

Ảnh hưởng của thời gian selen hóa lên tính chất quang, điện và cấu trúc tinh thể của màng mỏng CZTSSe

Đào Anh Tuấn*, Phan Thị Kiều Loan, Nguyễn Hữu Kế, Lê Vũ Tuấn Hùng



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong công trình này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo lớp hấp thụ quang CZTSSe có cấu trúc tinh thể cao. Trước tiên CZTS được chế tạo bằng phương pháp quay phủ sau đó màng được chuyển đổi thành CZTSSe thông qua quá trình selen hóa bằng hộp than chì và lò nung ống. Bằng cách giữ cho nhiệt độ ủ không đổi và thay đổi thời gian ủ, các đặc tính cấu trúc, quang học, điện và thành phần của màng mỏng CZTSSe được khảo sát. Nhiều xạ tia X và quang phổ Raman cho thấy những màng mỏng này thể hiện độ kết tinh cao và định hướng ưu tiên mạnh mẽ theo hướng (112), xác nhận sự hiện diện của pha Kesterite CZTSe. Độ rộng vùng cấm quang của màng mỏng CZTSSe, thay đổi từ 1,19 eV đến 1,62 eV, tùy thuộc vào thời gian selen hóa. Ở thời điểm ủ nhiệt 540 °C với thời gian ủ nhiệt 60 phút, màng CZTSSe loại p có năng lượng vùng cấm quang là 1,19 eV, nồng độ lỗ trống và điện trở suất lần lượt là, $2,68 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ và $0,86 (\Omega \cdot \text{cm})$ phù hợp cho ứng dụng quang điện.

Từ khoá: cấu trúc tinh thể, selen hóa, Kesterite CZTSSe, phổ UV-Vis

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây màng mỏng CZTSSe đã thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học nghiên cứu về pin mặt trời màng mỏng bởi các yếu tố như các thành phần nguyên tố dồi dào, chi phí thấp, có hệ số hấp thụ cao ($>10^4 \text{cm}^{-1}$) và có độ rộng vùng cấm (0,9 -1,5 eV) tối ưu cho pin mặt trời¹⁻³. Việc xuất hiện thành phần nguyên tố Se trong màng CZTSSe giúp màng hấp thụ ở bước sóng dài hơn so với màng không có nguyên tố Se⁴, sự thay đổi về bước sóng hấp thụ của màng phụ thuộc vào nồng độ % của nguyên tố Se trong màng^{5,6}.

Để chế tạo màng hấp thụ CZTSSe, nhiều công trình nghiên cứu đã đề xuất các phương pháp chế tạo khác nhau như: phương pháp điện hóa, phương pháp sol-gel, phương pháp phun xạ magnetron DC hoặc RF... Trong những phương pháp chế tạo trên thì phương pháp solgel thường được lựa chọn bởi những ưu điểm của nó như tạo được hợp chất với độ pha tạp lớn, có thể dễ dàng tạo hình các vật liệu có hình dạng phức tạp, độ khuếch tán đồng đều cao, làm việc ở nhiệt độ thấp hiệu quả, kinh tế, đơn giản để sản xuất những màng có chất lượng cao. Với những ưu điểm đó nhóm chúng tôi đã chọn phương pháp solgel để tạo màng hấp thụ CZTSSe, cụ thể là sử dụng phương pháp quay phủ để chế tạo màng CZTSSe. Sau đó khảo sát ảnh hưởng của Se lên cấu trúc và tính chất quang của màng CZTSSe.

Trong nghiên cứu này, để chế tạo các lớp hấp thụ của CZTSSe cấu trúc tinh thể cao, chúng tôi đã áp dụng quy trình hai bước. Thứ nhất, các màng mỏng CZTS được điều chế bởi tiến chất không độc hại, đơn giản và kỹ thuật quay phủ và sau đó các màng được chuyển đổi thành CZTSSe bằng cách selen hóa trong lò nung ống thạch anh. Trong bước selen hóa, màng mỏng CZTS và bột selen đã được đưa vào một hộp than chì và đặt vào tâm lò. Không giống như H₂Se, sử dụng bột selen để giúp hạn chế độc hại, dễ bay hơi⁷. Mặc dù đã có một vài báo cáo về ảnh hưởng của thời gian ủ nhiệt trong môi trường selen lên tính chất quang, điện và hình thái bề mặt của màng mỏng CZTSSe^{8,9}. Tuy nhiên các công trình này khảo sát các điều kiện ủ nhiệt từ tiến chất ban đầu là các màng kim loại (Cu/Zn/Sn, CuS/ZnS/SnS) bằng kỹ thuật chân không. Sự khác biệt giữa nghiên cứu của chúng tôi với hiểu nghiên cứu khác là tiến chất CZTS được chế tạo bằng phương pháp dung dịch và khảo sát ảnh hưởng của thời gian selen hóa lên cấu trúc, tính chất quang và tính chất điện của màng CZTSSe. Nhiệm vụ này chưa được thực hiện và để cập trong bất kỳ nghiên cứu nào cho đến nay. Điều quan trọng là cấu trúc tinh thể của lớp hấp thụ được tăng cường và các màng kesterite CZTSSe sau ủ nhiệt không có sự hiện diện của các pha thứ cấp như ZnS, Cu₂S, SnS, Cu₂SnS₃ là vô cùng cần thiết để cải thiện hiệu suất.

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Liên hệ

Đào Anh Tuấn, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Email: daotuan@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 2020-04-11
- Ngày chấp nhận: 2020-12-19
- Ngày đăng: 2021-2-03

DOI : 10.32508/stdjns.v5i1.905



Bản quyền

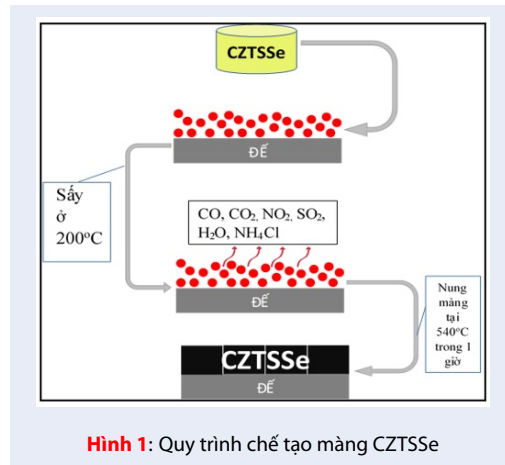
© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



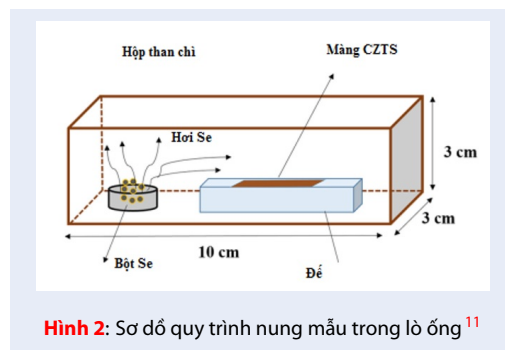
Trích dẫn bài báo này: Tuấn D A, Loan P T K, Kế N H, Hùng L V T. Ảnh hưởng của thời gian selen hóa lên tính chất quang, điện và cấu trúc tinh thể của màng mỏng CZTSSe. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):1015-1023.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Đầu tiên dung dịch sol CZTS được chế tạo từ các tiền chất như $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và H_2NCSNH_2 theo tỉ lệ tương ứng là 2: 1: 1: 8. Các chất này được hòa tan trong 20 mL 2-methoxyethanol và khuấy ở 45°C trong không khí trong 20 phút¹⁰. Sau đó, dung dịch triethanolamine (TEA) được thêm vào dung dịch ban đầu và khuấy liên tục trong 2 giờ để có được dung dịch màu vàng (CZTS sol). Cuối cùng, dung dịch này được làm mát trong không khí trong 24 giờ.



Hình 1: Quy trình chế tạo màng CZTSSe



Hình 2: Sơ đồ quy trình nung mẫu trong lò ống¹¹

Tiếp theo để thủy tinh được làm sạch trong NaOH, acetone, ethanol và nước cất trong một bể siêu âm. Sau đó các màng CZTS được lắng đọng bằng phương pháp phủ quay sấy khô ở 200°C trong 10 phút trong không khí. Quá trình này được lặp lại cho đến khi đạt được độ dày mong muốn. Cuối cùng, màng CZTS được ủ ở nhiệt độ 540°C trong môi trường selen với hàm lượng (2 mg Se) và thay đổi thời gian ủ nhiệt lần lượt là 5 phút, 15 phút, 30 phút và 60 phút. Riêng mẫu CZTS chúng tôi ủ nhiệt ở 540°C trong thời gian 60 phút trong môi trường không chứa Se để so sánh với các mẫu CZTSSe.

Các đặc trưng của màng mỏng CZTSSe được phân tích bằng các kỹ thuật đo hiện đại. Các đặc tính quang học và cấu trúc được phân tích bởi quang học (Jasco V-530 UV-VIS-NIR) từ 200 nm đến 1100 nm, nhiễu xạ tia X (XRD) với bước xạ $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ và quang phổ Raman (Horiba Jobin Yvon – XploRA Plus) được phân tích với bước sóng kích thích $\lambda = 532 \text{ nm}$.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến tính chất quang của màng CZTSSe

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian nung lên cấu trúc, tính chất quang – điện của màng mỏng CZTSSe, chúng tôi tiến hành quay phủ dung dịch sol 10 lớp trên đế thủy tinh sau đó được đem đi nung trong môi trường bột selen ở nhiệt độ 540°C trong các thời gian nung khác nhau là 5 phút, 15 phút, 30 phút và 60 phút trong môi trường selen 0,006 g.

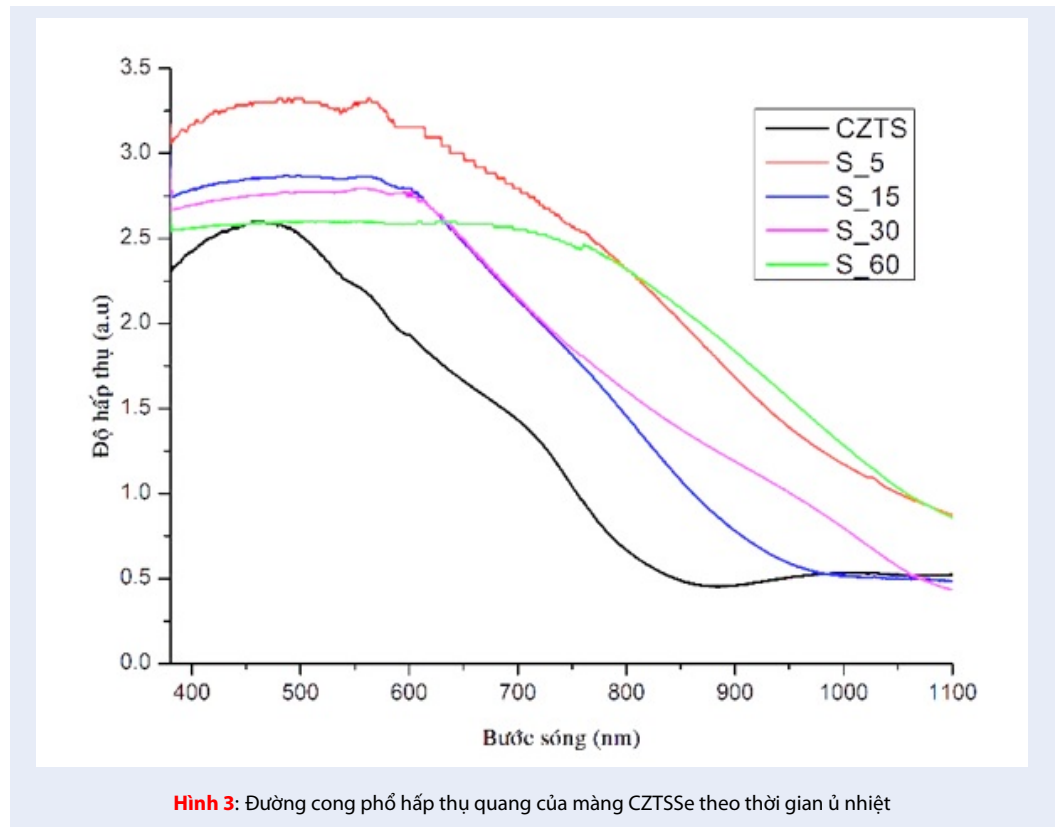
Hình 3 biểu diễn phổ hấp thụ của các màng CZTSSe với thời gian ủ nhiệt thay đổi từ 5 – 60 phút. Phổ hấp thụ của các màng có xu hướng mở rộng về vùng bước sóng dài hơn CZTS khi tăng thời gian ủ nhiệt.

Từ Hình 4 đồ thị biểu diễn $(ah\nu)^2$ theo năng lượng h ta có thể suy ra được độ rộng vùng cấm của các mẫu nung 5 phút, 15 phút, 30 phút, và 60 phút lần lượt là: 1,19 eV, 1,27 eV, 1,34 eV, 1,61 eV. Độ rộng vùng cấm của các màng giảm khi tăng thời gian ủ nhiệt từ 5 – 60 phút, điều này có thể giải thích do hai nguyên nhân. Thứ nhất khi tăng thời gian ủ nhiệt có khả năng Se tham gia vào mạng tinh thể thay thế cho S nhiều hơn¹¹. Thứ hai là do sự cải thiện cấu trúc tinh thể khi tăng thời gian ủ nhiệt, tuy nhiên vấn đề này sẽ được phân tích rõ hơn ở phần khảo sát cấu trúc tinh thể của màng.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian ủ đến cấu trúc màng CZTSSe

Tiếp đó để khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến cấu trúc màng CZTSSe chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Dựa vào Hình 5 chúng tôi nhận thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ vào khoảng $27,7^\circ$; $47,4^\circ$ và $56,24^\circ$ tương ứng với mặt mạng (112), (220) và (312) đặc trưng cho pha cấu trúc kesterite của CZTSSe [JCPDS số 26-0575]. Đối với mẫu CZTS cũng xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt mạng (112), (220) và (312) đặc trưng cho pha cấu trúc kesterite của CZTS [JCPDS số 52-0868].

Trong cùng điều kiện chế tạo và nung ở các khoảng thời gian khác nhau ta thu được các đỉnh phổ đặc trưng cho cấu trúc kesterite của CZTSSe đặc biệt không thấy xuất hiện của các pha thứ cấp khác. So



sánh giữa phổ XRD của màng CZTSSe với thời gian nung thay đổi từ 5 – 60 phút, ta nhận thấy các màng CZTSSe có cường độ đỉnh (112) tương ứng tăng và độ bán rộng hẹp lại. Điều đó cho thấy cấu trúc tinh thể của các màng được cải thiện khi tăng thời gian ủ nhiệt.

Quan sát Hình 5 và Bảng 1 ta thấy rằng vị trí của đỉnh (112) dịch chuyển nhẹ tới góc nhiễu xạ thấp hơn khi tăng thời gian selen hóa so với mẫu CZTS. Sự dịch chuyển này là do sự thay thế một phần của S bằng các nguyên tử Se trong mạng tinh thể của CZTS. Bên cạnh đó bán kính của nguyên tử Se lớn hơn các nguyên tử S, chính điều này tạo ra sự lệch mạng trong cấu trúc, dẫn đến sự dịch chuyển của các đỉnh nhiễu xạ¹⁰. Sự dịch chuyển vị trí của đỉnh nhiễu xạ về góc nhỏ cho thấy rằng khi tăng thời gian selen hóa khả năng Se sẽ tham gia vào màng nhiều hơn. Dựa vào giản đồ XRD chúng tôi xác định được kích thước hạt ở các thời gian nung khác nhau theo công thức Scherrer:

$$W_{FHM} = \frac{0,9\lambda}{d \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó, d: Kích thước hạt trung bình (nm); W_{FHM} : Độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (rad) θ : Góc

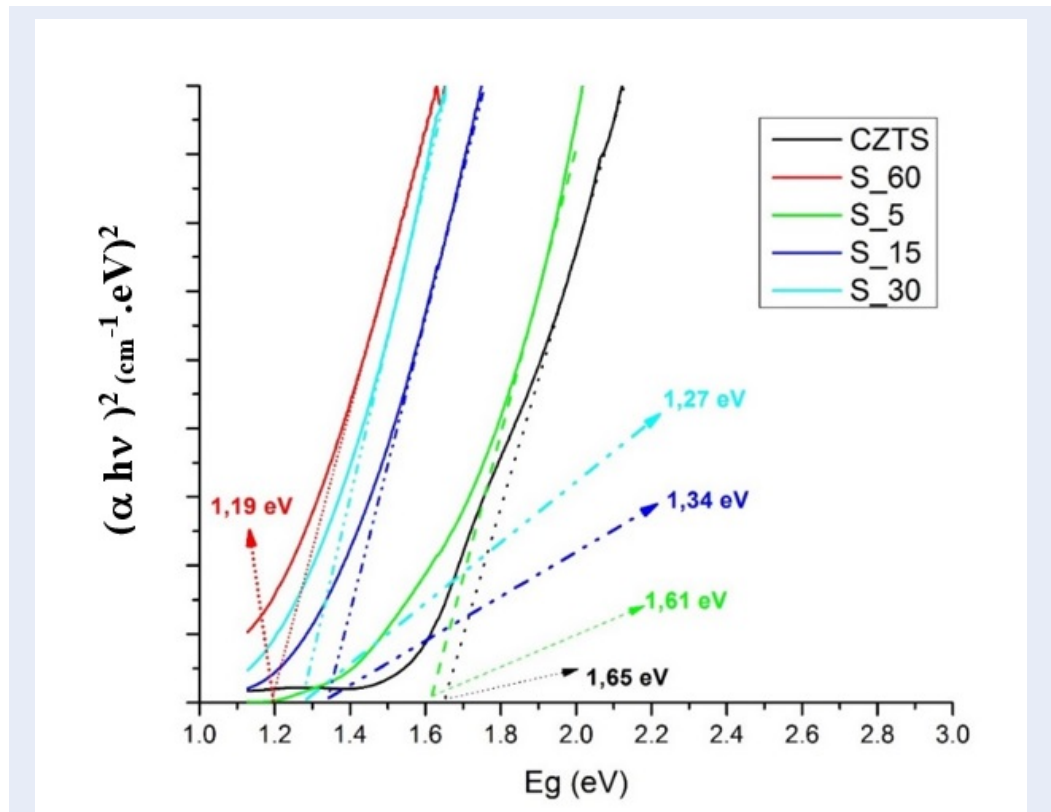
nhiễu xạ của đỉnh phổ (rad); λ : bước sóng đặc trưng của tia X sử dụng ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Hình 5 cho thấy phổ XRD của các mẫu màng mỏng CZT Se với thời gian nung nhiệt khác nhau cho cấu trúc tinh thể định hướng (112) chiếm ưu thế trong tất cả các màng mỏng của CZTSe và không quan sát thấy các đỉnh vượt trội tương ứng với các pha kim loại hoặc các hợp chất khác. Để đánh giá ảnh hưởng của thời gian ủ nhiệt theo mức độ định hướng ưu tiên, chúng tôi đã định nghĩa biến R1 là tỷ lệ cường độ của đỉnh (112) với tổng cường độ của tất cả các đỉnh trong phổ XRD. Tương tự, chúng tôi đã sử dụng biến R2 cho tỷ lệ cường độ của (220) trên tổng cường độ của tất cả các đỉnh.

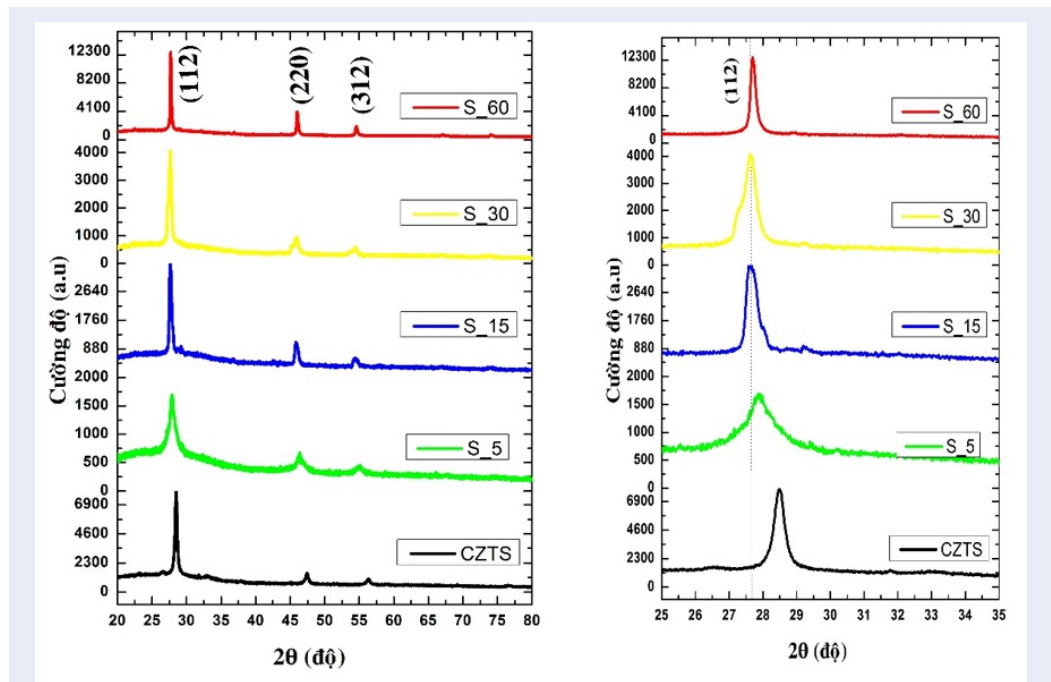
$$R_1 = \frac{I_{112}}{\sum I_{hkl}} \quad (2)$$

$$R_2 = \frac{I_{220}}{\sum I_{hkl}} \quad (3)$$

Các giá trị được tính toán của R1 và R2 thu được cho màng mỏng CZT Se được biểu diễn qua Hình 6 cho thấy rằng giá trị của R1 giảm dần và giá trị R2 tăng dần khi tăng thời gian ủ nhiệt từ 5 – 60 phút. Màng mỏng CZT Se với thời gian ủ 60 phút có giá trị R2 cao nhất ($R_2=0,25$), điều này cho thấy rằng ở điều kiện ủ nhiệt này định hướng ưu tiên theo hướng (220) có nhiều



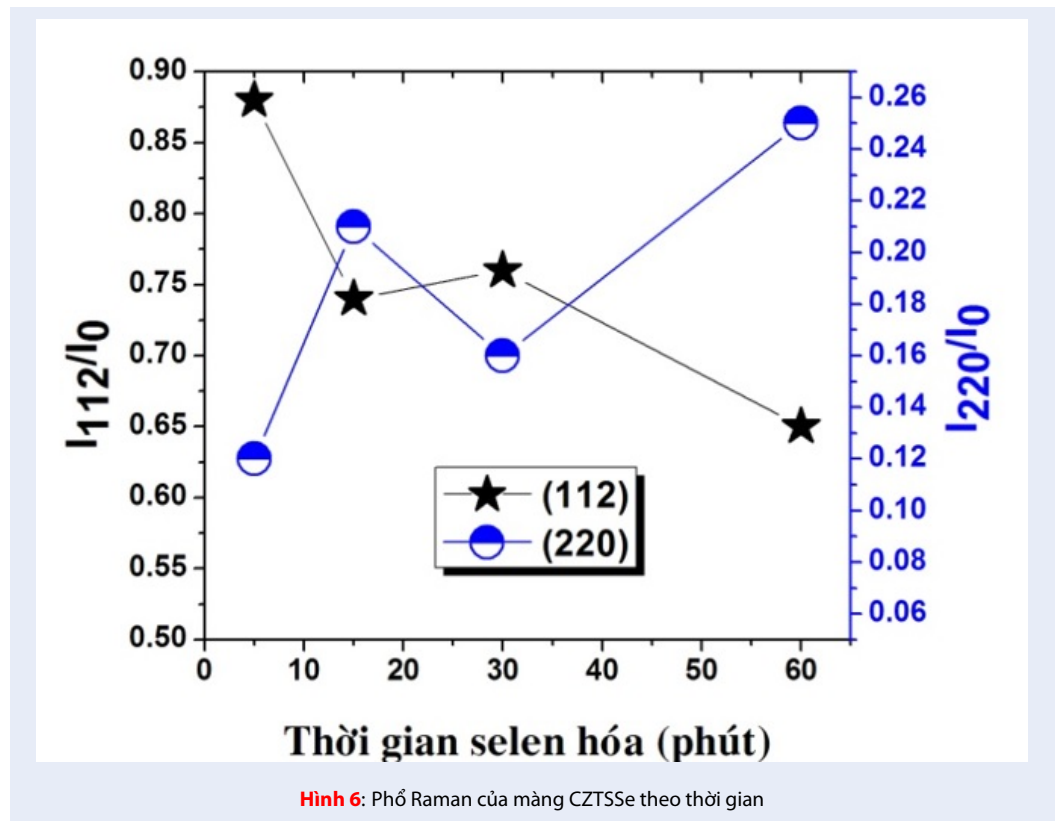
Hình 4: Đồ thị Tauc của mẫu CZTS và các mẫu CZTSSe với thời gian ủ nhiệt khác nhau



Hình 5: a) Giảm độ nhiễu xạ tia X của các mẫu CZTS, S5, S15, S30 và S60; b) Giảm độ nhiễu xạ tia X ở mặt mạng (112) của các mẫu CZTS, S5, S15, S30 và S60

Bảng 1: Độ bán rộng và kích thước hạt tinh thể theo mặt mạng (112) của màng CZTSSe theo thời gian nung

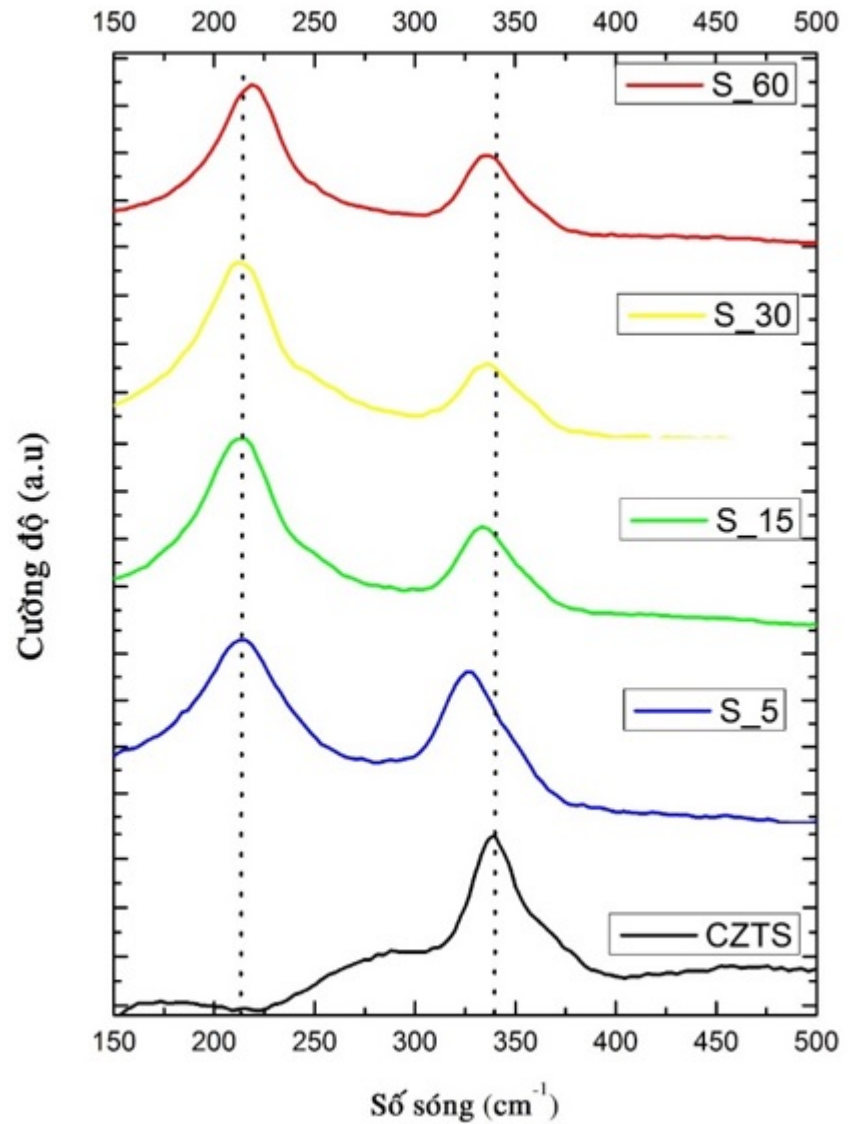
Thời gian nung (phút)	2θ (112) (độ)	Độ bán rộng (112) (độ)	Kích thước hạt (nm)
5	27,85	0,712	40
15	27,63	0,522	55
30	27,61	0,386	75
60	27,69	0,197	147



Hình 6: Phổ Raman của màng CZTSSe theo thời gian

thuận lợi để phát triển. Màng CZT Se định hướng mặt mạng (220) tạo những lợi thế lớn về tính chất quang điện cho các ứng dụng trong các thiết bị quang điện (tâm tái hợp không bức xạ với mật độ thấp hơn^{12,13} và ít ảnh hưởng bởi biên hạt¹⁴). Màng mỏng của CZT Se định hướng (220) cao hơn sẽ cung cấp các đặc tính quang điện tử vượt trội cho các ứng dụng pin mặt trời. Quang phổ tán xạ Raman là công cụ quan trọng để phân tích cấu trúc, nó thể hiện sự liên kết giữa các nguyên tố trong hợp chất. Trong phân tích Raman của màng mỏng CZTSSe ta thu được kết quả như Hình 7. Dựa vào hình trên ta nhận thấy ở bốn phổ đều tồn tại 2 đỉnh phổ đặc trưng tương ứng với đỉnh phổ Selen và lưu huỳnh tất cả đều tương ứng mode dao động A_1 của pha cấu trúc kesterite. Các đỉnh Raman tương ứng với đỉnh phổ của Selen được quan sát ở số sóng

có giá trị từ 204 cm^{-1} đến 216 cm^{-1} và tương ứng với đỉnh phổ lưu huỳnh được quan sát ở số sóng có giá trị từ 326 cm^{-1} đến 330 cm^{-1} trong màng mỏng CZTSSe¹⁵⁻¹⁷ Nghĩa là tất cả các mẫu đều thể hiện cùng một hình thái cấu trúc kesterite của CZTSSe. Ngoài ra, chúng tôi còn nhận thấy ở mẫu nung 5 phút đỉnh của lưu huỳnh và Selen có độ cao như nhau do trong khoảng thời gian lượng Selen tham gia vào cấu trúc màng ít. Quan sát phổ của mẫu nung trong 15 phút và 30 phút. Chúng tôi nhận thấy đỉnh phổ dao động tương ứng của Selen tăng dần và đỉnh phổ dao động tương ứng của lưu huỳnh giảm xuống khi ta tăng thời gian nung. Sự thay đổi này do selen đủ thời gian tham gia vào cấu trúc màng và thay thế các lưu huỳnh. Sau khoảng thời gian đó, có thể do lượng Selen trong môi trường bị thất thoát và tiêu hao nên lượng Selen



Hình 7: Phổ Raman của màng CZTSSe theo thời gian

tham gia vào thiếu hụt dẫn đến đỉnh phổ của nó giảm xuống và đỉnh lưu huỳnh tăng lên ở mẫu 60 phút.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian ủ đến tính chất điện của màng CZTSSe

Để khảo sát tính chất điện của màng chúng tôi tiến hành phương pháp đo Hall trên các mẫu ở các thời gian khác nhau. Các thông số đặc trưng được thể hiện qua Bảng 2.

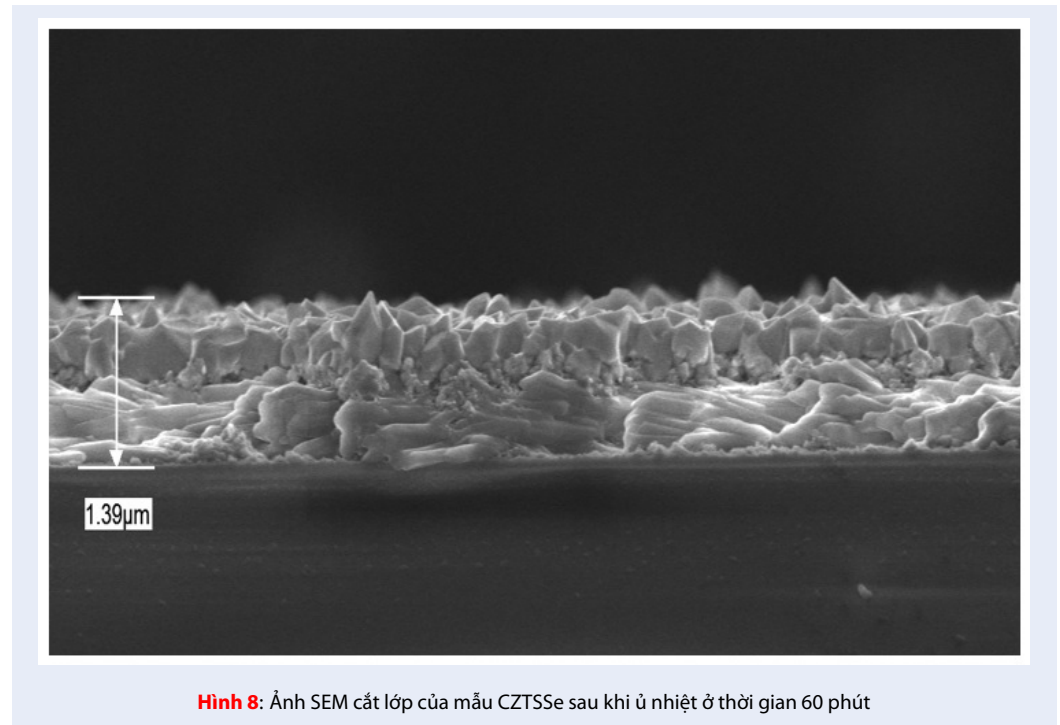
Bảng 2 cho thấy nồng độ lỗ trống, độ linh động và điện trở suất của các màng selen hóa với thời gian thay đổi tương ứng là 15, 30 và 60 phút. Kết quả Hall cho

thấy các màng mỏng CZTSSe sau khi selen hóa đều thể hiện tính chất dẫn điện loại p với nồng độ hạt tải cao trong khoảng bậc $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Khi tăng thời gian selen hóa nồng độ lỗ trống tăng từ $5,28 \times 10^{17}$ đến $2,68 \times 10^{20}$ và độ linh động tương ứng giảm.

Tính chất dẫn điện loại p của màng mỏng CZTS được đóng góp chủ yếu của các acceptor V_{Cu} , V_{Sn} và Cu_{Zn} ^{17,18}. Vì vậy khi ở cùng điểm nhiệt độ 540°C và thay đổi thời gian nung thì lượng Sn và Zn thất thoát do bị hóa hơi nên khi tăng thời gian ủ nhiệt nồng độ lỗ trống sẽ tăng lên ^{19,20}. Nồng độ hạt tải gia tăng sẽ làm tăng tán xạ hạt tải điều này làm cho độ linh động hạt tải giảm khi tăng thời gian ủ nhiệt.

Bảng 2: Tính chất điện của màng CZTSSe theo thời gian

Mẫu	Thời gian nung (phút)	Nồng độ hạt tải (cm^{-3})	Độ linh động ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Điện trở suất ($\Omega.\text{m}$)
S_15	15	$5,28 \times 10^{17}$	13	0,87
S_30	30	$9,56 \times 10^{18}$	0,32	2,02
S_60	60	$2,68 \times 10^{19}$	0,27	0,86



Từ ảnh SEM cắt lớp Hình 8 chúng ta thấy mẫu CZTSSe sau khi ủ nhiệt có bề dày khoảng $1,39 \mu\text{m}$ và màng có độ kết tinh cao, phân bố dày đặc phù hợp cho ứng dụng màng hấp thụ quang.

KẾT LUẬN

Màng mỏng hấp thụ quang CZTSSe được chế tạo bằng phương pháp dung dịch kết hợp với lò nung ống và hộp than chì cho cấu trúc tinh thể cao và chỉ tồn tại một pha kesterite duy nhất. Kết quả XRD và Raman cho thấy màng mỏng CZTSSe sau khi selen hóa kích thước hạt lớn hơn và mode dao động A_1 xung quanh nguyên tử Se (204 cm^{-1} đến 216 cm^{-1}) chiếm ưu thế hơn mode dao động A_1 xung quanh nguyên tử S (326 cm^{-1} đến 330 cm^{-1}) trong hợp chất đã phân tích. Bên cạnh đó khi tăng thời gian selen hóa thì định hướng ưu tiên trong cấu trúc tinh thể ở mặt mạng (220) có nhiều thuận lợi phát triển hơn. Ở thời gian ủ nhiệt 540°C với thời gian 60 phút, màng CZTSSe loại p có năng lượng vùng cấm quang, nồng độ lỗ trống và

điện trở suất lần lượt $1,19 \text{ eV}$, nồng độ lỗ trống và điện trở suất lần lượt là $2,68 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ và $0,86 (\Omega.\text{cm})$ phù hợp cho ứng dụng quang điện. Nghiên cứu này cung cấp giải pháp và thông tin hữu ích cho sự phát triển hơn nữa của màng mỏng CZTSSe ứng dụng cho pin mặt trời.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- CZTS : màng mỏng hợp chất $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
- CZTSSe: màng mỏng hợp chất $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$
- XRD: Nhiễu xạ tia X
- R1: Tỷ lệ cường độ của đỉnh (112) với tổng cường độ của tất cả các đỉnh trong phổ XRD
- R2 : Cho tỷ lệ cường độ của (220) trên tổng cường độ của tất cả các đỉnh

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không mâu thuẫn quyền lợi và nghĩa vụ của các thành viên.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Hữu Kế và Phan Thị Kiều Loan tham gia phân tích đánh giá kết quả thực nghiệm và đóng góp chỉnh sửa cho nội dung của của bản thảo này.

Đào Anh Tuấn lên ý tưởng nghiên cứu, tổng hợp, phân tích và viết bài báo.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí đề tài loại C cấp ĐHQG TPHCM với mã đề tài: C2017-18-26.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Qing-Yao W, Yan L, Jian W, Jian-Jun Y, Cheng-Wei W. Growth of void-free Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin film by selenization Cu₂ZnSnS₄ precursor film from ethylene glycol-based solution. Superlattices and Microstructures. 2016;85:331–338. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.023>.
- Hwang S, Kim DH, Son DH, Yang KJ, Nam D, Cheong H, et al. Effects of a pre-annealing treatment (PAT) on Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin films prepared by rapid thermal processing (RTP) selenization, Solar Energy Materials and Solar Cells. 2015;143:218–225. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.059>.
- Vauche L, Dubois J, Laparre A, Mollica F, Bodeux R, Delbos S, Ruiz CM, Pasquinelli M, Bahi F, Monsabert TG, Jaime S, Bodnar S, Grand PP, The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells Phys Status Solidi A. 2014;9:2082–2208. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja111713gPMid:21329385>.
- Wang X, Sun S, Zhang YZ, Sun Y, Liu J, Wang H. Dimethyl sulfoxide-based ink for the fabrication of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin film. Materials Letters. 2015;138:265–267. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.011>.
- Li W, Han X, Zhao Y, Gu Y, Yang S, Tanaka T. Mild solvothermal synthesis of Cu₂ZnSn(SxSe1-x)₄ nanocrystals with tunable phase structure and composition, Journal of Power Sources. 2015;294:603–608. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.103>.
- Tuan DA, Ke NH, Loan PTK, Hung LVT. A method to improve crystal quality of CZTSSe absorber layer. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018;87:245–253. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4708-9>.
- Thi KLP, Tuan DA, Ke NH, Le TQA, Hung LVT. Effect of thickness and sulfur-free annealing atmosphere on the structural, optical and electrical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by dip-coating technique. J Sol-Gel Sci Technol. 2017;83:324–331. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4417-9>.
- Woo K, Kim Y, Yang W, Kim K, Kim I, Oh Y, Kim JY, Moon J, Band-gap-graded Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ solar cells fabricated by an ethanol-based, particulate precursor ink route. Sci Rep. 2013;3:3069. PMID: 24166151. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep03069>.
- Wang W, Wang G, Chen G, Chen S, Huang Z, The effect of sulfur vapor pressure on Cu₂ZnSnS₄ thin film growth for solar cells. Sol Energy. 2017;148:12–16. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.071>.
- Agawane GL, Kamble AS, Vanalakar SA, Shin SW, Gang MG, Yun JH, Gwak J, Moholkar AV, Kim JH, Fabrication of 3.01% power conversion efficient high-quality CZTS thin film solar cells by a green and simple sol-gel technique, Mater Lett. 2015;158:58–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.036>.
- Singha OP, et al. Singh, Controlled substitution of S by Se in reactively sputtered CZTSSe thin films for solar cells, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Alloys. 2015;648:595–600. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.276>.
- Contreras MA, Romero MJ, Noufi R. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells. Thin Solid Films. 2006;p. 511–512–51–54. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.097>.
- Contreras MA, Egaas B, Ramanathan K, Hiltner J, Swartzlander A, Hasoon F, et al. Progress toward 20% efficient in Cu(In,Ga)Se₂ poly-crystalline thin-film solar cells. Prog. Photovoltaics: Res. Appl. 1999;7:311–316. Available from: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(199907/08\)7:4<311::AID-PIP274>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(199907/08)7:4<311::AID-PIP274>3.0.CO;2-G).
- Ott N, Hanna G, Rau U, Werner JH, Strunk HP. Texture of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and nanoscale cathodo-luminescence. J. Phys.: Condens. Matter. 2004;16:S85–S89. Available from: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/2/010>.
- Amal MI, Lee SH, Kim KH. Properties of Cu₂ZnSn(SxSe1-x)₄ thin films prepared by one-step sulfo-selenization of alloyed metal precursors, Curr. Appl. Phys. 2014;14:916–921. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.04.005>.
- Zeng X, et al. Cu₂ZnSn(S,Se)₄ kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization. Sol. Energ. Mater. Sol. Cells. 2014;124:55–60. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.029>.
- Grossberg M, Krustok J, Raudoja J, Timmo K, Altsaar M, Raadik T. Photo-luminescence and Raman study of Cu₂ZnSn(SexS1-x)₄ monograins for photovoltaic applications, Thin Solid Films. 2011;519:7403–7406. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.099>.
- Wang G, Zhao W, Cui Y, Tian Q, Gao S, Huang L, Pan D, Fabrication of a Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Photovoltaic Device by a Low-Toxicity Ethanol Solution Process. ACS Appl Mater Interfaces. 2013;5:10042–10047. PMID: 24050660. Available from: <https://doi.org/10.1021/am402558a>.
- Duan HS, Yang W, Bob B, Hsu CJ, Lei B, Yang Y, CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics. Adv Funct Mater. 2013;23:1466–1471. Available from: doi.org/10.1039/C3EE41627E.
- Yang G, Li YF, Yao B, Ding ZH, Deng R, Zhao HF, Zhang LG, Zhang ZZ, Growth of large grain-size Cu₂ZnSn(SxSe1-x)₄ thin films by annealing precursors sputtered from a single quaternary target for solar cells application, Superlattices Microstruct. 2017;109:480–489. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.05.036>.

Effect of selenization time on optical, electrical properties and structure of CZTSSe thin films

Dao Anh Tuan*, Phan Thi Kieu Loan, Nguyen Huu Ke, Lê Vu Tuan Hung



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In this paper, we present a fabrication process of high crystallinity CZTSSe absorber layer. The CZTS structure is firstly prepared by spin-coating method, and then the film is converted into CZTSSe via selenization process using graphite box and tube furnace. The Se powder has been loaded into graphite box and used as source of selenizing vapors. Keeping the annealing temperature as constant, the structural, optical, electrical properties, and composition of CZTSSe thin films are investigated by changing the annealing time. X-ray diffraction revealed that these thin films are high crystallinity and strong preferential orientation along the (112) direction. The Raman spectra show the presence of the kesterite CZT Se phase which confirm the linkage of Se in structure. The band gaps (E_g) of the CZT Se thin films varied from 1,19 to 1.62 eV depend on the selenization times. At optimal annealing times, the p-type CZTSSe film has bandgap energy, hole concentration, and resistivity of 1,19 eV, $2,68 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $0,86 \Omega \cdot \text{cm}$ respectively which are suitable for photovoltaic application.

Key words: Structural properties, selenium, CZTSSe Kesterite, UV-Vis spectrum

University of Science, VNU-HCM

Correspondence

Dao Anh Tuan, University of Science, VNU-HCM

Email: daotuan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 2020-04-11
- Accepted: 2020-12-19
- Published: 2021-2-03

DOI : 10.32508/stdjns.v5i1.905



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Tuan D A, Loan P T K, Ke N H, Hung L V T. Effect of selenization time on optical, electrical properties and structure of CZTSSe thin films. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):1015-1023.