بررسی اثر pH بر لایه های نانوساختار مس سلنید

قبادی، نادر[۱]؛ چوبین، سمیه[۱]؛

[۱]گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر

چکیده

در سال‌های اخیر، علم لایه‌های نازک در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه‌ای داشته است. در این پژوهش، لایه‌های نازک مس سلنید با روش لایه نشانی حمام بخار شیمیایی، (CBD)، در pH های مختلف تهیه شدند. خواص ساختاری، مورفولوژی و همچنین نوری، و گاف انرژی نانو ذرات مس سلنید بر اساس تغییرات pH محلول رسوب‌گیری، توسط پراش اشعه X آنالیز SEM و طیف سنجی فرابنفش- مرئی، (UV/Vis) مورد بررسی قرار گرفته است.

Investigation of the pH effect on nanostructured Cupper Selenide thin films

Ghobadi, Nader[۱]; Choobin, somaye[۱]

[۱]Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

Abstract

In the recent years, thin film science has had remarkable growth among the other scientific fields. In this research, copperselenide thin films were prepared by chemical bath deposition method (CBD) in different pHs. Structural properties, morphologies and also optical properties and energy gap of cupper selenide nanoparticles based on changes in pH of solution were investigated by X-ray diffraction, SEM and UV – visible spectroscopy (UV / Vis).

مقدمه

سلنایدهای مس نیمه رساناهای کالکوژنی فلزی نوع p هستند و خواص الکتریکی و اپتیکی مناسبی دارند که بعلت کاربردهای بالقوه شان در زمینه ی رساناهای یونی، مبدلهای ترموالکتریکی و حسگرهای گازی، جاذب برای سلول های خورشیدی، آشکارسازهای نوری و پیش ماده برای تولید مواد فوتوولتاییکی مهم مورد مطالعات بسیاری قرار گرفته اند.[۱،۲،۳]

ساخت و مشخصه یابی این ترکیبات به شکل لایه نازک با توجه به ضخامت در محدوده ی نانو و خصلت بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم در دهه های اخیر مورد توجه قرار گرفته است.

فرایند لایه نشانی حمام بخار شیمیایی (CBD) برای تهیه لایه نازک نیمه رسانای دوتایی وسه تایی از محلولهای آبی در دمای اتاق به دلیل آسان و کم هزینه بودن و توانایی لایه نشانی محلول های جامد بدون نیاز به وسایل پیچیده روشی مناسب میباشد.[۴،۵]

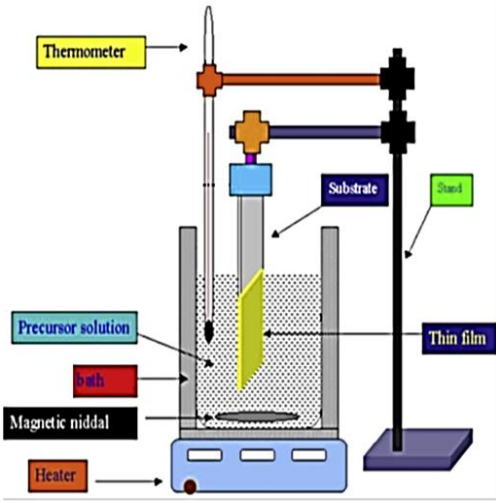
در روش لایه نشانی حمام بخارشیمیایی پارامترهای کنترل پذیر غلظت مواد واکنش دهنده، pH محلول، دمای لایه نشانی و زمان لایه نشانی را میتوان بسته به هدف موردنظر تغییرداد. در این پژوهش اثر pH بر خواص ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی لایه های مس سلنید موردبررسی قرار گرفت.

روشها،مواد آزمایشگاهی ودستگاههای اندازه گیری

لایه های نانوساختاری مس سلنید با استفاده از روش حمام بخار شیمیایی ساخته شد. ابتدا زیرلایه ها در اسید و آب مقطر لکه زدایی و سپس با اتانول و استون در التراسونیک شستشو شدند. مسیر واکنش بر اساس هیدرولیز سلنوسولفات به آنیون های سلناید در محلول قلیایی و تجزیه آرام یونهای کمپلکس است. همه مواد شیمیایی استفاده شده، با خلوص ۹۹ درصد و از شرکت مرک بودند. محلول سلنو سولفات با غلظت ۰/۰۷ M از سلنویم (Se) و ۰/۷ M از سولفیت سدیم (Na_2SO_3) با آب دو بار تقطیر شده در

دمای ۷۰℃ به مدت ۸ ساعت پخت داده شد و پس از خنک شدن محلول از کاغذ صافی رد شد و محلول Na_2SeSO_3 بدست آمد. همچنین، نیترات مس با غلظت ۰/۰۶ M $(Cu(NO_3)_2.3H_2O)$ در آب دوبار تقطیر شده به طور کامل حل شد و رنگ محلول آبی فیروزه ای بود. به منظور بررسی اثر pH آمونیاک بعلت خاصیت کیلیت سازی و آزاد کردن آرام کاتیون فلزی به صورت قطره قطره به محلول اضافه می شود. سه محلول با pH های مختلف توسط pH سنج تهیه شد. در پایان محلولها به رنگ آبی نفتی درآمدند.

در نهایت در بشرهای مورد نظر محلول نیترات مس وسپس سلنوسولفات با نسبت برابر مخلوط شدند و برای رسوبگیری زیرلایه ها به صورت قائم در محلول در آون ۳۶℃ نگه داشته شدند و پس از مدت ۳ ساعت لایه نشانی، برداشته و توسط آب مقطر چندین بار شسته شدند. شمایی از روش CBD در شکل (۱) آمده است. مشخصه یابی ساختاری لایه های نازک مس سلنید از آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Cu-Kα-Philips، با طول موج λ=۱/۵۴Å انجام شد. مورفولوژی لایه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM). برای بررسی خواص اپتیکی لایه ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis با مشخصات Perkin-Elmer Lambda ۲۵-USA استفاده شد.



شکل ۱.شماتیکی از روش لایه نشانی حمام بخار شیمیایی

نتایج و بحث

لایه نشانی شیمیایی مس سلنید بر مبنای تجزیه سلنوسولفات در محلول قلیایی حاوی نمک مس (II) و عامل کمپلکس ساز مناسب است که این عامل اجازه کنترل غلظت یونهای cu^{2+} را میدهد. فرآیند رسوب هم میتواند در حجم محلول و هم در سطح زیر لایه رخ دهد که دومی منجر به شکل گیری لایه میشود. در محیط قلیایی، یون سلنوسولفات به هیدروکسید سلنیوم و یونهای سلنیوم هیدرولیز می شود[۳].

$$SeSO_3^{2-} + OH^- = HSe^- + SO_4^{2-}$$

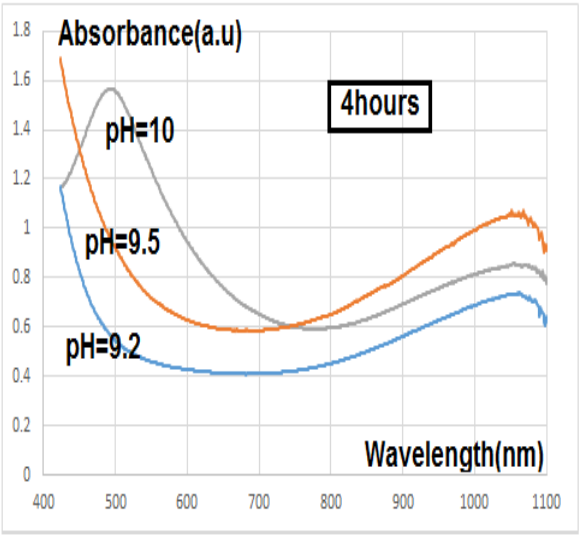
$$HSe^- + OH^- = H_2O + Se^{2-}$$

با فرآیند یون- یون:

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4\,NH_3$$

$$Cu^{2+} + Se^{2-} \longrightarrow CuSe$$

شکل (۲)، طیف جذبی لایه های نازک مس سلنید در دمای ۳۶ درجه‌ی سانتیگراد با زمان رسوب‌گیری ۴ ساعت می‌باشد. با افزایش pH لبه‌ی جذب افزایش یافته و در ناحیه‌ی مرئی قرار می‌گیرند.



شکل ۲. نمودار طیف جذبی لایه های نازک مس سلنید در pH های ۹/۲، ۹/۵ و ۱۰ در دمای ۳۶ درجه به مدت ۴ ساعت

برای به دست آوردن گاف انرژی نواری از معادله‌ی تاوک شروع می‌کنیم؛ به این صورت که در ناحیه‌ی جذب نوری بالا داریم:

$$\alpha h\upsilon = B(h\upsilon - E_{gap})^n \qquad (۱)$$

که E_{gap} گاف نواری، B یک ثابت است[۶]، hν انرژی فوتون فرودی می‌باشد.nشاخصی است که ماهیت گذارهای الکترونی برای جذب را مشخص می‌کند؛ مقادیر آن برای انواع گذارها متفاوت است و می‌تواند ۱، ۱/۲، ۲، ۳/۲ و ۳ را به خود بگیرد. $\alpha(\omega)$ ضریب جذب نام دارد که با رابطه‌ی بیر- لامبرت، محاسبه می‌شود.

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{۲.۳۰۳}{d}\right)A \qquad (۲)$$

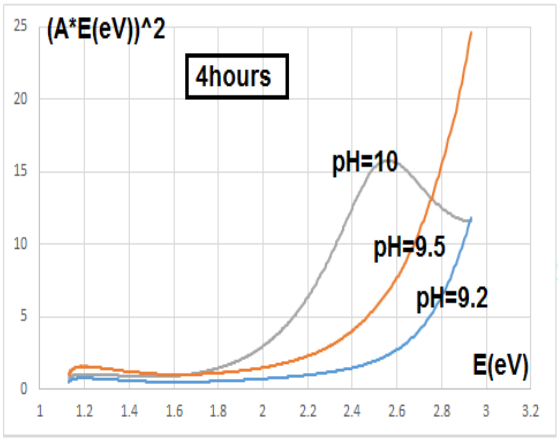
در رابطه‌ی فوق، d ضخامت لایه و A مقدار جذب لایه است [۷]. مقدار n برای مس سلنید، ۱/۲ است که معرف گذار مجاز مستقیم می‌باشد [۸].

می‌دانیم که، $E_{gap} = h\nu = hc / \lambda$، h ثابت پلانک، c سرعت نور و λ طول موج است.

$hc= ۱۲۳۹/۸۳ E_{gap} = ۱۲۳۹/۸۳/ \lambda$ و

با جاگذاری n= ۱/۲ در رابطه (۱)، منحنی تغییرات $(\alpha h\upsilon)^۲$ را بر حسب انرژی $h\upsilon$رسم می‌کنیم. مقادیر E_{gap} با برون‌یابی بخش خطی این منحنی در محل قطع محور hν در نقطه‌ای که $(\alpha h\upsilon)^۲$ =۰ است، به‌دست می‌آید.

شکل (۳)، اثر افزایش pH لایه های نازک مس سلنید در دمای ۳۶ درجه‌ی سانتیگراد با زمان رسوب‌گیری ۴ ساعت را نشان میدهد.



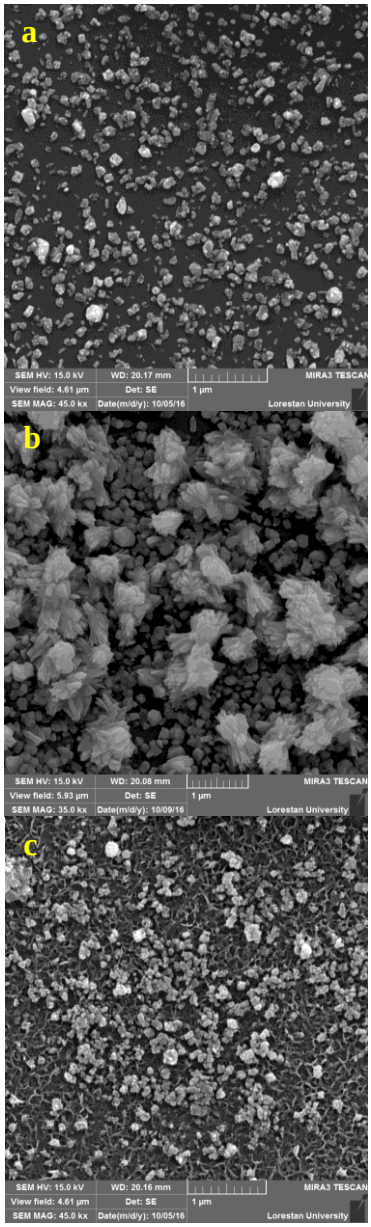
شکل ۳. نمودار گاف انرژی لایه های نازک مس سلنید در pH های ۹/۲، ۹/۵ و ۱۰ در دمای ۳۶ درجه به مدت ۴ ساعت

در جدول (۱) مقادیر گاف انرژی نواری با تغییرات pH در دمای ۳۶ درجه‌ی سانتیگراد آورده شده است. با افزایش pH سایز ذرات بزرگتر شده و گاف انرژی کاهش یافته است.

جدول (۱). گاف انرژی با تغییرات pH

pH	۹/۲	۹/۵	۱۰
انرژی (eV)	۲/۶	۲/۵	۲/۰۱

به منظور بررسی مورفولوژی لایه های نازک از آنالیز SEM استفاده شد.

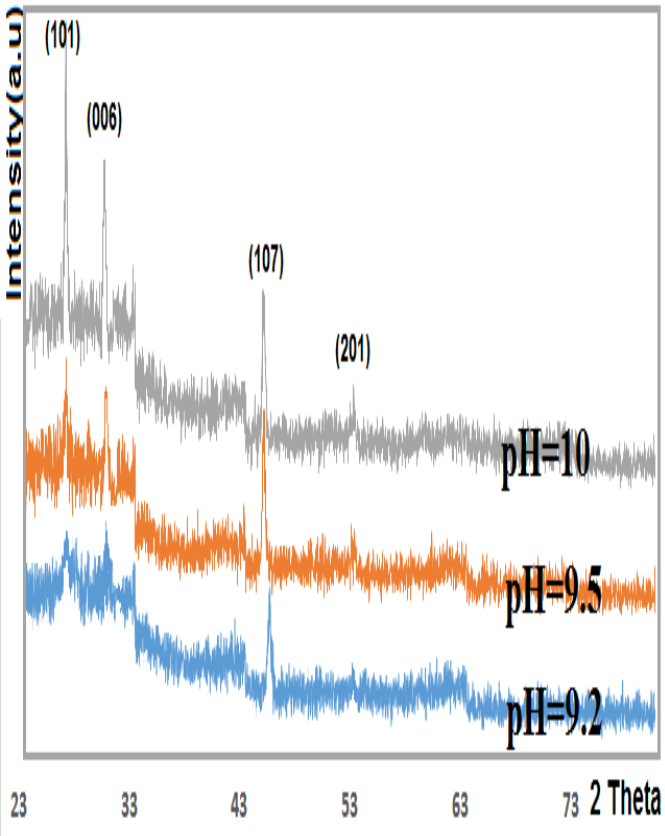


شکل ۴. تصاویر SEM لایه های نازک مس سلنید در دمای ۳۶ درجه به مدت ۴ ساعت به ترتیب در pH های(a) ۹/۲،(b) ۹/۵ و (c) ۱۰

تصاویر SEM لایه های نازک مس سلنید که در pH های ۹/۲، ۹/۵ و ۱۰ در دمای ۳۶ درجه به مدت ۴ ساعت تهیه شدند، در شکل (۴) نشان داده شده اند.

همانطور که از تصاویر مشاهده میشود ابعاد ذرات در محدوده ی نانو میباشد. با افزایش تدریجی pH، نانوذرات از دانه های مکعبی در pH =۹/۲ به شکل گل گونه در pH =۹/۵ تغییر کرده است

با بررسی XRD نمونه‌های مس سلنید این نتیجه به‌دست آمد که با افزایش pH، نانو ذرات به سمت بلوری شدن پیش می‌روند. شکل (۵)، نتایج XRD لایه های نازک مس سلنید، در pH های مختلف ۹/۲، ۹/۵ و ۱۰ رسوب‌گیری می‌باشند. الگوی XRD برای لایه‌های نازک همان طور که در نمودارها نشان داده شده و با مقایسه‌ای که با الگوی استاندارد آن انجام شده است، بیشترین شدت را در زاویه‌ی ۴۴/۱۴ درجه دارا می‌باشد.



شکل ۵. تصاویر XRD لایه های نازک مس سلنید در دمای ۳۶ درجه به مدت ۴ ساعت به ترتیب در pH های ۹/۲، ۹/۵ و ۱۰

نتیجه گیری

بررسی تغییرات pH لایه های نازک مس سلنید نشان داد که با افزایش pH محلول، نانو ذرات بیشتر رشد کرده و بزرگ‌تر می‌شوند و گاف انرژی کاهش می‌یابد. تصاویر SEM مشخص می‌کند که رشد نانو ذرات تابعی از پارامتر pH است و در pH=۹/۵ رشد بهتری از لایه مس سلنید بوجود آمده است.

با بررسی پراش پرتو X مشخص شد که وقتی pH افزایش می‌یابد، نقص شبکه برطرف شده و لایه بلوری می‌شود. با افزایش زمان شدت پیک‌ها بیشتر و اندازه‌ی دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شود.

مرجع‌ها

[۱] A .Astam, Y .Akaltun and M .Yıldırım, “Conversion of SILAR deposited Cu_2Se_2 thin films to$Cu_{2-x}Se$ by annealing”, *Materials Letters*, ۱۶۶ (۲۰۱۶)۹–۱۱.

[۲] Y.Z. Li, X.D. Gao, C. Yang and F.Q. Huang, “The effects of sputtering power on optical and electrical properties of copper selenide thin films deposited by magnetron sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds* ۵۰۵ (۲۰۱۰) ۶۲۳–۶۲۷.

[۳] B. Pejova and I. Grozdanov, “Chemical Deposition and Characterization of Cu_2Se_2 and CuSe Thin Films”, *Journal of Solid State Chemistry* ۱۵۸ (۲۰۰۱) ۴۹-۵۴.

[۴] V.M. Bhuse, “Chemical bath deposition of Hg doped CdSe thin films and their characterization”, *Materials Chemistry and Physics* ۹۱ (۲۰۰۵) ۶۰–۶۶.

[۵] A. U. Ubale, Y. S. Sakhare, M. V. Bhute, M. R. Belkhedkar and A.Singh, “Size-dependent structural, electrical and optical properties of nanostructured iron selenide thin films deposited by Chemical Bath Deposition Method”, *Solid State Sciences* ۱۶ (۲۰۱۳) ۱۳۴-۱۴۲.

[۶] M. Pal , K.Hirota, H.Sakata, “Electrical and optical properties of as deposited V_2O_5 –TeO_2 amorphous films and their annealing effectphys”. *phys. stat. sol. (a)*,۱۹۶.No. ۲, ۳۹۶-۴۰۴ (۲۰۰۳).

[۷] L. Escobar-Alarcon, A. Arrieta, E. Camps, S. Muhl, S. Rodil, E. Vigueras- Santiago. “An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films” *Applied surface science*, ۲۵۴(۲۰۰۷)۴۱۲-۴۱۵.

[۸] G. Hodes; "Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films", New York, *Marker Dekker*, (۲۰۰۳), ۲۷۰.