

تأثیر ناخالصی مس بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرسانای سولفید قلع تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز

مشایخی، سپیده^۱؛ طیرانی نجاران، محمد حسین^۱؛ فدوی اسلام، محمدرضا^۲

دانشگاه علوم، دانشگاه خیام مشهد، مشهد^۱، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان^۲

چکیده

در این تحقیق لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف سولفید قلع آلا بیده با ناخالصی مسبر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با غلظت‌های متفاوت مس به روش اسپری پایرولیز تهیه شده‌اند. سپس اثر غلظت مس بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکترونیکی لایه‌های نازک مورد مطالعه قرار گرفته است. لایه‌های تهیه شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (SEM) و جذب نوری (UV-vis) مشخصه یابی شده‌اند. بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها به کمک طیف XRD نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار بسلور با یک قله ارجح مربوط به صفحه (۰۰۱) فاز SnS₂ بوده و اندازه نانوبلورکها با افزایش غلظت مس به طور کلیک روند کاهشی دارد ولی کوچکترین اندازه بلورکها مربوط به ناخالصی ۲٪ میباشد. علاوه بر آن افزایش غلظت مس از ۱ به ۴ به طور کلی سبب می‌شود عبور در گستره نور مرئی از ۳۴٪ به ۲۱٪ کاهش یابد. و گاف نوری لایه‌ها در گستره ۲٫۶۹ تا ۲٫۹۱ eV می‌باشد. افزایش ناخالصی موجب رفتار کاهشی-افزایشی مقاومت می‌شود.

The effect Cu content on the structural and optical properties of SnS₂:Cu thin films prepared by spray pyrolysis technique

Mashayekhi, Sepideh¹; Tayarani Najaran, Mohammad Hossein¹; Fadavieslam, Mohammad Reza²

Department of Physics, University of Khayyam, Mashhad¹, Department of Physics, University of Damghan, Damghan²

Abstract

In this research, transparent semiconductor tin sulfide thin films doped with impurities of copper on a glass substrate with different concentrations of copper were prepared by spray pyrolysis technique. Then, The effect of copper concentration on structural, optical and electrical properties of thin films have been studied. Produced layers are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and optical absorption (UV-vis). The Study of the structural characteristics of the samples using XRD analysis indicates that they have a polycrystalline structure with a preferred peak for planes (001) to SnS₂ phase and nano-crystalline size decreases with increases in copper content. Additionally, Increasing the concentration of copper causes transmission in the range of visible light 34% to 21% and the optical band gap of 2.69 to 2.91 eV. Impurities increases led to a decreasing - increasing trend in the resistance.

PACS No. 68

ساختار اکثر لایه‌های نازک سولفید قلع اورتومبیک می‌باشند. پهنای باند نوری مستقیم آن در محدود ۱٫۲-۱٫۵ eV بوده و پهنای باند غیر مستقیم بین ۱-۱٫۲ eV میباشد هدایت سولفید قلع بالا بوده و از نوع P میباشد در دمای بالاتر از ۲۶۵ درجه سانتیگراد SnS به آرامیبه SnS₂ و قلع تجزیه می‌شود SnS₂ دارای پهنای باند ۲٫۰۷ eV بوده و هدایت آن از نوع n است [۲۰].

مقدمه:

سولفید قلع جزء کلکوجناید های فلزی است که ترکیب گروه‌های IV-VI در جدول تناوبی عناصر می‌باشند که به دلیل پهنای باند باریک و ویژگی‌های مناسب نوری و الکترونیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. سه نوع ساختار بلوری شامل اورتومبیک، بلند روی و نمک طعام اعوجاج یافته برای سولفید قلع وجود دارد. اما



دانشگاه مازندران

مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملی خلأ ایران

دانشگاه مازندران

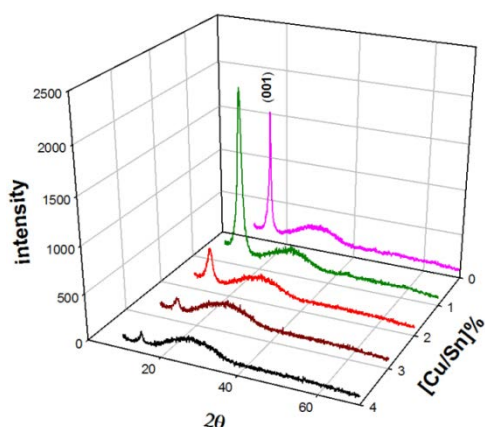
۲۰ و ۲۱ آبان ۱۳۹۴

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

می‌توان اندازه ابعاد دانه‌های بلوری را در نمونه‌ها برای صفحه‌ی (۰۰۱) بدست آورد. نتایج بدست آمده در جدول (۲) ارائه شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود با افزایش ناخالصی مس از یک تا ۴ درصد اندازه بلورکها بطور کلی کاهش می‌یابد ولی کوچکترین اندازه بلورک مربوط به ناخالصی ۲٪ می‌باشد. فاصله بین صفحات بلوری (d_{hkl}) را می‌توان به کمک رابطه براگ [۴]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2} \sin \theta \quad (2)$$

بدست آورد. نتایج محاسبه فاصله صفحات بلوری در جدول (۲) ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که نفوذ مس باعث شده که فاصله صفحات زیاد شود.



شکل ۱: طیفهای XRD لایه‌ها با درصد‌های مختلف مس.

جدول ۲: نتایج پراش پرتو ایکس لایه‌ها

$\frac{[Cu]}{[Sn]}$	hkl	2θ (°)	D (nm)	d(observe) (Å°)	d(standard) (Å°)
۰	۰۰۱	۱۵,۰۹	۴۷	۵,۹۴	۵,۸۱
۱	۰۰۱	۱۴,۶۸	۱۲	۶,۰۸	۵,۸۱
۲	۰۰۱	۱۴,۸۸	۲	۶,۰۵	۵,۸۱
۳	۰۰۱	۱۴,۷۲	۱۳	۵,۹۹	۵,۸۱
۴	۰۰۱	۱۵,۱۰	۳۵	۵,۹۵	۵,۸۱

تصاویر SEM:

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها در شکل (۲) نشان داده شده‌است. این تصاویر نشان می‌دهند که لایه‌ها دارای مورفولوژی دانه‌ای، بدون ترک و با تخلخل ناچیز می‌باشند. متوسط اندازه دانه‌های تصاویر SEM برای نمونه‌های خالص و بانخالصی

بخش تجربی:

در این تحقیق، لایه‌های نازک سولفید قلع بر روی بسترهای شیشه-ای به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی شدند. در ابتدا از ۵۰cc حلال آب دیونیزه استفاده شد و با اضافه کردن کلرید قلع پنج آبه ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) و تیوره (H_2NCSNH_2) محلول ۰/۴ مولار کلرید قلع و ۰/۲ مولار تیوره تهیه شد. سپس برای تهیه لایه-های سولفید قلع با درصد متفاوت ناخالصی مس، مقادیر مختلفی از کلرید مس متناسب با نسبت مولی $\frac{[Cu]}{[Sn]}$ یک تا چهاردرصد به محلول اضافه شد. به این ترتیب لایه‌های سولفید قلع با ناخالصی مس با شرایط یکسان لایه‌نشانی (جدول ۱) تهیه شدند.

جهت تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو X مدل ID8-ADVANCE-BRUKER استفاده شد. برای مطالعه مورفولوژی سطح میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت KYKY مدل EM-3200 بکارگرفته شد. به منظور بررسی خواص اپتیکی از دستگاه UV-vis مدل 4802 UV-Vis double beam spectrophotometer استفاده شد.

جدول ۱: شرایط لایه‌نشانی لایه‌ها

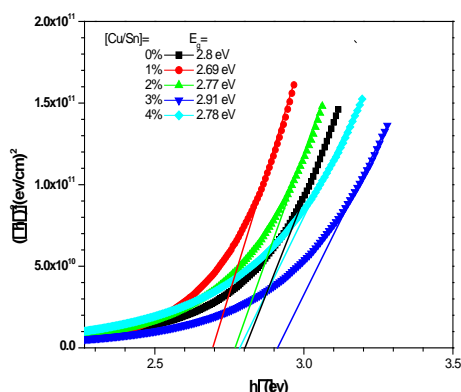
ارتفاع نازل تا بستر (cm)	۳۵
فشار گاز حامل (atm)	۳
آهنگ لایه‌نشانی (ml/min)	۱۰
دمای بستر (C°)	۴۰۰
حجم محلول اسپری (cc)	۵۰

بحث و نتیجه‌گیری:

پراش پرتو ایکس:

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها (شکل ۱) نشان می‌دهد که آنها دارای ساختار بس بلور می‌باشند. قله ارجح مربوط به صفحه (۰۰۱) مربوط به فاز SnS_2 می‌باشد و سایر فازهای سولفید قلع و فاز ترکیبی سولفید قلع و مس در نتایج پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. از طرفی نمودار پراش نشان می‌دهد که قله ارجح برای ناخالصی مس ۱٪ بیشترین مقدار خود را دارد و با افزایش بیشتر ناخالصی شدت قله کاهش می‌یابد. با بکارگیری رابطه شرر [۳]:

۲٪ و ۴٪ به ترتیب ۱۳۳، ۵۹ و ۵۹ nm می‌باشند. بدلیل اینکه یک ذره در تصویر SEM شامل تعدادی نانو بلورکهای باشد اندازه ذرات در تصویر SEM بزرگتر از اندازه بلورکهای محاسبه شده از رابطه شرر می‌باشد [۳].



شکل ۳: نمودار گاف اپتیکی لایه‌های $\text{SnS}_2:\text{Cu}$

مشخصه‌یابی الکتریکی:

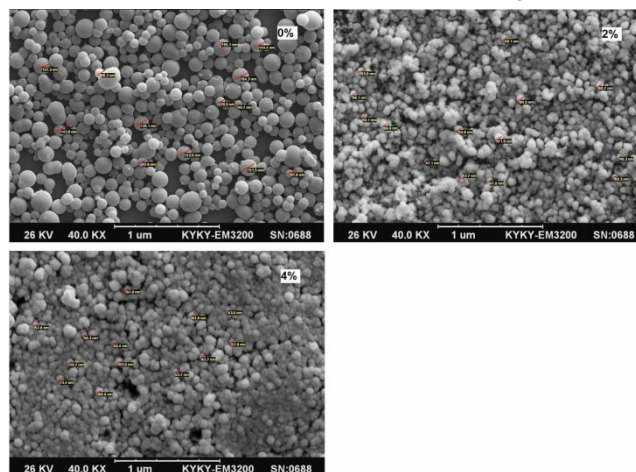
اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به روش دو اتصالی صورت گرفت. سپس با داشتن ابعاد آنها مقاومت ویژه (ρ) در تاریکی بدست آمد. نتایج اندازه‌گیری آنها در جدول (۳) نشان می‌دهد با افزایش ناخالصی مقاومت ویژه روند کاهشی - افزایشی و سپس کاهشی دارد.

برای اندازه‌گیری خواص ترموالکتریکی و تعیین نوع حامل‌ها، سامانه‌ای آماده شد که در آن یک طرف نمونه‌ها با یک گرماده الکتریکی داغ شده و طرف دیگر آن سامانه شامل قطعه ترموالکتریک سرد نگه‌داشته شده بود. برای انجام آزمایش، با ثابت نگه‌داشتن دمای طرف سرد، طرف دیگر نمونه به تدریج به وسیله گرماده الکتریکی داغ شده و توسط دو دماسنج قلمیکه در هر دو طرف سرد و داغ نمونه نصب شده بود، دمای طرف داغ و سرد و همزمان اختلاف پتانسیل ترموالکتریک حاصل بین دو ناحیه توسط ولت‌متر اندازه‌گیری شد. در این صورت رابطه مشهور ترموالکتریکی عبارت است از [۵]:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (5)$$

که در این رابطه، S ضریب سیبک، ΔT و ΔV به ترتیب اختلاف دما و اختلاف ولتاژ بین دو سر نمونه‌اند. تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای نمونه‌ها در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش اختلاف دما، ولتاژ ترموالکتریک در جهت منفی افزایش می‌یابد.

شکل ۲: تصاویر SEM لایه‌ها با درصد‌های مختلف مس.



مشخصه‌یابی اپتیکی:

متوسط عبور لایه‌ها در گستره نور مرئی (جدول ۳) نشان می‌دهد نمونه‌های با ناخالص کمتر دارای بیشترین عبور می‌باشند و با افزایش ناخالصی عبور کاهش می‌یابد. کاهش عبور بدلیل جذب مستقیم فوتون و افزایش پراکندگی فوتون به علت افزایش نقص بلوری است. علاوه بر این با افزایش غلظت مس چگالی حامل‌های آزاد افزایش می‌یابد و باعث کاهش عبور می‌شود. تحلیل نمونه‌ها نیز می‌تواند در کاهش عبور موثر باشد.

ضریب جذب لایه‌ها (α) از رابطه زیر محاسبه گردید:

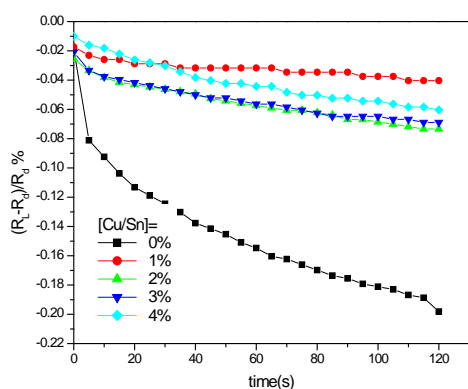
$$\alpha = \frac{2.303 \times A}{t} \quad (3)$$

که در آن A جذب است که توسط دستگاه اسپکتروسکوپی اندازه‌گیری می‌شود و t ضخامت لایه بر حسب نانو متر است. تعیین گاف انرژی (مستقیم) بر اساس رابطه تاوک [۳]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ و محاسبه شیب نمودار مقدار گاف نوری بدست آمده است (شکل ۳ و جدول ۳). با افزایش ناخالصی مس، شاهد رفتار کاهشی - افزایشی گاف می‌باشیم.

می شود. با افزایش غلظت مس و مدت زمان لایه نشانی، حساسیت نوری لایه ها کاهش یافته است.



شکل ۵: نمودار تغییرات حساسیت نوری لایه های تهیه شده با غلظت های مختلف مس در زمان های مختلف لایه نشانی

نتیجه گیری:

مطالعه طیف پراش پرتو X نمونه ها نشان می دهد که آنها دارای ساختار بس بلور می باشند. آنالیز اندازه بلورکها نشان می دهد اندازه آنها در گستره ۲ تا ۴۷ نانومتر می باشند که با افزایش ناخالصی مس روند کاهشی - افزایشی را دنبال می کنند. علاوه بر آن افزایش غلظت مس از ۱ تا ۴ سبب می شود عبور در گستره نور مرئی از ۲٫۹۱ eV تا ۲٫۶۹ eV به ۲۱٪ کاهش و گاف نوری در گستره ی ۲٫۶۹ تا ۲٫۹۱ eV می باشد. مشخصه یابی الکتریکی نمونه ها نشان می دهد افزایش ناخالصی روند کاهشی - افزایشی در مقاومت را داشته است.

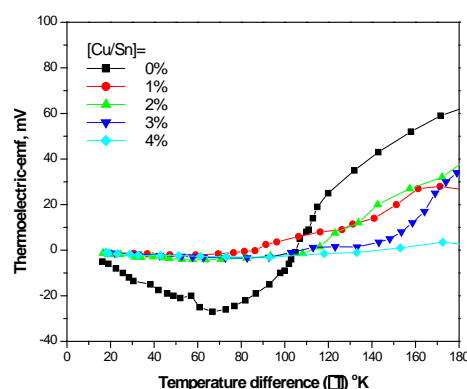
مرجع ها

- [۱] G.H. Yue, D.L. Peng, P.X. Yan, L.S. Wang, W. Wang, X.H. Luo; "Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition"; *Journal of Alloys and Compounds* **468** (2009) 254-257.
- [۲] S.C. Ray, M.K. Karanjai, D.D. Gupta; "Structure and photoconductive properties of dip-deposited SnS and SnS₂ thin films and their conversion to tin dioxide by annealing in air"; *Thin Solid Films* **350** (1999) 72-78.
- [۳] M R Fadvieslam, N Shahtahmasebi, M Rezaee-Roknabadiand M MBagheri-Mohagheghi; "A study of the photoconductivity and thermoelectric properties of Sn_xS_y optical semiconductor thin films deposited by the spray pyrolysis technique"; *Phys. Scr.* **84** (2011) 035705 (8pp).
- [۴] L. Cattin, B. A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernede; "Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions"; *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 5814-5821.
- [۵] Yang Y and Caillat T, Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation, *MRS Bulletin* **31** (2006) 224-229.

نمودار ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دمای ایجاد شده بین دو انتهای نمونه ها، نشان می دهد که برای اختلاف دمای بالای ۱۰۰ C⁰ تغییرات ولتاژ ایجاد شده شدیدتر می باشد.

جدول ۳: نتایج مشخصه یابی الکتریکی لایه ها

$\left[\frac{Cu}{Sn}\right] \%$	۰	۱	۲	۳	۴
متوسط عبور در گستره نور مرئی (%)	۲۳	۳۴	۲۶	۳۰	۲۱
E _g (eV)	۲٫۸	۲٫۶۹	۲٫۷۷	۲٫۹۱	۲٫۷۸
مقاومت ویژه (Ω.cm) × 10 ⁻²	۱٫۱۹	۰٫۷۶۹	۱٫۳۲	۱٫۰۱۷	۰٫۹۷



شکل ۴: پتانسیل ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما

پاسخ نوری:

برای بررسی تأثیر نور بر روی مقاومت لایه ها، نمونه ها در معرض تابش با شدت ثابت ۸۰۰۰ LUX قرار داده شدند. سپس در بازه های زمانی مشخص، مقادیر مقاومت لایه ها ثبت شد و مقاومت نسبی از رابطه زیر:

$$R = \frac{R_L - R_d}{R_d} \quad (۶)$$

بدست آمد، که در آن R_d مقاومت در تاریکی و R_L مقاومت در روشنایی می باشد. نمودارهای تغییرات نسبی مقاومت بر حسب زمان نوردهی رسم گردید. تغییرات پاسخ نوری نسبت به زمان برای تمام لایه ها رفتار نمایی را نمایش می دهد به طوری که در ابتدا با گذشت زمان مقاومت الکتریکی کاهش می یابد و سپس به اشباع می رسد (شکل ۳). شرایط اشباع ناشی از تعداد فرایند آهنگ تولید حامل نوری و بازترکیب حاملها است، که وابستگی زمانی دارد. این پدیده باعث یک حالت تخت در انتهای دیاگرام های فوتورسانایی