

بررسی اثر دمای محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CuS خالص

تهیه شده به روش حمام شیمیایی

خطیب زاده، مرضیه؛ عشقی، حسین

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

در این مقاله، به بررسی خواص ساختاری، الکتریکی، ترموالکتریکی و اپتیکی لایه های نازک سولفید مس که به روش حمام شیمیایی (CBD) بر روی زیرلایه ی شیشه در دماهای مختلف تهیه شده اند، پرداخته ایم. تصاویر FESEM نمونه ها نشان گر شکل گیری دانه های نانومتری (کوچکتر از 100 nm)، و مشخصه یابی ساختاری آنها حاصل از طیف نگاری XRD بیان گر تشکیل ساختار آمورف در لایه های رشد یافته است. بررسی خواص ترموالکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه ها می باشد. هم چنین بررسی خواص اپتیکی نشان می دهد که گاف نواری اپتیکی لایه ها در بازه 2/62 eV - 2/82 eV بوده و با افزایش دمای محلول کاهش پیدا کرده اند. این تغییرات می تواند ناشی از تغییرات پهنای دنباله نواری وابسته به تهی جاهای مس در ماده باشد.

The effect of solution temperature on the structural, electrical and optical properties of CuS thin films prepared by chemical bath deposition technique

A Khatibzadeh, Marziyeh; Eshghi, Hosein

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Abstract

In this paper, we have investigated the structural, electrical, thermo-electrical and optical properties of copper sulphide (CuS) thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method on glass substrate in different solution temperatures. The FESEM images indicated the presence of nano-grains (less than 100 nm) in the layers; and the structural characterizations by XRD spectra showed the formation of amorphous structure in the grown samples. The thermo-electrical study revealed p-type conductivity in these samples. Also the optical properties revealed that the optical band gap of the layers is in the range of 2.62-2.82 eV, and are decreased with increasing the solution temperature. These variations could be attributed to the variations of the band tail width related to Cu-vacancy defects in the material.

PACS No. 78.67

الکترونیکی، اپتیکی و شیمیایی منحصر به فرد ماده ای نوید بخش در سلول های خورشیدی در تبدیل انرژی خورشیدی [۱] و نیز به عنوان فیلتر های گزیننده ی نور در زمینه ی طراحی و معماری پنجره ها (برای کنترل نور خورشید در مناطق گرمسیر) [۲] مورد توجه زیادی قرار گرفته است. با توجه به گزارش های منتشر شده، لایه های رشد یافته می توانند به صورت فازهای بلوری گوناگونی

مقدمه

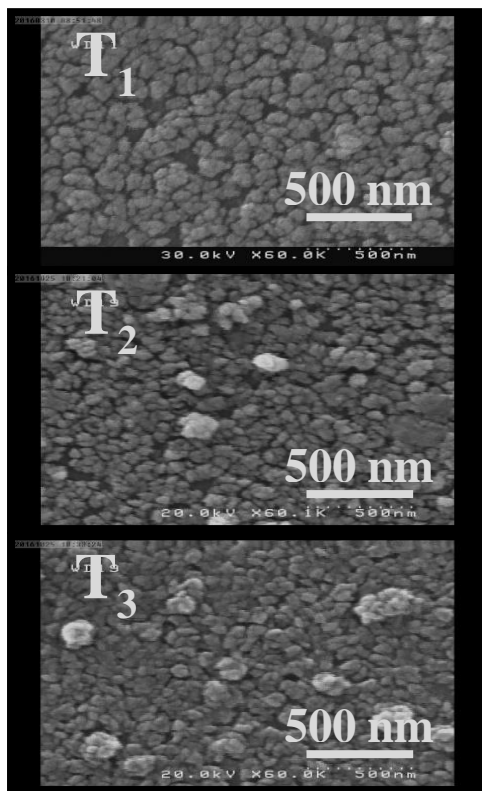
در سال های اخیر لایه های نازک نیم رسانای کالکوژنی به خاطر کاربرد های گسترده شان در زمینه های متعددی از علوم و تکنولوژی مورد توجه روز افزونی قرار گرفته اند که پیامد آن کاهش جدی در هزینه ی تولید قطعات نیم رسانا می باشد. ماده ی Cu_xS به عنوان یک نیم رسانای کالکوژنی دوتایی با خواص

گستره ی ۸۰-۱۰ درجه و برای سنجش طیف های عبور و جذب نوری نمونه ها در گستره طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis., Shimadzo – 1800 استفاده کرده ایم. برای تعیین مقاومت سطحی نمونه ها از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 در گستره ی ولتاژ ۲- تا ۲ استفاده شده است.

نتایج و بحث

الف) مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی نمونه ها را در مقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد. این تصاویر نشان گر آن است که سطح لایه های T₁ و T₂ و T₃ از دانه هایی تشکیل شده اند که به مرور با افزایش دمای محلول از حدود ۵۰ به ۴۰ و سرانجام به حدود ۳۰ nm در حالت فشرده رسیده است.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی

ب) ویژگی های ساختاری

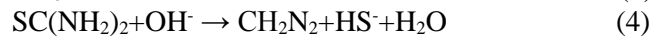
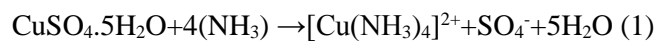
برای مطالعه ی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۲ طیف XRD نمونه های

شامل digenite(Cu_{1.8}S), anilite(Cu_{1.75}S), covelite(CuS), djuleite(Cu_{1.95}S) و chalcocite(Cu₂S) ظاهر شوند [۳]. این خصوصیات اغلب با استفاده از ترکیب فازی Cu_xS که وابسته به تناسب عنصری و دمای لایه نشانی می باشد؛ تعیین می شود. برای تهیه ی این ماده از تکنیک های بسیاری نظیر اسپری پایرولیز [۴]، حمام شیمیایی [۵]، رسوب گذاری شیمیایی بخار [۶]، هیدروترمال [۷] و... استفاده شده است. در این میان روش حمام شیمیایی به دلیل سادگی تکنولوژی و پایین بودن هزینه از توجه بیشتری برخوردار می باشد.

در این مقاله به بررسی تاثیر دمای محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی، ترموالکتریکی و اپتیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده با روش حمام شیمیایی پرداخته ایم.

جزئیات کارهای آزمایشگاهی

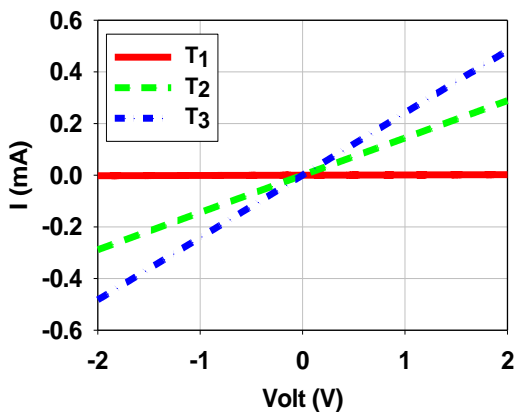
لایه های نازک CuS بر روی زیرلایه ی شیشه به روش حمام شیمیایی لایه نشانی شدند. قبل از لایه نشانی، ابتدا زیرلایه ها با آب و صابون شستشو داده شده و سپس در بشر حاوی استون و آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند. محلول آبی شامل ۱۰ ml سولفات مس (CuSO₄.5H₂O) و تیوره ۰/۱ مولار (SC(NH₂)₂) و ۱۱ ml آمونیاک (NH₃) برای تهیه لایه های نازک سولفید مس استفاده شده است. زیرلایه ها به مدت ۲ ساعت در دما های متفاوت ۲۵ و ۳۰ و ۳۵ C° (به ترتیب نمونه های T₁، T₂ و T₃) در محلول فوق به طور عمودی غوطه ور بوده اند. فرآیند تشکیل لایه های نازک طی واکنش های زیر صورت می گیرد [۷] و [۸]:



برای شناخت مورفولوژی سطح نمونه ها از دستگاه FESEM

مدل S.4160 استفاده شده است. به منظور مشخصه یابی نمونه ها از پراش پرتو X توسط دستگاه Bruker – D&Advance وابسته به خط طیفی CuK α با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه ۲θ در

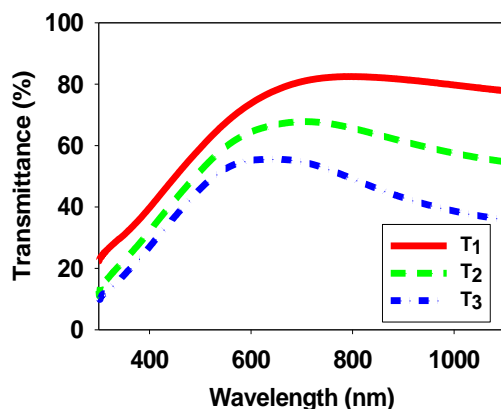
از کمترین مقدار ($4/2 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$) - نمونه ی نسبتاً فلز گون- برخوردار است. این تغییرات می تواند گویای تفاوت در تراکم حامل های بار آزاد در نمونه های فوق ناشی از توزیع تراکم ترازهای ناکاملی های شبه پذیرنده در نزدیکی لبه ی نوار ظرفیت در این لایه ها باشد.



شکل ۴: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده

و) ویژگی های اپتیکی

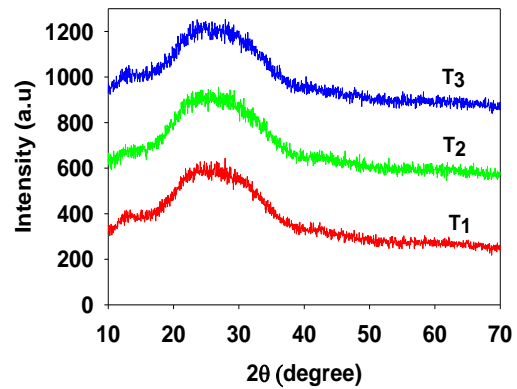
شکل ۵ طیف عبور اپتیکی لایه های رشد داده شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دمای محلول مقدار عبور نوری نمونه ها در تمامی گستره ی طول موجی کاهش یافته است. این نحوه ی تغییر با توجه به میزان جذب نور توسط حامل های آزاد مطابقت دارند؛ به طوری که نمونه با بیشترین مقاومت الکتریکی (T_1) از بیشترین عبور و نمونه با کمترین مقاومت الکتریکی (T_3) از کمترین عبور برخوردار است.



شکل ۵: طیف عبور اپتیکی در لایه های مورد بررسی

در شکل ۶ طیف جذب اپتیکی لایه های رشد یافته، نشان داده شده است. این نتایج نشان گر آن است که میزان جذب لایه های

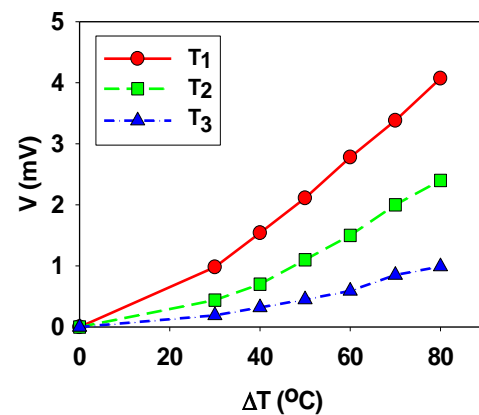
رشد یافته را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این طیف حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. این امر می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد نمونه ها در محلول باشد.



شکل ۶: طیف XRD نمونه های تحت بررسی

ج) خواص ترموالکتریکی

در این مرحله به منظور مطالعه ی نوع رسانندگی نمونه ها (n و یا p) از آزمایش سیبک استفاده شده است. نتایج وابسته در شکل ۳ نشان داده شده اند. این نتایج گویای آن است که هر سه نمونه دارای رسانندگی حاملی از نوع p (حفره) متاثر از وجود ترازهای شبه پذیرنده وابسته به تهی جاهای مس در جایگاه های شبکه ای نمونه های رشد داده شده می باشد [۴].



شکل ۳: مشخصه ولتاژ-دما وابسته به اثر سیبک در نمونه های رشد داده شده

د) خواص الکتریکی

در شکل ۴ نمودار تغییرات جریان - ولتاژ برای نمونه های رشد یافته نشان داده شده است. این داده ها بیان گر این واقعیت می باشد که مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ی T_1 از بیشترین مقدار ($340 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$) - نمونه ی نسبتاً عایق گون- و نمونه ی T_3

پهنای دنباله ی نواری ناشی از حضور ترازهای ناکاملی های بلوری در لایه ها (بخش د) که به خواص الکتریکی لایه مربوط می شود به خوبی سازگار است، به طوری که نمونه ی به طور نسبی عایق گون (T₁) با کمترین رسانندگی الکتریکی و در نتیجه کمترین پهنای دنباله ی نواری از بیشترین میزان گاف نواری، و نمونه ی فلز گون (T₃) با بیشترین پهنای دنباله ی نواری از کمترین مقدار گاف نواری در بین این نمونه ها برخوردار می باشد.

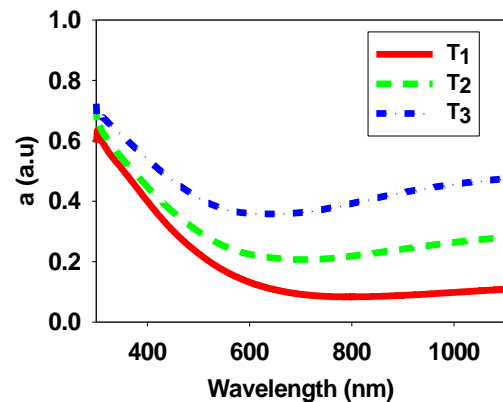
نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه های نازک ساختار CuS را بر روی زیرلایه ی شیشه به روش حمام شیمیایی در دما های متفاوت لایه نشانی کردیم. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترمو الکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه ها می باشد. تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها، با توجه به نتایج به دست آمده از خواص الکتریکی آن ها، نشانگر تاثیر پهنای دنباله ی نواری در مقدار گاف ممنوع انرژی در گستره ۲/۶۲ تا ۲/۸۲ eV است. هم چنین مشاهده شد که با افزایش دمای محلول میزان گاف نواری نمونه ها کاهش می یابد.

مرجع ها

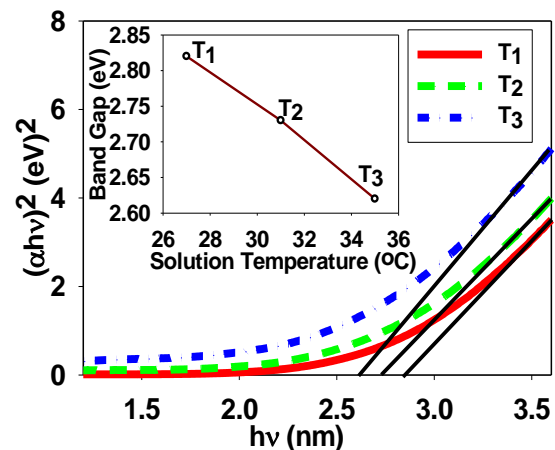
- [1] Abhay A. Sagade, Ramphal Sharma, "Copper sulphide (Cu₂S) as an ammonia gas sensor working at room temperature", *Sensors and Actuators Bn*(2008) **133** 135–143.
- [2] Nourhene Kamoun Allouche, Tarak Ben Nasr, Cathy Guasch, Najoua K. Turki, "Optimization of the synthesis and characterizations of chemical bath deposited Cu₂S thin films", *C. R. Chimie* (2010) **13** 1364–1369.
- [3] H.M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, "Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films", *Applied Surface Science* (2002) **202**, 47–56.
- [4] M. Adelifard, H. Eshghi, and M. M. B. Mohagheghi, "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*, (2012), vol. **258**, no. 15, pp. 5733–5738.
- [5] Nillohit Mukherjee, Arijit Sinha, Gobinda Gopal Khan, Debraj Chandra, Asim Bhaumik, Anup Mondal, "A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique", *Materials Research Bulletin* (2011) **46**, 6–11.
- [6] Liesbeth Reijnen, Ben Meester, Frits de Lange, Joop Schoonman, and Albert Goossens, "Comparison of Cu₂S Films Grown by Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition", *Chem. Mater.*, (2005), **17** (10), pp 2724–2728.
- [7] Poulomi Roy and Suneel K. Srivastava, "Hydrothermal Growth of CuS Nanowires from Cu–Dithioxamide, a Novel Single-Source Precursor", *Crystal Growth & Design*, (2006), **6** (8), pp 1921–1926.
- [8] S.U. Offiah, P.E. Ugwoke, A.B.C. Ekwealor, S.C. Ezugwu, R.U. Osuji, F.I. EzemaT, "Structural and Spectral Analysis of Chemical Bath Deposited Copper Sulfide Thin Films For Solar Energy Conversions", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **7**, (2012), 165 – 173.

مورد بررسی با افزایش دمای محلول بر اثر افزایش جذب حامل های آزاد در لایه های رشد یافته افزایش یافته است.



شکل ۶: طیف جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی

با استفاده از طیف جذب لایه ها می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه ها بر اساس رابطه ی $(ahv)^2 = A(hv - E_g)^2$ و با رسم منحنی $(ahv)^2$ بر حسب hv و تعیین محل برونابی داده ها در ناحیه ی انرژی بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ عمل کرد. در این عبارت a ضریب جذب، hv انرژی فوتون های فرودی و E_g گاف نواری ماده می باشد. این تحلیل در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها

چنان چه مشاهده می شود با افزایش دمای محلول مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها به مرور از ۲/۸۲ eV در نمونه ی T₁ به ۲/۷۳ eV در نمونه ی T₂ و ۲/۶۲ eV در نمونه ی T₃ رو به کاهش گذارده اند (شکل پیوست). این نتایج به خوبی با تغییرات