



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. ۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



اثر آرایش روی بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای سولفید آنتیموان

فرهاد چهارگانه کلنگستانی، فرهاد اسمعیلی قدسی*، زهرا باژن

دانشگاه گیلان

چکیده - در این پژوهش، اثر آرایش روی بر خواص ساختاری و اپتیکی فیلم‌های نازک سولفید آنتیموان که با روش پوشش‌دهی غوطه‌وری سل-ژل روی بسترهای شیشه‌ای تهیه شدند، مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار بلوری و مورفولوژی فیلم‌ها به ترتیب به کمک آنالیز پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخص شدند. ثابت‌های اپتیکی و ضخامت فیلم‌ها به کمک طیف‌های تراگسیل نوری در محدوده UV-Vis و از طریق رهیافت بهینه‌سازی نامقید نقطه‌گرا بدست آمدند. اندازه‌گیری‌های اپتیکی نشان می‌دهد که فیلم‌های نازک Sb_2S_3 دارای ضریب جذب زیادی هستند. گاف نواری انرژی بین ۲/۴ تا ۳/۶ eV تغییر می‌کند و با آرایش روی مقدار گاف نواری انرژی فیلم‌ها ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابند. تصاویر FESEM از فیلم‌ها نشان می‌دهد که اندازه دانه‌ها با افزایش نرخ آرایش کاهش می‌یابد و مورفولوژی سطح یکنواخت می‌شود. همچنین قله‌های بدست آمده در الگوهای XRD نشان می‌دهد که فیلم‌های Sb_2S_3 دارای ساختار لوزی‌گون می‌باشند.

کلید واژه - خواص اپتیکی، سل-ژل، سولفید آنتیموان

The effect of zinc doping on the structural and optical properties of antimony sulfide nanostructures

Farhad Chharganeh kalangestani, Farhad Esmaili Ghodsi*, Zahra Bazhan
university of Guilan

Abstract - In this research, the effect of zinc doping on the structural and optical properties of antimony sulfide thin films which prepared by dip coating sol-gel method on glass substrates was investigated. The crystal structure and morphology of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis and field emission scanning electron microscopy (FESEM), respectively. Optical constants and thickness of the films were obtained by using transmission spectra in UV-Vis region and via pointwise unconstrained minimization approach. Optical measurements show that Sb_2S_3 thin films have high absorption coefficient. The band gap energy changes between 2.4 and 3.6 eV and by doping zinc, the band gap energy of the films decreases firstly and then increases. FESEM images of the films show that the grain size decreases with increasing doping rate and the surface morphology becomes uniform. Also, the obtained peaks in the XRD patterns show that the Sb_2S_3 films have an orthorhombic structure.

Keyword - Optical Properties, Sol-Gel, Antimony Sulfide

مقدمه

امروزه چالش اصلی در بازار تجهیزات فوتوولتاییک، تولید الکتروسیسته با حداقل هزینه و تحمیل کمترین میزان آلودگی به محیط زیست است. سولفید آنتیموان (Sb_2S_3)، یک جاذب نور امیدوارکننده برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی است که این به دلیل گاف نواری مناسب و ضریب جذب زیاد آن می‌باشد [1]. سلول‌های خورشیدی بر مبنای Sb_2S_3 عملکرد خوب فوتوولتاییکی در شرایط روشنایی ضعیف دارند [2]. در این پژوهش، اثر آرایش عنصر روی بر خواص ساختاری، مورفولوژی سطح و اپتیکی فیلم‌های Sb_2S_3 مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تجربی

از آنتیموان تری کلرید ($SbCl_3$) و تیوره $[SC(NH_2)_2]$ به عنوان پیش ماده استفاده شد. برای تهیه سل $1/141$ g آنتیموان تری کلرید در 10 mL حلال ۲-متوکسی اتانول حل و محلول به مدت 30 دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس $0/381$ g تیوره به محلول اضافه و هم‌زده شد تا یک محلول همگن شفاف و به رنگ زرد روشن بدست آید. در مرحله آرایش، از ماده زینک استات دو آبه استفاده شد، که با درصد‌های ۲٪، ۵٪، ۷٪ و ۱۰٪ نسبت به آنتیموان تری کلرید به محلول اضافه شد. برای نهشت فیلم‌های نازک سولفید آنتیموان (Sb_2S_3) از تکنیک پوشش‌دهی غوطه‌وری فرآیند سل-ژل بهره برده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سولفید آنتیموان غیر آلاینده و آلاینده شده با روی را نشان می‌دهد. الگوها نشان می‌دهند که تمام نمونه‌ها ساختار بس بلوری دارند. هیچ فاز ثانویه‌ای با آرایش Zn ایجاد نمی‌شود، که نشان می‌دهد آرایش Zn تغییری در فاز Sb_2S_3 به وجود نمی‌آورد. با افزایش میزان آرایش روی، شدت قله‌ها کاهش

می‌یابد، که این می‌تواند به علت جایگزینی بیشتر اتم‌های Zn در شبکه Sb_2S_3 باشد [3]. تمام نمونه‌ها دارای ساختار لوزی‌گون Sb_2S_3 هستند که با الگوی استاندارد پراش پودری لوزی‌گون سولفید آنتیموان به شماره (۴۲-۱۳۹۳) مطابقت دارند. برای نمونه غیر آلاینده جهت‌گیری ترجیحی در امتداد صفحه (۳۱۰) است، اما در نمونه‌های آلاینده شده، جهت‌گیری بلورک‌ها علاوه بر صفحه (۳۱۰)، در امتداد صفحات (۲۱۱) و (۲۲۱) نیز می‌باشد. برای محاسبه اندازه بلورک از رابطه ویلیام سون-هال استفاده شد [4]:

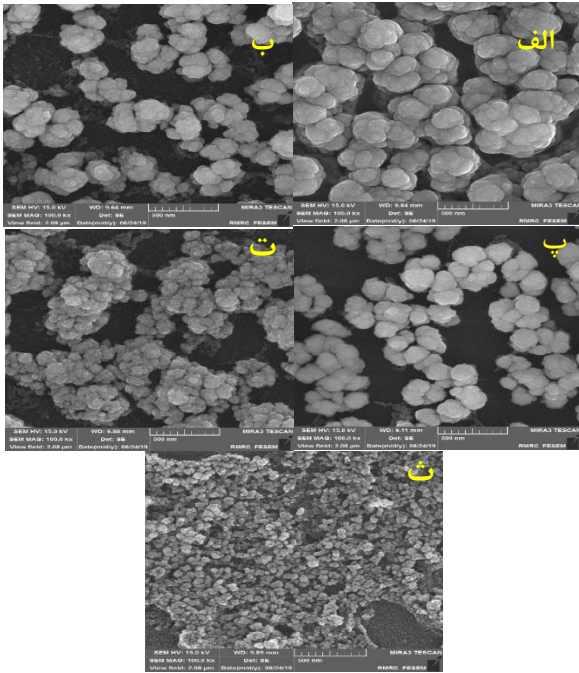
$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (1)$$

که D اندازه بلورک، θ زاویه پراش براگ، ε کرنش غیر یکنواخت، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای کامل در نصف ارتفاع بیشینه قله‌های پراش و K مقدار ثابت است. اندازه بلورک بدست آمده برای فیلم‌های غیر آلاینده و آلاینده شده با درصد‌های مختلف ۲٪، ۵٪، ۷٪ و ۱۰٪ به ترتیب برابر $35/63$ ، $37/56$ ، $42/78$ ، $41/01$ و $35/36$ است.

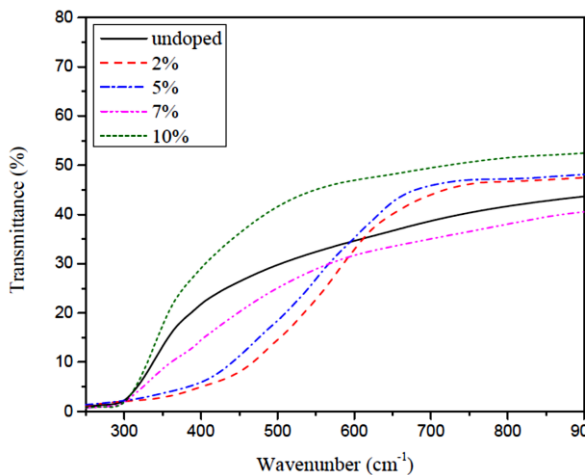
شکل ۲ تصاویر FESEM فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیرآلاینده و آلاینده شده با درصد‌های مختلف عنصر روی در مقیاس 500 nm را نشان می‌دهد. در فیلم نازک Sb_2S_3 شاهد دانه‌های بزرگ متصل به هم هستیم که قطر این دانه‌ها در حدود 70 nm است. با افزودن Zn، تخلخل افزایش می‌یابد و دانه‌ها از هم فاصله می‌گیرند، اما با افزایش غلظت آرایش تا ۱۰٪، اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد، که باعث کاهش تخلخل و نزدیک‌تر شدن دانه‌ها می‌شود. اندازه دانه‌ها در این نمونه در حدود 30 nm می‌باشد. آرایش Zn باعث رسوب اتم‌های S در اطراف یون‌های Sb یا Zn می‌شود و به طور همزمان اندازه دانه‌ها را کاهش می‌دهد [5].

طیف تراگسیل بدست آمده برای فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیر آلاینده و آلاینده شده با درصد‌های مختلف Zn (۲٪، ۵٪، ۷٪ و ۱۰٪) در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که انتظار می‌رفت، فیلم‌های سولفید آنتیموان از

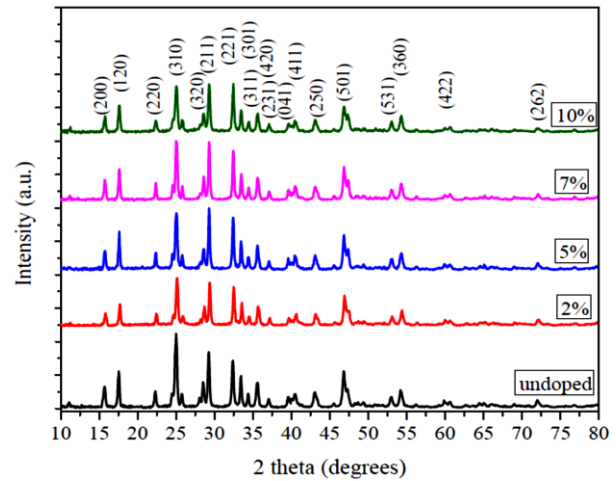
شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیرآلاییده و آلاییده شده با درصد‌های مختلف Zn را نشان می‌دهند. تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی می‌تواند به دلیل تراکم دانه‌ها و زبری سطح فیلم‌ها باشد.



شکل ۲. الف) تصاویر FESEM فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیر آلاییده و ب) آلاییده شده با عنصر روی ۲٪ (پ)، ۵٪ (ت) و ۷٪ (ث) در مقیاس ۵۰۰nm



شکل ۳. طیف تراگسیل فیلم‌های نازک Sb_2S_3 خالص و آلاییده شده با درصد‌های مختلف روی



شکل ۱. الگوهای XRD نمونه‌های Sb_2S_3 غیر آلاییده و آلاییده شده با روی

شفافیت اپتیکی کمی برخوردارند. در طیف تراگسیل فیلم‌های نازک شاهد این هستیم که با افزودن ناخالصی Zn لبه جذب به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر انتقال می‌یابد. با افزایش درصد آلیش Zn، لبه جذب فیلم‌ها دوباره به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر انتقال پیدا می‌کند. که این رفتار لبه جذب با نتایج بدست آمده در تصاویر FESEM مطابقت دارد. به منظور یافتن ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضخامت لایه‌ها از رهیافت بهینه‌سازی نامقید نقطه‌گرا استفاده شد، نتایج نشان می‌دهد که ضخامت فیلم‌های نازک تهیه شده در بازه ۳۰۰ الی ۳۵۰ نانومتر است. برای محاسبه گاف نواری انرژی مستقیم از رابطه تاوک استفاده شد:

$$(ahv)^2 = B (hv - E_g) \quad (2)$$

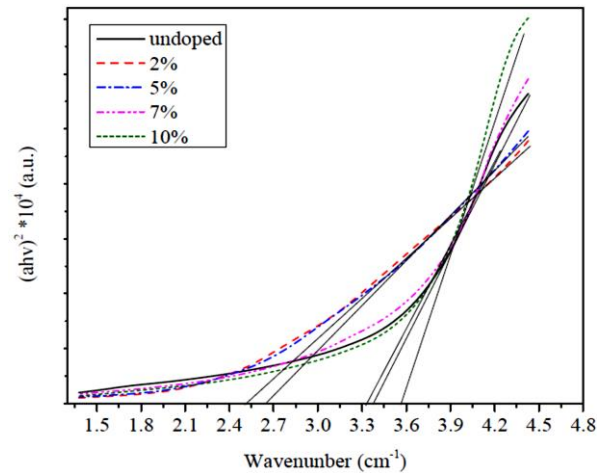
که hv انرژی فوتون، A ضریب ثابت و α نیز ضریب جذب است. منحنی تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب hv فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیرآلاییده و آلاییده شده با درصد‌های مختلف Zn در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق شکل، آلیش Zn باعث کاهش گاف نواری شده است. اتم‌های Zn یک تراز پذیرنده در نزدیک نوار رسانش ایجاد می‌کنند و در نتیجه باعث کاهش گاف نواری می‌شود [5]. با افزایش غلظت Zn گاف نواری افزایش می‌یابد. شکل ۵ و ۶ تغییرات ضریب

نتیجه گیری

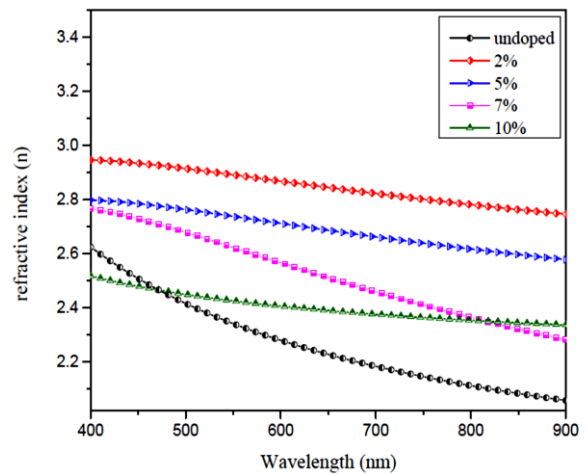
الگوهای XRD نمونه‌ها نشان دهنده تشکیل فاز لوزی گون Sb_2S_3 است. تمام نمونه‌ها دارای ساختار بس بلوری هستند و با افزایش آرایش روی، شدت قله‌ها کاهش می‌یابد. تصاویر FE-SEM کاهش اندازه دانه‌ها را نشان می‌دهد. اندازه دانه‌ها در نمونه تهیه شده حدود ۳۰ نانومتر است. فیلم‌های نازک آنتیموان سولفید دارای شفافیت نوری کم هستند. با آرایش روی، لبه جذب به سمت طول موج‌های بالاتر منتقل شد. با افزایش غلظت روی، لبه جذب فیلم‌ها دوباره به طول موج‌های کوتاه‌تر منتقل شد. مقدار گاف نواری بدست آمده برای فیلم‌ها در حدود $3/6 - 2/4$ الکترون ولت بود.

مرجع‌ها

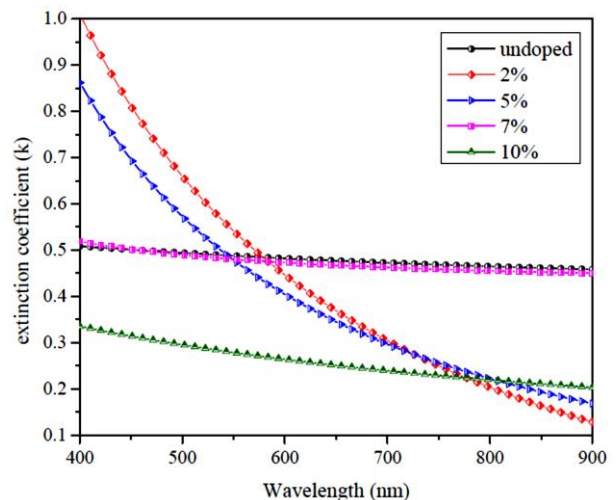
- [1] Lan, C., Liang, G., Lan, H., Peng, H., Su, Z., Zhang, D., Sun, H., Luo, J. and Fan, P., "Microstructural and Optical Properties of Sb_2S_3 Film Thermally Evaporated from Antimony Pentasulfide and Efficient Planar Solar Cells." *physica status solidi (RRL)*–Rapid Research Letters, 12(6), p.1800025, (2018).
- [2] Lojpur, V., Krstić, J., Kačarević-Popović, Z., Mitrić, M., Rakočević, Z. and Validžić, I.L., "Efficient and novel Sb_2S_3 based solar cells with chitosan/poly (ethylene glycol)/electrolyte blend." *International Journal of Energy Research*, 42(2), pp.843-852, (2018).
- [3] Niknia, F., Jamali-Sheini, F. and Yousefi, R., "Examining the effect of Zn dopant on physical properties of nanostructured SnS thin film by using electrodeposition." *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(3), pp.323-330, (2016).
- [4] Zak, A.K., Majid, W.A., Abrishami, M.E. and Yousefi, R., "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods." *Solid State Sciences*, 13(1), pp.251-256, (2011).
- [5] Etefagh, R., Shahtahmassebi, N., Benam, M.R. and Mohagheghi, M.M.B., "Effect of Zn-doping on absorption coefficient and photo-conductivity of SnS₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique." *Indian Journal of Physics*, 88(6), pp.563-570, (2014).



شکل ۴. منحنی تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب hv فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیرآلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف روی



شکل ۵. تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیرآلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف روی



شکل ۶. تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فیلم‌های نازک Sb_2S_3 غیرآلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف روی