

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

حسین کفشان*^۱ و زهره بلک^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۳۱، ش.ص ۴۳-۵۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۰۸)

چکیده

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 60°C ، ۳۰ دقیقه، ۱ V- 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 می‌گردد. تصاویر FESEM نشان دادند که مورفولوژی لایه‌های نازک دانه-شکل بوده و ساختارهایی در مقیاس میکرو/نانومتری وجود داشت. نتیجه آزمایش فوتولومینوسانس (PL) نشان داد که در اثر آلایش ایندیوم یک قله نشری جدیدی در محدوده نشر نور نارنجی ایجاد می‌شود. 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 ۱/۴۵ eV به ۱/۴۰ eV کاهش یافت. بنابراین، کلیه نتایج نشان‌دهنده نقش کلیدی آلایند ایندیوم بر خواص ساختاری و نوری لایه‌های نازک SnS است.

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

۱- گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
* نویسنده مسئول مقاله : hosein840521@gmail.com

پیشگفتار

در سال‌های اخیر پژوهش‌های مختلفی در زمینه نانوکریستال‌های نیمه‌هادی صورت گرفته است [۱]. کلکوناید‌های فلزی موادی امیدبخش برای استفاده در کاربردهای متنوعی هستند [۲]. سولفیدهای قلع یکی از مهم‌ترین کلکوناید‌های فلزی هستند که دارای کاربردهای متنوعی نظیر استفاده در وسایل الکترونیکی-نوری، لایه‌های جاذب، باتری‌های حالت جامد، خازن‌ها و حامل‌های دارو می‌باشد [۳]. سولفید قلع (SnS) دارای ساختاری لایه‌ای بوده که اتم‌های روی لایه دارای پیوند کووالانسی هستند. همچنین بین لایه‌ها پیوند ضعیف واندروالسی وجود دارد [۴-۶]. SnS، دارای ویژگی‌های نوری مطلوب، ضریب جذب بالا (10^4 cm^{-1})، غلظت حامل‌های مناسب ($10^{14}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$) و هدایت نوع p می‌باشد. انرژی پهنای باند SnS برابر $1/35 \text{ eV}$ بوده که نزدیک به مقدار بهینه برای استفاده در جاذب‌های خورشیدی ($1/5 \text{ eV}$) می‌باشد [۶-۸]. سولفید قلع نیمه‌هادی 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 آلاینش ناخالصی‌ها روی ویژگی‌های SnS صورت گرفته است. اثر آلاینش مس توسط ژانگ بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت مس، منجر به افزایش اندازه دانه‌های و کاهش انرژی پهنای باند (E_g) SnS شد [۱۰]. اثر آلاینش نقره توسط دویکا و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. آلاینش نقره، باعث کاهش E_g و افزایش غلظت حامل‌های بار SnS گردید [۱۱]. گوردیلو و همکارانش لایه‌های نازک SnS آلاینش شده با بیسموت را تهیه کردند. آنالیزها نشان دادند، زمانی که غلظت آلاینش بیسموت بیش‌تر 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 آلاینش می‌شوند، انرژی پهنای باند لایه‌ها کاهش پیدا می‌کند [۳]. با استفاده از روش لایه‌نشانی شیمیایی از بخار (CVD)، لایه‌های نازک آلاینش شده با Sb توسط سینسر مسوکساکول و همکارانش فرآوری شدند. نتایج این تحقیق نشان داد، آلاینش Sb، باعث افزایش مقاومت لایه‌های نازک SnS می‌گردد [۱۳]. همچنین SnS با عناصری نظیر آهن [۱۴]، سرب [۱۵]، روی [۱۶] و ژرمانیم [۱۷] و

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

تاکنون از روش‌های مختلفی مانند روش تبخیر در خلأ [۲۱-۲۴]، رسوب الکتروشیمیایی [۲۵-۲۸]، رسوب از حمام شیمیایی [۲۹-۳۲]، روش دو مرحله‌ای [۳۳]، روش کندو پاش توسط امواج رادیویی [۳۴]، روش رسوب شیمیایی از فاز بخار [۳۵] و پیرولیز پاششی [۳۶-۳۹] برای لایه‌نشانی SnS استفاده شده است. از بین این روش‌ها، روش الکتروانباشت به دلیل 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 الکتروانباشت مورد استفاده قرار گرفتند. استفاده از روش پتانسیل- ثابت به دلیل کنترل پلاریزاسیون و پتانسیل انباشت، بهتر بوده که می‌توان مقادیر هر عنصر و راندمان جریان را کنترل کرد. از طرف دیگر، روش جریان- ثابت نسبتاً ساده بوده و امکان حذف الکتروود 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 آلاینش ایندیوم بر ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و نوری لایه‌های نازک SnS می‌باشد.

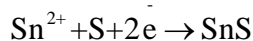
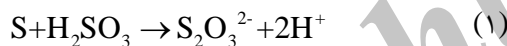
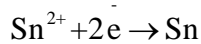
مواد و روش‌ها

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

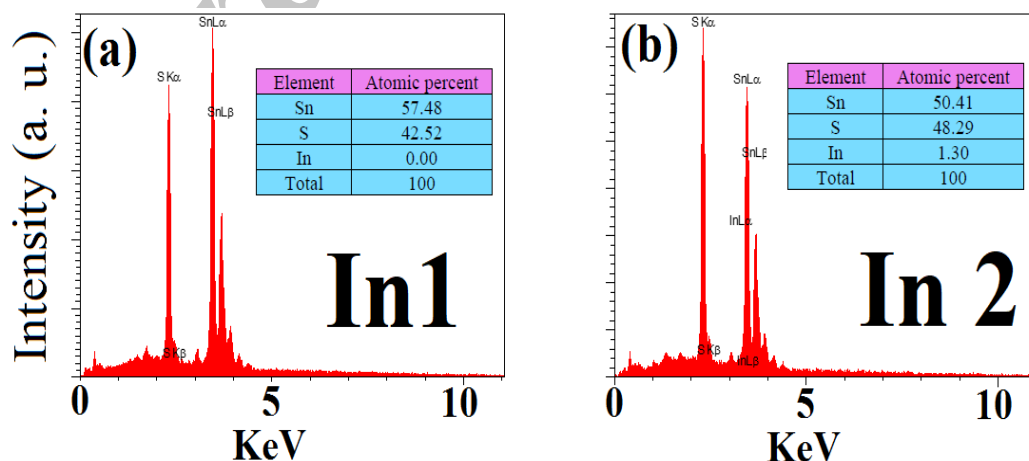
فازی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) Philips X'Pert-MPD انجام شد. مورفولوژی سطحی و آنالیز عنصری توسط یک میکروسکوپ الکترونی متأثر از میدان TESCAN با قابلیت آنالیز EDX، بررسی شد. همچنین خواص نوری لایه‌های انباشت شده توسط آنالیزهای فوتولومینوسانس (Varian-Cary Eclipse) و طیف نگاری UV-vis (Lambda 25-Perkin-Elmer) مورد بررسی قرار گرفت.

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، آرایش موفق ایندیوم در نمونه In2 صورت پذیرفته است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نسبت اتمی Sn/S از یک بیش‌تر می‌باشد. دلیل این امر این است که جهت تشکیل SnS، ابتدا باید یون‌های Sn^{2+} در کاتد احیا شوند و سپس SnS تشکیل شود [۴۰].



(In-doped SnS) توسط روش الکتروانباشت کاتدی سه الکترودی تهیه شدند. در این روش، کاتد زیرلایه شیشه‌ای پوشش داده شده با فلئور آلاییده شده با اکسید قلع (FTO) با مقاومت الکتریکی سطحی $8 \Omega/\text{cm}$ با ابعاد $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ بود. از الکتروده اشباع کالومل به عنوان الکتروده مرجع استفاده شد. همچنین الکتروده آند، یک ورقه پلاتینی بود. حمام آبی شامل (2 mM) SnCl_2 و (16 mM) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ بود. همچنین جهت تهیه لایه نازک SnS آلاییده شده با ایندیوم از 0.5 cc حمام (1 mM) InCl_3 که در یک بشر جداگانه آماده شده بود، استفاده شد. تمام پارامترهای لایه‌نشانی شامل دما، زمان و pH ثابت در نظر گرفته شد. دما و زمان به ترتیب 60°C و ۳۰ دقیقه بودند. همچنین pH محلول $2/1$ بود. پتانسل اعمالی با استفاده از دستگاه پتانسواپتات/گالوانواستات (potentiostat, Autolab, A3ut71167, Netherlands) در -1 V 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 این نمونه‌ها به ترتیب In1 و In2 نامگذاری شدند. مطالعات



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

می‌باشد. بنابراین، در صورتی که نمودار $\cos\theta$ بر حسب $1/\beta$ رسم گردد، شیب این خط معادل $k\lambda/D$ خواهد بود. لذا با توجه به شیب به دست آمده می‌توان به راحتی اندازه بلورک را به دست آورد. با توجه به این که در این روش اندازه بلورک از اطلاعات مربوط به کلیه قله‌ها محاسبه می‌شود، نسبت به روش شرر دقت بالاتری دارد. در شکل ۳ نمودار شرر اصلاح شده برای نمونه خالص و آلاینده یافته با ایندیوم نشان داده شده است. در جدول ۱ برخی خواص ساختاری استخراج شده از آنالیز XRD مشاهده می‌شود. همچنین، با توجه به این که SnS دارای ساختار اورتورمبیک می‌باشد، با استفاده از رابطه زیر می‌توان پارامترهای سلول واحد نمونه‌های In1 و In2 را محاسبه نمود [۴۳، ۴۴].

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

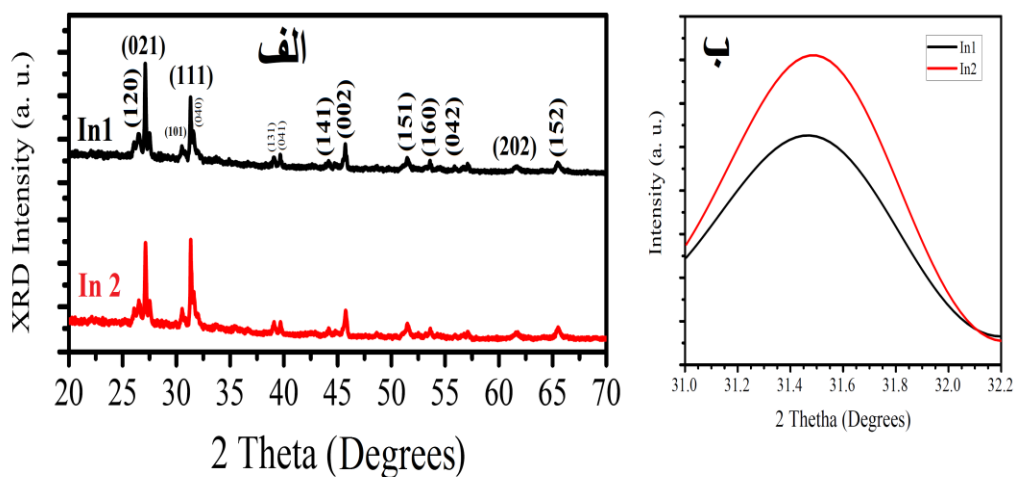
در رابطه بالا (hkl) اندیس‌های میلر صفحات بوده و a، b و c ثابت‌های شبکه‌ای می‌باشد.

همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، آلاینده ایندیوم منجر به افزایش FWHM و کاهش اندازه بلوری، d_{hkl} ، پارامترهای شبکه‌ای و حجم سلول واحد می‌گردد.

تصاویر FESEM نمونه‌های SnS خالص و SnS آلاینده شده با ایندیوم در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر دو نمونه دارای دو نوع ذره با ابعاد مختلف شامل ذرات مکعبی شکل با رشد ستونی با ابعاد ۳۰۰-۴۰۰ nm و ذراتی با ابعاد ۴۰-۱۰۰ nm با رشد عمودی شکل می‌باشد. همچنین با آلاینده ایندیوم همگنی مورفولوژی SnS کاهش پیدا می‌کند. علت کاهش همگن بودن ساختارهای تشکیل شده در نمونه آلاینده شده با ایندیوم، عدم کامل شدن واکنش سولفیداسیون قلع در نتیجه جانسین شدن ایندیوم به جای قلع در شبکه SnS می‌باشد. رفتار مشابهی در آلاینده SnS با تلوریوم مشاهده شده است [۴۰].

به منظور بررسی‌های ساختاری و آنالیز فازی از روش XRD استفاده شد. در شکل ۲-الف الگوهای XRD نمونه‌های SnS خالص (In1) و SnS آلاینده شده با ایندیوم (In2) در محدوده زاویه (2θ) ($10^\circ-70^\circ$) نشان داده شده است. همان‌گونه که واضح است اکثر قله‌های موجود در الگوهای XRD نمونه‌های In1 و In2 مربوط به فاز SnS اورتورمبیک (مربوط به کارت شماره ۳۹-۰۳۵۴ JCPDS با ثوابت شبکه‌ای $a=4/3291 \text{ \AA}$ ، $b=11/1923 \text{ \AA}$ و $c=3/9838 \text{ \AA}$) می‌باشد. جهت‌های ترجیحی این دو نمونه جهت (۰۲۱) و (۱۱۱) می‌باشند. هیچ قله‌ای مربوط به In_2O_3 ، In_2S_3 و سایر ترکیبات سولفیدی (مثل SnS_2 ، Sn_2S_3 ، Sn_3S_4 و Sn_4S_5) و ناخالصی‌های دیگر مشاهده نشد. با توجه به اختلاف شعاع یونی مؤثر ایندیوم و قلع، حضور ایندیوم در ساختار SnS می‌تواند، منجر به افزایش عیوب و عدم تطابق شبکه‌ای می‌شود. لذا خاصیت بلوری شبکه SnS پس از آلاینده ایندیوم افت پیدا می‌کند [۴۱].

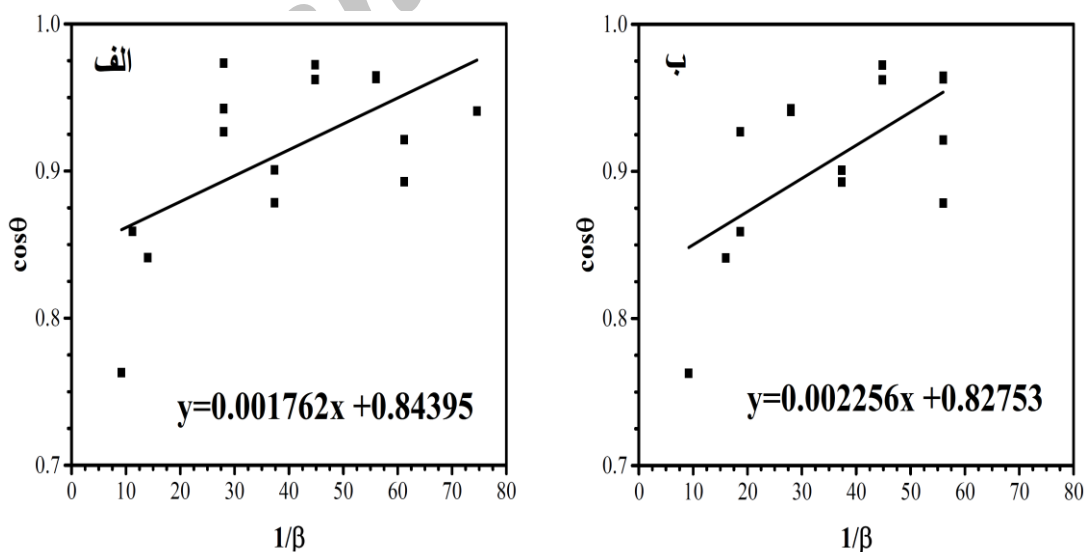
به منظور بررسی اثر آلاینده ایندیوم بر خواص ساختاری SnS جابجایی قله‌های XRD مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۲(ب) مشخص است با آلاینده ایندیوم قله (۱۱۱) به سمت زوایای بزرگتر جابجا می‌شود. این قله به نمایندگی از طرف کلیه قله‌های XRD در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه شعاع یونی مؤثر ایندیوم (In^{3+}) نسبت به قلع (Sn^{2+}) کوچکتر می‌باشد، جانسینی یون‌های ایندیوم به جای قلع منجر به کاهش فواصل بین صفحه‌ای (d_{hkl}) در شبکه SnS می‌گردد. 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 می‌گردد. بنابراین نتایج XRD نشان می‌دهد که ایندیوم به صورت جانسینی در شبکه SnS آلاینده شده است. با استفاده از اطلاعات استخراج شده از آنالیز XRD مطالعات بیشتری صورت پذیرفت. اندازه بلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه شرر $(D=k\lambda/\beta\cos\theta_B)$ [۴۲] تخمین زده شد. در این رابطه $k=0/94$ ، λ طول موج اشعه X اعمالی، β عرض قله در نصف شدت بیشینه (FWHM) و θ_B زاویه پراش می‌باشد. همچنین به منظور افزایش دقت در تخمین اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر اصلاح شده استفاده شد. با توجه به رابطه شرر، $\cos\theta=(k\lambda/D)1/\beta$



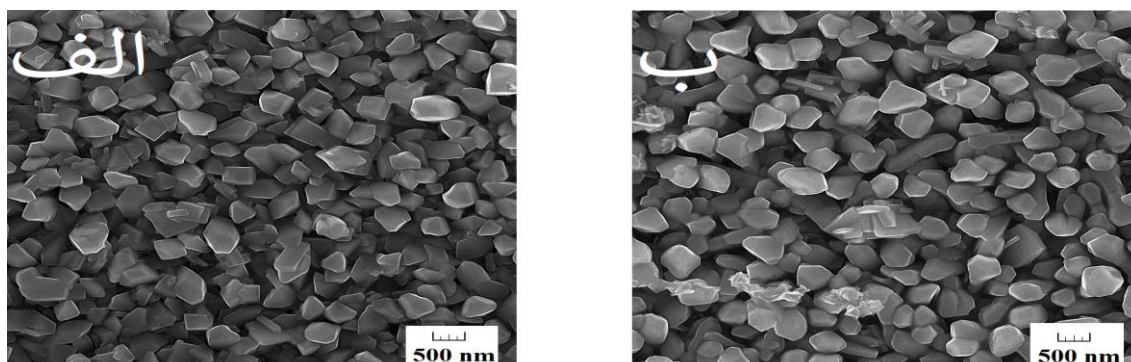
شکل ۲- (الف) الگوی XRD نمونه‌های In1 و In2 و (ب) جابجایی قله (۱۱۱)

جدول ۱- خلاصه‌ای از پارامترهای ساختاری نمونه‌های In1 و In2

نمونه	2θ (111)	D (nm) روش شیر	D (nm) روش شیر اصلاح شده	FWHM \times 10^4 rad	d_{hkl} (\AA)	پارامترهای شبکه‌ای (\AA)			حجم سلول
						a	b	c	
In1	۳۱/۳۰۵	۹۱/۶۶	۸۲/۱۷	۱۶/۴۰	۲/۸۵۵۰۹	۴/۳۱۹۱۹۴	۱۱/۳۲۳۴۸	۴/۰۳۹۸۳۵	۱۹۷/۵۸۱
In2	۳۱/۳۳۰	۸۸/۸۵	۶۴/۱۸	۱۶/۹۲	۲/۸۵۳۰۷	۴/۳۱۳۴۷۵	۱۱/۳۲۳۷۲	۴/۰۳۹۵۵	۱۹۷/۳۱۰



شکل ۳- (الف) نمودار شیر اصلاح شده نمونه‌های (الف) In1 و (ب) In2



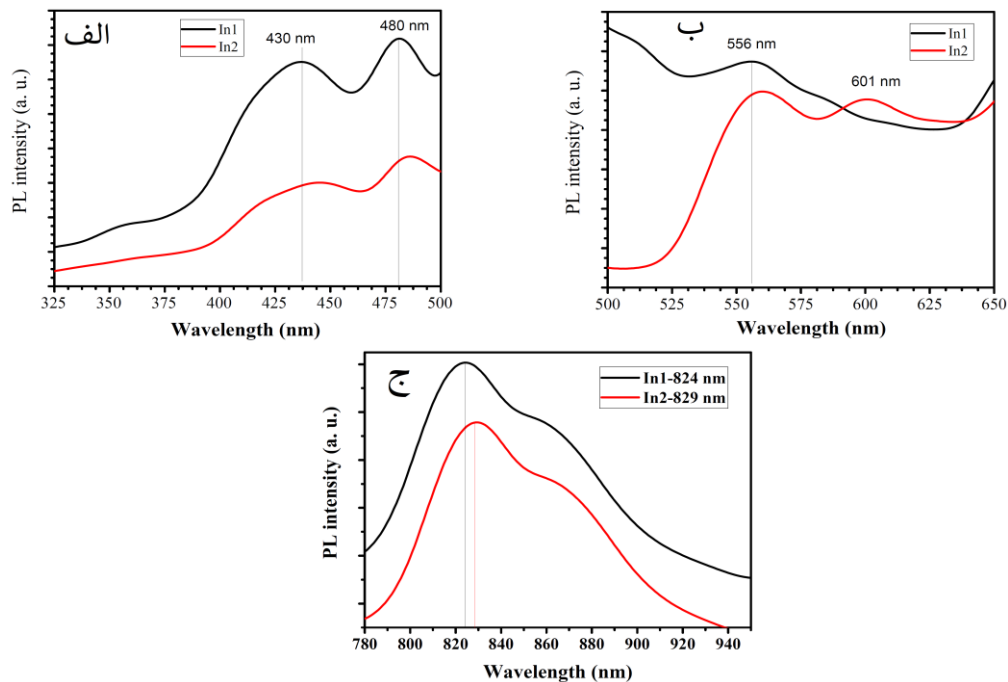
شکل ۴- تصاویر FESEM نمونه‌های In2 و In1

می‌شود. این نشر بیانگر انرژی پهنای باند نوری (E_g) بوده و در تطابق کامل با انرژی پهنای باند تخمین زده شده ($1/45 \text{ eV}$) توسط آنالیز اسپکتروسکوپی UV-vis می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۵ به‌وضوح مشاهده می‌شود، آلاینش ایندیوم در SnS منجر می‌شود که قله‌های PL یک جابجایی به سمت طول موج‌های بیشتر و یا انرژی‌های کمتر (red-shift) داشته باشند. بنابراین، نتایج آنالیز PL نشان می‌دهد که ایندیوم، باعث تغییرات قابل ملاحظه‌ای در طیف PL SnS شده و با موفقیت در ساختار SnS آلاینده شده است. این نتایج به‌صورت کامل با نتایج آنالیز UV-vis تأیید خواهد شد.

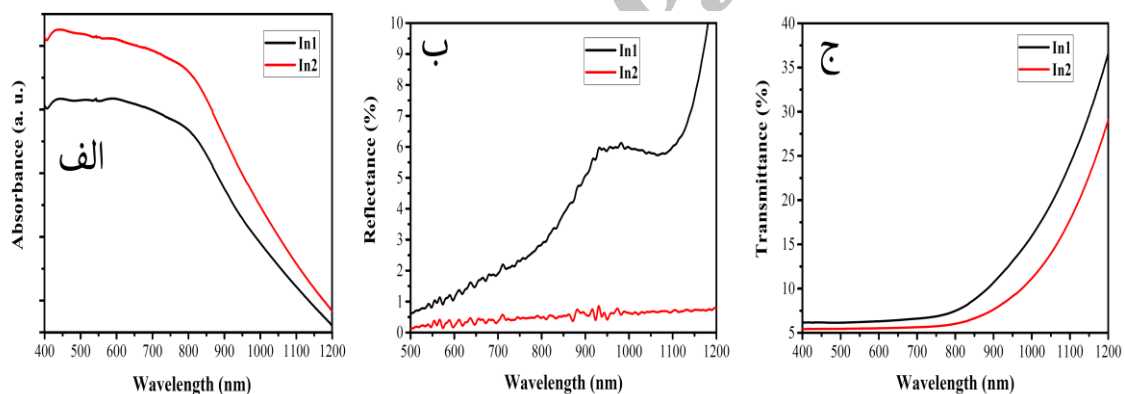
به‌منظور بررسی‌های تکمیلی بر روی خواص نوری نمونه‌های SnS خالص و آلاینده شده با ایندیوم از آنالیز طیف نگاری UV-vis استفاده شد. شکل ۶ طیف جذب (absorbance)، انعکاس (reflectance) و عبوردهی (transmittance) نمونه‌های In1 و In2 را در محدوده طول موج‌های مرئی و مادون قرمز نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۶ به‌وضوح مشاهده می‌شود، آلاینش ایندیوم بر روی کلیه خواص نوری لایه‌های نازک SnS خالص تأثیر می‌گذارد. شکل ۶-الف طیف جذب را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، آلاینش ایندیوم باعث بهبود خواص جذبی SnS خالص می‌شود. این امر می‌تواند 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 ($400-800 \text{ nm}$) بوده و در طول موج‌های بالاتر این خاصیت کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، این لایه‌ها کاندید مناسبی برای استفاده به‌عنوان لایه‌های جاذب سلول خورشیدی می‌باشند.

به‌منظور 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 نانو ساختارها استفاده می‌شود. همچنین توسط این آنالیز می‌توان انرژی پهنای باند مواد (E_g band gap energy) را تخمین زد. در شکل ۵ طیف PL نمونه‌های SnS خالص و آلاینده شده با ایندیوم نشان داده شده است. در شکل ۵ طیف PL نمونه‌های SnS خالص و آلاینش یافته با ایندیوم نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، شدت طیف PL نمونه SnS خالص نسبت به نمونه آلاینده شده با ایندیوم بیشتر بوده که این امر نشان دهنده کیفیت بهتر بلوری این نمونه می‌باشد. بنابراین، نتیجه آنالیز 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 430 nm و 480 nm ، یک قله نشر نور سبز (green emission) در طول موج 556 nm و یک قله در محدوده IR در طول موج 824 nm مشاهده می‌شود. همچنین در اثر آلاینش ایندیوم یک قله جدید در نمونه In2 ایجاد شده است که در نمونه In1 دیده نمی‌شود. این قله جدید می‌تواند 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 824 nm ($1/5 \text{ eV}$) مربوط به نشر لبه جذب SnS خالص بوده که با آلاینش ایندیوم این قله به سمت طول موج‌های بیشتر (829 nm) جابجا



شکل ۵- طیف PL نمونه‌های SnS خالص و آرایش یافته با ایندیوم: (الف) - با اعمال طول موج تهییج ۵۵۰ nm، (ب) - با اعمال طول موج تهییج ۷۰۰ nm و (ج) طیف PL نشر باند-به-باند (band-to-band emission)



شکل ۶- خواص نوری لایه‌های نازک SnS خالص و آلییده شده با ایندیوم

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 ۴۰۰-۱۲۰۰ nm بررسی شده است. با توجه به ارتباط بین طیف جذب و میزان عبوردهی ($A = -\log T$) رفتار این نمودار کاملاً منطقی می‌باشد. در هر دو نمونه میزان عبوردهی تا محدوده مرئی (۴۰۰-۸۰۰ nm) به دلیل

در شکل ۶-ب طیف انعکاس نمونه‌های In1 و In2 در محدوده طول موج ۵۰۰-۱۲۰۰ nm نشان داده شده است. همان‌گونه 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 این‌که هر چه ماده چگال‌تر باشد، دارای خاصیت

مستقیم، می‌بایست نمودار $(\alpha hv)^2 - hv$ را رسم کرد. محل قطع شدن خط مستقیم برون‌یابی شده و محور انرژی (hv) نشان دهنده E_g می‌باشد. با توجه به شکل ۸-الف انرژی پهنای باند مستقیم نمونه‌های In1 و In2 با رسم نمودار $(\alpha hv)^2 - hv$ به‌دست آمده است.

با توجه به شکل ۸-الف، انرژی پهنای باند نمونه SnS خالص پس از آلاینش با ایندیوم از $1/45 \text{ eV}$ به $1/40 \text{ eV}$ کاهش پیدا می‌کند. این نتیجه، با نتایج حاصل از آنالیز PL مطابقت دارد. علت کاهش E_g پس از آلاینش ایندیوم، ایجاد یک تراز در نزدیکی باند ظرفیت نیمه‌های می‌باشد. در این‌صورت، الکترون‌ها به انرژی کمتری جهت رساندن خود به باند ظرفیت را خواهند داشت. در نتیجه انرژی پهنای باند کاهش پیدا خواهد کرد. همچنین به علت ایجاد عیوب ناشی از جانشین شدن In^{3+} به جای Sn^{2+} در شبکه SnS، ترازهای عیوب بین باند هدایت و ظرفیت ایجاد شده و منجر به کاهش E_g می‌گردد. همچنین با استفاده از روش‌های دیگری می‌توان انرژی پهنای باند لایه‌های نازک SnS خالص و آلاینده 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 می‌شود، نشان دهنده انرژی پهنای باند می‌باشد (شکل ۸-ب). همچنین بیشینه مشتق اول جذب بر حسب انرژی نشان دهنده انرژی پهنای باند می‌باشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از ۳ روش مذکور تطابق مناسبی بین این روش‌ها وجود دارد.

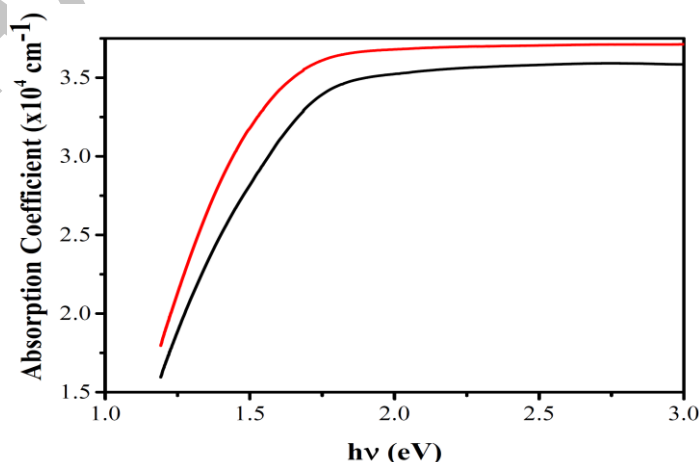
خاصیت جذب بالا بسیار اندک بوده و در طول موج‌های بالاتر به‌شدت تا حدود ۴۰٪ افزایش پیدا می‌کند. با توجه به اطلاعات استخراج شده از آنالیز طیف نگاری UV-vis و با توجه به این‌که ضخامت لایه‌های نازک تقریباً 1000 nm می‌باشد، می‌توان با استفاده از رابطه زیر ضریب جذب را محاسبه کرد [۴۶].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

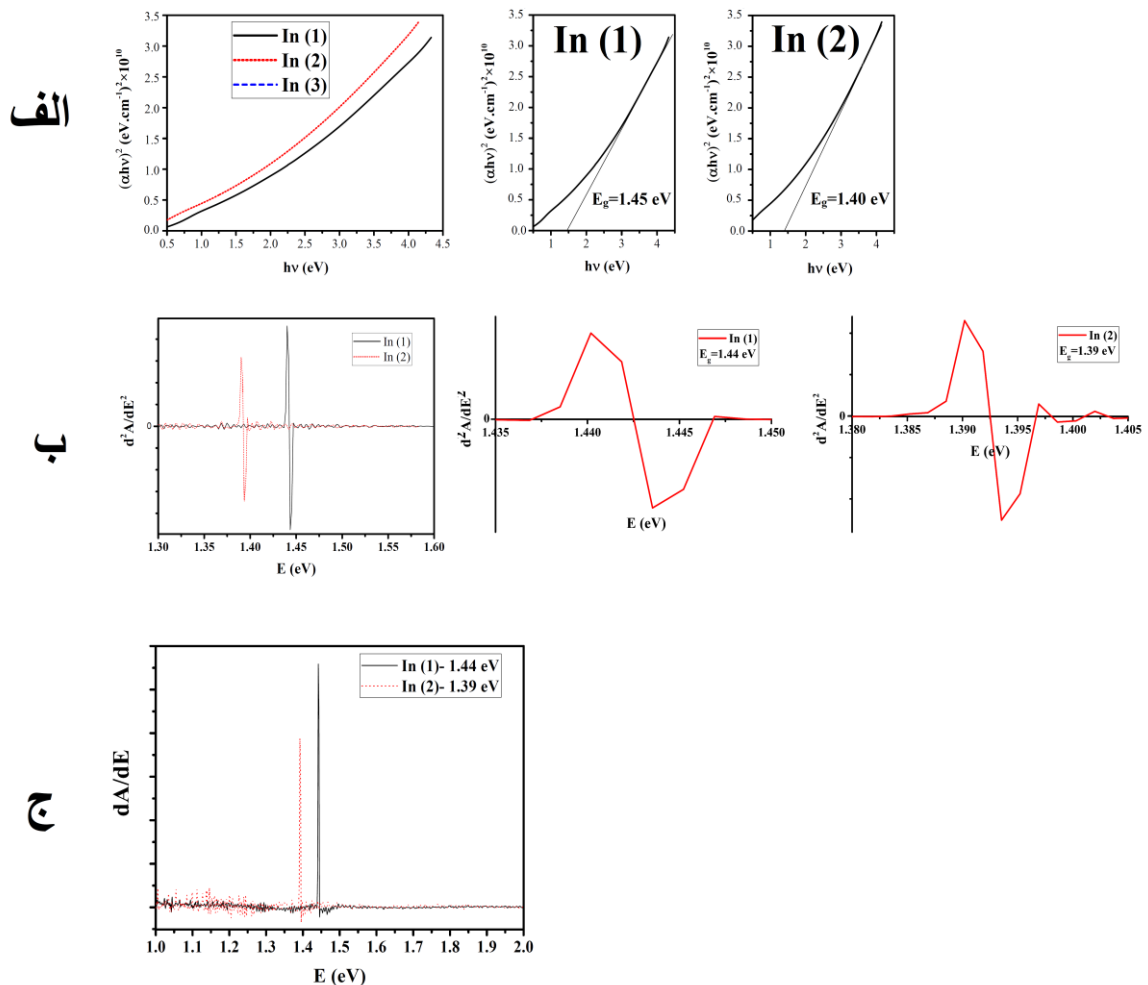
در رابطه بالا α ضریب جذب بر حسب cm^{-1} ، d ضخامت لایه نازک و T میزان عبوردهی می‌باشد. ضخامت لایه‌های ایجاد شده در حدود 1000 nm بود. در شکل ۷ نمودار ضریب جذب بر حسب انرژی در محدوده $1-3 \text{ eV}$ رسم شده است. با توجه به این‌که نمونه SnS آلاینش یافته با ایندیوم دارای خاصیت جذب بهتری نسبت به نمونه SnS خالص می‌باشد، ضریب جذب بالاتری خواهد داشت. بنابراین با توجه به این‌که ضریب جذب این لایه‌ها بزرگ‌تر از 10^4 cm^{-1} می‌باشد، این لایه‌ها برای استفاده به‌عنوان لایه‌های جذب انرژی خورشیدی بسیار مناسب هستند. به‌منظور به‌دست آوردن انرژی پهنای باند (E_g) لایه‌های نازک از رابطه ۴ استفاده می‌شود [۱۷].

$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g) \quad (4)$$

در این رابطه h ثابت پلانک، ν فرکانس فوتون، α ضریب جذب، E_g انرژی پهنای باند و A ثابت است. ضریب n مشخص کننده نوع انتقالات تابشی است. برای انتقالات تابشی مستقیم (انرژی پهنای باند مستقیم) $n=2$ می‌باشد. برای به‌دست آوردن مقدار انرژی پهنای باند



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



شکل ۸- مقایسه انرژی پهنای باند نمونه‌های In1 و In2

نتیجه‌گیری

آمده از آنالیز طیف نگاری UV-vis می‌باشد. همچنین ضریب جذب لایه‌های SnS پس از آرایش با ایندیوم افزایش پیدا کرد. بالا بودن ضریب جذب لایه‌های SnS آلاینده شده با ایندیوم ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)، باعث مناسب بودن این لایه‌ها برای استفاده در جاذب‌های انرژی خورشیدی می‌باشد.

سپاسگذاری

این تحقیق مستخرج از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی تأثیر آرایش 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.

لایه‌های نازک SnS خالص و آلاینده شده با ایندیوم با استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی تهیه شدند. نتایج خاص نشان دادند که آرایش 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 آلاینده شدن از ۹۱ nm به ۸۸ nm کاهش پیدا کرد. آنالیز PL قله‌هایی را در منطقه نشر نور آبی و سبز و مادون قرمز نشان داد. همچنین با آرایش ایندیوم قله‌های ایجاد شده در طیف PL به سمت طول موج‌های بیش‌تر جابجایی داشتند. انرژی پهنای باند (E_g) به‌دست آمده از آنالیز PL در تطابق کاملی با انرژی پهنای باند به‌دست

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) ۹۳-۱۰۲.
- 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. Sinsersuksakul, 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-Kahrizangi, R. Yousefi, Nanostructured SnS_{1-x}Te_x 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.

Archive of SID