

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



اثر آلایش روی بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای سولفید آنتیموان

فرهاد چهارگانه کلنگستانی، فرهاد اسمعیلی قدسی*، زهرا باژن

دانشگاه گیلان

چکیده – در این پژوهش، اثر آلایش 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 کرس 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 نقطه گرا بدست آمدند. اندازه گیریهای اپتیکی نشان می دهد که فیلمهای نازک Sb2S3 دارای ضریب جذب زیادی هستند. گاف نواری انرژی بین ۲/۴ تا V۶ تغییر می میکند و با آلایش روی مقدار گاف نواری انرژی فیلمها ابتدا کاهش و سپس افزایش می ابند. تصاویر T/۶ تا FESEM از فیلمها نشان می دهد که فیلمهای نازک Sb2S3 دارای ضریب جذب زیادی هستند. گاف نواری انرژی بین ۲/۴ تا می دهد می می در ای می دهد و با آلایش روی مقدار گاف نواری انرژی فیلمها ابتدا کاهش و سپس افزایش می ابند. تصاویر T/۶ تو از فیلمها نشان می دهد که فیلمهای نازک Sb2S3 دارای ضریب جذب زیادی هستند. گاف نواری انرژی بین ۲/۴ تا V۶ و کرد و ای می دو با آلایش روی مقدار گاف نواری انرژی فیلمها ابتدا کاهش و سپس افزایش می ابند. تصاویر BESEM از فیلمها نشان می دهد که اندازه دیلمهای بدست آمده در الگوهای که اندازه دادها با افزایش نرخ آلایش کاهش می یابد و مورفولوژی سطح یکنواخت می شود. همچنین قلههای بدست آمده در الگوهای **X تش** نشان می دهد که فیلمهای Sb2S3 دارای ساختار لوزی گون می باشند.

کلید واژہ – 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 Sb₂S₃ 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 Sb₂S₃ films have an orthorhombic structure.

Keyword - Optical Properties, Sol-Gel, Antimony Sulfide

مقدمه

امروزه چالش اصلی در بازار تجهیزات فوتوولتاییک، تولید الکتریسیته با حداقل هزینه و تحمیل کمترین میزان آلودگی به محیط زیست است. سولفید آنتیموان (Sb2S3)، 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 جذب زیاد آن میباشد [1]. سلولهای خورشیدی بر مبنای معلکرد خوب فتوولتائیکی در شرایط روشنایی ضعیف دارند [2]. در این پژوهش، اثر آلایش عنصر روی بر خواص ساختاری، مورفولوژی سطح و اپتیکی فیلمهای خواص ساختاری، قرار گرفته است.

روش تجربی

از آنتیموان تری کلرید (SbCl₃) و تیوره [SC(NH₂)2] به عنوان پیش ماده استفاده شد. برای تهیه سل ۱/۱۴۱ g آنتیموان تری کلرید در I۰ mL حلال ۲-متوکسی اتانول حل و محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس ۲/۳۸۱ ییوره به محلول اضافه و همزده شد تا یک محلول همگن شفاف و به رنگ زرد روشن بدست آید. در مرحله آلایش، از ماده زینک استات دو آبه استفاده شد، که با درصدهای ٪۲، ٪۵، ٪۲ و ٪۱۰ نسبت به آنتیموان تری کلرید به محلول اضافه شد. برای نهشت فیلمهای نازک سولفید آنتیموان (Sb₂S₃) از تکنیک پوششدهی غوطهوری فرآیند سل-ژل بهره برده شد.

نتايج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای سولفید آنتیموان غیر آلاییده و آلاییده شده با روی را نشان میدهد. الگوها نشان میدهند که تمام نمونهها ساختار بس بلوری دارند. هیچ فاز ثانویهای با آلایش Zn ایجاد نمیشود، که نشان میدهد آلایش Zn تغییری در فاز Sb₂S3 به وجود نمیآورد. با افزایش میزان آلایش روی، شدت قلهها کاهش

مییابد، که این میتواند به علت جایگزینی بیشتر اتمهای Zn در شبکه Sb₂S₃ باشد [3]. تمام نمونهها دارای ساختار لوزی گون Sb₂S₃ هستند که با الگوی استاندارد پراش پودری لوزی گون سولفید آنتیموان به شماره (۱۳۹۳–۴۲) مطابقت دارند. برای نمونه غیر آلاییده جهت گیری ترجیحی در امتداد صفحه (۳۱۰) است، اما در نمونههای آلاییده شده، جهت گیری بلور کها علاوه بر صفحه (۳۱۰)، در امتداد صفحات (۲۱۱) و (۲۲۱) نیز میباشد. برای محاسبه اندازه بلور ک از رابطه ویلیام سون-هال استفاده شد [4]:

$$\beta \, Cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{D} + 4\varepsilon Sin\theta \tag{1}$$

که D اندازه بلورک، θ زاویه پراش براگ، \mathfrak{Z} 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 آلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف %، %، %، % و %۱۰ به ترتیب برابر ۹۵/۶۳ تریک (۳۵/۵۶ است.

شکل ۲ تصاویر FESEM فیلمهای نازک Sb₂S₃ غیرآلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف عنصر روی در مقیاس ۵۰۰nm را نشان میدهد. در فیلم نازک Sb₂S₃ شاهد دانههای بزرگ متصل به هم هستیم که قطر این دانهها در حدود ۲۰nm است. با افزودن Zn، تخلخل افزایش مییابد و دانهها از هم فاصله می گیرند، اما با افزایش غلظت آلایش تا ۲۰۱۰، اندازه دانهها کاهش مییابد، که باعث کاهش تخلخل و نزدیکتر شدن دانهها می شود. اندازه دانهها در این نمونه در حدود ۳۰nm میباشد. آلایش Zn باعث رسوب اتمهای S در اطراف یونهای Sb یا Zn می شود و به طور همزمان اندازه دانهها را کاهش میدهد [5].

طیف تراگسیل بدست آمده برای فیلمهای نازک Sb₂S₃ غیر آلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف Zn (۲٪، ۵٪، ۷٪ و ۲۰۱٪) در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که انتظار میرفت، فیلمهای سولفید آنتیموان از



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 آلایش 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 نقطه گرا 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:

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \tag{7}$$

که hv انرژی فوتون، A ضریب ثابت و α نیز ضریب جذب است. منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv فیلمهای ناز ک Sb2S3 غیرآلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف Zn در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق شکل، آلایش Zn باعث کاهش گاف نواری شده است. اتمهای Zn یک تراز پذیرنده در نزدیک نوار رسانش ایجاد می کنند و در نتیجه باعث کاهش گاف نواری می شود [5]. با افزایش غلظت Zn گاف نواری افزایش می یابد. شکل ۵ و ۶ تغییرات ضریب

شکست و ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای فیلمهای نازک Sb₂S₃ 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 Sb₂S3 غیر آلاییده و ب) آلاییده شده با عنصر روی ۲٫٪ پ) ۵٫٪ ت) ۲٫٪ و ث) ۲٫۰۰ در مقیاس ۵۰۰nm

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

نتيجهگيرى

الگوهای XRD نمونه انشان دهنده تشکیل فاز لوزی گون Sb2S3 است. تمام نمونه ها دارای ساختار بس بلوری هستند و با افزایش آلایش روی، شدت قله ها کاهش مییابد. تصاویر FE-SEM کاهش اندازه دانه ها را نشان می دهد. اندازه دانه ها در نمونه تهیه شده حدود ۳۰ نانومتر است. فیلم های نازک آنتیموان سولفید دارای شفافیت نوری کم هستند. با آلایش روی، لبه جذب به سمت طول موجهای بالاتر منتقل شد. با افزایش غلظت روی، لبه جذب فیلم ها دوباره به طول موجهای کوتاه تر منتقل شد. مقدار گاف نواری بدست آمده برای فیلم ها در حدود ۳/۶ 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 Sb₂S₃ 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 Sb₂S₃ 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 Electro chemistry, 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).

Sb₂S₃ شکل ۴. منحنی تغییرات ²(*ahv*) بر حسب *hv* فیلمهای نازک Sb₂S₃ شکل ۴. منحنی عیرآلاییده و آلاییده شده با درصدهای مختلف روی

