# بررسی اثر آلایش ایندیوم بر خواص ساختاری و نوری لایههای نازک سولفید قلع تهیه شده با روش الکتروانباشت

حسین کفاشان<sup>\*۱</sup> و زهره بلک<sup>۱</sup> (تاریخ دریافت:۱۳۹۶/۰۵/۳۱، ش.ص۴۲ -۵۶، تاریخ پذیرش:۱۳۹۶/۰۸/۰۸)

#### چکیدہ

با استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی، لایههای نازک سولفید قلع (SnS) خالص و آلایش یافته با ایندیوم از یک محلول آبی تهیه شدند. دمای حمام، زمان لایهنشانی، پتانسیل انباشت لایه و PH به ترتیب C° ۶۰، ۳۰ دقیقه، V ا - و ۲/۱ بودند. لایههای نازک تهیه شده با استفاده از روشهای پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (FESEM)، نورتابناکی (PL) و طیف نگاری UV-vis مشخصهیابی شدند. الگوهای XRD نشان دادند که آلایش ایندیوم، منجر به کاهش کیفیت بلوری و ریزتر شدن اندازه بلورها می گردد. تصاویر FESEM نشان دادند که مورفولوژی لایههای نازک دانه-شکل بوده و ساختارهایی در مقیاس میکرو/نانومتری وجود داشت. نتیجه آزمایش فوتولومینوساناس (PL) نشان داد که در اثر آلایش ایندیوم یک قله نشری جدیدی در محدوده نشر نور نارنجی ایجاد می شود. آنالیز طیف نگاری UV-vis نشان داد که ویژگی جذب نور لایههای نازک SnS پس از آلایش ایندیوم بهبود یافته و انرژی پهنای باند لایههای SnS خالص از Vه و N/۱۰ به V۱ ۱/۴۰ کاهش یافت. بنابراین، کلیه نتایج نشانده نقش کلیدی آلاینده ایندیوم بر خواص ساختاری و snS

واژههای کلیدی: سولفید قلع، خواص نوری، رسوب الکتروشیمیایی، لایههای نازک نانوساختار، انرژی پهنای باند.

۱- گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

<sup>\*-</sup> نویسنده مسئول مقاله : hosein840521@gmail.com

#### پیشگفتار

در سالهای اخیر پژوهشهای مختلفی در زمینه نانوكريستالهاى نيمههادى صورت گرفته است[۱]. کلکونایدهای فلزی موادی امیدبخش برای استفاده در کاربردهای متنوعی هستند[۲]. سولفیدهای قلع یکی از مهم ترین کلکونایدهای فلزی هستند که دارای کاربردهای متنوعی نظیر استفاده در وسایل الکتریکی-نوری، لایههای جاذب، باتریهای حالت جامد، خازنها و حاملهای دارو می باشد [۳]. سولفید قلع (SnS) دارای ساختاری لایه ای بوده که اتمهای روی لایه دارای پیوند کووالانسی هستند. همچنين بين لايهها پيوند ضعيف واندروالسي وجود دارد[۶-۴]. SnS، دارای ویژگیهای نوری مطلوب، ضریب جذب بالا (>۱۰۴ cm<sup>-1</sup>)، غلظت حاملهای مناسب (۱۰<sup>۱۷</sup>–۱۰<sup>۱۴</sup> cm<sup>-3</sup>) و هدایت نوع p می باشد. انرژی یهنای باند SnS برابر ۱/۳۵ eV بوده که نزدیک به مقدار بهینه برای استفاده در جاذبهای خورشیدی (۱/۵ eV) می باشد [۶-۸]. سولفید قلع نیمه هادی گروه ۶-۴ بوده که دارای سه نوع ساختار بلوری شامل ساختار بلند روی، ساختار نمک طعام و ساختار اورتورمبیک میباشد[۹]. در سالهای اخیر تحقیقات زیادی در مورد اثر آلایش ناخالصیها روی ویژگیهای SnS صورت گرفته است. اثر آلایش مس توسط ژانگ بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت مس، منجر به افزایش اندازه دانههای و کاهش انرژی پهنای باند (SnS (Eg شد[۱۰]. اثر آلایش نقره توسط دویکا و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. آلایش نقره، باعث کاهش Eg و افزایش غلظت حاملهای بار SnS گردید[۱۱]. گوردیلو و همکارانش لایههای نازک SnS آلاییده شده با بیسموت را تهیه کردند. آنالیزها نشان دادند، زمانی که غلظت آلایش بیسموت بیش تر از ۵۰٪ بود، هدایت لایه از نوع n و در غلظتهای کمتر از ۵۰٪ هدایت از نوع p بود[۱۲]. گدی و همکارانش نشان دادند، زمانی که لایههای SnS با ایندیوم آلاییده می-شوند، انرژی پهنای باند لایهها کاهش پیدا میکند[۳]. با استفاده از روش لایهنشانی شیمیایی از بخار (CVD)، لایههای نازک آلاییده شده با Sb توسط سینسرمسوکساکول و همکارانش فرآوری شدند. نتایج این تحقيق نشان داد، آلايش Sb، باعث افزايش مقاومت لايه-های نازک SnS می گردد[۱۳]. همچنین SnS با عناصری نظير آهن[١۴]، سرب[١۵]، روى[١۶] و ژرمانيم[١٧] و

نیز آلاییده شده است. از بین عناصر گروه سوم، ایندیوم دارای بیشترین شعاع یونی است که منجر به کاهش نفوذپذیری نسبت به آلومینیوم و گالیوم می گردد. این امر باعث می شود در وسایلی که نفوذ اتمها مشکل ساز است، ایندیوم نسبت به آلومینیوم و گالیم پایداری بالاتری داشته باشد [۱۸]. ایندیوم در دمای اتاق با اکسیژن واکنش نشان نمی دهد و نسبت به ایندیوم و گالیوم مقاومت به اکسیداسیون بالاتری دارد [۱۹]. همچنین به دلیل نزدیک بودن شعاع یونی ایندیوم و قلع، ایندیوم یک آلاینده مناسب در ساختار SnS خواهد بود [۲۰]. بنابراین در این تحقیق به منظور بهبود ویژگیهای نوری SnS از آلاینده ایندیوم استفاده می شود.

تاکنون از روشهای مختلفی مانند روش تبخیر در خلاً[۲۱–۲۴]، رسوب الكتروشيميايي[۲۵–۲۸]، رسوب از حمام شیمیایی[۱۴, ۲۹-۳۲]، روش دو مرحلهای[۳۳]، روش كندو پاش توسط امواج راديويي [۳۴]، روش رسوب شیمیایی از فاز بخار[۳۵] و پیرولیز پاششی[۴, ۳۶–۳۹] برای لایهنشانی SnS استفاده شده است. از بین این روشها، روش الكتروانباشت بهدليل سهولت و به صرفه بودن و توانایی کنترل دقیق پارامترهای آن بسیار مناسب میباشد. روشهای جریان- ثابت و پتانسیل- ثابت جهت ایجاد لایههای سولفید قلع تهیه شده با روش الكتروانباشت مورد استفاده قرار گرفتند. استفاده از روش پتانسیل- ثابت به دلیل کنترل پلاریزاسیون و پتانسیل انباشت، بهتر بوده که می توان مقادیر هر عنصر و راندمان جریان را کنترل کرد. از طرف دیگر، روش جریان- ثابت نسبتاً ساده بوده و امکان حذف الکترود مرجع وجود دارد. بحثهای زیادی در مورد تهیه لایههای سولفید قلع انجام شده است. همچنین پارامترهای آزمایشگاهی زیادی وجود دارد که روی الکتروانباشت لایههای SnS اثرگذار بوده و باید به دقت مورد بررسی قرار گیرد. هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر آلایش ایندیوم بر ویژگیهای ساختاری، مورفولوژیکی و نوری لایههای نازک SnS می باشد.

## مواد و روشها

در این پژوهش، لایههای نازک سولفید قلع (SnS) خالص و سولفید قلع آلاییده شده با ایندیوم

(In-doped SnS) توسط روش الكتروانباشت كاتدى سه الکترودی تهیه شدند. در این روش، کاتد زیرلایه شیشهای پوشش داده شده با فلوئور آلاییده شده با اکسید قلع (FTO) با مقاومت الكتريكي سطحي  $\Omega/cm$  ۸ با ابعاد (FTO) ۱ cm×۲ cm بود. از الکترود اشباع کالومل به عنوان الكترود مرجع استفاده شد. همچنين الكترود آند، يك ورقه پلاتینی بود. حمام آبی شامل (SnCl<sub>2</sub> (۲ mM و Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۱۶ mM) بود. همچنین جهت تهیه لایه نازک SnS آلاییده شده با ایندیوم از SnS حمام (InCl<sub>3</sub> (۱ mM) که در یک بشر جداگانه آماده شده بود، استفاده شد. تمام پارامترهای لایهنشانی شامل دما، زمان و ۶۰  $^{\circ}\mathrm{C}$  ثابت در نظر گرفته شد. دما و زمان به ترتیب  $p\mathrm{H}$ و ۳۰ دقیقه بودند. همچنین pH محلول ۲/۱ بود. یتانسل اعمالی با استفاده از دستگاه پتانسواستات/گالوانواستات potentiostat, Autolab, A3ut71167, ) Netherlands) ۷ - در نظر گرفته شد. با اتمام فرآیند لایهنشانی، لایهها از حمام بیرون آورده شده و سپس در آب مقطر شستشو شده و در نهایت توسط اعمال هوای گرم خشک شدند. در این تحقیق دو نمونه شامل SnS خالص و SnS آلاییده شده با ایندیوم تهیه شدند که آین نمونهها به ترتیب In1 و In2 نامگذاری شدند. مطالعات

فازی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز X'Pert-MPD انجام شد. مورفولوژی سطحی و آنالیز عنصری توسط یک میکروسکوپ الکترونی متأثر از میدان TESCAN با قابلیت آنالیز EDX، بررسی شد. همچنین خواص نوری لایههای انباشت شده توسط (Varian-Cary Eclipse) نالیزهای فوتولومینوسانس (Varian-Cary Eclipse) و طیف نگاری UV-vis (–Elmer

## نتایج و بحث

با استفاده از آنالیز EDX ترکیب عنصری لایههای انباشت شده مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱ طیف EDX نمونههای In1 و In2 نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱، آلایش موفق ایندیوم در نمونه In2 صورت پذیرفته است. همانگونه که مشاهده میشود، صورت پذیرفته است. همانگونه که مشاهده می شود، نسبت اتمی Sn/S از یک بیش تر می باشد. دلیل این امر این است که جهت تشکیل SnS، ابتدا باید یونهای  $Sn^{2+}$  در کاتد احیا شوند و سپس SnS تشکیل شود [۴۰].

$$Sn^{2+}+2e \rightarrow Sn$$
  
 $S+H_2SO_3 \rightarrow S_2O_3^{2-}+2H$   
 $Sn^{2+}+S+2e \rightarrow SnS$ 



شکل ۱- طیف EDX نمونههای SnS خالص و آلاییده شده با ایندیوم



به منظور بررسیهای ساختاری و آنالیز فازی از روش XRD استفاده شد. در شکل ۲-الف الگوهای XRD نمونههای SnS خالص (In1) و SnS آلاییده شده با ایندیوم (In2) در محدوده زاویه (heta) (heta) ایندیوم (In2) نشان داده شده است. همان گونه که واضح است اکثر قلههای موجود در الگوهای XRD نمونههای In1 و In2 مربوط به فاز SnS اورتورمبیک (مربوط به کارت شماره ۳۹-۰۳۵۴ Å ،a=۴/۳۲۹۱ Å با ثوابت شبکهای JCPDS b=۱۱/۱۹۲۳ و b=۱۱/۱۹۲۳ ) میباشد. جهتهای ترجیحی این دو نمونه جهات (۰۲۱) و (۱۱۱) میباشند. هیچ قلهای مربوط به In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ،In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ،In و سایر ترکیبات سولفيدي (مثل Sn<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ،Sn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ،Sn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> و Sn<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) و ناخالصی های دیگر مشاهده نشد. با توجه به اختلاف شعاع یونی مؤثر ایندیوم و قلع، حضور ایندیوم در ساختار SnS می تواند، منجر به افزایش عیوب و عدم تطابق شبکهای می شود. لذا خاصیت بلوری شبکه SnS پس از آلایش اينديوم افت پيدا مي كند [۴۱].

بهمنظور بررسی اثر آلایش ایندیوم بر خواص ساختاری SnS جابجایی قلههای XRD مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۲(ب) مشخص است با آلایش ایندیوم قله (۱۱۱) به سمت زوایای بزرگتر جابجا می شود. این قله به نمایندگی از طرف کلیه قلههای XRD در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه شعاع یونی مؤثر ایندیوم ( $In^{3+}$ ) نسبت به قلع ( $Sn^{2+}$ ) کوچکتر میباشد، جانشینی ( $In^{3+}$ ) یونهای ایندیوم به جای قلع منجر به کاهش فواصل بین صفحهای (dhkl) در شبکه SnS می گردد. بنابراین با توجه به رابطه براگ ( $n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta_B$ ) کاهش  $d_{hkl}$  منجر به افزایش زاویه پراش و لذا جابجایی قلهها به سمت زوایای بزرگتر می گردد. بنابراین نتایج XRD نشان میدهد که ایندیوم به صورت جانشینی در شبکه SnS آلاییده شده است. با استفاده از اطلاعات استخراج شده از آنالیز XRD مطالعات بیشتری صورت پذیرفت. اندازه بلورکها (D) با استفاده از رابطه شرر (D=kλ/βcosθB) تخمین X نده شد. در این رابطه  $\lambda$  ،k=۰/۹۴ طول موج اشعه  $\lambda$ اعمالي، eta عرض قله در نصف شدت بيشينه (FWHM) و زاویه پراش میباشد. همچنین بهمنظور افزایش دقت  $\theta_{\mathrm{B}}$ در تخمین اندازه بلورکها از رابطه شرر اصلاح شده  $\cos\theta = (k\lambda/D)1/\beta$  استفاده شد. با توجه به رابطه شرر،

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(Y)

در رابطه بالا (hkl) اندیسهای میلر صفحات بوده و a، و c ثابتهای شبکهای میباشد.

همانگونه که در جدول ۱ مشاهده میشود، آلایش ایندیوم منجر به افزایش FWHM و کاهش اندازه بلوری، dhkl، پارامترهای شبکهای و حجم سلول واحد میگردد.

تصاویر FESEM نمونههای SnS خالص و SnS آلاییده شده است. آلاییده شده با ایندیوم در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، هر دو نمونه دارای دو نوع ذره با ابعاد مختلف شامل ذرات مکعبی شکل با رشد ستونی با ابعاد محمودی شکل می باشد. همچنین با استونی با رشد عمودی شکل می باشد. همچنین با آلایش ایندیوم همگنی مورفولوژی SnS کاهش پیدا می-کند. علت کاهش همگن بودن ساختارهای تشکیل شده در نمونه آلاییده شده با ایندیوم، عدم کامل شدن واکنش سولفیداسیون قلع در نتیجه جانشین شدن ایندیوم به جای قلع در شبکه SnS می باشد. رفتار مشابهی در آلایش SnS با تلوریوم مشاهده شده است [۰۰].



شکل ۲- (الف) الگوی XRD نمونههای In1 و In2 و (ب) جابجایی قله (۱۱۱)

نمونه	۲ <del>0</del> (۱۱۱)	D (nm) روش شرر	D	FWHM $\times$ $10^4$ rad	d <sub>hkl</sub> (Å)	(Å) پارامترهای شبکهای			
			(nm) روش شرر اصلاح شدہ			a	b	с	حجم سلول
In1	۳١/٣٠۵	۹ <i>۱/۶۶</i>	84/14	18/40	۲/۸۵۵۰۹	4/319194	11/82868	4/089720	۱۹۷/۵۸۱
In2	۳١/٣٣٠	٨٨/٨۵	84/11	18/95	۲/۸۵۳۰۷	4/312610	11/87887	4/08900	۱۹۷/۳۱۰





شکل ۳- (الف) نمودار شرر اصلاح شده نمونههای (الف) In1 و (ب)





شکل ۴- تصاویر FESEM نمونههای In1 و In2

به منظور بررسی خواص نوری از آنالیز فوتولومینوسانس (PL) استفاده شد. آنالیز PL یک آنالیز غیر مخرب بوده که جهت بررسی کیفیت بلوری و اثر ناخالصی/آلاینده بر خواص نوری نانوساختارها استفاده میشود. همچنین توسط این آنالیز میتوان انرژی پهنای میشود. همچنین توسط این آنالیز میتوان انرژی پهنای باند مواد (band gap energy Eg) را تخمین زد. در شکل ۵ طیف PL نمونههای SnS خالص و آلاییده شده با ایندیوم نشان داده شده است. در شکل ۵ طیف PL نمونههای SnS خالص و آلایش یافته با ایندیوم نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می شود، شدت طیف PL نمونه SnS خالص نسبت به نمونه آلاییده شده با ایندیوم بیش تر بوده که این امر نشان دهنده کیفیت بهتر بلورى اين نمونه مىباشد. بنابراين، نتيجه آناليز PL با آنالیز XRD مطابقت دارد. در طیف PL نمونه In1 و In2 چهار قله نشر شامل دو قله نشر نور آبی (blue-emission) در طول موجهای ~ ۴۳۰ nm و ۴۸۰ nm، یک قله نشر نور سبز (green emission) در طول موج ~ NA۶ nm و یک قله در محدوده IR در طول موج ۸۲۴ nm مشاهده می شود. همچنین در اثر آلایش ایندیوم یک قله جدید در نمونه In2 ایجاده شده است که در نمونه In1 دیده نمی شود. این قله جدید می تواند مربوط به ایندیوم بین نشین شده باشد. قلههای مربوط به نشر نور آبی و نور سبز ناشی از عیوب نقطهای در شبکه بلوری SnS شامل جاهای خالی Sn، بین نشینیهای Sn و جاهای خالی گوگرد میباشند [۴۵]. همچنین قله مشاهده شده در طول موج ۸۲۴ nm (۱/۵ eV) مربوط به نشر لبه جذب SnS خالص بوده که با آلایش ایندیوم این قله به سمت طول موجهای بیشتر (۸۲۹ nm) جابجا

می شود. این نشر بیانگر انرژی پهنای باند نوری (E<sub>g</sub>) بوده و در تطابق کامل با انرژی پهنای باند تخمین زده شده (۱/۴۵ eV) توسط آنالیز اسپکتروسکوپی UV-vis می باشد. همان گونه که در شکل ۵ به وضوح مشاهده می شود، آلایش ایندیوم در SnS منجر می شود که قلههای PL یک جابجایی به سمت طول موجهای بیش تر و یا انرژی های کم تر (red-shift) داشته باشند. بنابراین، نتایج آنالیز PL نشان می دهد که ایندیوم، باعث تغییرات قابل ملاحظهای در طیف SnS PL شده و با موفقیت در ساختار SnS آلاییده شده است. این نتایج به صورت کامل با نتایج آنالیز UV-vis تأیید خواهد شد.

بهمنظور بررسیهای تکمیلی بر روی خواص نوری نمونههای SnS خالص و آلاییده شده با ایندیوم از آنالیز طیف نگاری UV-vis استفاده شد. شکل ۶ طیف جذب (absorbance)، انعکاس (reflectance) و عبوردهی (transmittance) نمونههای In1 و In2 را در محدوده طول موجهای مرئی و مادون قرمز نشان میدهد. همان گونه که در شکل ۶ بهوضوح مشاهده میشود، آلایش ایندیوم بر روی کلیه خواص نوری لایههای نازک SnS خالص تأثير می گذارد. شکل ۶-الف طيف جذب را نشان مىدهد. با توجه به اين شكل، آلايش اينديوم باعث بهبود خواص جذبی SnS خالص می شود. این امر می تواند بهدلیل افزایش سطح ویژه ناشی از کاهش اندازه دانهها باشد. همچنین با توجه به طیف جذب، واضح است که هر دو نمونه دارای خاصیت جذب بالا در محدوده مرئی (۳m) بوده و در طول موجهای بالاتر این خاصيت كاهش پيدا مي كند. بنابراين، اين لايهها كانديد مناسبی برای استفاده بهعنوان لایههای جاذب سلول خورشیدی می باشند. 48



شکل ۵- طیف PL نمونههای SnS خالص و آلایش یافته با ایندیوم: (الف) – با اعمال طول موج تهییج SnS خالص و آلایش یافته اعمال طول موج تهییج ۷۰۰ nm و (ج) طیف PL نشر باند-به-باند (band-to-band emission)



انعکاسی بالاتری میباشد. لذا وجود مرزدانهها که محلهای تجمع بینظمی بوده و دارای چگالی کمتری نسبت به دانه هستند، باعث کاهش خاصیت انعکاسی در نمونه خواهد شد[۴۰]. همچنین در شکل ۶-ج میزان عبوردهی نمونههای In1 و In2 در محدوده طول موج عبوردهی نمونههای In1 بررسی شده است. با توجه به ارتباط بین طیف جذب و میزان عبوردهی (A=-LogT) رفتار این نمودار کاملاً منطقی میباشد. در هر دو نمونه میزان عبوردهی تا محدوده مرئی (۸۳ -۰۰۴-۸۱) بهدلیل در شکل ۶-ب طیف انعکاس نمونههای In1 و In2 و In2 در محدوده طول موج nm ۵۰۰-۱۲۰۰۰ نشان داده شده است. همان گونه که واضح است، نمونه In1 دارای خاصیت انعکاسی بهتری نسبت به نمونه In2 میباشد. بالاتر بودن کیفیت بلوری (با توجه به نتایج XRD) نمونه In1 نسبت به نمونه In2، باعث این امر میباشد. در واقع، هرچه کیفیت بلوری بالاتر باشد، اندازه دانههای بلوری بیشتر بوده و تعداد مرزهای دانه کمتر خواهد بود. از طرفی با توجه به این که هر چه ماده چگالتر باشد، دارای خاصیت

خاصیت جذب بالا بسیار اندک بوده و در طول موجهای بالاتر بهشدت تا حدود ٪۴۰ افزایش پیدا میکند. با توجه به اطلاعات استخراج شده از آنالیز طیف نگاری UV-vis و با توجه به اینکه ضخامت لایههای نازک تقریباً ۱۰۰۰ nm

زیر ضریب جذب را محاسبه کرد[۴۶].

$$\alpha = \frac{1}{d} \operatorname{Ln}(\frac{1}{T}) \tag{7}$$

 $(\alpha h v)^n = A (h v - E_g)$  (۴) در این رابطه h ثابت پلانک، v فرکانس فوتون،  $\alpha$ ضریب جذب،  $E_g$  انرژی پهنای باند و A ثابت است. ضریب n مشخص کننده نوع انتقالات تابشی است. برای n=۲ (انرژی پهنای باند مستقیم) n=۲ میباشد. برای بهدست آوردن مقدار انرژی پهنای باند

مستقیم، میبایست نمودار αhv)<sup>۲</sup>-hv) را رسم کرد. محل قطع شدن خط مستقیم برونیابی شده و محور انرژی (hv) نشان دهنده E<sub>g</sub> میباشد. با توجه به شکل ۸-الف انرژی پهنای باند مستقیم نمونههای In1 و In2 با رسم نمودار αhv)<sup>۲</sup>-hv) بهدست آمده است.

با توجه به شکل ۸-الف، انرژی پهنای باند نمونه SnS خالص پس از آلایش با ایندیوم از ۱/۴۵ eV به ۱/۴۰ eV کاهش پیدا می کند. این نتیجه، با نتایج حاصل از آنالیز PL مطابقت دارد. علت كاهش  $E_g$  پس از آلایش ایندیوم، ایجاد یک تراز در نزدیکی باند ظرفیت نیمههای میباشد. در این صورت، الکترون ها به انرژی کمتری جهت رساندن خود به باند ظرفیت را خواهند داشت. در نتیجه انرژی یهنای باند کاهش پیدا خواهد کرد. همچنین به علت ایجاد عیوب ناشی از جانشین شدن  $In^{3+}$  بهجای  $Sn^{2+}$  در شبکه SnS، ترازهای عیوب بین باند هدایت و ظرفیت ایجاد شده و منجر به کاهش E<sub>g</sub> می گردد. همچنین با استفاده از روشهای دیگری میتوان انرژی پهنای باند لایههای نازک SnS خالص و آلاییده شده با ایندیوم را با هم مقایسه کرد. در شکل ۸-ب و ج این مقایسه نشان داده شده است. میزان انرژی که در آن انرژی مشتق دوم جذب بر حسب انرژی صفر می شود، نشان دهنده انرژی پهنای باند میباشد (شکل ۸–ب). همچنین بیشینه مشتق اول جذب بر حسب انرژی نشان دهنده انرژی پهنای باند می باشد. با توجه به نتایج بهدست آمده از ۳ روش مذکور تطابق مناسبي بين اين روشها وجود دارد.



شکل ۷- نمودار ضریب جذب-انرژی برای نمونههای SnS خالص و SnS آلاییده شده با ایندیوم



شکل ۸- مقایسه انرژی پهنای باند نمونههای In1 و In2

#### نتيجهگيري

لایههای نازک SnS خالص و آلاییده شده با ایندیوم با استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی تهیه شدند. نتایج حاص نشان دادند که آلایش ایندیوم نقش مهمی در خواص ساختاری و نوری لایههای نازک SnS دارند. الگوهای XRD نشان دادند که ساختار حاصله اورتورمبیک بود. همچنین اندازه بلورهای SnS خالص پس از آلاییده شدن از ۹۱ nm به ماکم کاهش پیدا کرد. آنالیز PL قلههایی را در منطقه نشر نور آبی و سبز و مادون قرمز نشان داد. همچنین با آلایش ایندیوم قلههای ایجاد شده در طیف PL به سمت طول موجهای بیش تر جابجایی داشتند. انرژی پهنای باند (Eg) به دست آمده از آنالیز PL در تطابق کاملی با انرژی پهنای باند بهدست

آمده از آنالیز طیف نگاری UV-vis میباشد. همچنین ضریب جذب لایههای SnS پس از آلایش با ایندیوم افزایش پیدا کرد. بالا بودن ضریب جذب لایههای SnS آلاییده شده با ایندیوم (۱۰<sup>۴</sup> cm<sup>-1</sup>)، باعث مناسب بودن این لایهها برای استفاده در جاذبهای انرژی خورشیدی میباشد.

# سپاسگذاری

این تحقیق مستخرج از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی تأثیر آلایش ایندیوم بر خواص ساختاری و نوری لایههای نازک سولفید قلع سنتز شده با روش الکتروانباشت" است که تحت حمایت مالی دانشگاه آزاد واحد اهواز انجام شده است. **References:** 

۱- ضرغامی, وحید, محمدی, ایجاد مورفولوژی های
 گوناگون نانوساختارهای کادمیم سلنید با تغییر حلال در
 روش سلووترمال, فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین, ۴
 ۲۰۱۳).

2-H. Tsukigase, Y. Suzuki, M.-H. Berger, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Synthesis of SnS nanoparticles by SILAR method for quantum dot-sensitized solar cells, Journal of nanoscience and nanotechnology, 11 (2011) 1914-1922.

3- S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, T.R. Reddy Kotte, S.-H. Kim, C.-W. Jeon, Chemically synthesized Ag-doped SnS films for PV applications, Ceramics International, 42 (2016) 19027-19035.

4- F. Alam, V. Dutta, Tin sulfide (SnS) nanostructured films deposited by continuous spray pyrolysis (CoSP) technique for dye-sensitized solar cells applications, Applied Surface Science, 358 (2015) 491-497.

5- B.H. Baby, V.M. Vaisakh, D. Bharathi Mohan, Fabrication and phase characterization study of SnS thin films under controlled sulfur deposition temperature, Materials Today: Proceedings, 3 (2016) 2077-2084.

6- J.-y. Kang, S.-M. Kwon, S.H. Yang, J.-H. Cha, J.A. Bae, C.-W. Jeon, Control of the microstructure of SnS photovoltaic absorber using a seed layer and its impact on the solar cell performance, Journal of Alloys and Compounds, 711 (2017) 294-299.

7- V.R.M. Reddy, S. Gedi, C. Park, R. Miles, R.R. KT, Development of sulphurized SnS thin film solar cells, Current Applied Physics, 15 (2015) 588-598.

8- Z. Wang, S. Qu, X. Zeng, J. Liu, C. Zhang, F. Tan, L. Jin, Z. Wang, The

application of SnS nanoparticles to bulk heterojunction solar cells, Journal of Alloys and Compounds, 482 (2009) 203-207.

9- W. Gao, C. Wu, M. Cao, J. Huang, L. Wang, Y. Shen, Thickness tunable SnS nanosheets for photoelectrochemical water splitting, Journal of Alloys and Compounds, 688 (2016) 668-674.

10- S. Zhang, S. Cheng, Thermally evaporated SnS: Cu thin films for solar cells, Micro & Nano Letters, 6 (2011) 559-562.

11- M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, K. Gunasekhar, E. Gopal, K.R. Reddy, Low resistive micrometer-thick SnS: Ag films for optoelectronic applications, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) G727-G733.

12- G. Gordillo, M. Botero, J.S. Oyola, Synthesis and study of optical and structural properties of thin films based on new photovoltaic materials, Microelectronics Journal, 39 (2008) 1351-1353.

13- P. Sinsermsuksakul, R. Chakraborty, S.B. Kim, S.M. Heald, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Antimony-doped tin (II) sulfide thin films, Chemistry of Materials, 24 (2012) 4556-4562.

14- M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, M. Castagné, N. Kamoun-Turki, Synthesis and characterization of Fe-doped SnS thin films by chemical bath deposition technique for solar cells applications, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 5 (2013) 063109.

15- F. Niknia, F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, Photocurrent properties of undoped and Pb-doped SnS nanostructures grown using electrodeposition method, Journal of Electronic Materials, 44 (2015) 4734-4739.

16- F. Niknia, F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, Examining the effect of Zn dopant on physical properties of nanostructured SnS thin film by using electrodeposition, Journal of Applied Electrochemistry, 46 (2016) 323-330.

17- H.-T. Hsu, M.-H. Chiang, C.-H. Huang, W.-T. Lin, Y.-S. Fu, T.-F. Guo, Effects of Ge-and Sb-doping and annealing on the tunable bandgaps of SnS films, Thin Solid Films, 584 (2015) 37-40.

18- K. Tang, S. Gu, J. Liu, J. Ye, S. Zhu, Y. Zheng, Effects of indium doping on the crystallographic, morphological, electrical, and optical properties of highly crystalline ZnO films, Journal of Alloys and Compounds, 653 (2015) 643-648.

19- A. Tubtimtae, M.-W. Lee, ZnO nanorods on undoped and indium-doped ZnO thin films as a TCO layer on nonconductive glass for dye-sensitized solar cells, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 987-996.

20- S.H. Chaki, M.D. Chaudhary, M. Deshpande, Effect of indium and antimony doping in SnS single crystals, Materials Research Bulletin, 63 (2015) 173-180.

21- A. Basak, A. Mondal, U.P. Singh, Impact of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of thermally evaporated SnS thin films, Materials Science in Semiconductor Processing, 56 (2016) 381-385.

22- S. Gedi, V.R.M. Reddy, J.-y. Kang, C.-W. Jeon, Impact of high temperature and short period annealing on SnS films deposited by E-beam evaporation, Applied Surface Science, 402 (2017) 463-468.

23- Y. Kawano, J. Chantana, T. Minemoto, Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance, Current Applied Physics, 15 (2015) 897-901.

24- J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar, Effect of selenium doping on structural and optical properties of SnS: Se thin films by electron beam evaporation method, The European Physical Journal-Applied Physics, 61 (2013).

25- N. Mathews, H.B. Anaya, M. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, J. Toledo-Antonio, Tin sulfide thin films by pulse electrodeposition: structural, morphological, and optical properties, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010) H337-H341.

26- N.P. Klochko, O.V. Lukianova, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, N.D. Volkova, G.S. Khrypunov, V.M. Lyubov, M.M. Kharchenko, M.V. Kirichenko, Development of a new thin film composition for SnS solar cell, Solar Energy, 134 (2016) 156-164.

27- A. Ghazali, Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Kassim, Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media, Solar energy materials and solar cells, 55 (1998) 237-249.

28- B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Cathodic electrodeposition and analysis of SnS films for photoelectrochemical cells. Materials Chemistry and Physics, 71 (2001) 40-46. [29] R. Hayakawa, Y. Takano, Preparation of SnS films in chemical solution using microwave irradiation, Thin Solid Films, 636 (2017) 171-176.

30- C. Gao, H. Shen, L. Sun, Preparation and properties of zinc blende and orthorhombic SnS films by chemical bath deposition, Applied Surface Science, 257 (2011) 6750-6755.

31- H.Y. He, J. Fei, J. Lu, Optical and electrical properties of pure and Sn4+-

doped n-SnS films deposited by chemical bath deposition, Materials Science in Semiconductor Processing, 24 (2014) 90-95.

32- U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.-H. Park, Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent, Journal of Alloys and Compounds, 689 (2016) 938-944.

33- F. Jiang, H. Shen, C. Gao, B. Liu, L. Lin, Z. Shen, Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process, Applied Surface Science, 257 (2011) 4901-4905.

34- A. Stadler, H.J. Schimper, U. Brendel, D. Topa, A. Basch, H. Dittrich, Analyzing UV/Vis/NIR spectra with the single-layer model—Sputtered SnS thin films I: Space– time dependencies, Thin Solid Films, 519 (2011) 7951-7958.

35- L.L. Cheng, M.H. Liu, M.X. Wang, S.C. Wang, G.D. Wang, Q.Y. Zhou, Z.Q. Chen, Preparation of SnS films using solid sources deposited by the PECVD method with controllable film characters, Journal of Alloys and Compounds, 545 (2012) 122-129.

36- G.G. Ninan, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Spray pyrolysed SnS thin films in n and p type: Optimization of deposition process and characterization of samples, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 120 (2016) 121-125.

37- S. Polivtseva, A. Katerski, E. Kärber, I. Oja Acik, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, Post-deposition thermal treatment of sprayed SnS films, Thin Solid Films, 633 (2017) 179-184.

38- K. Santhosh Kumar, A. Gowri Manohari, C. Lou, T. Mahalingam, S. Dhanapandian, Influence of Cu dopant on the optical and electrical properties of spray deposited tin sulphide thin films, Vacuum, 128 (2016) 226-229.

39- K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, Effect of Sb dopant on the structural, optical and electrical properties of SnS thin films by spray pyrolysis technique, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 115 (2013) 840-844.

40- H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, R. Yousefi, Nanostructured SnS1–xTex thin films: Effect of Te concentration and physical properties, Journal of Alloys and Compounds, 681 (2016) 595-605.

41- W. Shirbeeny, W.E. Mahmoud, Synthesis and characterization of transparent optical gas sensor device made of indium oxide pyramid like nanoarchitectures, Sensors and Actuators B: Chemical, 191 (2014) 102-107.

42- R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films, Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 122 (2011) 2216-2219.

43- S. Cheng, Y. He, G. Chen, Structure and properties of SnS films prepared by electro-deposition in presence of EDTA, Materials Chemistry and Physics, 110 (2008) 449-453.

44- S. Cheng, G. Chen, Y. Chen, C. Huang, Effect of deposition potential and bath temperature on the electrodeposition of SnS film, Optical materials, 29 (2006) 439-444.

45- T. Sajeesh, N. Poornima, C.S. Kartha, K. Vijayakumar, Unveiling the defect levels in SnS thin films for photovoltaic applications using photoluminescence technique, physica status solidi (a), 207 (2010) 1934-1939. 46- C.E. Benouis, M. Benhaliliba, Z. Mouffak, A. Avila-Garcia, A. Tiburcio-Silver, M. Ortega Lopez, R. Romano Trujillo, Y.S. Ocak, The low resistive and transparent Al-doped SnO2 films: p-type conductivity, nanostructures and photoluminescence, Journal of Alloys and Compounds, 603 (2014) 213-223.