

مطالعه اثر غلظت بر خواص ساختاری لایه‌های نازک سولفید آهن تهیه شده به روش اسپری

پایرولیز

جباری ثانی^۱، فاطمه^۱؛ فدوی اسلام، محمد رضا^۲^۱دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان، میدان دانشگاه، دامغان^۲گروه فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک نیمه‌رسانای سولفید آهن به روش اسپری پایرولیز بر روی بسترهای شیشه‌ای با دماهای بستر یکسان ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت‌های مختلف غلظت گوگرد به آهن تهیه شده است. سپس در شرایط یکسان سولفوریزه شدند و خواص ساختاری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. لایه‌های تهیه شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شده‌اند. بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها به کمک طیف XRD نشان دهنده این است که نمونه‌ها دارای ساختار بس بلور با جهت‌گیری‌های ارجح صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز سولفید آهن بوده و متوسط اندازه بلورک‌ها و فاصله صفحات بلوری برای نمونه تهیه شده در نسبت غلظت گوگرد به آهن ۱:۱ تقریباً دارای کمترین مقدار است.

Effect of concentration on structural properties of thin layers of iron sulfide prepared by spray pyrolysis

Jabari Sani; Fatemeh¹, Fadavieslam; Mohammadreza²¹Department of Physics, University of Damghan, Damghan,²Department of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract

In this paper, FeS_2 thin films prepared by spray pyrolysis technique on glass substrates with Same substrate temperatures at 350°C and Then incubated in the same conditions sulfur And structural and optical properties of thin films has been studied. Produced layyer are characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM). Scanning of structrual properties with X-ray diffraction(XRD) showed that all samples were polycrystalline with perefered orientation of samples in (111),(200),(210),(211),(220) and (311) FeS_2 and average of nano crystallite size and plate space of samples wiche was in 1:1 ratio of Fe:S is almost the least.

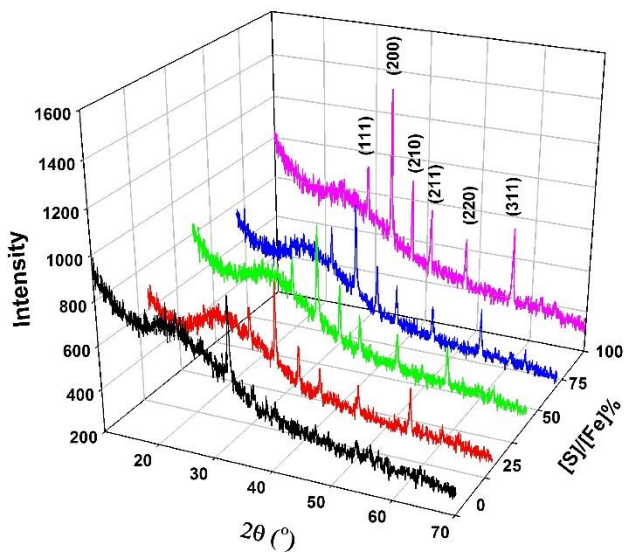
PACS No. 68

مقدمه

مطلوب مثل ضریب جذب بالا $\alpha = 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ در طول موج $\lambda = 633 \text{ nm}$ است [۲]. ضریب جذب نوری بالا و گاف نوری مناسب سولفید آهن آن را برای استفاده در سیستم‌های تبدیل انرژی خورشیدی مناسب کرده است [۶-۲]. علاوه براین، این ماده از مواد غیر سمی و فراوان در طبیعت تهیه می‌شود [۸-۷]. با وجود اینکه پیوند p/n از ترکیب (FeS_2) ساده است و عناصر آن غیر سمی و

دی سولفید آهن (پیریت) (FeS_2)، با ساختار بلوری در میان کاندیدهای بالقوه لایه‌های نازک قرار گرفته است که برای اثر فتوولتائیک مناسب‌اند. نتایج مطالعات اقتصادی نشان داد که کاربرد دی سولفید آهن در صنعت فتوولتائیک به دلیل گاف نوری مناسب و فراوانی آهن و گوگرد است [۱]. FeS_2 دارای خواص بسیار

شامل صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط به فاز FeS_2 مکعبی می‌باشند.



شکل ۱: طیف‌های مقایسه‌ای XRD لایه‌های نازک سولفید آهن در غلظت‌های مختلف گوگرد.

نتایج XRD نشان می‌دهد که اندازه شدت قله‌ها با افزایش مقدار تیوره افزایش می‌یابد.

محاسبه اندازه دانه‌ها با استفاده از رابطه شرر انجام شده [۱۶]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱)$$

فاصله بین صفحات بلوری d را می‌توان به کمک رابطه براگ بدست آورد [۱۷].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (۲)$$

نتایج محاسبات D و d در جدول (۲) ارائه شده است.

بررسی اندازه نانو بلورک‌ها نشان می‌دهد که به‌طور کلی با افزایش غلظت گوگرد اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد.

جدول ۲: جزئیات مربوط به طیف XRD نمونه‌ها

نسبت $\text{FeS}:۱:۰$						
(hkl)	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۱۰)	(۲۱۱)	(۲۲۰)	(۳۱۱)
$2\theta(^{\circ})$	—	۳۳٫۱۳	۳۷٫۰۸	۴۰٫۸۰	—	۵۶٫۲۸
$D(\text{nm})$	—	۴۲	۱۸	۱۴	—	۱۹
$d(\text{nm})$	—	۲٫۷۰۴	۲٫۴۲۵	۲٫۲۱۲	—	۱٫۶۳۵
نسبت $\text{FeS}:۱:۰٫۲۵$						

به وفور در طبیعت پیدا می‌شود ولی گاف نوری $۰٫۹۵\text{eV}$ آن باعث محدودیت در بهره‌وری از آن در سیستم‌های خورشیدی است زیرا بیشترین بهره‌وری با گاف نوری $۱٫۳\text{eV}$ بدست می‌آید [۹، ۱۰]. لایه‌های نازک پیریت توسط روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی شامل MOCVD [۱۱]، اسپری پایرولیز [۱۲]، کند و پاش [۱۳]، حمام شیمیایی [۱۴-۱۵] تهیه شده است. در این پژوهش لایه‌های نازک پیریت با استفاده از روش اسپری پایرولیز با هدف بررسی اثر غلظت سولفور بر خواص لایه‌ها تهیه شد.

بخش تجربی:

در این پژوهش لایه‌های نازک سولفید آهن بر روی بسترهای شیشه-ای به روش اسپری پایرولیز لایه‌نشانی شدند. در هر مرحله ۱۰۰cc محلول اسپری گردید. این محلول شامل کلرید آهن ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و تیوره ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) بود که در ۱۰۰cc آب دیونیزه حل شده بود. غلظت آهن در محلول $۰٫۰۳$ مولار و نسبت غلظت‌های گوگرد به آهن در محلول به ترتیب ۰، $۰٫۲۵$ ، $۰٫۷۵$ و ۱ بوده است. قبل از تهیه لایه بسترهای شیشه‌ای از آلودگی‌های آلی و معدنی تمیز کاری شده و بر روی صفحه چرخان قرار داده شده‌اند. سپس محلول تهیه شده بر روی بسترها اسپری شد. به این ترتیب لایه‌های سولفید در شرایط یکسان لایه نشانی مطابق جدول (۱) در نسبت‌های مولی مختلف تهیه شدند.

جدول ۱: شرایط لایه‌نشانی لایه‌ها

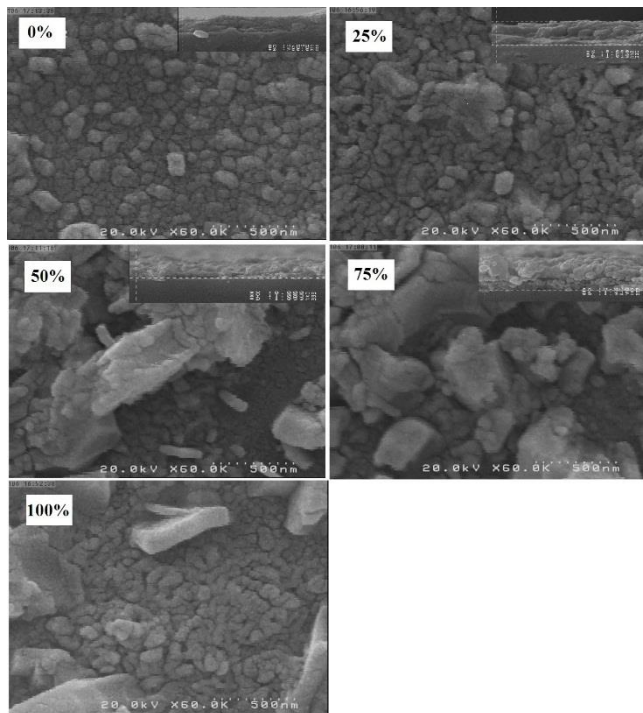
ارتفاع نازل (cm)	۳۵
فشار (atm)	۳
آهنگ لایه‌نشانی (ml/min)	۲۰
حجم محلول (cc)	۱۰۰

جهت تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو X مدل D8 ADVANCE-BRUKER استفاده شد و به منظور بررسی خواص اپتیکی از دستگاه UV-vis مدل 4802 UV-vis double beam spectrophotometer استفاده شد.

بحث و نتیجه گیری:

پراش پرتو ایکس:

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها شکل (۱) نشان می‌دهد نمونه‌ها دارای ساختار بس بلور می‌باشند. همچنین قله‌های ارجح



شکل (۲)

اندازه ضخامت لایه‌ها با استفاده از تصاویر SEM بدست آمد و نتایج آن در جدول (۳) ذکر گردیده است.

جدول ۳: نتایج ضخامت سنتی لایه‌های نازک دی سولفید آهن

غلظت گوگرد نمونه (%)	۰	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰
ضخامت (nm)	۷۱۰	۹۴۰	۹۸۰	۱۲۵۰	۱۴۸۰

تمامی این آزمایش‌ها در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه دامغان انجام شد.

نتیجه گیری

بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها به کمک طیف XRD نشان دهنده این است که نمونه‌ها دارای ساختار بس بلور با جهت گیری-های ارجح صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز دی سولفید آهن بوده و متوسط اندازه نانو بلورک‌ها و فاصله صفحات بلوری برای نمونه تهیه شده با نسبت غلظت گوگرد به آهن ۱:۱ تقریباً دارای کمترین مقدار است و در این غلظت ساختار بس بلوری کاملتر است. با افزایش غلظت ضخامت لایه افزایش می‌یابد.

مرجع‌ها

- [۱] C. Wadia, A. Paulalvisatos, Daniel M. Kammen. "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment." Environmental science & technology 43.6 (2009): 2072-2077.

(hkl)	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۱۰)	(۲۱۱)	(۲۲۰)	(۳۱۱)
2θ(°)	۲۸٫۵۴	۳۳٫۰۷	۳۷٫۱۹	۴۰٫۸۸	۴۷٫۴۸	۵۶٫۳۱
D(nm)	۳۵	۳۰	۳۰	۳۶	۳۷	۴۶
d(nm)	۳٫۱۲۸	۲٫۷۰۹	۲٫۴۱۷	۲٫۲۰۸	۱٫۹۱۵	۱٫۶۳۴
نسبت FeS:۰٫۵۰						
(hkl)	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۱۰)	(۲۱۱)	(۲۲۰)	(۳۱۱)
2θ(°)	۲۸٫۵۲	۳۳٫۱۱	۳۷٫۲۱	۴۰٫۷۶	۴۷٫۵۰	۵۶٫۲۶
D(nm)	۳۵	۳۵	۳۱	۲۷	۳۲	۵۷
d(nm)	۳٫۱۲۹	۲٫۷۰۶	۲٫۴۱۶	۲٫۲۱۴	۱٫۹۱۴	۱٫۶۳۵
نسبت FeS:۱٫۰۷۵						
(hkl)	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۱۰)	(۲۱۱)	(۲۲۰)	(۳۱۱)
2θ(°)	۲۸٫۴۸	۳۳٫۰۷	۳۷٫۰۸	۴۰٫۷۹	۴۷٫۴۵	۵۶٫۳۶
D(nm)	۳۵	۵۳	۳۶	۵۴	۴۴	۵۷
d(nm)	۳٫۱۳۴	۲٫۷۱۰	۲٫۴۲۴	۲٫۲۱۳	۱٫۹۱۶	۱٫۶۳۳
نسبت FeS:۱						
(hkl)	(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۱۰)	(۲۱۱)	(۲۲۰)	(۳۱۱)
2θ(°)	۲۸٫۵۲	۳۳٫۰۵	۳۷٫۱۳	۴۰٫۸۷	۴۷٫۵۲	۵۶٫۲۹
D(nm)	۳۰	۴۲	۳۱	۳۶	۴۴	۴۶
d(nm)	۳٫۱۳۰	۲٫۷۱۱	۲٫۴۲۲	۲٫۲۰۸	۱٫۹۱۳	۱٫۶۳۴

تصاویر SEM:

تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل (۲) نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای سطح یکنواخت و بدون ترک می‌باشند. متوسط اندازه دانه‌ها برای لایه‌های با غلظت گوگرد به آهن بر حسب درصد ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ به ترتیب ۸۳، ۸۰، ۱۳۸، ۱۴۰ و ۹۸ نانومتر است.

- [۲] A. Ennaoui, H. Tributsch. "Iron sulphide solar cells." *Solar cells* 13, no. 2 (1984): 197-200.
- [۳] M. Bronold, et al. "*Thin pyrite (FeS₂) films by molecular beam deposition.*" *Thin Solid Films* 304.1 (1997): 178-182
- [۴] V. Euert, et al. "*Electronic structure of FeS 2: The crucial role of electron-lattice interaction.*" *Physical Review B* 57.11 (1998): 6350.
- [۵] N. Hamdadou, A. Khelil, J.C. Berne`de. "*Pyrite FeS 2 films obtained by sulphuration of iron pre-deposited films.*" *Materials chemistry and physics* 78.3 (2003): 591-601.
- [۶] W. Jaegermann, H. Tributsch, J. Appl. Electrochem. "*Photoelectrochemical reactions of FeS2 (pyrite) with H2O and reducing agents.*" *Journal of applied electrochemistry* 13.6 (1983): 743-750.
- [۷] Ares, J. R., et al. "*Evolution of the Seebeck coefficient during the formation and crystallization of pyrite thin films.*" *Journal of Physics: Condensed Matter* 10.19 (1998): 4281.
- [۸] T. Harada. "*Transport Properties of Iron Dichalcogenides FeX 2 (X= S, Se and Te).*" *Journal of the Physical Society of Japan* 67.4 (1998): 1352-1358.
- [۹] A. Yamamoto, et al. "*Pyrite (FeS 2) thin films prepared by spray method using FeSO 4 and (NH 4) 2 S x.*" *Solar energy materials and solar cells* 75.3 (2003): 451-456.
- [۱۰] A. Ennaoui, et al. "*Iron disulfide for solar energy conversion.*" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 29.4 (1993): 289-370.
- [۱۱] G. Chatzitheodorou, et al. "*Thin photoactive FeS 2 (pyrite) films.*" *Materials research bulletin* 21.12 (1986): 1481-1487.
- [۱۲] G. Smestad, et al. "*Formation of semiconducting iron pyrite by spray pyrolysis.*" *Solar energy materials* 18.5 (1989): 299-313.
- [۱۳] M. Birkholz, et al. "*Sputtering of thin pyrite films.*" *Solar energy materials and solar cells* 27.3 (1992): 243-251.
- [۱۴] A.S. Arico, et al. "*A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Fe □ S system.*" *Electrochimica acta* 36.3-4 (1991): 581-590.
- [۱۵] S. Nakamura, A. Yamamoto; "*Electrodeposition of pyrite (FeS 2) thin films for photovoltaic cells.*" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 65.1 (2001): 79-85.
- [۱۶] M-M. Bagheri-Mohagheghi, et al. "*Fe-doped SnO 2 transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: thermoelectric and p-type conductivity properties.*" *Solid State Sciences* 11.1 (2009): 233-239.
- [۱۷] L. Cattin, et al. "*Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions.*" *Applied Surface Science* 254.18 (2008): 5814-5821.