



The Annealing Effect on the Some Optical Properties of (Cu₂ZnSnS₄) Thin Films

¹ Hassan Jalal Akbar , ² Ali Ismail Salih

and ³Rafea Abdullah Munef

¹University of Kirkuk/College Of Science/ Physics Dept.

hassanjala457@gmail.com

Abstract

In this research, study some of the optical properties of prepared films by spin coating method. The effect of annealing (Cu₂ZnSnS₄) thin temperatures (500,550,600,650)°C for one hours in air on those properties The optical properties were studied by the has been indicated. measurements of the absorbance, we found that the absorption coefficient decreases with the increasing of annealing temperature, Direct band gap values of (1.8 to 2.3eV) for different annealing temperature (500,550,600,650)°C.

Key word : Thin film, optical properties, annealing, spin coating method, absorption coefficient.

تأثير التلدين على بعض الخواص البصرية لأغشية Cu_2ZnSnS_4

الرقيقة

حسن جلال اكبر¹ ، علي إسماعيل صالح² ، رافع عبدالله منيف³

¹ جامعة كركوك – كلية العلوم – قسم الفيزياء

¹ hassanjalal457@gmail.com

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية (Cu_2ZnSnS_4) المحضرة باستخدام طريقة الطلاء الدوراني، وبيان تأثير التلدين بدرجات حرارة $(500,550,600,650)^\circ C$ ولمدة ساعة واحدة في الهواء على تلك الخواص. وتمت دراسة الخواص البصرية للأغشية من خلال طيف الامتصاصية، وقد وجد ان معامل الامتصاص يقل بزيادة درجة حرارة التلدين وان فجوة الطاقة هي مباشرة تتراوح ما بين $(1.8 - 2.3eV)$ للنماذج المحضرة في درجات حرارة تدين $(500,550,600,650)^\circ C$.

الكلمات الدالة : الاغشية الرقيقة، الخواص البصرية، التلدين، طريقة الطلاء الدوراني، معامل الامتصاص.

المقدمة :

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة وقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة [١].

يتزايد الطلب على الطاقة في أعقاب تطوير الصناعة والنقل والنمو في جميع أنحاء العالم [٢]. ولتلبية الطلب المتزايد على الطاقة والتعامل مع المصادر المحدودة المتاحة، وإنتاج الطاقة الشمسية الضوئية أصبحت ذات أهمية متزايدة، ومن أجل خفض تكلفة الخلايا الشمسية، وقد تم التحقيق في المواد البديلة الجديدة في الأغشية الرقيقة من قبل الباحثين خلال السنوات الأخيرة لتطوير الجيل التالي من الخلايا الشمسية بكفاءة وفعالية من حيث التكلفة. من بينها مركب النحاس الإنديوم الغاليوم ثنائي سيلينيت (CIGS) و تيلوريد الكادميوم (CdTe) تم تصنيعه بنجاح وصلت إلى مرحلة التسويق [٣]. ومع ذلك، فإن ندرة وسمية بعض العناصر مثل الإنديوم، الكادميوم وسيلينيد يمكن أن تكون عائقا في تطوير الخلايا الشمسية على أساس هذه المواد. وان تطوير جديد لمواد ضوئية مؤلفة من عناصر وفيرة في الطبيعة والتي هي صديقة للبيئة وفعالة من حيث التكلفة وبالتالي مسألة مهمة وضرورية للتغلب على مشكلة القيد. والمركب (Cu₂ZnSnS₄) هي واحدة من المواد البديلة المرشحة والواعدة لتحقيق الشروط المذكورة أعلاه لأنها تمتلك إمكانيات هائلة للتطبيقات الضوئية [٤-٥] ، ان توافر النحاس والخاصين والقصدير والكبريت في القشرة الأرضية هي (50 ppm)، (75، 2.2 و ٢٦٠) على التوالي، وفي الوقت نفسه، توفر الإنديوم هو ٠,٠٤٩ جزء من المليون في القشرة الأرضية وهي نسبة منخفضة جدا نسبيا بالمقارنة مع الخاصين والقصدير [٦].

يصنف مركب (Cu₂ZnSnS₄) ضمن مركبات المجموعة (I-II-IV-VI) لأشباه الموصلات الرباعية [٧]، وذات الوزن الجزيئي (439.471) g/mol و بكثافة (٤,٥٦) [g/cm³]، ويعد من المواد التي تمتلك طبيعة غير سامة وإمكانية توفره بشكل طبيعي وبالإضافة الى كلفة انتاجها المنخفضة [٩]. تم الحصول على تركيب السداسي لهذا المركب في عام ٢٠١١ لأول مرة بطريقة (hot injection) من قبل (Xiaotang Lu) وجماعته [٧]، وبالإضافة الى امتلاكها توصيلية من نوع (P-type) أي إن حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (Holes)، وله فجوة طاقة بصرية تتراوح بين (١,٤-١,٦ eV) مع معامل امتصاص أكبر من (10^{١٠} cm⁻¹).

يهدف البحث الحالي إلى تحضير أغشية (Cu_2ZnSnS_4) الرقيقة ، ومعرفة تأثير التلدين في بعض خواصها البصرية، وذلك سعياً للحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة و تحسين صفاته لاستخدامه في مجال الخلايا الشمسية والتطبيقات الأخرى.

الجزء العملي :

تم تحضير محلول أغشية (czts) الرقيقة باستخدام خلات النحاس المائية بتركيز (M٠,٥) وهو مصدر لأيونات النحاس وبنقاوة (٩٨%)، و خلات الزنك المائية بتركيز (M٠,٢٥) وهو مصدر لأيونات الزنك وبنقاوة (٩٩,٩%)، و كلوريدات القصدير المائية

بتركيز (0.25M) وهو مصدر لأيونات القصدير وبنقاوة (99.9%)، و ثايوريا (2M) وهو مصدر لأيونات الكبريت وبنقاوة (99.9%). وزنت المواد باستخدام ميزان حساس نوع (Metller. A. (E-160 حساسيته ($10^{-4} gm$) وسعته (160 gm).

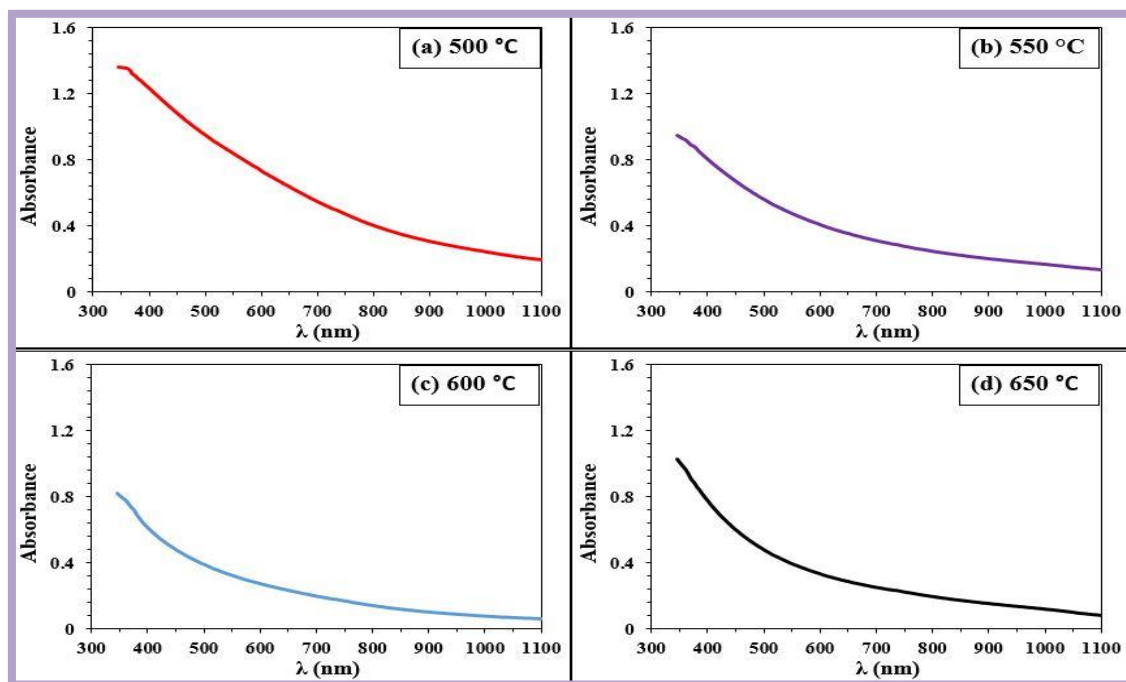
تم خلط كميات المواد المستخدمة والمتمثلة بخلات النحاس المائية (4.99g) و خلات الزنك المائية (2.74g) وكلوريدات القصدير المائية (2.83g) والثايوريا (7.61g) ، ومن ثم إذابتها في (50ml) من 2-methoxyethanol ثم وضعت على خلط مغناطيسي (Magnetic stirrer)، وبعد ذلك يخلط (5ml) من Diethanolamine كمشبت مع كمية قليلة من المذيب المستخدم لمزجه مع الخليط بواسطة الخلط المغناطيسي لمدة عشرة دقائق ومن ثم توضع في السحاحة ، وتكون بالإضافة بشكل قطرات عن طريق السحاحة، وتبدأ السحاحة بتقطير المادة المثبتة على المحلول، وتخلط لمدة (1h) بدرجة حرارة المختبر وبعد إكمال عملية الإذابة والحصول على المحلول Cu_2ZnSnS_4 تحفظ في قنينة حجمية وتترك لمدة 24 ساعة ومعزولة بغطاء عن الهواء، حيث كانت نسبة خلط المواد في المحلول هي (2/1/1/8 لكل من Cu/Zn/Sn/S). بعد مرور (24 h) على

تحضير المحلول يوضع على خلط مغناطيسي لمدة (10min) قبل ترسيب المحلول وبعدها يتم ترشيحها باستخدام ورق الترشيح للتخلص من الرواسب العالقة والمواد غير المذابة، ثم تقاس دالتها الحامضية باستخدام (pH-METR) حيث وجدت انها تساوي بحدود 8، بعد تهيئة الارضيات الزجاجية وتنظيفها ويتم ذلك بغسل الارضيات بالماء ووضعها في الأسيتون لمدة (15min)، ثم وضعها بالماء وبعد ذلك يتم وضعها في كحول

الإيثانول لمدة (15min) , ثم إخراجها و تركها لتجف باستخدام الفرن الكهربائي وبدرجة (100° C) ولمدة (30min) ومن ثم اخراجها وتجفيفها للتخلص من الشوائب والمواد العالقة عليها التي قد تمنع التصاق الغشاء والذي يؤدي إلى تغير أو تشويه تركيب الغشاء المحضر. وتم ترسيب المحلول على الارضيات الزجاجية باستخدام طريقة الطلاء الدوراني (Spin coating)، إذ تم اختيار سرعة دوران (3000rpm) وزمن دوران (30Sec)، وبعدها تؤخذ الارضية الزجاجية وتوضع في الفرن الكهربائي الحراري لغرض تجفيف وهكذا تتكرر العملية لعدة مرات للحصول على الغشاء المطلوب. وتم إجراء تليدين العينات في فرن كهربائي حراري بدرجات حرارة تليدين °C (500,550,600,650) لمدة ساعة واحدة.

الحسابات والنتائج :

١ – الامتصاصية : يمكن إيجاد العديد من الثوابت البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاصية حيث أجريت قياستنا ضمن مدى الأطوال الموجية nm (345-1100) لجميع الاغشية المحضرة والمعدنة بدرجات حرارة تليدين °C (500,550,600,650) لمدة ساعة واحدة في الهواء وكما مبين في الشكل (١)، إذ وجد أن قيمة الامتصاصية تقل مع ازدياد الطول الموجي ، وهذا يعني فيزيائيا ان الفوتون الساقط لم يستطع أن يهيج الالكترن ويرفعه من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقته أقل من قيمة فجوة الطاقة، ولوحظ أيضا أن قيمة الامتصاصية تتناقص مع زيادة درجة حرارة التليدين وهذا يؤدي الى انحراف طيف الامتصاصية نحو الأطوال الموجية العالية (منطقة الطاقات الواطنة).



الشكل (1): الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية (Cu₂ZnSnS₄) المحضرة.

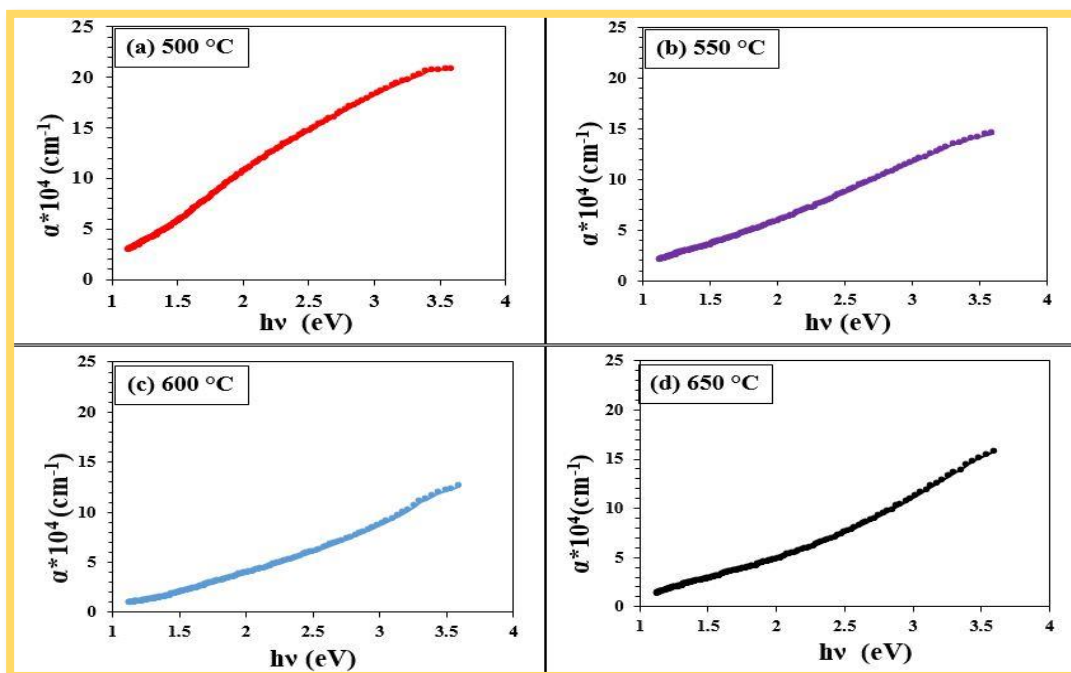
٢ - معامل الامتصاص : تم حساب معامل الامتصاص من خلال المعادلة [11]:

$$\alpha = \frac{2.303 A}{t} \dots\dots\dots (1)$$

حيث ان :

A : الامتصاصية . t : سمك الغشاء (cm)

والشكل (2) يوضح تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية (Cu₂ZnSnS₄) المحضرة والملائمة بدرجات حرارة تليدين (500,550,600,650)°C لمدة ساعة واحدة في الهواء، وجد ان قيمة معامل الامتصاص تقل مع زيادة درجة حرارة التليدين ويعزى هذا الى أن زيادة التليدين أدى إلى زيادة في تبلور مادة الاغشية وتناقص عيوبها البلورية، وتبين ايضا أن قيم معامل الامتصاص اكبر من 10⁴cm⁻¹ مما يدل على حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة.



الشكل (2): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية (Cu₂ZnSnS₄) المحضرة.

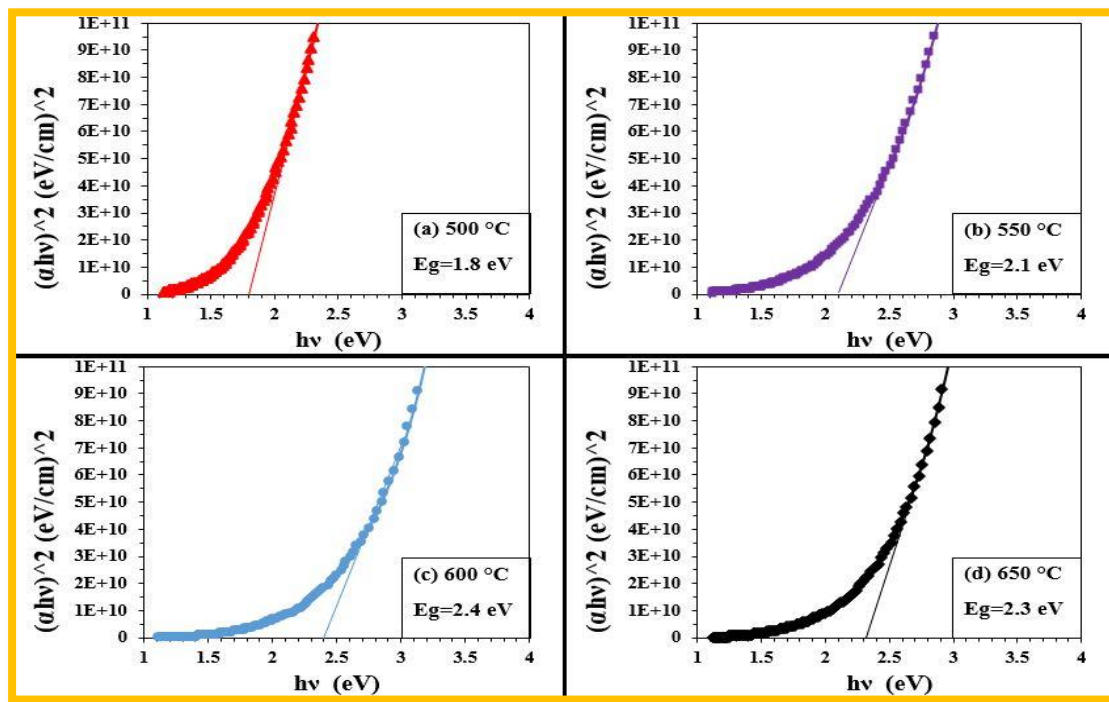
٣ - فجوة الطاقة البصرية : تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة من خلال المعادلة [12]:

$$\alpha hv = \beta_0 (hv - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن:

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}) ، hv : طاقة الفوتون بوحدات (eV) ، β_0 : ثابت يتناسب مع كثافة الحالات في حزمي التكافؤ والتوصيل ، E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV) ، r : معامل اسي يأخذ القيم (2,3,1/2,3/2) اعتماداً على نوعية المادة ونوع الانتقال الالكتروني. وبما أن قيم معامل الامتصاص اكبر من 10^4cm^{-1} ولكافة الاغشية، فان قيمة الثابت (r) في المعادلة (2) هي (1/2) للانتقال المباشر المسموح، وتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ على محور الصادات وطاقة الفوتون (hv) على محور السينات وخلال مد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور السينات (طاقة الفوتون) عند النقطة $(\alpha hv)^2=0$ والتي تمثل قيمة فجوة الطاقة المباشرة.

والشكل (3) يوضح قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية (500,550,600,650)°C المحضرة و المدنة بدرجات حرارة تليدين (1) الجدول. وهذا يعني ان زيادة التليدين يعمل على زيادة تبلور مادة الاغشية وتناقص عيوبها البلورية مما يؤدي الى تقليل المستويات الموضعية قرب حزمتي التكافؤ والتوصيل وبالتالي يؤدي إلى زيادة في فجوة الطاقة.



الشكل (3): قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية (Cu₂ZnSnS₄) المحضرة.

الجدول (1) قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية (Cu₂ZnSnS₄) المحضرة.

Annealing temperature (°C)	500	550	600	650
Eg (eV)	1,8	2,1	2,4	2,3

ومن الجدول (1) نلاحظ ان قيم فجوة الطاقة لأغشية (Cu₂ZnSnS₄) اكبر من قيمتها النظرية ويعزى ذلك الى ظهور الاطوار الثانوية (Cu₂S,Sn_xS,Sn₂S₃,CuS₂) التي تمتلك فجوة طاقة اكبر من 2 eV، والسبب في ظهور هذه المراحل الثانوية هي اولا نسبة الكبريت العالية المستخدمة وذلك خوفا من نقصان مادة الكبريت اثناء تحضير محلول

الاغشية و ثانيا بيئة التلدين في جو الهواء وهذا يتفق مع قيم فجوة الطاقة البصرية لنتائج بعض البحوث السابقة و الموضحة في الجدول (2).

الجدول (2) قيم فجوة الطاقة البصرية لنتائج بعض البحوث السابقة.

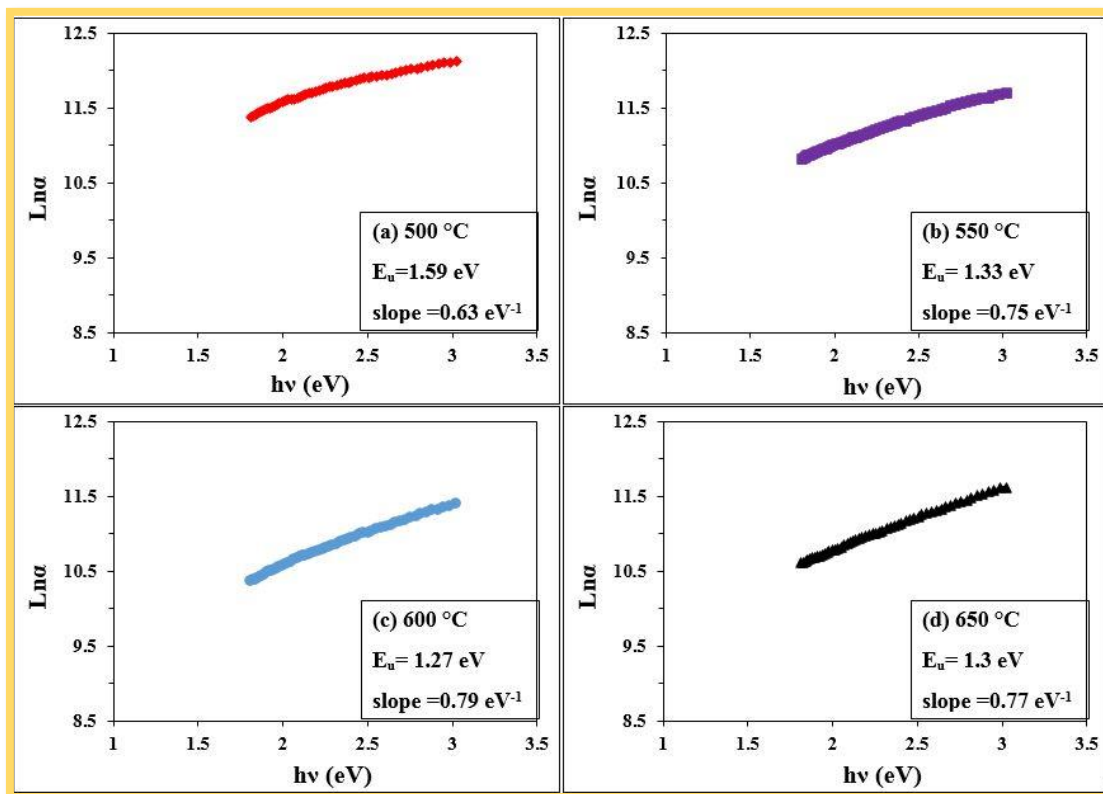
المصدر	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]
Eg (eV)	(1.87)	(1.58 to 1.79)	(1.42 to 1.92)	(1.85 to 2.3)	(2.34)	(1.5 - 1.9)

٤ – طاقة أوريخ : تم حساب طاقة اوريخ لأغشية $(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)$ المحضرة و الملدنة بدرجات حرارة تليدين $^{\circ}\text{C}$ (500,550,600,650) لمدة ساعة واحدة في الهواء باستخدام المعادلة [19]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \dots\dots\dots (3)$$

حيث ان E_u : طاقة أوريخ ويمكن ايجاده من مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية بين $(h\nu)$ و $(\text{Ln } \alpha)$.

إذ تم حسابه من مقلوب ميل الخطوط الموجودة في الشكل (4)، وتبين إن قيمتها تقل بزيادة حرارة التلدين وذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة البصرية تقل وبذلك تقل عدد ذبول اوريخ مما يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة البصرية، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة اوريخ معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية.



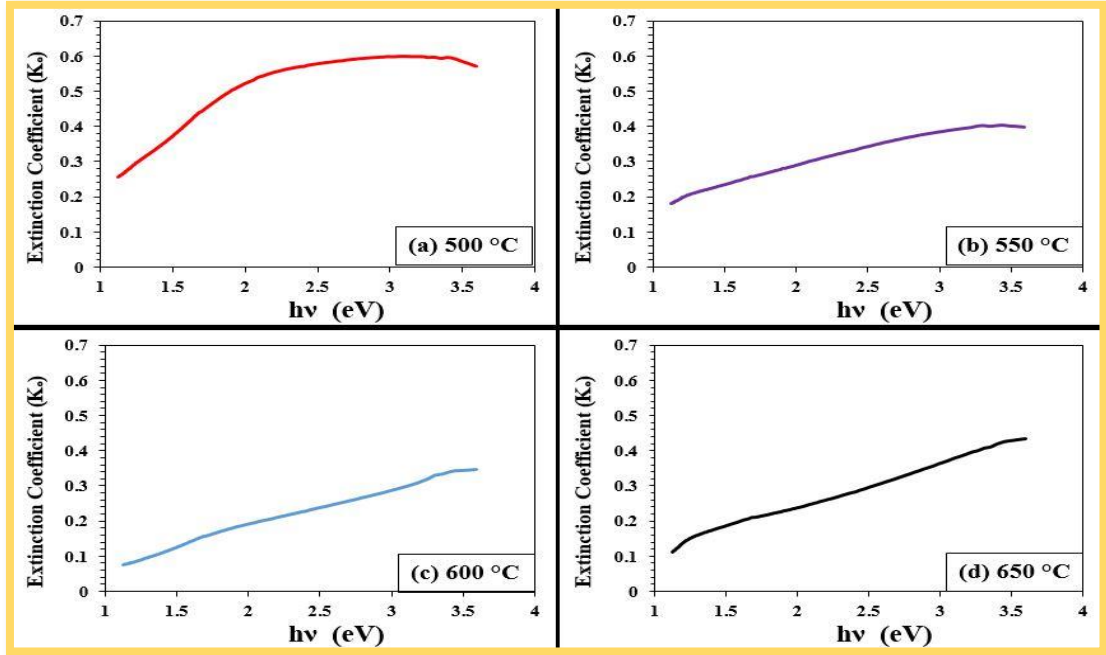
الشكل (4): تغير لوغاريتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (Cu_2ZnSnS_4) المحضرة.

٥ - معامل الخمود : تم حساب معامل الخمود (K_0) باستخدام المعادلة [12] :

$$k_0 = \alpha\lambda/4\pi \dots\dots\dots(4)$$

حيث ان λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

والشكل (٥) يوضح تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية (Cu_2ZnSnS_4) المحضرة و المدونة بدرجات حرارة تليدين $500,550,600,650$ °C لمدة ساعة واحدة في الهواء، اد نلاحظ ان طبيعة سلوك معامل الخمود يشابه لسلوك معامل الامتصاص وتغيرهما مع طاقة الفوتون ويعزى هذا التشابه الى وجود علاقة طردية بينهما حسب المعادلة (٤).



الشكل (5) : تغير معامل الخمود كدالة كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (Cu_2ZnSnS_4) المحضرة.

الاستنتاجات :

- التلدين ادى الى نقصان في قيم معامل الامتصاص و معامل الخمود.
- معامل الامتصاص اكبر من $(10^4)cm^{-1}$ مما يدل على حدوث الانتقالات الالكترونية المباشرة.
- التلدين ادى الى زيادة فجوة الطاقة البصرية ، وزيادة فجوة الطاقة يدل على التخلص من بعض المستويات الموضعية القريبة من حزمي التكافؤ والتوصيل .
- التلدين ادى الى تقليل طاقة اوريباخ وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة اوريباخ معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية.

المصادر :



- [1] K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena.", Mc.Graw New York, (1969).
- [2] M. El Ouariachi, T. Mrabti, M. F. Yaden , Ka. Kassmi, B. Tidhaf, E.Chadli, F.Bagui and K. Kassmi, "Design and realization of a photovoltaic system equipped with the analogical and digital MPPT command for better exploitation of solar energy", J. Mater. Environ. Sci 2:538-543, (2011) .
- [3] M. Jeon, T. Shimizu, and S. Shingubara, "Cu₂ZnSnS₄ thin films and nanowires prepared by different single-step electrodeposition method in quaternary electrolyte", Materials Letters 65.15: 2364-2367, (2011).
- [4] Y. Cao, M. S. Denny, J. V. Caspar, W.E. Farneth, Q. Guo, A. S. Ionkin, L. K. Johnson, M. Lu, I. Malajovich, D. Radu, H. D. Rosenfeld, K. R. Choudhury and W. Wu, "High efficiency solution-processed Cu₂ZnSn(S, Se)₄ thin film solar cells prepared from binary and ternary nanoparticles", Journal of The American Chemical Society, Vol. 134, 15644-15647 (2012).
- [5] H. Katagiri, N. Ishigaki, T.Ishida and K. Saito, "Characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by vapor phase sulfurization", Japanese Journal of Applied Physics 40.2R:500, (2001).
- [6] V. G. Rajeshmon, "Prospects of sprayed CZTS thin film solar cells from the perspective of material characterization and device performance", Diss. Cochin University Of Science And Technology, (2013).
- [7] A. Morales-Acevedo, "Solar Cells: Research and Application Perspectives." InTech, (2013).
- [8] LTS Research Laboratories, Inc., "Copper Zinc Tin Sulfide (CZTS) ", (2014).
- [9] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G., Zoppi and I. Forbes, "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu₂ZnSnS₄ as an alternative absorber material", physica status solidi (b), 245(9), 1772-1778, (2008).
- [10] H. Katagiri, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells", Thin Solid Films 480:426-432, (2005).
- [11] R. S Longhrst, "Geometrical And Physical Optics" Longman Group LTD, Londoun- 2nd ed, (112) p, (1967).
- [12] J. S. Blakmore, "Solid State Physics", Gambridge Press .2nd .ed. (45) p, (1986).



- [13] J. N. Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti, K. Dakhsi, J. M. Ndjaka, A. Ridah and P. Thevenin,, "Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) prepared by a J. Mater. Environ. Sci. 6 (8) solution route for solar cells applications." 2120-2124, (2015).
- [14] J. H. N. Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti, A. Ridah, J. M. Ndjaka and P. Thevenin, "Effect of sulfurization time on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by sol–gel deposited precursors." *Optical and Quantum Electronics* 48.2:1-7, (2016).
- [15] I. B. Vashista, M. C. Sharma, R. Sharma and S. K. Sharma, "Formation of Kestrite and Wurtzite Structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) Method for Solar Cell Application", *Advanced Materials Letters*, 10.5185 / amlett, 2015.
- [16] N. A. Bakr, Z. T. Khodair and S. M. Abdul Hassan, "Effect of Substrate Temperature on Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method", *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 5 (10), 51-61, October, (2015).