

## مقدمه

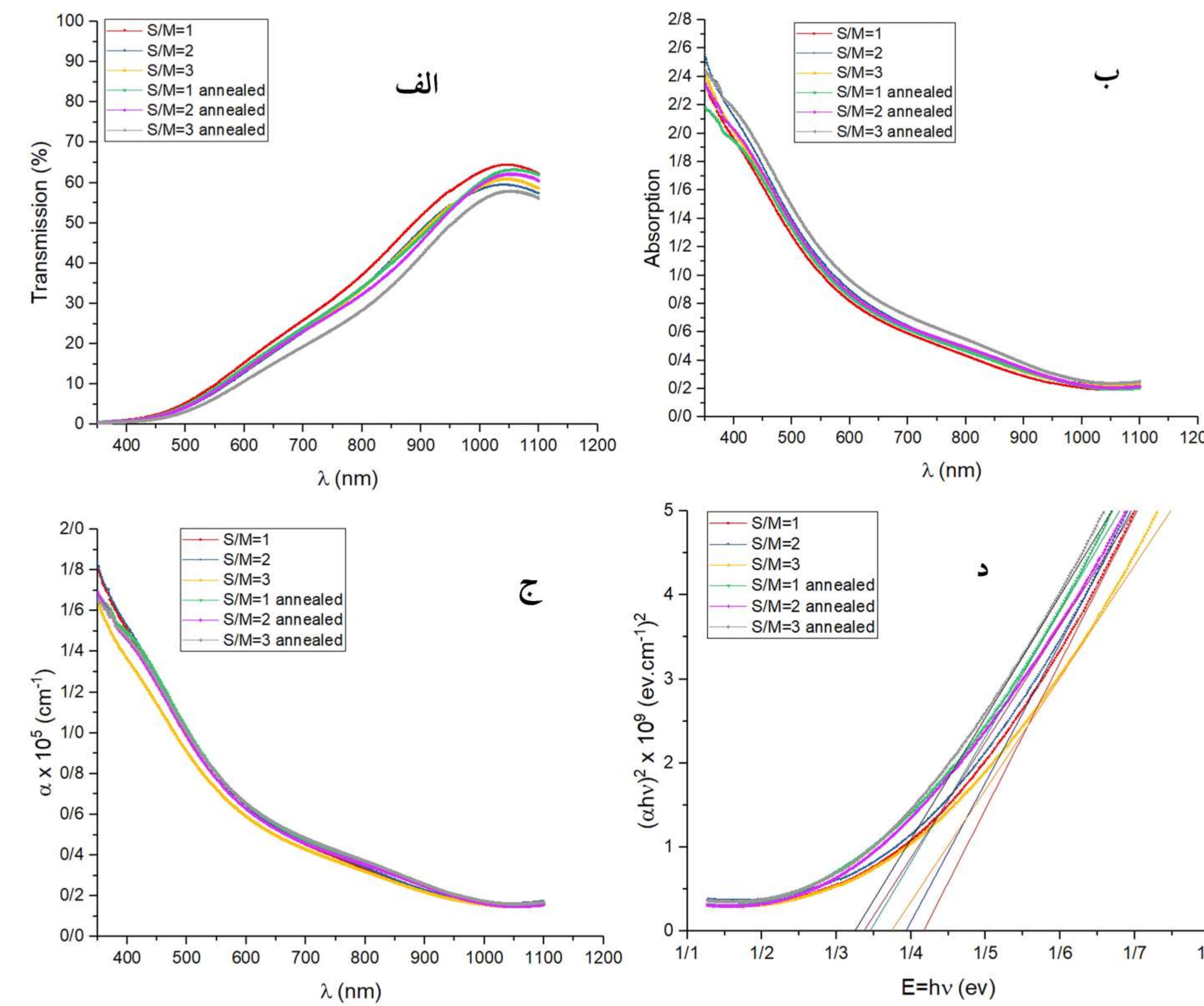
در این تحقیق تاثیر تغییر نسبت گوگرد به عناصر فلزی و همچنین بازپخت آن‌ها در نیمرسانای CZTS مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که کسیاک و همکاران [۱] نشان دادند در نیمرسانای CZTS تهی جای گوگرد  $V_s^{+2}$  بخصوص در بازپخت‌های تک زونه غالب می‌شود بعلاوه طبق تحقیقات کومار و همکاران [۲] تهی جای گوگرد  $V_s$  و سلیوم  $V_{se}$  دهنده هستند و در صورت رفع این مشکل احتمالا بتوانیم لایه p-type بهتری را داشته باشیم. در ادامه طبق ادعای عادل‌فرد و همکاران [۳] در طی لایه نشانی با روش اسپری پایرولیزیز احتمال از دست دادن گوگرد در دمای بالا وجود دارد. طبق بررسی لایه‌های  $\text{SnS}_2$  ساخته شده به وسیله اسپری پایرولیزیز توسط آرولانانتام و همکاران [۴] مشخص شد با افزایش میزان گوگرد خواص الکتریکی بهبود یافته و همچنین تغییراتی نیز در گاف نواری ایجاد شده است. بعلاوه در تحقیقات کورل و همکاران [۵] بر روی CZTS مشخص گردید که بازپخت در حضور گوگرد می‌تواند بسیاری از خواص لایه را بهبود ببخشد اما این عمل علاوه بر نیاز به تجهیزات خاص هزینه بر نیز می‌باشد. لذا در این تحقیق بررسی تغییرات نسبت گوگرد به عناصر فلزی در محلول ساخته شده جهت اسپری و همچنین بازپخت در هوای آزاد به عنوان جایگزین روش‌های پرهزینه یاد شده مورد بررسی قرار گرفته است.

## روش

سه محلول CZTS با تغییرات نسبت گوگرد به عناصر فلزی (مس، روی و قلع) با نسبت‌های ۱، ۲ و ۳ در ۵۰ سی سی آب دیونیزه جهت اسپری بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با دمای ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد آماده شده و با شرایط ثابت فاصله تا صفحه ۳۰ سانتی متر و آهنگ لایه‌نشانی ۷ سی سی بر دقیقه اسپری شدند. سپس لایه‌های بدست آمده در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و در هوای آزاد به مدت یک ساعت بازپخت شده و جهت بررسی خواص الکتریکی از آزمایش پروب چهار نقطه‌ای و سیبک و جهت بررسی خواص اپتیکی از دستگاه UV-Vis شرکت Unico دانشگاه دامغان استفاده گردید.

## نتایج

در ادامه تغییرات اپتیکی و الکتریکی پس از تغییرات S/M و همچنین بازپخت آن‌ها در هوای آزاد آورده شده است.



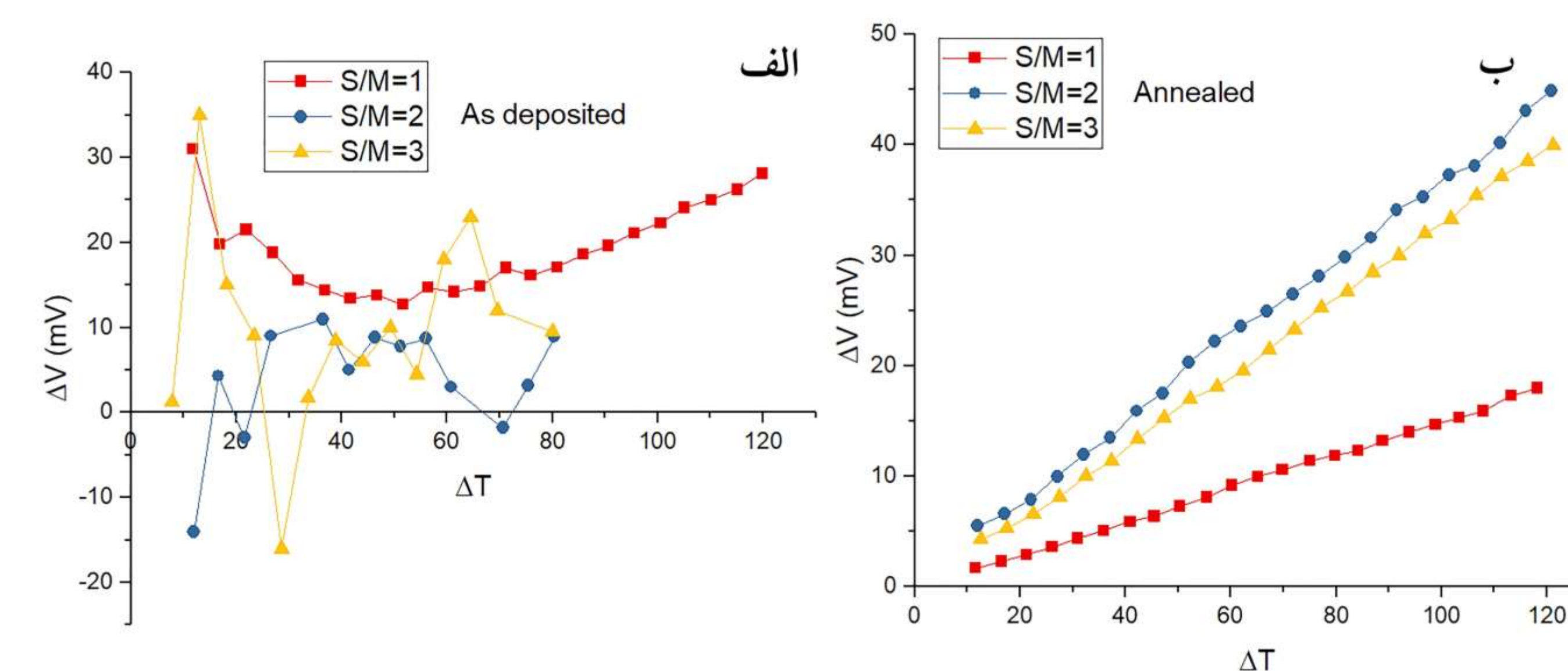
توضیحات شکل ۱

(الف) عبور (ب) جذب (ج) ضریب جذب و (د) گاف نواری لایه‌ها

جدول ۱ - تغییرات گاف نواری		
S/M	گاف نواری (eV) قبل بازپخت	گاف نواری (eV) بعد از بازپخت
1	1.41	1.34
2	1.39	1.33
3	1.37	1.32

توضیحات جدول ۱

تغییرات گاف نواری به همراه تغییرات S/M قبل و بعد از بازپخت



توضیحات شکل ۲

نمودار اثر سیبک (الف) قبل و (ب) پس از بازپخت

جدول ۲ - تغییرات خواص الکتریکی

S/M	$\rho$ قبل بازپخت ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho$ بعد بازپخت ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_{sh}$ قبل بازپخت ( $K\Omega/\text{sq}$ )	$R_{sh}$ بعد بازپخت ( $K\Omega/\text{sq}$ )
1	$3.3 \times 10^{-1}$	$7.1 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^3$	2.3
2	$5.4 \times 10^{-1}$	$5.3 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^3$	$1.6 \times 10^2$
3	$4.1 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^3$	$6.2 \times 10$

توضیحات جدول ۲

تغییرات ویژگی‌های الکتریکی به همراه تغییرات S/M قبل و بعد از بازپخت

## تحلیل نتایج

با افزایش میزان گوگرد به عناصر فلزی و بازپخت آن‌ها گاف نواری و عبور کاهش یافته و جذب افزایش می‌یابد. همچنین بازپخت باعث بهبود خواص الکتریکی و بهتر شدن شرایط حامل‌های گرمایی می‌گردد. علت این امر می‌تواند کم تاثیر کردن تهی جای گوگرد در اثر افزایش گوگرد در محلول اولیه باشد. همچنین تغییرات پس از بازپخت می‌تواند به دلیل تزریق گوگرد اضافی بین شبکه‌ای به شبکه و همچنین منظم‌تر شدن ساختارها باشد.

## مراجع

- [1] V. Kosyak, N. B. Mortazavi Amiri, A. V. Postnikov, and M. A. Scarpulla, "Model of native point defect equilibrium in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and application to one-zone annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. **114**, no. 12, 2013.
- [2] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, and Q. Qiao, "Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. **8**, no. 11, pp. 3134–3159, 2015.
- [3] M. Adelifard, "Nanostructured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films: influence of substrate temperature on structural, morphological, optical and electrical properties," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. **121**, no. 1, pp. 95–101, 2015.
- [4] A. M. S. Arulanantham, S. Valanarasu, K. Jeyadheepan, A. Kathalingam, and I. Kulandaisamy, "Effect of sulfur concentration on the properties of tin disulfide thin films by nebulizer spray pyrolysis technique," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. **28**, no. 24, pp. 18675–18685, 2017.
- [5] M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, A. Guillén-Cervantes, M. M. Nicolás-Marín, F. A. Pulgarín-Agudelo, and O. Vigil-Galán, "Optimization of physical properties of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for solar cell applications," *Mater. Des.*, vol. **114**, pp. 515–520, 2017.



# An investigation on the effect of changing sulfur ratio and annealing on the physical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film

Foadian , Amir<sup>1</sup>; Adelifard, Mehdi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Damghan University - School of physics



## Introduction

In this research, we investigate the effect of changing the sulfur ratio and the annealing on the properties of CZTS thin film manufactured by the spray pyrolysis method (SPM). According to Kosyak et al [1], the  $\text{V}_{\text{S}}^{2+}$  is dominating in the CZTS thin films especially in the one zone annealing and Kumar et al [2] showed that  $\text{V}_{\text{S,Se}}$  are donors defects which is not good for p-type CZTS. Adelifard research [3] showed that there is a high chance of vaporizing Sulfur in the spray method because of its high temperature. Investigation on the  $\text{SnS}_2$  manufactured by SPM by Arulanantham et al [4] suggest that increasing in sulfur can improve electrical properties as well as change in the band gaps also Courel et al [5] showed annealing CZTS in the presence of sulfur can improve many properties of it but these methods need expensive staff and special conditions. In this research, we investigate changing the S/M ratio in the solution made for spray and annealing in the open air as a replacement for the earlier expensive methods.

## Method

Three solutions with S/M=1, 2, and 3 prepared in 50 cc deionized water and sprayed on the 360 oC glass with the nozzle distance keep constant at 30 cm and the constant rate of 7 cc/min, and then half of the samples were annealed at 350 oC in the open air for an hour. For investigating the electrical properties the 4-probe (Van der Pauw) and Seebeck method were used and for the optical properties, we used a Unico spectrometer in the range of 400-1100 nm.

## Results

In the following electrical and optical properties for different S/M before and after annealing presented.

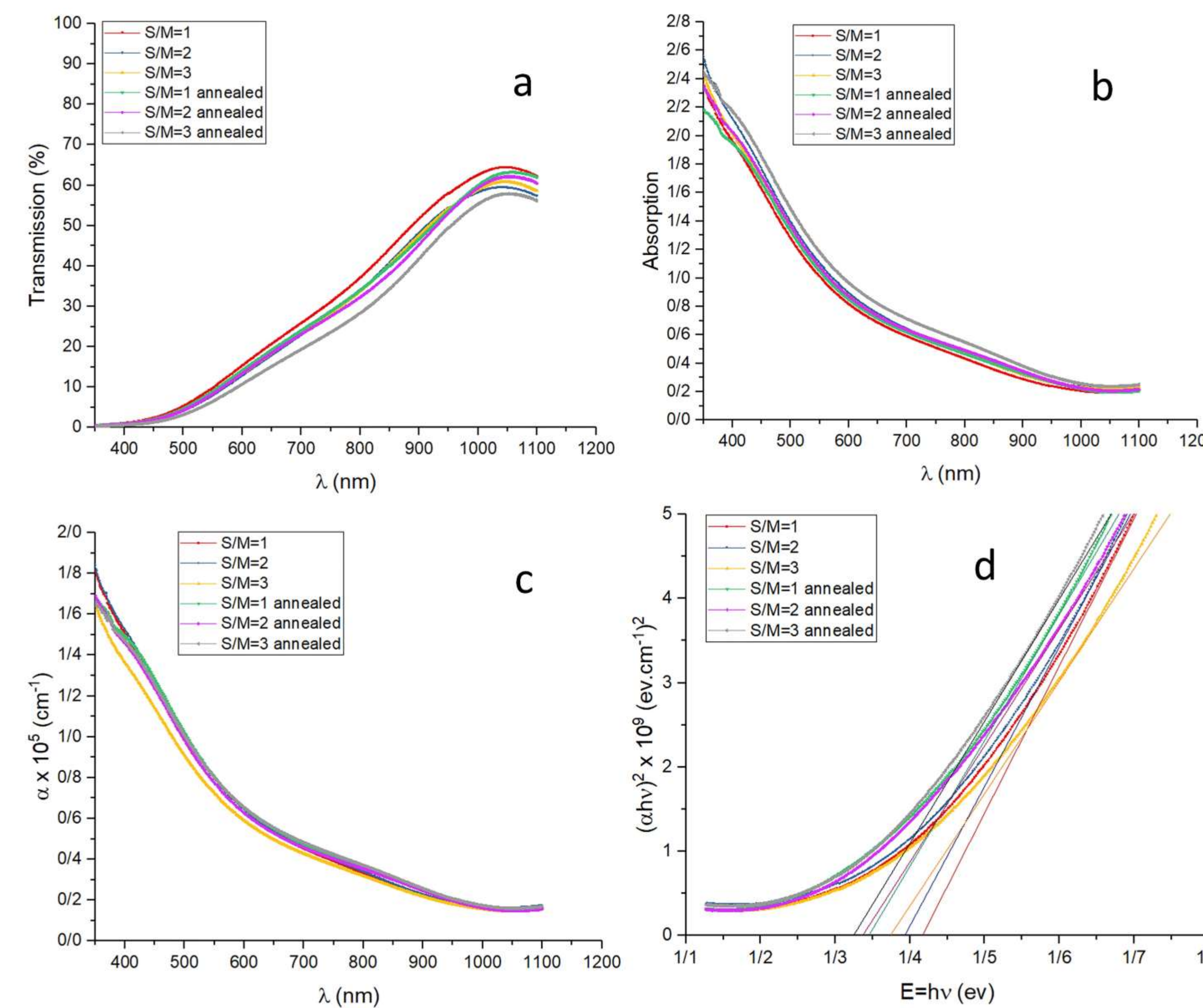


Figure 1

(a) Transmission, (b) absorption, (c) absorption coefficient and (d) bandgap of the layers

Table 1 – bandgap changing		
S/M	Bandgap (eV) As deposited	Bandgap (eV) Annealed
1	1.41	1.34
2	1.39	1.33
3	1.37	1.32

Table 1

Bandgap changing with different S/M for as deposited and annealed samples

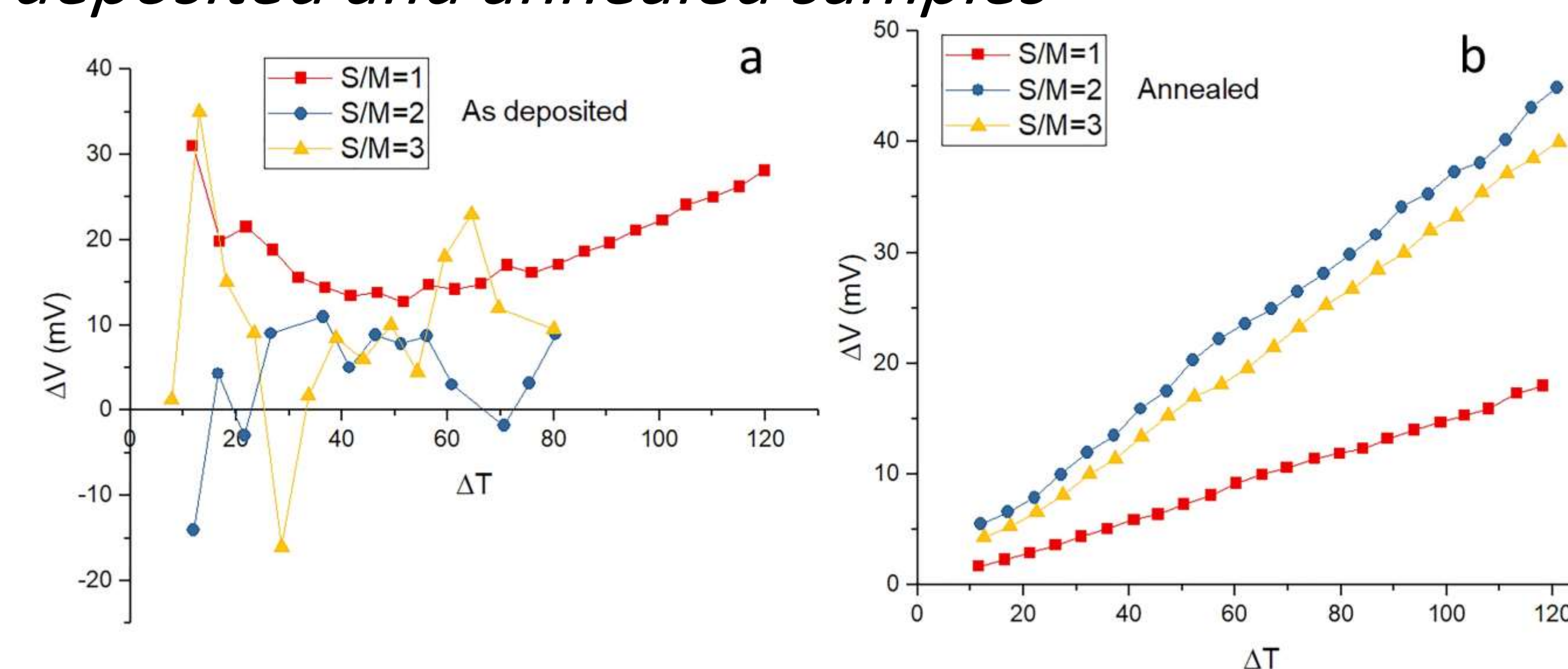


Figure 2

Seebeck effect (a) as deposited and (b) annealed

Table 2 – electrical properties changing

S/M	$\rho_{\text{As deposited}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\rho_{\text{Annealed}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$R_{\text{sh, as deposited}}$ ( $\text{K}\Omega/\text{sq}$ )	$R_{\text{sh, annealed}}$ ( $\text{K}\Omega/\text{sq}$ )
1	$3.3 \times 10^{-1}$	$7.1 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^3$	2.3
2	$5.4 \times 10^{-1}$	$5.3 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^3$	$1.6 \times 10^2$
3	$4.1 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^3$	$6.2 \times 10$

Table 2

Changing in Electrical properties

## Discussion

By increasing the S/M bandgap and Transmission reduced and absorption increased. Also, annealing improved electrical properties and heat carriers. The increased sulfur can reduce the  $\text{V}_{\text{S}}$  effect and annealing can release the excess of sulfur in them and make the structure better.

## References

- [1] V. Kosyak, N. B. Mortazavi Amiri, A. V. Postnikov, and M. A. Scarpulla, "Model of native point defect equilibrium in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and application to one-zone annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. **114**, no. 12, 2013.
- [2] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, and Q. Qiao, "Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. **8**, no. 11, pp. 3134–3159, 2015.
- [3] M. Adelifard, "Nanostructured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films: influence of substrate temperature on structural, morphological, optical and electrical properties," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. **121**, no. 1, pp. 95–101, 2015.
- [4] A. M. S. Arulanantham, S. Valanarasu, K. Jeyadheepan, A. Kathalingam, and I. Kulandaisamy, "Effect of sulfur concentration on the properties of tin disulfide thin films by nebulizer spray pyrolysis technique," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. **28**, no. 24, pp. 18675–18685, 2017.
- [5] M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, A. Guillén-Cervantes, M. M. Nicolás-Marín, F. A. Pulgarín-Agudelo, and O. Vigil-Galán, "Optimization of physical properties of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for solar cell applications," *Mater. Des.*, vol. **114**, pp. 515–520, 2017.