnS₃ (CTS), and quaternary compound of copper zinc tin sulfide, Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), is among the promising candidates for photovoltaic applications. The sulfur-containing compounds of CTS and CZTS have attracted much attention in the field of thin-film solar cells due to being comprised of non-toxic, non-expensive, naturally occurring and abundant elements, as well as having direct energy bandgaps within 1.4-1.6 eV and high absorption coefficients above 10⁴ cm⁻¹. According to the literature, the challenges faced during the production route of CZTS and CTS, as clusters, nanostructures and thin films, are controlling phase and structure, removing secondary phases, controlling elemental ratio, structural stability, optimal method for the synthesis of films, appropriate conditions of film annealing, controlling thickness and film uniformity.

In the present dissertation, we intended to address the existing problems and sparse reports on the synthesis and analysis of CTS and CZTS. Here, we synthesized the nanoparticles via the chemical method of solvothermal and prepared the thin films of them by the simple method of drop casting. Our goals in studying the above-mentioned issues are to create a set of basic, useful, practical and not examined concepts in the field of empirical physics on CTS and CZTS nanoparticles.

Following issues were investigated on the ternary compound of CTS and the thin films prepared from it due to the lack of continuous and regular reports:

- 1. The presence and amount of PVP as a stabilizing or capping agent resulted in the change of particles' size and shape and the creation of a hydrophilic surface (which itself resulted in the fast dissolution of nanoparticles in aqueous solvents and creation of a stable ink for the preparation of thin films).
- 2. It was observed that by increasing reaction temperature, particles' size increases, particles' morphology becomes more uniform (spherical particles), bandgap energy increases, and Sn amount increases.
- 3. When copper acetate was substituted, the structure was changed from tetragonal to hexagonal, amorphous particles were formed, and Cu_4S_7 impurity was observed.

4. Due to their increased size and changed elemental ratio after annealing, thin films prepared from nanoparticles have a bandgap energy and exhibit a lower resistivity than the nanoparticles.

In the quaternary compound of CZTS and thin films of them, the following issues were investigated:

- Investigation of reaction temperature and elemental ratio in the nanoparticles reveals the increased size and increased Sn amount, and in the thin films reveals that annealing in Argon results in the increased crystallinity and increased size, whereas annealing in Argon/Sulfur results in a thicker, denser surface without cracks.
- Substitution of copper acetate and zinc acetate and the increase of reaction temperature result in the formation of hexagonal structure with a bandgap energy narrower than it is in the tetragonal structure, and the elemental ratio becomes more optimal as reaction temperature increases.
- **3.** The increase of iron amount in the alloy compound of $Cu_2Zn_xFe_1$. $_xSnS_4(CZFTS)$ results in the structural transition from kieserite to stannite, the decrease of bandgap energy, and the red shift of Raman peaks and shows a bowing parameter representing miscibility by preserving good properties, and also the thin films annealed in Argon show an increased crystallite size and a decreased resistivity after annealing. However, the annealed films with their increased amount of iron show an increased resistivity, because iron has a lower electrical conductivity than that of zinc.

Keywords: Semiconductor nano particles, kestrite and stanite structure, thin films, solvothermal method, drop casting , sulfurazation


Shahrood University of Technology

Department of Physics, Solid State

Synthesis and characterization of nanostructured sulfur composition thin films (CTS and CZTS) for optoelectronics device application

Zohreh Shadrokh

Supervisor: Dr. Hosein Eshghi Dr. Ahmad Yazdani

July 2016