بررسی تاثیر زیرلایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار سولفید مس (CuS) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی (CBD)

میترا مستخدمین ، حسین عشقی،

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ، شاهرود

چکیده – در این تحقیق لایه‌های نازک سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO به روش حمام شیمیایی تهیه شدند. تصاویر FESEM نشانگر تاثیر زیر لایه بر موفولوژی و تغییر اندازه ریز دانه ها بوده به طوری که ابعاد میانگین آنها از ۸۰ تا ۱۵۰ nm تغییر یافته است. مشخصه یابی ساختاری آنها حاصل از طیف نگاری XRD بیانگر ساختار آمورف در هر دو لایه است. تحلیل خواص اپتیکی نشان می دهد که گاف نواری اپتیکی لایه ها تحت تاثیر محدودیت کوانتومی، به ترتیب، از حدود ۲/۱۱ به ۲/۰۱ *ev* تغییر کرده اند.

کلید واژه- لایه نازک ، سولفید مس، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD). . زیرلایه شیشه و ITO ،

A study on the effect of substrate on morphology, structural and optical properties of nanostructured CuS thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method

Mitra Mostakhdemin , Hosein Eshghi .

Department of Physics, Shahrood University of technology, Shahrood, Iran.

In this study, copper sulphide (CuS) thin layers are deposited on glass and ITO substrates by chemical bath deposition technique. The FESEM images indicated the effect of substrate on morphology and variation of nano-grain sizes so that their average sizes are changed from 80 to 150 nm, respectively. The structural characterization using XRD spectra showed an amorphous structure in both samples. Analysis of optical properties revealed that the optical band gaps of the layers are changed from about 2.11 to 2.01 eV, as a result of quantum confined effect, respectively.

Keywords: Thin Layers , Copper Sulphide, Chemical Bath Deposition (CBD) , Glass And ITO Substrates .

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

سولفید مس (CuS) یک ماده نیمرسانای نوع P می باشد که در کاربردهای گوناگون از قبیل کنترل کننده و جاذب نور خورشید، کاتالیست، پوشش الکترو-رسانش و همچنین به عنوان حسگر گازی مورد استفاده قرار گرفته است [۱ و ۲]. لایه های سولفید مس در دمای اتاق دارای پنج فاز پایدار در محدوده بین دو حالت غنی از مس Cu_2S و کمبود مس CuS_2 واقع است. این پنج فاز عبارتند از: کوولیت (CuS)، آنالیت ($Cu_{1.75}S$)، دایجنیت ($Cu_{1.8}S$)، دیجورلیت ($Cu_{1.95}S$) و کالکسیت(Cu_2S) [۳و ۴]. شکل گیری هریک از این فاز ها می‌تواند تابع پارامتر های مختلف نظیر دمای لایه نشانی، نوع زیرلایه، روش رشد و یا سایر پارامتر های لایه‌نشانی باشد. برای تهیه این ماده از تکنیک های بسیاری نظیر اسپری پایرولیز [۱]، حمام شیمیایی [۵]، رسوب دهی 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 بسیاری برخوردار است.

ما در این تحقیق لایه های نازک سولفید مس را به روش حمام شیمیایی بر روی زیرلایه های شیشه وITO تهیه نموده و خواص ساختاری و اپتیکی آن ها مورد بررسی قرار داده ایم.

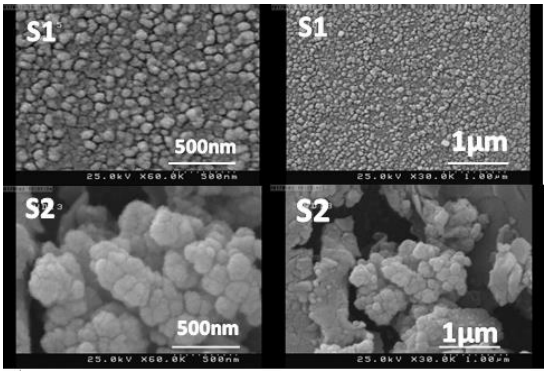
۲- روش انجام آزمایش

لایه های نازک CuS بر روی زیرلایه ی شیشه و ITO به روش حمام شیمیایی لایه نشانی شدند. قبل از لایه نشانی، ابتدا زیرلایه ها با آب و صابون شستشو داده شده و در بشر حاوی استون و آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند. محلول آبی شامل ۱۰ ml کلرید مس (CuCl2.2H2O)، ۵ ml تری اتانول آمین، ۱۶ ml آمونیاک (NH3)، ۱۰ ml سدیم هیدروکسید، ۶ ml تیوره ۱ مولار (SC(NH2)2)، و ۵۳ ml آب مقطر برای تهیه محلول مورد نظر استفاده شد. زیرلایه ها در دمای اتاق با pH=10.1 به مدت ۴ ساعت در محلول فوق به طور عمودی غوطه ور بودند.

در این تحقیق زیرلایه های و شیشه معمولی و ITO (به ترتیب نمونه های S1 و S2) به عنوان پارامتر متغیر مورد مطالعه قرار گرفته است. 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 D&Advance – Bruker وابسته به خط طیفی CuKα با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه ی پراش براگ در گستره ۸۰-۱۰ درجه و برای سنجش طیف های عبور و جذب نوری نمونه ها در گستره طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV.Vis.,Shimadzo – 1800 استفاده شد. به منظور مشخصه یابی ساختاری نمونه ها از طیف سنجی رامان مدل uRaman-532-Ci با طول موج پرتوی تحریک کننده nm ۵۳۲ استفاده شد .

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی سطح



شکل ۱: تصاویر FESEM از لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و ITO.

شکل ۱ تصاویر FESEM لایه های های مورد بررسی را نشان می دهد. این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها از ذراتی با ابعاد نانو متری تشکیل شده اند به طوری که در نمونه های S1 و S2 اندازه دانه ها به ترتیب در حدود ۸۰ و ۱۵۰nm است. است. ابعاد ریز-دانه های زیرمجموعه آنها در نمونه S1 در حدود ۲۰ nm و در نمونه S2 در حدود ۴۰ nm است. علت افزایش ابعاد ریز-دانه ها در نمونه ی S2 می تواند ناشی از وجود یک زیرلایه بلورین در این نمونه در مقایسه با زیرلایه شیشه با ساختار آمورف باشد. همانطور که محققین مشاهده کردند ابعاد ریز دانه ها بر روی زیر لایه ITO بیشتر از ابعاد زیر لایه شیشه ای می باشد [۸]. علاوه بر این چنانچه پیداست سطح نمونه ی S2 از تخلخل و زبری بیشتری در مقایسه با نمونه S1 برخوردار است. این ناصافی ها در سطح لایه، چنانچه در بخش "خواص اپتیکی" نمونه ها مورد بحث قرار گرفته است، می تواند در پراکندگی نور و

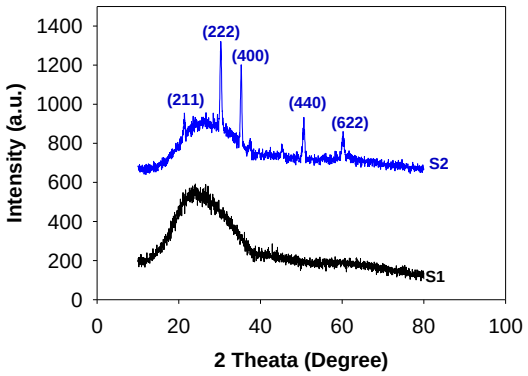
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

در نتیجه میزان عبور نور از لایه ها تاثیر گذار باشد.

۲-۳- خواص ساختاری

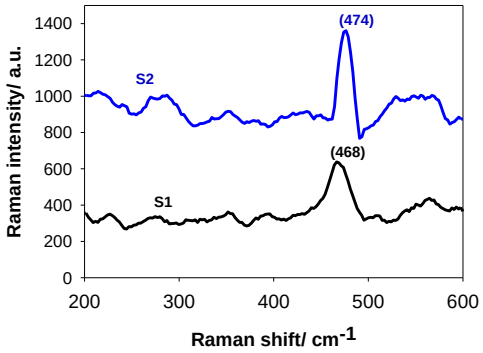
برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X و طیف سنجی رامان استفاده شده است. شکل ۲ طیف XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد .



شکل ۲: طیف XRD لایه‌های سولفید مس تازه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و ITO

نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که نه تنها لایه رسوب گذاری شده بر روی شیشه (نمونه S1)، بلکه همچنین نمونه S2 نیز از ساختار آمورف برخوردار می باشد. لازم به ذکر است که قله های تشکیل شده همگی متعلق به قله های منتسب به زیرلایه ITO با فاز بلورین مکعبی است. شکل گیری فاز آمورف از لایه سولفید مس در این دو نمونه می تواند ناشی از شرایط لایه نشانی و به ویژه دمای پایین محلول (۲۵ °C) در حمام شیمیایی باشد.

شکل ۳ طیف رامان نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. با استفاده از طیف سنجی رامان می توان ویژگی های ساختاری نمونه های مورد نظر را بررسی کرد .

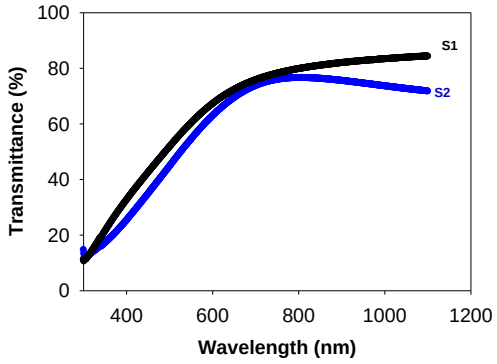


شکل ۳ طیف رامان لایه های سولفید مس یر روی زیرلایه شیشه و ITO.

نتایج به دست آمده از این طیف حاکی از آن است که یک قله تیز و قوی در $474\ cm^{-1}$ برای نمونه ی S2 (زیرلایه ITO) و در $468\ cm^{-1}$ برای نمونه ی S1 (زیرلایه شیشه ای) مشاهده می شود که می تواند ناشی از ارتعاشات شبکه باشد. قله تیز در نمونه S2 در ناحیه فرکانسی بالا به عنوان پیوند S-S از یون های S_2 شناخته می شود [۹] . پیوند S-S ویژگی غالب سطح می باشد وقتی که پتانسیل در این ناحیه افزایش می یابد CuS کوولیت تشکیل می شود . قله تیز در نمونه S1 همچنین نشان می دهد که اتم های شبکه در آرایه دوره ای هم تراز شده اند [۱۰] .

۳-۳- خواص اپتیکی

شکل ۴ طیف عبور اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. لازم به ذکر است که در استخراج طیف های نوری تهیه شده برای نمونه S2 نمونه ی شاهد در دستگاه اسپکتروفوتومتر، نمونه ی همانندی از ITO اولیه بوده است. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که میزان عبور اپتیکی در نمونه ی S2 در مقایسه با نمونه ی S1 کاهش پیدا کرده است، این تغییرات همانطور که در بخش "مورفولوژی سطح" نمونه ها اشاره شد می تواند ناشی از پراکندگی بیشتر فوتون ها بر اثر تخلخل بیشتر در نمونه لایه نشانی شده بر اثر حضور لایه بس بلور ITO در نمونه ی S2 در مقایسه با لایه رسوب گذاری شده بر روی شیشه (نمونه S1) باشد.



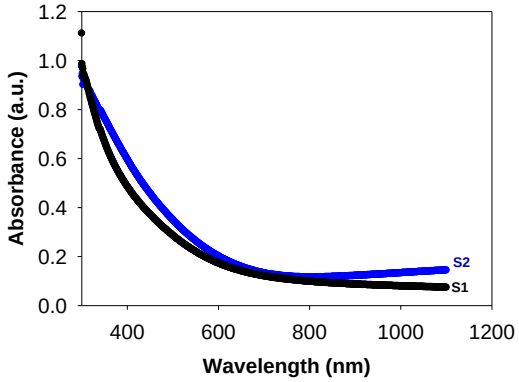
شکل ۴ نمودار طیف عبور اپتیکی لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO

شکل ۵ طیف جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. با استفاده از طیف جذب لایه ها می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم Eg در این نمونه ها بر اساس رابطه ی هاک با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده‌ها در ناحیه انرژی بالا با محور

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

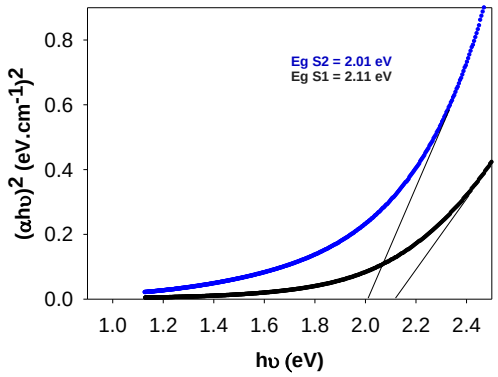
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

افقی به ازای $\alpha=0$ عمل کرد. در این عبارت α ضریب جذب، و $h\nu$ انرژی فوتون های فرودی می باشد. این تحلیل در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵ نمودار طیف جذب اپتیکی لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO.

چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با تغییر زیرلایه تغییر یافته و از حدود ۲/۱۱ eV در نمونه S1 به حدود ۲/۰۱ eV در نمونه S2 تنزل یافته است. این تغییرات با توجه به تغییر ابعاد ریز-دانه های تشکیل شده در نمونه های مورد بحث می تواند ناشی از اثر اندازه (size effect) موسوم به اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد. بنابر گزارش تانور و همکاران هر چه ابعاد ریز-دانه ها در یک نمونه ی نیمرسانا کوچکتر باشد گاف نواری موثر آن بیشتر از نمونه ای است که ابعاد آنها درشت تر باشند [۱۱].



شکل ۶ تغییرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های تحت بررسی.

۳- نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه های نانوساختار CuS را بر روی زیرلایه های شیشه و ITO به روش حمام شیمیایی لایه نشانی کردیم. طیف های XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر دو نمونه دارای ساختار آمورف بوده و تغییر زیرلایه تاثیری بر ساختار بلوری لایه های سولفید مس نداشته است. تحلیل داده های نوری نمونه ها نشان داد که مقدار گاف نواری آنها تحت تاثیر نوع زیرلایه قرار گرفته به طوری که با تغییر مورفولوژی و بزرگی ریز-دانه های تشکیل شده، گاف انرژی نمونه ها تحت تاثیر محدودیت کوانتومی تغییر یافته است.

مراجع

[1] M.S. Shinde, P.B. Ahirrao, I.J. Patil, R.S. Patil. "Thickness dependent electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide thin films grown by simple chemical route", Pure and Applied physics, 50 , p 657-660 , 2012.

[2] S.U. Offiah, P.E. Ugwoke, A.B.C. Ekwealor, S.C. Ezugwu, R.U. Osuji, F.I. Ezema , " Structural and spectrial analysis of chemical bath deposited copper sulfide thin films for solar energy conversions", Nanomaterials and Biosructures, 7 No.1, p. 165-173 , 2012.

[3] A.U. Ubale, D.M.Choudhari, J.S. Kantale, V.N. Mitkari, M.S. Nikam, W.J. Gawande, P.P. Patil ,"Synthesis of nanostructured CuxS thin films by chemical route at room temperature and investigation of their size dependent physical properties", Alloys and Compounds, 509 , p 9249-9254 , 2011.

[4] Yong-Joan, Jun-Hong Jia , "The effect of complexing agent on crystal growth, structure and properties of nanostructured Cu2-xS thin films", Chinese Chemical Letters, 25 , p 1473-14.78, 2014.

[5] . Nillohit Mukherjee, Arijit Sinha, Gobinda Gopal Khan, Debraj Chandra, Asim Bhaumik, Anup Mondal, "A study on the structural and mechanical properties of nanocryst1alline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique", Materials Research Bulletin 46 p 6–11 , 2011 .

[6] Liesbeth Reijnen, Ben Meester, Frits de Lange, Joop Schoonman, and Albert Goossens, "Comparison of CuxS Films Grown by Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition", Chem. Mater. 17 No. 10 , p 2724–2728 , 2005.

[7] Poulomi Roy and Suneel K. Srivastava, "Hydrothermal Growth of CuS Nanowires from Cu−Dithiooxamide, a Novel Single-Source Precursor", Crystal Growth & Design, 6 No. 8 , p 1921–1926 , 2006.

[8] Seppo Lindoors, Alexandre Arnold, Markku Leskela , "Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method" , Applied Surface Science , 158, p 75-80 ,2000.

[9] Ishii M, Shibata K, Nozaki H. J," Anion ditrubitions and phase transitions in CuS1-xSex (x=0-1) studied by Raman spectroscopy", Solid State Chem. 105 , p 504–511, 1993 .

[10] T.Hurma , S,Kose , "XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film" , International Journal for Light and Electron Optic , Vol 127 ,15 , p 6000-6006 ,2016.

[11] Muhammad Tanveer, Chuanbao Cao, Imran Aslam, Zulfaqar Ali, Faryal Idrees, Waheed Samraiz, Muhammad Tahir, Syed Khalid, Ghulam Nabi, Asif Mahmood , "Synthesis of CuS flowers exhibiting versatile photocatalyst response", New J.Chem , 39, p 1459-1468 ,2015.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]