

# تهیه و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس

## تهیه شده به روش اسپری پایرولیز:

### مطالعه اثر نوع محلول شیمیایی حاوی مس

هدی عنایتی تلو باغی | حسین عشقی\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

#### چکیده

در این تحقیق با روش اسپری پایرولیز لایه های نازک سولفید مس با استفاده از سه محلول شیمیایی مختلف محتوی مس شامل سولفات، کلرید و استات (به ترتیب نمونه های M1، M2 و M3) بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $285^{\circ}\text{C}$  تهیه شده و خواص فیزیکی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه خواص فیزیکی این سه لایه نشانگر آن است که به کارگیری محلول های متفاوت منجر به بروز آثار متفاوتی نه تنها در مورفولوژی نمونه ها، بلکه همچنین بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی آنها می شود. نتایج حاصل از بررسی ساختاری (XRD) حاکی از آن است که نمونه های M1 و M2 دارای ساختاری بلوری کوبلیت و M3 دارای ساختار آمورف است. از نظر خواص اپتیکی نیز همه نمونه ها در ناحیه فرابنفش جذب نسبتا بالایی دارند. بررسی خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که در همه نمونه ها رسانندگی از نوع حفره ای است و در بین این نمونه ها نمونه M3 بیشترین چگالی حفره ای (حدود  $10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ) دارد. به دلیل خواص جالب توجه نمونه M3، در ادامه به بررسی تاثیر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی این نمونه پرداخته ایم. معلوم شد که با کاهش آهنگ اسپری خواص اپتیکی لایه ها بهبود یافته است که می تواند در قطعات کنترل کننده های نور عبوری خورشید مورد استفاده قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** سولفید مس، لایه نازک نانو ساختار، اسپری پایرولیز، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی.

#### ۱ مقدمه

در بین انواع نانو ساختارها، نانو ساختارهای تهیه شده از نیم رساناهای کالکوژنی به خاطر مشخصات فیزیکی ویژه از جمله ضریب جذب بالا دارای قابلیت کاربردی متعدد در زمینه هایی همچون سلول های خورشیدی، سلول های الکتروشیمیایی و آشکارساز های نوری فرورسرخ می باشند [۱] و لایه های سولفید مس به عنوان یکی از مواد نیم رسانای کالکوژنی، غالبا با رسانندگی نوع p، در کاربرد های گوناگون از قبیل کنترل کننده و جاذب نور خورشید، کاتالیست، پوشش الکترو-رسانش و همچنین به عنوان حسگر گازی مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۳]. لایه های سولفید مس در دمای اتاق دارای پنج فاز پایدار در گستره حالت غنی از مس ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) و کمبود مس ( $\text{CuS}$ ) واقع است. این پنج فاز عبارتند از: کوولیت ( $\text{CuS}$ )، آنالیت ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ )، دایچنیت ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ )، دیجورلیت ( $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ) و کالکسیت ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [۴، ۵]. شکل گیری هر یک از این فازها می تواند تابع پارامتر های مختلف نظیر دمای لایه نشانی، نوع زیرلایه، روش رشد و یا سایر پارامتر های لایه نشانی باشد [۶، ۷].

در بین مقالات مرتبط با موضوع این تحقیق به روش اسپری پایرولیز ونگ و همکاران [۱۱] با استفاده از پیش ماده کلرید مس لایه های نازک سولفید مس را بر روی شیشه در دماهای مختلف ( $200-150^{\circ}\text{C}$ ) و با آهنگ لایه نشانی متفاوت ( $2/5-1/5\text{ ml/min}$ ) به منظور بررسی خواص فیزیکی آن سنتز کرده اند. نسبت مولی کلرید مس به تیوره در این تحقیق در گستره  $0/5-0/2$  بوده است. آنها دریافتند که فاز بلوری لایه ها را می توان با کمک تغییر در دمای لایه نشانی و نسبت مولی مس به تیوره کنترل نمود. طبق گزارش لنگورو و همکاران [۱۲] لایه های نازک

زبری سنج (Profilemeter Taylor/Hobson) که از دقتی در حدود ۲۰ nm برخوردار است استفاده کرده ایم. تصویر سطح نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) تهیه شده اند.

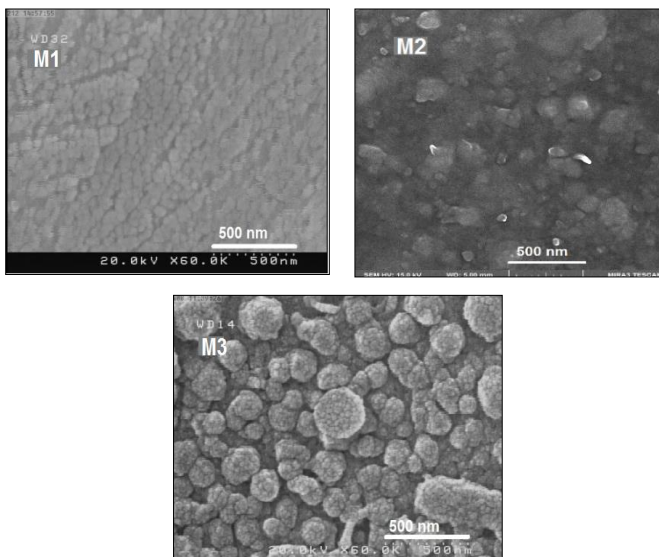
### روش آزمایش

ابتدا سه محلول آبی تیوره و سه نوع نمک مس دار شامل ترکیبات: کلرید مس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، سولفات مس ( $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ ) و استات مس ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) با غلظت مولی یکسان ( $M=0.02$ ) به طور جداگانه تهیه و در شرایط رشد یکسان در دمای  $285^\circ\text{C}$  با آهنگ لایه نشانی  $7 \text{ ml/min}$  بر روی زیرلایه شیشه که از قبل شستشو و خشک شده اند به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی و سپس خواص فیزیکی آنها مورد بررسی قرار گرفتند. در اینجا نمونه های تهیه شده با پیش ماده های سولفات مس، کلرید مس و استات مس به ترتیب با اسامی M1، M2 و M3 نامگذاری شده اند.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۱-۳ مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده را نشان می دهد.



شکل ۱ تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده را نشان می دهد.

سولفید مس با استفاده از محلول آبی شامل نیترات مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) و تیوره (Tu) با نسبت های مولی مختلف و دماهای متفاوت بر روی زیرلایه شیشه سنتز شده است. معلوم شد که نوع فاز بلوری سنتز شده به نوع ترکیب پیش ماده و به دمای لایه نشانی وابسته است. همچنین لایه های نازک سولفید مس توسط ناموف و همکاران [۱۳] بر روی زیرلایه شیشه با پیش ماده های مختلف مس از جمله کلرید مس ( $\text{CuCl}_2$ )، استات مس ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )، نیترات مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) و سولفات مس ( $\text{CuSO}_4$ ) با غلظت یکسان  $0.01 \text{ mol/l}$  و در دمای  $300^\circ\text{C}$  تهیه شده و خواص ساختاری و الکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفته است. طبق گزارش این گروه ترکیبات فازی لایه ها به ماهیت ترکیبات پیش ماده وابسته است. ماداراس و همکاران [۱۴] لایه های نازک سولفید مس را در دماهای لایه نشانی مختلف و با محلول آبی حاوی تیوره و کلرید مس (M)  $0.01-0.02$  با نسبت  $\text{CuCl}_2:\text{Tu}=1:3$  بر روی زیرلایه شیشه تهیه کرده اند. در طی این تحقیق آنها به مطالعه اثر دما و نسبت مولی ترکیبات پیش ماده بر روی خواص ساختاری لایه های تهیه شده پرداخته اند. بنا به گزارش این گروه افزایش دمای لایه نشانی و افزایش غلظت ترکیبات محتوی مس سبب تشکیل فازهای بلوری غنی از مس در لایه ها می شود.

### ۲ بخش تجربی

#### مواد و تجهیزات

در این تحقیق از تیوره و سه نوع نمک مس دار با ترکیبات کلرید مس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% Merck)، سولفات مس ( $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , 99.9%, Merck) و استات مس ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 99.9%, Merck) برای تهیه محلول آبی به کار رفته است و همچنین برای مشخصه یابی ساختاری نمونه های تهیه شده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه D8 Advance-Bruker وابسته به خط طیفی  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $0.154 \text{ nm}$  و زاویه  $2\theta$  در گستره  $12-72^\circ$  درجه و برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها از طیف های عبور و بازتاب در گستره طول موجی  $300-1100 \text{ nm}$  از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis.- Shimadzo-1800 استفاده شده است. در این تحقیق به منظور ضخامت سنجی لایه ها از دستگاه

(۳) چگالی دررفتگی ها  $\delta = 1/D^2$

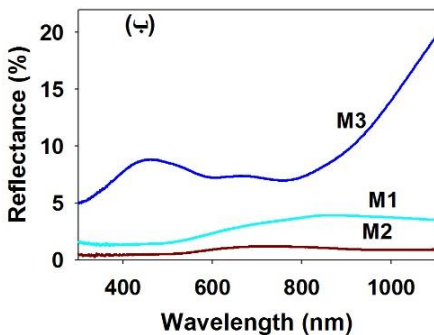
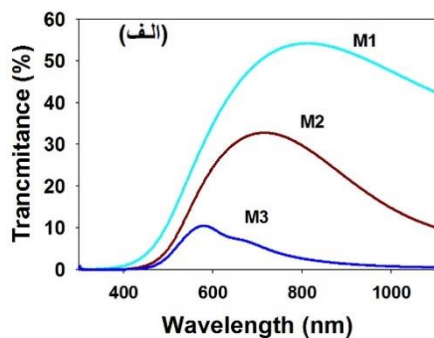
(۴) فاصله بین صفحات  $2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$

جدول ۱: نتایج حاصل از داده های ساختاری: ابعاد بلورک ها (D)، فاصله بین صفحات بلوری (d)، کرنش (ε) و چگالی دررفتگی ها (δ).

نمونه	M1	M2	M3
ضخامت t (nm)	۱۵۰	۱۹۰	۲۵۰
نوع ساختار	آمورف	مکعبی	ششگوشی
جهتگیری ترجیحی	-	(۲۰۰)	(۱۰۲)
D (nm)	-	۳۲/۲	۲۷/۷
d <sub>hkl</sub> (nm)	-	۰/۱۹۷	۰/۳۰۵
ε	-	۰/۰۰۳۸	۰/۰۰۴۸
δ × ۱۰ <sup>-۲</sup> (nm) <sup>-۲</sup>	-	۰/۹۶	۱/۲۱
ثابت شبکه (Å)	-	a:۵/۵۷	۳/۱۱
	-	c:۳/۱۱	-

### ۳-۳ خواص اپتیکی

طیف های عبور و بازتاب نمونه ها به ترتیب در شکل های ۳ - الف و ب نشان داده شده است.

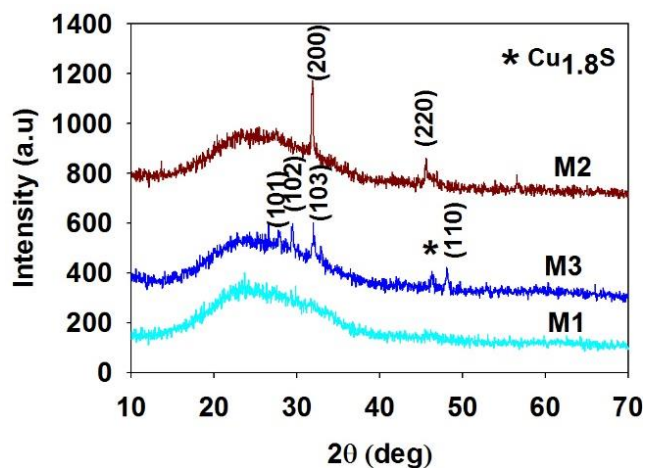


شکل ۳-الف- طیفهای عبور ب- طیفهای بازتاب مربوط به نمونه های مورد بررسی

چنانچه پیداست در M1 و M2 سطح نمونه ها نسبتاً هموار و از زبری کمی برخوردارند، اما سطح نمونه M3 مملو از دانه هایی گلبول گونه با ابعادی در حدود ۱۲۰ nm است که سطح آنها خود با دانه های کروی ریزتر پوشیده شده است.

### ۲-۳ خواص ساختاری

شکل ۲ طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. همانگونه که پیداست بلورینگی نمونه ها تحت تاثیر نوع پیش ماده مس در محلول اسپری قرار گرفته است، به طوری که نمونه M1 ساختار آمورف داشته، در حالی که نمونه M2 به صورت بس بلوری در فاز غالب کوولیت (CuS) با جهتگیری های (۲۲۰) و (۲۰۰) رشد یافته است، سرانجام در نمونه M3 شاهد افزایش میزان بلورینگی با جهتگیری های متعدد (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۰۱) و (۱۰۲) به همراه فاز غنی از مس (دایجنیت - Cu<sub>1.8</sub>S) هستیم.



شکل ۲- طیف پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده.

جزئیات تحلیل های وابسته به این داده ها، وابسته به معادلات ۱ - ۴، در جدول ۱ ارائه شده است. در این معادلات θ زاویه پراش، λ طول موج پرتو ایکس فرودی و β تمام پهنا در نیمه بیشینه قله پراش است. این نتایج حاکی از آن است که نمونه M2 از بزرگترین ابعاد بلورکی، کمترین تراکم دررفتگی و کرنش بلوری برخوردار است. این تغییرات می تواند بر خواص الکتریکی نمونه ها (بخش ۳-۴) تاثیر بگذارد.

(۱) ابعاد بلورک ها (D)  $D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$

(۲) کرنش (ε)  $\epsilon = \beta / 4 \tan\theta$

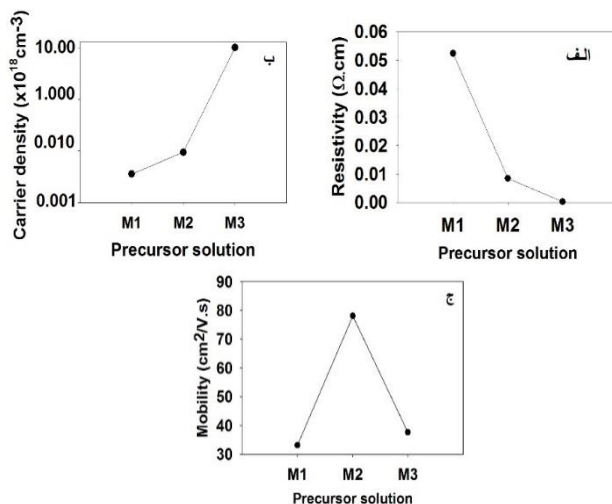


کمترین مقدار جذب و نمونه M3 از بیشترین مقدار در تمامی گستره طول موجی برخوردار است. همچنین چنانچه ملاحظه می شود در همه نمونه ها تغییرات نسبتاً تیزی در حدود طول موج ۵۰۰nm وجود دارد. این رفتار در توافق با بزرگی گاف نواری در این نمونه هاست.

برای تعیین گاف نواری نمونه ها با رسم نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  و برون یابی قسمت خطی نمودار با محور افقی  $(\alpha hv = 0)$  استفاده شده است (شکل ۴-ب). نتایج حاصل نشان می دهد که گاف نواری بدست آمده برای نمونه های M1، M2 و M3 به ترتیب برابر ۲/۷۱، ۲/۶۰ و ۲/۵۲ eV است. تغییرات گاف نواری این لایه ها به گونه ای است که نمونه های با فازهای غنی از مس دارای گاف نواری کوچکتری نسبت به نمونه های با غنای مس کمتر می باشند [۷]. این تغییرات با نتایج مربوط به گاف نواری در نمونه های ما هماهنگی دارد.

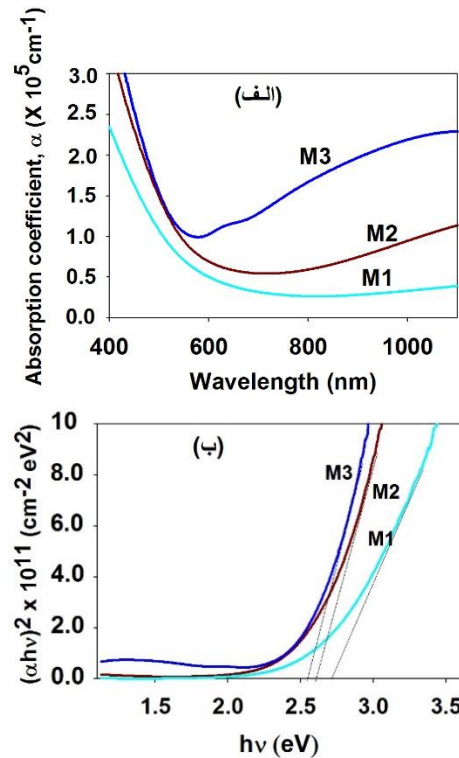
### ۴-۳ خواص الکتریکی

به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها از اندازه گیری مقاومت ویژه و آزمایش اثر هال در دمای اتاق استفاده کرده ایم. نتایج اندازه گیری حاکی از آن است که در این نمونه ها حفره ها حامل اکثریت بوده و رسانندگی این لایه ها از نوع p است. شکل ۵ تغییرات تحرک  $(\mu)$ ، چگالی حفره ها  $(p)$  و مقاومت ویژه  $(\rho)$  را بر حسب نسبت نوع پیش ماده تامین کننده مس در این لایه ها نشان می دهد.



شکل ۵- الف) مقاومت ویژه، ب) چگالی حامل ها و ج) تحرک حامل ها در نمونه های سولفید مس تهیه شده.

چنانچه از طیف عبوری نمونه ها پیداست بیشترین میزان عبور مربوط به نمونه M1 بوده و به مرور در نمونه های M2 و M3 میزان عبور رو به کاهش گذارده است. این تغییرات می تواند علاوه بر ضخامت لایه ها ناشی از افزایش جذب حامل های آزاد (بخش ۳-۴) بر اثر وقوع نوسانات پلاسمایی در این مواد باشد [۸]. با توجه به شکل ۳-ب میزان بازتاب در نمونه های M1 و M2 در سرتاسر ناحیه طول موجی مورد بررسی بسیار ناچیز (به ترتیب حدود ۳ و ۱ درصد) می باشد، اما در نمونه M3 میزان بازتاب، به ویژه در ناحیه فرورسرخ، افزایش یافته است. این نتایج می تواند گویای این باشد که این ترکیب و لایه بدست آمده می تواند برای کاربرد به عنوان لایه بازتابنده نور فرو سرخ مناسبتتر از دو نمونه دیگر باشد.



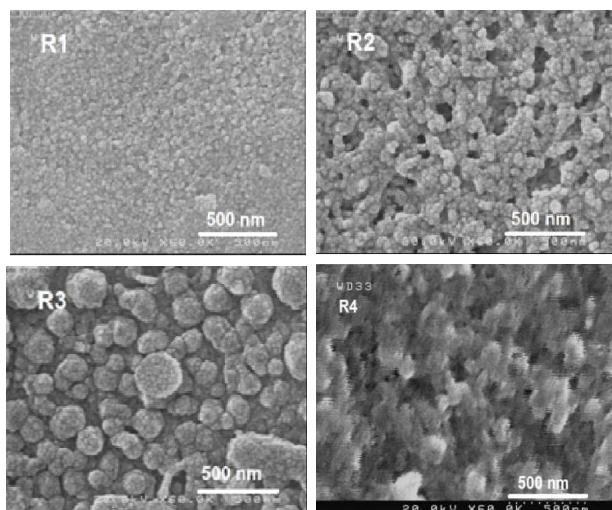
شکل ۴- الف) تغییرات ضریب جذب  $(\alpha)$  بر حسب طول موج و ب) تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  در نمونه های مورد مطالعه.

با استفاده از طیف های عبور و بازتاب لایه ها می توان ضریب جذب  $(\alpha)$  نمونه ها را به کمک رابطه لامبرت [۹]

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (5)$$

محاسبه کرد. در این معادله T و R به ترتیب ضرایب عبور و بازتاب و t ضخامت نمونه است. شکل ۴-الف نتیجه این محاسبات را نشان می دهد. چنانچه پیداست نمونه M1 از

تصاویر FESEM نمونه‌ها با ضخامت تقریباً یکسان (nm)  $t = 250 \pm 20$  در شکل ۶ نشان داده شده است.

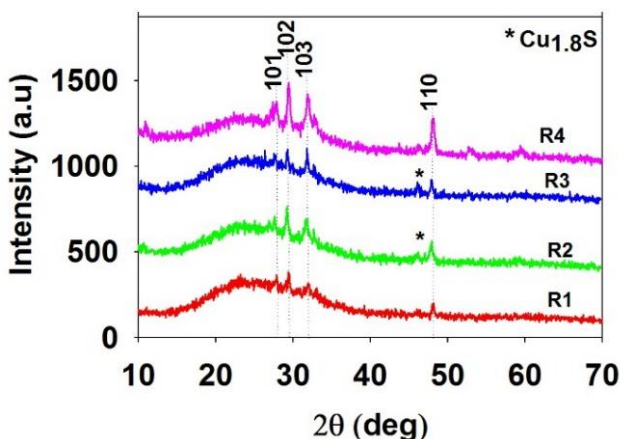


شکل ۶- تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های تهیه شده با آهنگ لایه نشانی متفاوت.

همان‌گونه که مشخص است سطح لایه‌ها از ذراتی با ابعاد نانو متری تشکیل شده‌اند به طوری که نمونه R1 متشکل از سطحی نسبتاً یکنواخت با دانه‌های کروی شکل با ابعادی در حدود ۵۰ nm بوده و نمونه‌های R2 و R3 با افزایش آهنگ لایه نشانی به صورت گلبول‌هایی متخلخل بترتیب با ابعاد ۷۰ و ۱۲۰ nm در آمده‌اند. در نمونه R4 سطح دارای ساختار منسجم‌تر اما با تخلخل بیشتر است.

### ۳-۶ خواص ساختاری

شکل ۷ طیف‌های پراش پرتو ایکس لایه‌های رشد یافته را نشان می‌دهد.



شکل ۷- طیف‌های XRD لایه‌های تهیه شده با آهنگ‌های اسپری متفاوت.

همانگونه که ملاحظه می‌شود، مقادیر چگالی حفره‌ها از حدود  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  در نمونه M3 به  $9/6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  در M2 و سپس به  $3/6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  در نمونه M1 کاهش یافته است. تغییرات چگالی حفره‌ها در این نمونه‌ها با میزان عبور اپتیکی لایه‌ها سازگار است، به طوری که نمونه با میزان عبور بیشتر دارای چگالی حاملی کمتر است و بالعکس. چنانچه از شکل ۵ - ج پیداست میزان تحرک نمونه‌ها مطابق با اندازه دانه‌هاست، به طوری که نمونه با اندازه دانه‌ای بزرگتر به دلیل کاهش میزان پراکندگی از مرزدانه‌ها دارای تحرک بالاتری نسبت به نمونه با ابعاد دانه‌ای کوچکتر است.

این نتایج نشانگر آن است که به کارگیری مواد اولیه مختلف از نظر نوع پیش ماده مس می‌تواند بر خواص فیزیکی لایه سنتز شده تاثیر قابل توجهی داشته باشد. ملاحظه شد که با استفاده از ترکیبات کلرید مس و سولفات مس لایه‌های سنتز شده نه تنها دارای مورفولوژی سطحی متفاوتی هستند بلکه همچنین از نظر ساختاری نیز باهم متفاوت‌اند به طوری که نمونه اول دارای ساختاری آمورف و دیگری به صورت مکعبی می‌باشد. در مقایسه، نمونه تهیه شده از محلول استات مس (نمونه M3) دارای ساختار ششگوشی همراه با فاز غنی از مس (کالکسیت -  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) می‌باشد. این لایه از نظر مورفولوژی از سطحی با دانه‌هایی با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ nm پوشیده شده است. این لایه همچنین از لحاظ اپتیکی لایه‌ای با بازتاب بیشتر از دو نمونه دیگر در ناحیه فرورسرخ است که می‌تواند متاثر از فراوانی بیشتر حامل‌های بار آزاد در آن باشد. این نمونه همچنین از گاف نواری مستقیم کوچکتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است. با توجه به اهمیت خواص فیزیکی خاص در نمونه M3 ما در ادامه این تحقیق به بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌هایی با شرایط لایه نشانی مشابه با این نمونه پرداخته‌ایم. آهنگ لایه نشانی مورد مطالعه مقادیر ۲، ۳/۵، ۷ و ۱۰ ml/min به ترتیب متناظر با نمونه‌های R1، R2، R3 (همان نمونه M3) و R4 می‌باشد.

### ۳-۵ تاثیر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک تهیه شده از محلول شیمیایی استات مس

چنانچه از طیف عبور نمونه ها پیداست همگی در نواحی فرابنفش و فروسرخ از کمترین میزان عبور برخوردارند. علت این رخداد برای این دو ناحیه طول موجی می تواند به ترتیب ناشی از جذب نور به علت گذارهای بین نواری و وقوع فرایند نوسانات پلاسمایی حامل های بار باشد. چنانچه پیداست طیف عبور لایه ها در ناحیه مرئی در طول موج ۵۷۰ nm بیشینه بوده و با افزایش آهنگ لایه نشانی این شدت رو به کاهش گذارده است. روند کاهشی ضریب عبور نوری نمونه ها به خوبی با تغییرات مربوط به مورفولوژی سطح لایه ها (شکل ۶)، تراکم حامل های بار (بخش ۳-۸) و نیز اندازه بلورک ها در این لایه ها سازگار است، به طوری که نمونه با سطوح یکنواخت و هموار و نیز با ابعاد دانه ای بزرگتر (نمونه R1) دارای بیشترین عبور اپتیکی و دیگر نمونه ها با سطوح متخلخل بیشتر و با ابعاد بلورکی کمتر به مرور تا نمونه R4 از میزان عبور کمتری برخوردارند. این موضوع با توجه به افزایش میزان پراکندگی فوتون ها به هنگام عبور از مرز دانه ها امری قابل انتظار است [۸].

بعلاوه چنانچه از طیف بازتاب نمونه ها پیداست در گستره فروسرخ (۸۰۰-۱۱۰۰ nm) میزان بازتاب نمونه ها در این ناحیه با افزایش آهنگ اسپری کاهش یافته است.

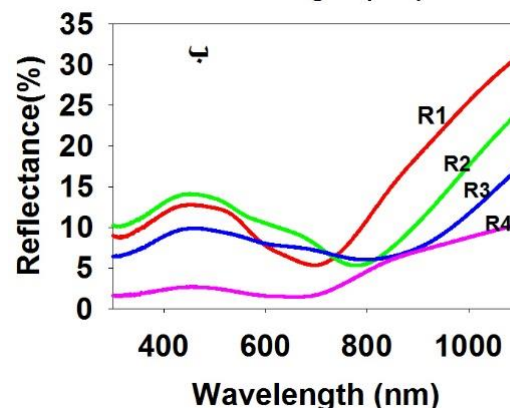
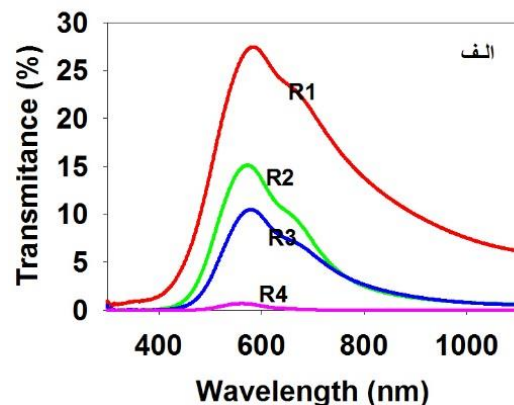
شکل ۹ تغییرات ضریب جذب لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که میزان جذب لایه های مورد بررسی در گستره نور مرئی از مقدار بالایی ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) برخوردار بوده و با افزایش آهنگ لایه نشانی روندی افزایشی داشته است.

در اینجا نیز برای تعیین گاف نواری نمونه ها با رسم نمودار با  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  و برون یابی قسمتی خطی نمودار با محور افقی ( $\alpha hv = 0$ ) استفاده شده است (شکل ۹-ب). چنانچه پیداست با افزایش آهنگ لایه نشانی بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها به مرور از ۲/۶۳ eV در نمونه R1 به ۲/۶۰ eV در نمونه R2 و ۲/۵۲ eV در نمونه R3 و سرانجام به ۲/۳۷ eV در نمونه R4 رو به کاهش گذارده اند. این تغییرات بخوبی با توجه به افزایش میزان ناراستی های بلوری در نمونه ها (جدول ۲) و در نتیجه افزایش توزیع تراز های شبه - ناخالصی عمدتاً وابسته به تهی جاهای مس در گستره گاف نواری ماده موسوم به دنباله نواری قابل توصیف می باشد [۶، ۸].

این نتایج حاکی از آن است که اگرچه تمامی نمونه ها دارای ساختاری بس بلوری هستند اما نمونه R1 دارای ترکیب تک فاز CuS با ساختار کوولیت بوده در حالی که با افزایش آهنگ لایه نشانی نمونه های R2 و R3 علاوه بر این فاز، از فاز بلورین اضافی  $\text{Cu}_2\text{S}$  با ساختار دایجینیت نیز برخوردار شده اند، و مجدداً در نمونه R4 این فاز ناپدید شده است. علاوه بر این، راستای ترجیحی رشد در همه نمونه ها به صورت (۱۰۲) است. ابعاد بلورک ها به کمک رابطه شرر (معادله ۱) محاسبه شد که نتایج مربوطه برای نمونه های R1, R2, R3 و R4 به ترتیب ۳۱/۸، ۳۰/۱، ۲۷/۷ nm و ۲۳/۵ می باشد. بنابراین ملاحظه می گردد که با کاهش آهنگ لایه نشانی اندازه بلورک ها به مرور از ۲۳/۵ nm به ۳۱/۸ nm افزایش یافته اند و بلورینگی نمونه ها بهبود یافته است.

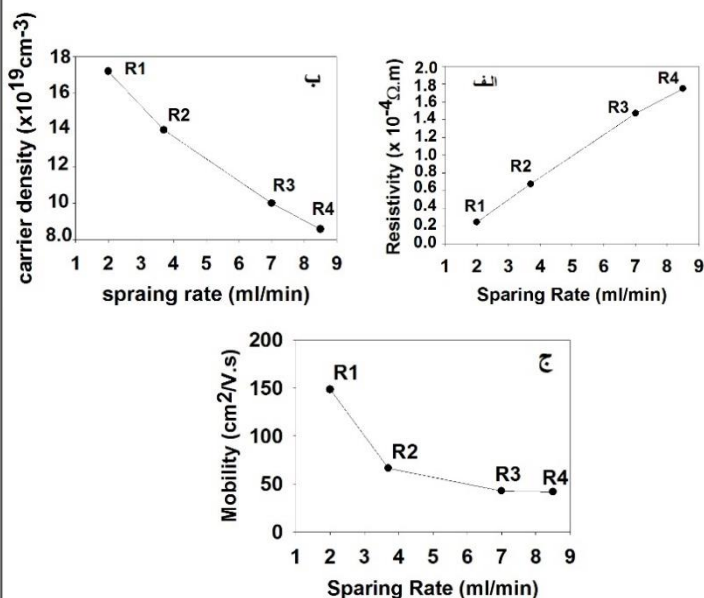
### ۳-۷ خواص اپتیکی

شکل ۸ طیف های عبور و بازتاب مربوط به نمونه های تهیه شده را با آهنگ های لایه نشانی متفاوت نشان می دهد.



شکل ۸: طیف های عبور و طیف های بازتاب نمونه های تهیه شده با آهنگ لایه نشانی مختلف



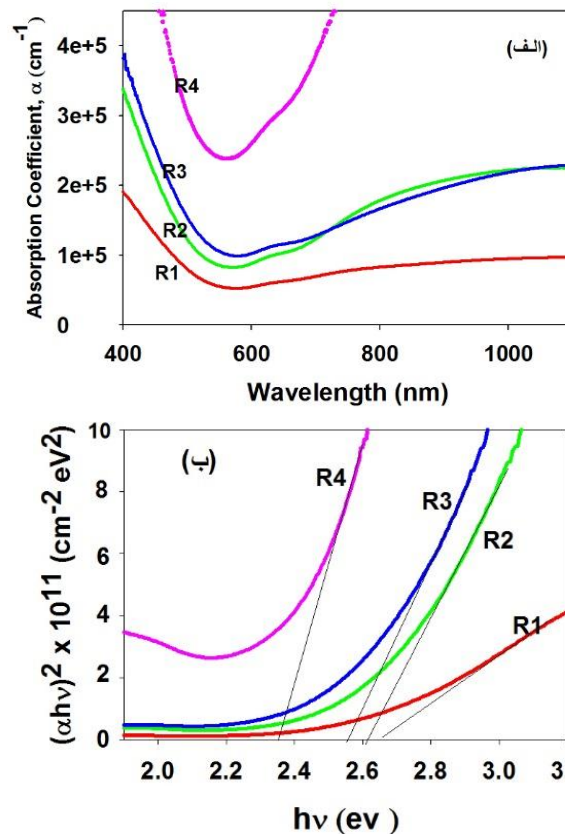


شکل ۱۰- الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حامل ها ج) تحرک حامل های نمونه های سولفید مس تهیه شده با آهنگ های اسپری متفاوت.

همچنین روند کاهش تحرک حفره ها را می توان به افزایش میزان ناراستی های بلوری در اثر افزایش آهنگ لایه نشانی که به افزایش احتمال پراکندگی حامل ها می انجامد، نسبت داد.

### ۴ نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق حاکی است که نمونه تهیه شده از کلرید مس و استات مس دارای ساختاری بلوری کوولیت به ترتیب با جهتگیری ترجیحی رشد (۲۰۰) و (۱۰۲) رشد یافته اند، اما نمونه تهیه شده با سولفات مس دارای ساختار آمورف است. کلیه نمونه های مورد بررسی در ناحیه فرابنفش از جذب نسبتا بالایی (از مرتبه  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) برخوردارند. نتایج حاصل از بررسی اثر حال نمونه ها حاکی از آن است که در همه نمونه ها رسانندگی از نوع از حفره ای است. از آزمایش اثر حال بیشترین چگالی حفره حدود  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  برای نمونه با پیش ماده استات مس بدست آمده است. در این بین ملاحظه شد که نمونه تهیه شده از محلول استات مس از رفتار اپتیکی مناسبتری در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار بوده به طوری که می تواند در کاربرد کنترل نور خورشید مورد استفاده بیشتری قرار گیرد. در همین خصوص نمونه های مشابه دیگر لکن با تغییر آهنگ اسپری تهیه شد. معلوم شد که با افزایش آهنگ اسپری می توان میزان قله عبور در ناحیه مرئی را تغییر داد.



شکل ۹: الف- تغییرات ضریب جذب و ب- تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب انرژی فوتون ها در نمونه های مورد مطالعه.

جدول ۲: نتایج حاصل از داده های ساختاری: ابعاد بلورک ها (D) و چگالی دررفتگی ها ( $\delta$ ) نمونه های تهیه شده با آهنگ اسپری مختلف.

نمونه	R1	R2	R3	R4
D (nm) (معادله ۱)	۳۱/۸	۳۰/۱	۲۷/۷	۲۳/۵
$\delta \times 10^{-3} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ (معادله ۳)	۰/۹۸	۱/۱	۱/۳	۱/۸

### ۳-۸ خواص الکتریکی

در شکل ۱۰ نتایج حاصل از آزمایش اثر حال آمده است. چنانچه پیداست با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان چگالی حفره ها در نمونه ها به تدریج از حدود  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  به  $7/58 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  کاهش یافته است که متناظر با تغییر رفتار از حالت فلزگونی به حالت عایق گونی نسبی می باشد. تغییرات چگالی حفره ها در این نمونه ها با میزان بازتاب آنها در نواحی بزرگتر از طول موج پلاسما سازگار است. به طوری که با افزایش چگالی حامل ها، بازتاب در نواحی بالاتر از طول موج پلاسما ( $750 \pm 50 \text{ nm}$ ) افزایش یافته است [۱۰].

## مراجع

- [1] F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang, "Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures" Powder Technology, vol.198, pp. 267–274, 2010.
- [2] Z. Stevic, M. R.Vujasinovic,"Chalcocite as a potential material for supercapacitors" Journal of Power Sources, vol. 160, pp.1511–1517, 2006.
- [3] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, S. Manolache, M. Nanu, "Copper sulfides obtained by spray pyrolysis - Possible absorbers in solid-state solar cells" Thin Solid Films, vol. 515, pp. 5755-5758, 2007.
- [4] Mehdi Adelifard, Hosein Eshghi, Mohamad Mehdi Bagheri, "An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method" Applied Surface Science, vol.258, pp.5733-5738, 2012.
- [5] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, S. Manolache, M.Nanu., "Copper sulfides obtained by spray pyrolysis - Possible absorbers in solid-state solar cells" Thin Solid Films, vol. 515, PP. 5755-5758, 2007.
- [6] L.Isac, I. Popovici, A. Enesca, A. Duta, "Electrical Conductivity in Copper Sulfide Influence of Thin Deposition Paramiters and Precursop's Concentration" Energy Procedia, vol. 2, PP. 71-78, 2010.
- [7] M.T.S. Nair, Laura Guerrero, P.K. Nair, "Conversion of chemically deposited CuS thin films from  $Cu_{1.8}S$  to  $Cu_{1.96}S$  by annealing" Semicond. Sci. Technol., vol. 13, pp. 1164-1169, 1998.
- [8] P.K. Manoj, B. Joseph, V.K. Vaidyan, D.S.D. Amma, "Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films" Ceramics International, vol. 33, pp. 273–278, 2007.
- [9] I. Puspitasari, T.P. Gujar, "Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers" Matt. Sci. Eng., vol. 140, pp. 199-202, 2007.
- [10] Mehdi Adelifard, Hosein Eshghi, Mohammad Mehdi Bagheri Mohagheghi, "Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis" Optic Communications, vol. 285, pp. 4400-4404, 2012.
- [11] Sh. Wang, W. Wang, Z. Lu, "Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of  $Cu_xS$  (x 1,2) thin films", Materials Science and Engineering, vol. 103, pp. 184-188, 2003.
- [12] W. Lenggoro, Y. Ch. Kang, T. Komiya, K. Okuyama, "Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 37, pp. 288–290, 1998.
- [13] A. V. Naumov, V. N. Semenov, A. N. Lukin, E. G. Goncharov, "Phase Composition of Copper Sulfide Films Produced from Copper Salt–Thiourea Complexes" Inorganic Materials, Vol. 38, pp. 271–273, 2002.
- [14] J. Madarasz, M. Okuya, Sh. Kaneko, "Preparation of covellite and digenite thin films by an intermittent spray pyrolysis deposition method" Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, pp. 2113–2116, 2001.







# Synthesis and Characterization of Nanostructured Copper Sulfide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method, a Study on the Effect of Copper Containing Precursor

H. Enayati Taloobaghi, H. Eshghi\*

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood.

## Abstract

In this research, three copper sulfide thin films using three different copper-source precursors including: copper sulfate, copper chloride and copper acetate (M1, M2 and M3 samples, respectively) are prepared by spray pyrolysis method at 285 °C on glass substrate and their physical properties were investigated. The physical study on these three layers showed that using different copper source precursors lead to various properties not only in morphologies of the samples, but also on their structural, electrical and optical properties. From structural study (XRD) we found that M1 and M2 samples are crystalline in covellite phase with preferred direction of (200) and (102), respectively, but M3 has an amorphous structure. Also from optical properties point of view it is found that all samples have a relatively high absorbance ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Electrical properties study showed all samples have p-type conductivity and among these samples M3 has the highest hole concentration (about  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Due to exclusive properties of the sample prepared by copper acetate precursor, i.e. M3, in continue we have investigated the spray rate effect on physical properties of this sample. It was revealed that with decreasing the spray rate the optical properties of the layers are improved and this could be useful in transmitting solar light control device applications.

## Keywords

Copper Sulfides, Nano-structured Thin Film, Spray Pyrolysis, Structural Properties, Optical Properties, Electrical Properties.