

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

عنوان :

بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختارها در نیمرساناهای ترکیبی

کالکوژنی

نگارش :

مهدی عادل‌فرد

اساتید راهنما :

دکتر حسین عشقی

دکتر محمد مهدی باقری محقق

رساله جهت اخذ درجه دکتری

شهریورماه ۱۳۹۱

به پاس تعبیر عظیم و انسانیش از کلمه ایثار و از خودگذشتگی  
به پاس قلب بزرگش که فریادس است و سرگردانی و ترس در پناهِش به شجاعت می‌گراید  
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودش که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است  
و به پاس محبت‌های بی‌دیغش که هرگز فروکش نمی‌کند  
این مجموعه را به مادر عزیزم تقدیم می‌کنم

با درود فراوان به روح پر فتوح پدر بزرگووارم و سپاس بیکران بر همدلی و همراهی مادر دلسوز و مهربانم که سجده‌ی گل محبت را در وجودم پروراند و دامن گهربارش لحظه‌های مهربانی را به من آموخت.

بر خود وظیفه می‌دانم از زحمات بی‌دریغ اساتید فرهیخته و بزرگووارم جناب آقای دکتر حسین عشقی و جناب آقای دکتر محمد مهدی باقری محقق‌ی که موفقیت در این عرصه را مدیون زحمات، حمایتها و پیگیریهای دلسوزانه ایشان می‌دانم، تقدیر و تشکر شایسته‌ای را داشته باشم. همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر احمد کتابی، جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل نموده‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از تمامی دوستان گرامیم و همکارانم در آزمایشگاه که لحظاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند بسیار سپاسگزار می‌باشم.

## تعهدنامه

اینجانب مهدی عادل‌ی فرد دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارها در نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین عشقی و جناب آقای دکتر محمد مهدی باقری محقق‌ی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در رساله تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی رساله تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ ۱۳۹۱/۶/۲۹

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در رساله بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

در این رساله خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختاری CuS، سیستم‌های دوتایی CuS-ZnS و نیمرساناهای آلیاژ سه‌تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) تهیه شده به روش اسپری پیرولیز (افشانه تجزیه حرارتی) بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO؛ همچنین دیودهای لایه نازک CTS/FTO مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این مطالعه از دستگاه‌های مختلف شامل: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف نگار پاشندگی انرژی (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج UV-Vis-NIR، طیف سنج فوتولومینسانس (PL)، آزمایش هال و مشخصه‌یابی جریان - ولتاژ (I-V) استفاده شده است.

در نمونه‌های CuS که با نسبت‌های مولی S/Cu مختلف (۰/۳۳ و ۰/۴۳) در بازه دمایی ۲۶۰- $^{\circ}\text{C}$  رشد یافته‌اند دریافتیم: نمونه‌های بدست آمده از ویژگی نانوساختاری همراه با ساختار بسببوری کوولیت با راستای ترجیحی (۱۰۲) برخوردار بوده و با افزایش دمای رشد، گاف نواری و چگالی حفره‌ای لایه‌ها کاهش یافته‌اند.

با مطالعه نتایج تجربی تاثیر غلظت Zn/Cu بر خواص فیزیکی لایه‌های رشد داده شده CuS-ZnS دریافتیم با افزایش این نسبت نه تنها جهت رشد ترجیحی (۱۰۲)، مربوط به CuS، به تدریج به راستای بلوری ترجیحی (۱۱۱) مربوط به فاز مکعبی  $\beta$ -ZnS تغییر یافته است بلکه همچنین مقادیر گاف نواری مستقیم و چگالی حاملی (نوع  $p$ ) لایه‌ها کاهش یافته‌اند.

در نمونه‌های  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) برای نخستین بار دریافتیم این لایه‌ها دارای فاز بلوری تری کلینیک بوده و افزایش نسبت مولی Sn/Cu (بین صفر تا ۱) حاکی از تغییر جهت رشد ترجیحی (۱۰۲) به راستای ترجیحی  $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$  فاز تری کلینیک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  است. علاوه بر این، این تغییرات با کاهش حدود ۱eV در گاف نواری ماده همراه است.

سرانجام مبادرت به ساخت تعدادی دیودهای پیوندگامی p/n از لایه‌های نازک CTS/FTO (که می‌توانند در کاربردهای فوتوولتایی مورد استفاده قرار گیرند) نموده و مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) آنها را در دمای اتاق و در شرایط تاریکی مورد بررسی قرار دادیم. تحلیل داده‌ها نشانگر آن است که در این قطعات جریان‌های باز ترکیبی نقش عمده‌ای در مشخصه الکتریکی آنها دارند.

**کلید واژه ها:** لایه‌های نازک، نانو ساختارها، ترکیبات کالکوژنی، CuS، CuS-ZnS،  $Cu_2SnS_3$ ، اسپری پایرولیزیز، دیودهای لایه نازک CTS/FTO.

## لیست مقالات مستخرج از رساله

### مقالات پذیرفته شده در مجلات بین المللی:

1. **Mehdi Adelifard**, Hosein Eshghi, Mohamad Mehdi Bagheri 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* **258** (2012) 5733.
2. **Mehdi Adelifard**, Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, Hosein Eshghi, "Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ternary semiconductor nanostructures via spray pyrolysis technique for photovoltaic applications", *Physica Scripta* **85** (2012) 035603.
3. **Mehdi Adelifard**, Hosein Eshghi, Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, "Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis", *Optics communications* **285** (2012) 4400.
4. **Mehdi Adelifard**, Hosein Eshghi, Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, "Comparative Studies of spray pyrolysis deposited Copper Sulfide Nanostructural Thin Films on glass and FTO coated glass", *Bulletin Of Material Science*, Accepted, February (2012).
5. Hosein Eshghi, Alireza Biamam, **Mehdi Adelifard**, "An investigation on impurity and grain boundary effects on structural, optical and electrical properties of  $\text{SnO}_2:\text{F}$  thin films deposited by spray pyrolysis", *Modern Physics Letters B* **25** (2011) 1473-1485.

### مقالات ارائه شده در کنفرانس های داخلی:

۱. مهدی عادل‌ی فرد؛ عشقی، حسین؛ محمد مهدی باقری محقق، (۱۳۸۹) « مطالعه اثر دمای زیرلایه بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک نیمرسانای CuS تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز »، دهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران - دانشگاه شیراز.
۲. مهدی عادل‌ی فرد؛ عشقی، حسین؛ محمد مهدی باقری محقق، (۱۳۸۹) « تاثیر غلظت گوگرد بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز »، هفدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران - مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، ماهان کرمان.



## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل ۱: معرفی و فیزیک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی

- ۱-۱- مقدمه‌ای بر نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی..... ۲
- ۲-۱- ترکیب دوتایی سولفید مس..... ۳
- ۱-۲-۱- پارامترهای موثر بر خواص فیزیکی لایه‌های سولفید مس..... ۵
- الف- بررسی اثر ترکیب محلول اولیه..... ۵
- ب- بررسی اثر نسبت مولی Cu:S..... ۷
- ج- اثر دمای زیرلایه..... ۱۰
- ۳-۱- نیمرسانای ترکیبی سه‌تایی  $Cu_2SnS_3$ ..... ۱۲
- ۱-۳-۱- مطالعه خواص فیزیکی نیمرسانای ترکیبی  $Cu_2SnS_3$  تهیه شده به روش اسپری پایرولیز..... ۱۴
- ۴-۱- نیمرساناهای ترکیبی سولفید مس- سولفید روی..... ۱۶
- ۱-۴-۱- مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی CuS، ZnS و Cu-Zn-S تهیه شده به روش سیلار..... ۱۷

### فصل ۲: جزئیات مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی،

#### روش‌های مشخصه‌یابی و مبانی نظری

- ۱-۲- مقدمه..... ۲۴
- ۲-۲- روش‌های رشد لایه‌های نازک..... ۲۵
- ۱-۲-۲- تهیه لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی به روش اسپری پایرولیز..... ۲۶
- ۲-۲-۲- جزئیات دستگاه اسپری پایرولیز..... ۲۷
- آماده‌سازی زیرلایه..... ۲۸

- ۲۹-۳- ضخامت سنجی..... ۲۹
- ۳۰-۴- تهیه لایه‌های نازک سولفید مس..... ۳۰
- ۳۰-۴-۱- تهیه محلول..... ۳۰
- ۳۲-۴-۲- پارامترهای لایه‌نشانی..... ۳۲
- ۳۲-۴-۳- عملیات لایه‌نشانی برای تهیه لایه‌های نازک سولفید مس..... ۳۲
- ۳۳-۵-۲- تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای CuS-ZnS..... ۳۳
- ۳۳-۵-۱- ترکیب محلول پایه..... ۳۳
- ۳۳-۵-۲- تهیه محلول ترکیبی (محلول پایه + استات روی)..... ۳۳
- ۳۴-۵-۳- لایه‌نشانی نیمرساناهای ترکیبی CuS-ZnS..... ۳۴
- ۳۵-۶-۲- تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای سه‌تایی  $Cu_2SnS_3$ ..... ۳۵
- ۳۵-۶-۱- تهیه محلول و عملیات لایه‌نشانی نیمرساناهای  $Cu_2SnS_3$ ..... ۳۵
- ۳۶-۷-۲- تهیه لایه‌های نازک اکسید قلع آرایش یافته با فلورین (FTO)..... ۳۶
- ۳۶-۷-۱- ترکیب محلول پایه کلرید قلع..... ۳۶
- ۳۷-۸- معرفی روش‌های مشخصه‌یابی..... ۳۷
- ۳۷-۸-۱- ریخت شناسی (مورفولوژی)..... ۳۷
- ۳۷-الف- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۳۷
- ۳۸-ب- آنالیز طیف نگاری پاشندگی انرژی (EDS)..... ۳۸
- ۴۰-۸-۲- مشخصه‌یابی ساختاری..... ۴۰
- ۴۰-طیف پراش پرتو..... ۴۰
- ۴۱-۸-۳- مشخصه‌یابی اپتیکی..... ۴۱
- ۴۱-الف- طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی..... ۴۱
- ۴۲-ب- ضریب جذب..... ۴۲
- ۴۳-ج- گاف نواری..... ۴۳

۴۴	..... اثر برشتین - موس
۴۴	..... اثر محدودیت کوانتومی
۴۶	..... ترازهای دهنده و گیرنده در حوالی لبه های نواری
۴۶	..... د- طول موج پلاسما
۴۸	..... ه- طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)
۵۰	..... ۴-۸-۲- مشخصه یابی الکتریکی
۵۰	..... الف- مقاومت سطحی و مقاومت ویژه
۵۲	..... ب- اثر هال
۵۳	..... ج- مقاومت ویژه اتصالات اهمی
۵۵	..... ۵-۸-۲- پیوندگاه $p-n$
۵۶	..... الف- حالت تعادل گرمایی پیوندگاه $p-n$
۵۷	..... ب- مشخصه جریان - ولتاژ دیود

### فصل ۳: مشخصه یابی و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده به

#### روش اسپری پایرولیز

۶۱	..... ۱-۳- مقدمه
	..... ۲-۳- بررسی تأثیر دمای زیرلایه و غلظت گوگرد بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس
۶۱	..... تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه
۶۱	..... ۱-۲-۳- آنالیز طیف های XRD
۶۳	..... ۲-۲-۳- مورفولوژی سطح با FESEM
۶۳	..... ۳-۲-۳- خواص اپتیکی
۶۸	..... ۴-۲-۳- خواص الکتریکی
	..... ۳-۳- بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده بر روی
۷۱	..... شیشه پوشش یافته با FTO

۷۱	۱-۳-۳- مطالعه خواص ساختاری و مورفولوژی سطح
۷۳	۲-۳-۳- مطالعه خواص اپتیکی
۷۷	نتیجه گیری

#### فصل ۴: مشخصه یابی و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک نیمرسانای ترکیبی CuS-ZnS

##### تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۸۰	۱-۴- مقدمه
۸۰	۲-۴- بررسی خواص فیزیکی لایه های CuS-ZnS تهیه شده به روش اسپری پایرولیز
۸۰	۱-۲-۴- مطالعه خواص ساختاری و مورفولوژی سطح لایه ها
۸۳	۲-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی
۸۶	۳-۲-۴- مطالعه خواص الکتریکی
۸۹	نتیجه گیری

#### فصل ۵: مشخصه یابی و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک نیمرسانای سه تایی Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>

##### تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۹۱	۱-۵- مقدمه
۹۱	۲-۵- بررسی خواص فیزیکی لایه های Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> تهیه شده به روش اسپری پایرولیز
۹۱	۱-۲-۵- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)
۹۴	۲-۲-۵- مطالعه مورفولوژی سطح نانو ساختارهای CTS با استفاده از FESEM
۹۵	۳-۲-۵- مطالعه ترکیب عنصری لایه های تهیه شده با استفاده از داده های EDS
۹۵	۴-۲-۵- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری و بازتابی
۹۹	۵-۲-۵- مطالعه خواص الکتریکی لایه ها
۱۰۰	نتیجه گیری

## فصل ۶: ساخت، مشخصه‌یابی و مطالعه خواص فیزیکی پیوندگاه لایه نازک p-CTS/n-FTO

۱-۶- مقدمه.....	۱۰۲
۲-۶- ساخت پیوندگاه‌های لایه نازک CTS/FTO.....	۱۰۲
۳-۶- مطالعه خواص اپتیکی.....	۱۰۳
۴-۶- مطالعه خواص الکتریکی.....	۱۰۵
۱-۴-۶- مقاومت ویژه الکتریکی.....	۱۰۵
۲-۴-۶- اندازه‌گیری مقاومت ویژه اتصال ( $\rho_c$ ).....	۱۰۶
۵-۶- مشخصه جریان- ولتاژ نمونه‌ها در شرایط تاریکی.....	۱۰۸
نتیجه‌گیری.....	۱۱۲
پیشنهادات جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی.....	۱۱۳
مراجع.....	۱۱۴

## فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱- تصاویر SEM لایه‌های نازک CuS تهیه شده به روش اسپری بر روی زیرلایه‌های FTO [۳۹]..... ۶
- شکل ۲-۱- طیف‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک CuS تهیه شده بر روی زیرلایه‌های FTO [۳۹]..... ۷
- شکل ۳-۱- تصاویر SEM لایه‌های Cu<sub>x</sub>S تهیه شده در دمای ۲۸۵ °C [۲۵]..... ۸
- شکل ۴-۱- طیف XRD لایه‌های Cu<sub>x</sub>S تهیه شده در دمای ۲۸۵°C بر روی زیرلایه‌های FTO [۲۵]..... ۹
- شکل ۵-۱- مشخصه I-V در شرایط تاریکی لایه‌های Cu<sub>x</sub>S/FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز در دمای ۲۸۵°C [۲۵]..... ۱۰
- شکل ۶-۱- طیف XRD لایه‌های Cu<sub>x</sub>S در دماهای زیرلایه‌ای ۲۵۰، ۲۸۵، ۳۰۰ و ۳۱۵ °C [۲۶]..... ۱۱
- شکل ۷-۱- نمودار مشخصه I-V مربوط به لایه‌های Cu<sub>x</sub>S/FTO در شرایط تاریکی. در ناحیه بایاس مستقیم داده‌های نشان داده شده به ترتیب از بالا به پایین متعلق به نمونه‌های رشد یافته در دمای زیرلایه ای ۲۵۰، ۲۸۵، ۳۰۰ و ۳۱۵°C هستند [۲۶]..... ۱۲
- شکل ۸-۱- تصاویر AFM مربوط به لایه‌های (a) SnS<sub>2</sub>، (b) Cu<sub>x</sub>S، (c) لایه‌ی بازپخت نشده SnS<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>S و (d) لایه بازپخت شده SnS<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>S با ترکیب سه‌تایی Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> [۴۲]..... ۱۴
- شکل ۹-۱- طیف پراش پرتو X مربوط به لایه‌های (a) SnS<sub>2</sub>، (b) Cu<sub>x</sub>S، (c) لایه‌ی بازپخت نشده SnS<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>S و (d) ترکیب سه‌تایی Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> [۴۲]..... ۱۵
- شکل ۱۰-۱- طیف عبوری و بازتاب لایه Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> بر حسب  $\lambda$  (تصویر سمت چپ) و نمودار ضریب جذب  $\alpha$  بر حسب انرژی فوتونی  $h\nu$  (تصویر سمت راست) [۴۲]..... ۱۵
- شکل ۱۱-۱- نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای لایه نازک Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> [۴۲]..... ۱۶
- شکل ۱۲-۱- تصاویر SEM لایه‌های قبل از بازپخت (a) CuS، (b) Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S و (c) ZnS [۵۴]..... ۱۸
- شکل ۱۳-۱- طیف‌های XRD لایه‌های نازک CuS، ZnS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S قبل و بعد از بازپخت در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C [۵۴]..... ۱۹
- شکل ۱۴-۱- نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه‌های CuS، ZnS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S قبل و بعد از بازپخت [۵۴]..... ۲۱

- شکل ۱-۱۵- رفتار I-V نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و تأثیر تابش نور بر مشخصه I-V نمونه‌ها [۵۴].  
 ۲۲ .....
- شکل ۱-۲- روش‌های رشد شیمیایی و فیزیکی [۵۹].  
 شکل ۲-۲- (a) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق مدل Spray Coating System.S.C..S.86 در دانشگاه صنعتی شاهرود (b) طرح شماتیک از دستگاه اسپری. ....  
 ۲۸ .....
- شکل ۲-۳- (a) لایه آماده شده برای اندازه‌گیری ضخامت، (b) تصویری از دستگاه بکار گرفته شده در آزمایشگاه و (c) پروفایل نمودار اندازه‌گیری ضخامت مربوط به یکی از نمونه‌های مورد مطالعه.....  
 ۳۰ .....
- شکل ۲-۴- محلول آماده شده برای مرحله لایه‌نشانی با نسبت مولی  $\text{Cu:S}=0/33$ .  
 ۳۱ .....
- شکل ۲-۵- لایه‌های تهیه شده CZS با نسبت‌های مولی مختلف بر روی زیرلایه شیشه.....  
 ۳۵ .....
- شکل ۲-۶- (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران و (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۶۲].  
 ۳۸ .....
- شکل ۲-۷- شمایی از ساز و کار و خطوط طیفی.....  
 ۳۹ .....
- شکل ۲-۸- نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی تجهیز شده با EDS.....  
 ۴۰ .....
- شکل ۲-۹- (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان و (b) محل قرار گرفتن نمونه.  
 ۴۱ .....
- شکل ۲-۱۰- (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه صنعتی شاهرود. جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد، (b) ضریب عبوری و (c) ضریب بازتاب.....  
 ۴۲ .....
- شکل ۲-۱۱- اثر برشتین-موس، تغییر گاف نواری با چگالی حاملها [۶۵].  
 ۴۴ .....
- شکل ۲-۱۲- مقایسه ترازهای انرژی و انتقال تابش بین دو لبه در ناحیه مرئی مواد در مقیاس‌های کپه‌ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۶۶ و ۶۷].  
 ۴۵ .....
- شکل ۲-۱۳- نمایش طرحی نوار انرژی نیم‌رسانای غیرذاتی با (a) تراز بخشنده و (b) تراز پذیرنده.....  
 ۴۶ .....
- شکل ۲-۱۴- تغییرات ضریب عبور (T) و ضریب بازتاب (R) لایه نازک  $\text{In}_2\text{O}_3$  بر حسب تابعی از طول موج [۷۰]. نقطه A متناظر با طول موج پلاسما بر روی محور افقی است.  
 ۴۷ .....

- شکل ۲-۱۵- طرحواره‌ای از فرایند فوتولومینسانس بین ترازهای کم عمق و لبه‌های نواری (a, b و c). تصویر d بازترکیب‌های غیرتابشی را نشان می‌دهد که در آن انرژی حاصل از بازترکیب به صورت فونونی (ارتعاشات شبکه‌ای) آزاد می‌شود [۷۱].
- شکل ۲-۱۶- (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر فلئورسانس (Cary Eclipse fluorescence) در دانشگاه صنعتی شریف، (b) نمودار پایه از دستگاه اسپکتروفوتومتر.
- شکل ۲-۱۷- جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک.
- شکل ۲-۱۸- لایه الکتروگذاری شده برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی.
- شکل ۲-۱۹- (a) طرحواره‌ای از روش چهارپایانه‌ای و (b) تصویری از دستگاه بکارگرفته شده در آزمایشگاه.
- شکل ۲-۲۰- (a) طرحواره‌ای از آزمایش اثر هال و (b) تصویری از دستگاه بکارگرفته شده در آزمایشگاه.
- شکل ۲-۲۱- مقاومت‌های متوالی در مسیر جریان الکتریکی در ساختار عمودی اتصال فلز- نیمرسانا [۷۲، ۷۳، ۷۴ و ۷۵].
- شکل ۲-۲۲- هندسه شار جریان در ساختار عرضی اتصال فلز- نیمرسانا [۷۶].
- شکل ۲-۲۳- مدل مداری معادل خط انتقال [۷۶].
- شکل ۲-۲۴- (a) الگوی هندسی اتصالات عرضی فلزی بر روی نیمرسانا و (b) نمودار تغییرات مقاومت طولی بر حسب فاصله بین اتصالات [۷۶].
- شکل ۲-۲۵- مشخصه جریان- ولتاژ در یک پیوندگاه p-n سیلیسیومی نوعی.
- شکل ۲-۲۶- (a) نیمرساناهای p و n قبل از تشکیل پیوندگاه و نوار انرژی آنها و (b) میدان الکتریکی در ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی پیوندگاه p-n در تعادل گرمایی.
- شکل ۲-۲۷- ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی (a) بایاس مستقیم و (b) بایاس معکوس پیوندگاه p-n.
- شکل ۲-۲۸- جزئیات محاسبه مقادیر n و  $\ln I_0$  از روی مشخصه جریان- ولتاژ پیوندگاه سیلیسیومی نوعی در ولتاژهای پایین. فاصله عرضی منحنی از خط با شیب ثابت، به دلیل افت ولتاژ دیود ( $I_{r_s}$ ) ناشی از وجود مقاومت سری در پیوندگاه می‌باشد.
- شکل ۳-۱- طیف XRD لایه‌های نازک CuS تهیه شده در دماهای زیر لایه‌ای مختلف برای گروه (a) و گروه (b).
- شکل ۳-۲- تصاویر FESEM لایه‌های نازک CuS (a) S1، (b) S2، (c) S3، (d) S4، (e) S5 و (f) S6.
- شکل ۳-۳- طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک CuS.



- شکل ۳-۴- طیف بازتابی لایه‌های نازک CuS..... ۶۵
- شکل ۳-۵- پروفایل اندازه گیری ضخامت نمونه S1 با استفاده از دستگاه سورترونیک..... ۶۵
- شکل ۳-۶- تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج در نمونه‌های مختلف..... ۶۶
- شکل ۳-۷- جزئیات تحلیل داده‌ها برای تعیین گاف نواری مستقیم در نمونه‌های مورد مطالعه..... ۶۶
- شکل ۳-۸- طیف‌های PL لایه‌های نازک CuS. نمودار ضمیمه در گروه (b) مربوط به بزرگنمایی نمونه S6 است..... ۶۸
- شکل ۳-۹- تغییرات حرکت حامل‌ها ( $\mu$ )، چگالی حامل‌ها ( $p$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) بر حسب دما در نمونه‌های گروه‌های (a) و (b)..... ۶۹
- شکل ۳-۱۰- تغییرات مقاومت سطحی بر حسب دمای زیرلایه در نمونه‌های مورد مطالعه..... ۷۰
- شکل ۳-۱۱- طیف XRD لایه‌های نازک CuS با نسبت‌های مولی مختلف تهیه شده بر روی زیرلایه‌های: (a) شیشه و (b) FTO..... ۷۲
- شکل ۳-۱۲- تصاویر FESEM لایه‌های CuS (a) S2 و (b) S5 (زیرلایه: شیشه)؛ (c) S7 و (d) S8 (زیرلایه: FTO)..... ۷۳
- شکل ۳-۱۳- طیف‌های عبوری در نمونه‌های مورد مطالعه بر روی زیرلایه (a) شیشه و (b) FTO..... ۷۴
- شکل ۳-۱۴- طیف بازتابی لایه‌های نازک CuS مورد مطالعه بر روی زیرلایه (a) شیشه و (b) FTO..... ۷۴
- شکل ۳-۱۵- تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه‌های سولفید مس بر روی زیرلایه (a) شیشه و (b) FTO..... ۷۵
- شکل ۳-۱۶- طیف فوتولومینسانس دمای اتاق لایه‌های نازک  $Cu_xS$  رشد یافته بر روی (a) شیشه و (b) FTO..... ۷۶
- شکل ۴-۱- طیف XRD لایه‌های CZS با نسبت‌های مولی Zn/Cu مختلف..... ۸۱
- شکل ۴-۲- تغییر اندازه دانه‌های بلوری نمونه‌های مورد بررسی بر حسب تابعی از نسبت مولی Zn/Cu..... ۸۲
- شکل ۴-۳- تصاویر FESEM نمونه‌های CZS مورد مطالعه در نسبت‌های مولی Zn/Cu مختلف..... ۸۳
- شکل ۴-۴- (a) طیف عبوری و (b) طیف بازتابی مربوط به نمونه‌های مورد بررسی در نسبت‌های مولی مختلف Zn/Cu..... ۸۴
- شکل ۴-۵- تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج در نمونه‌های مختلف..... ۸۴
- شکل ۴-۶- نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای تعیین گاف نواری موثر در نمونه‌های مورد مطالعه. (تصویر ضمیمه تغییر گاف نواری نمونه‌ها بر حسب نسبت‌های مولی Zn/Cu را نشان می‌دهد)..... ۸۵
- شکل ۴-۷- طیف‌های PL لایه‌های نازک CZS..... ۸۶

- شکل ۴-۸- تغییرات دمای اتاق تحرک حامل‌ها ( $\mu$ )، چگالی حامل ( $p$ ) و مقاومت ویژه نمونه‌ها ( $\rho$ ) در نمونه‌های مورد بررسی. ۸۷.....
- شکل ۴-۹- تغییرات ضریب بازتاب ( $\lambda_p$ ) و چگالی حفره‌های آزاد به صورت تابعی از نسبت‌های مولی Zn/Cu در نمونه‌های مورد مطالعه. تصویر ضمیمه موقعیت طول موج پلاسمای پیش بینی شده در نمونه CZSO را نشان می‌دهد. ۸۸.....
- شکل ۵-۱- طیف XRD لایه‌های CTS با نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu. ۹۲.....
- شکل ۵-۲- تصاویر FESEM نمونه‌های CTS مورد مطالعه در نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu. ۹۴.....
- شکل ۵-۳- داده‌های طیف عبوری و بازتابی مربوط به نمونه‌های مورد بررسی در نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu. ۹۶.....
- شکل ۵-۴- ضریب جذب اپتیکی، ( $\alpha$ )، برای نمونه‌های CTS. تصاویر ضمیمه تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  جهت تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ۹۷.....
- شکل ۶-۱- طرح شماتیکی از پیوندگاه CTS/FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز. ۱۰۲.....
- شکل ۶-۲- (a) طیف عبوری و (b) طیف بازتابی نمونه‌های CTS /FTO. ۱۰۳.....
- شکل ۶-۳- ضریب جذب اپتیکی،  $\alpha(\lambda)$ ، برای نمونه‌های CTS/FTO. تصاویر ضمیمه تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  جهت تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ۱۰۵.....
- شکل ۶-۴- مشخصه I-V مربوط به اتصال Al بر روی لایه CTS0.4. ۱۰۶.....
- شکل ۶-۵- (a) طرح شماتیکی از الگوی الکتروود گذاری Al بر روی لایه‌های CTS و (b) مدار بکار برده شده برای اندازه گیری مقاومت‌های  $R_1$  و  $R_2$ . ۱۰۷.....
- شکل ۶-۶- نمودار تغییرات مقاومت‌های  $R_1$  و  $R_2$  بر حسب فواصل وابسته  $L_1$  و  $L_2$  در نمونه CTS0.4. ۱۰۷.....
- شکل ۶-۷- مشخصه جریان - ولتاژ مربوط به پیوندگاه‌های CTS/FTO. ۱۰۹.....
- شکل ۶-۸- مشخصه جریان - ولتاژ قطعه CTS0.4/FTO در بایاس مستقیم. شیب خط برازشی متناسب با ضریب ایده آلی ( $n$ ) و محل تقاطع این خط با محور نیم لگاریتمی برابر مقدار  $(\ln I_0)$  است. ۱۱۰.....
- شکل ۶-۹- مشخصه جریان - ولتاژ قطعه CTS0.8/FTO در بایاس مستقیم. ۱۱۰.....
- شکل ۶-۱۰- مشخصه جریان - ولتاژ قطعه CTS1/FTO در بایاس مستقیم. ۱۱۱.....

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- پارامترهای لایه نشانی لایه‌های نازک CuS تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز [۳۹].....	۵
جدول ۲-۱- شرایط لایه نشانی (فاصله نازل تا زیر لایه: $30\text{ cm}^*$ و $25\text{ cm}^{**}$ و زمان اسپری، $t_{sp}$ )، مورفولوژی (اندازه متوسط دانه‌ها، d) و ترکیب شیمیایی لایه‌های نازک $\text{Cu}_x\text{S}$ . [۲۵].....	۷
جدول ۳-۱- برخی خصوصیات فیزیکی شامل ترکیب فازی، اندازه بلورک‌ها و ضخامت لایه‌ها برای نمونه‌های نازک $\text{Cu}_x\text{S}$ تهیه شده در دماهای زیرلایه‌ای مختلف [۲۶].....	۱۰
جدول ۴-۱- پارامترهای بهینه برای تهیه لایه‌های نازک CuS، ZnS و $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ [۵۴].....	۱۷
جدول ۵-۱- مقادیر d و شاخص‌های میلر لایه‌های نازک CuS، ZnS و $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ قبل و بعد از بازپخت [۵۴].....	۲۰
جدول ۶-۱- مقادیر اندازه دانه‌های لایه‌های نازک CuS، ZnS و $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ قبل و بعد از بازپخت [۵۴].....	۲۰
جدول ۷-۱- مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک CuS، ZnS و $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ قبل و بعد از بازپخت [۵۴].....	۲۱
جدول ۱-۲- شرایط لایه‌نشانی برای تعدادی از لایه‌های نازک کالکوژنی تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز [۶۰].....	۲۷
جدول ۲-۲- دماهای زیرلایه‌ای، نسبت‌های مولی و نوع زیرلایه مربوط به لایه‌های سولفید مس.....	۳۳
جدول ۳-۲- ترکیب محلول لایه‌های CuS-ZnS با نسبت‌های مولی مختلف.....	۳۴
جدول ۴-۲- ترکیب محلول لایه‌های $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ با نسبت‌های مولی مختلف.....	۳۵
جدول ۱-۳- اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های CuS با نسبت‌های مولی و دماهای زیرلایه‌ای متفاوت.....	۶۲
جدول ۲-۳- بزرگی گاف نواری مستقیم در لایه‌های نازک CuS.....	۶۷
جدول ۳-۳- مشخصات الکتریکی لایه $\text{SnO}_2\text{:F}$ (5%.Wt) تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز [۸۸].....	۷۱
جدول ۴-۳- اندازه دانه‌ها برای لایه‌های مورد مطالعه.....	۷۲
جدول ۵-۳- بزرگی گاف نواری برای لایه‌های $\text{Cu}_x\text{S}$ مورد بررسی.....	۷۵
جدول ۱-۵- نسبت‌های عنصری استفاده شده در محلول اسپری و داده‌های EDS لایه‌های تهیه شده CTS.....	۹۳
جدول ۲-۵- اندازه دانه‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه.....	۹۳
جدول ۳-۵- مقادیر گاف نواری برای نمونه‌های مورد بررسی در نسبت‌های مولی Sn/Cu مختلف.....	۹۸
جدول ۴-۵- مقادیر مقاومت ویژه در نمونه‌های مورد مطالعه.....	۹۹

جدول ۱-۶- مقادیر مقاومت ویژه در نمونه‌های CTS مورد مطالعه..... ۱۰۶

جدول ۲-۶- مقادیر مقاومت ویژه اتصال ( $\rho_c$ ) در نمونه‌های CTS..... ۱۰۸

جدول ۳-۶- مشخصات الکتریکی قطعات CTS/FTO..... ۱۱۱



# **فصل ۱: معرفی و فیزیک نیمرساناهای ترکیبی**

## **کالکوزنی**

## ۱-۱- مقدمه‌ای بر نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی

از نظر تاریخی، اولین گزارشات مربوط به سنتز نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی<sup>۱</sup> به سال ۱۹۵۰ میلادی بر می‌گردد. این مواد به دلیل کاربردهای گسترده به ویژه در صنایع اپتو الکترونیک همواره به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم و در حال توسعه به شمار می‌رود. معمولاً عناصر شیمیایی تشکیل دهنده گروه ۶ جدول تناوبی شامل سولفور، سلنیم، تلوریم و پلونیوم به عنوان عناصر کالکوژن تعریف می‌شوند. ترکیبات کالکوژنی شامل حداقل یک عنصر کالکوژن و یک عنصر الکترون دهنده<sup>۲</sup> می‌باشند. عناصر الکترون دهنده قابلیت بخشدگی الکترون را دارند و بنابراین تشکیل یون‌های مثبت می‌دهند. اصولاً این خاصیت مربوط به فلزات است به این معنی که هر چه مشخصه فلزی عنصر بیشتر باشد الکترون دهنده‌گی آن بزرگتر است.

تهیه و سنتز نانو مواد جدید با قابلیت کنترل بر روی فرایندهای سنتز و روش‌های رشد نانو ساختارها با مورفولوژی و مشخصات الکتریکی، اپتیکی و دیگر خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱-۳]. از بین انواع نانو ساختارهای گوناگون، نانو ساختارهای تهیه شده از نیمرساناهای کالکوژنی به خاطر مشخصات فیزیکی وابسته به اندازه و شکل نانو ساختارشان به ویژه ضریب جذب بالاتر نسبت به نمونه‌های کپه‌ای دارای قابلیت‌های کاربردی در زمینه‌های متعددی از قبیل سلول‌های خورشیدی، سلول‌های الکتروشیمیایی و آشکار سازهای نوری فرو سرخ می‌باشند [۴]. در سال‌های اخیر روش‌های گوناگون سنتز از قبیل الکتروانباشت<sup>۳</sup> و روش‌های آبی - گرمایی<sup>۴</sup> برای کنترل الگوهای ساختاری نیمرساناهای کالکوژنی ترکیبی با شکل‌های مختلف از قبیل نانو ساختارهای

---

<sup>۱</sup>Chalcogenide compound semiconductors

<sup>۲</sup>Electropositive

<sup>۳</sup>Electro Deposition

<sup>۴</sup>Solvo-thermal methods

گل مانند<sup>۱</sup> [۴]، نانو لوله‌ها<sup>۲</sup> [۵ و ۶]، نانو میله‌ها<sup>۳</sup> [۷]، نانو سیم‌ها<sup>۴</sup> [۸ و ۹]، نانو نوارها<sup>۵</sup> [۱۰] و نانو تسمه‌ها<sup>۶</sup> [۱۱] بکار گرفته شده اند.

در سال‌های اخیر محققان زیادی در مراکز تحقیقاتی و پژوهشی صنایع فوتوولتایی بر روی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای ترکیبات کالکوژنی مختلف از قبیل  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ،  $\text{CuInS}_2$ ،  $\text{CdTe}$  و ... و ساختار سلول خورشیدی وابسته به آنها به مطالعه و بررسی پرداخته‌اند [۱۲]. از آنجا که عناصر ایندیوم و گالیم بکار برده شده در این ترکیبات بسیار کمیاب بوده، لذا امروزه بیشتر مطالعات و تحقیقات بر روی لایه‌های نازک نیم‌رساناهای ترکیبی کالکوژنی شامل عناصر فراوان در طبیعت از قبیل  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ،  $\text{CuZnS}$ ،  $\text{CuS}$  و ترکیبات چهارتایی آنها نظیر  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  معطوف شده است.

## ۱-۲- ترکیب دوتایی سولفید مس<sup>۷</sup>

لایه‌های سولفید مس به عنوان یکی از مواد نیم‌رسانای کالکوژنی در کاربردهای متنوع از قبیل کنترل کننده و جاذب نور خورشید [۱۳]، کاتالیست<sup>۸</sup> [۱۴]، پوشش الکترو-رسانش<sup>۹</sup> [۱۵-۱۹]، حسگر شیمیایی<sup>۱۰</sup> [۲۰] و همچنین به عنوان ماده خنک کننده ترمو الکتریکی<sup>۱۱</sup> [۲۱] مورد استفاده قرار گرفته اند. لایه‌های سولفیدهای مس ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) در دمای اتاق دارای پنج فاز پایدار می‌باشند:

کولیت<sup>۱۲</sup> ( $\text{CuS}$ )، آنالیت<sup>۱۳</sup> ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ )، دایجنیت<sup>۱</sup> ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ )، دیجورلیت<sup>۲</sup> ( $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ) و کالکسیت<sup>۳</sup> ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [۲۲ و ۲۳]. شکل گیری هر یک از این فازهای بلورین می‌تواند تابع پارامترهای مختلف نظیر

---

<sup>۱</sup>Nano flower like

<sup>۲</sup>Nanotubes

<sup>۳</sup>Nanorods

<sup>۴</sup>Nanowires

<sup>۵</sup>Nanoribbons

<sup>۶</sup>Nanobelts

<sup>۷</sup>Copper sulfide

<sup>۸</sup>Catalysts

<sup>۹</sup>Electro conductive coating

<sup>۱۰</sup>Chemical sensors

<sup>۱۱</sup>Thermoelectric cooling materials

<sup>۱۲</sup>Covellite

<sup>۱۳</sup>Analite



دمای لایه نشانی، ترکیب شیمیایی، نوع زیرلایه، روش رشد و یا سایر پارامترهای لایه نشانی باشد. در این بین، فاز کوولیت از رسانش الکتریکی شبه-فلزی (مقاومت ویژه در حدود  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) برخوردار بوده و از طرفی مطالعات نائیر و همکاران [۲۴] نشان داده است که این لایه‌ها از ضریب عبور و بازتاب نسبتاً پایینی به ترتیب در بازه ۱۰-۳۰٪ و حدود ۱۰٪ در ناحیه مرئی برخوردارند. این ویژگی‌های لایه‌های نازک CuS تهیه شده بر روی زیرلایه‌های مختلف (شیشه، پلیمر و  $\text{FTO}^{\text{E}}$ ) امکان کاربرد این لایه‌ها را در سیستم‌های کنترل نور خورشید و همچنین قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی فراهم نموده است.

با توجه به مقالات منتشر شده پراکندگی نسبتاً وسیعی در نوع گاف (مستقیم و یا غیر مستقیم بودن) و مقادیر وابسته به آنها به ترتیب:  $1.2 \text{ eV}$ - $3 \text{ eV}$  [۲۵ و ۲۶] و  $1.0 \text{ eV}$ - $1.85 \text{ eV}$  [۲۷-۲۹] وجود دارد. این امر می‌تواند متأثر از ساختار و فاز بلوری ماده در ترکیب شیمیایی لایه رشد داده شده باشد. برای لایه نشانی لایه‌های نازک CuS از روش‌های مختلفی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به انباشت حمام شیمیایی<sup>۵</sup> [۱۵، ۱۶، ۲۴ و ۳۰-۳۲]، انباشت فوتوشیمیایی<sup>۶</sup> [۳۳]، انباشت بخارشیمیایی فلز-آلی<sup>۷</sup> [۳۴]، تبخیر در خلا<sup>۸</sup> [۲۷] و انباشت به روش اسپری پایرولیزیز<sup>۹</sup> (افشانه تجزیه حرارتی) [۳۵-۳۹] اشاره کرد. از بین این روش‌ها، روش اسپری پایرولیزیز به خاطر سادگی و کم هزینه بودن در سطوح بزرگ بدون نیاز به تجهیزات پیچیده به عنوان روشی امید بخش می‌باشد.

---

<sup>۱</sup>Digenite

<sup>۲</sup>Djurleite

<sup>۳</sup>Calcocite

<sup>۴</sup> $\text{SnO}_2:\text{F}$

<sup>۵</sup>Chemical Bath Deposition

<sup>۶</sup>Photo Chemical Deposition

<sup>۷</sup>Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

<sup>۸</sup>Vacuum Evaporation

<sup>۹</sup>Spray Pyrolysis Deposition (SPD)

## ۱-۲-۱- پارامترهای موثر بر خواص فیزیکی لایه های سولفید مس

چنانچه در گزارشات آمده است خواص فیزیکی (ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ...) لایه های CuS تهیه شده به روش اسپری پایرولیز تا حد زیادی تابع پارامترهای گوناگون از قبیل نوع حلال (آبی، آبی-الکلی)، نسبت مولی Cu:S در ترکیب محلول و پارامترهای لایه نشانی مانند دمای زیرلایه، آهنگ اسپری، فاصله نازل تا زیر لایه و نوع زیرلایه است.

### الف- بررسی اثر ترکیب حلال اولیه

در گزارشی که توسط ایساک و همکاران [۳۹] ارائه شده است، همبستگی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح لایه های نازک CuS وابسته به ترکیب محلول اولیه شامل محلول آبی - الکلی کلرید مس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و تیوره ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) در نسبت های مولی  $\text{Cu:S} = 0.33 - 0.5$  و دماهای لایه نشانی بین ۱۸۵ تا  $285^\circ\text{C}$  (جدول ۱-۱) تهیه شده بر روی زیرلایه FTO مطالعه شده است.

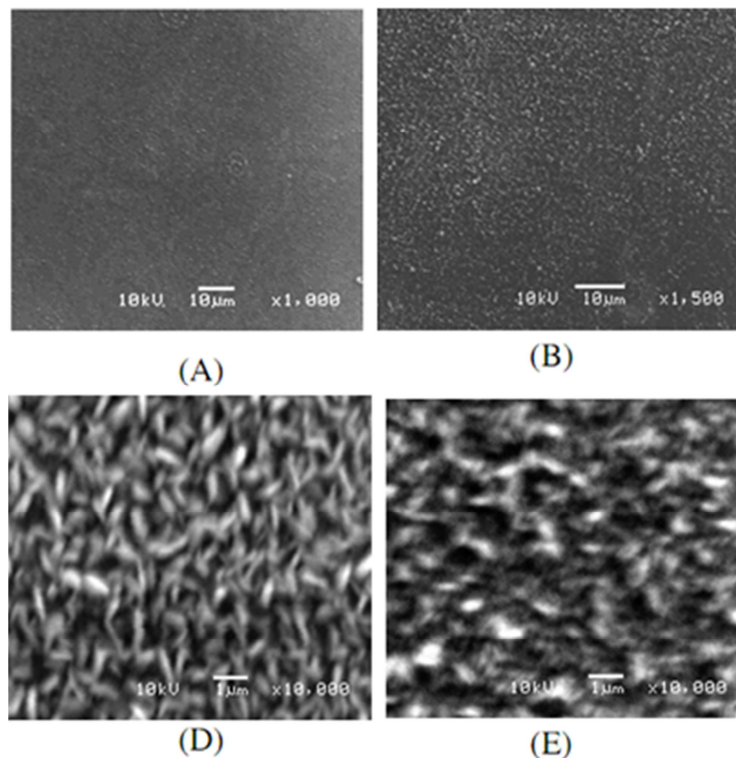
جدول ۱-۱- پارامترهای لایه نشانی لایه های نازک CuS تهیه شده به روش اسپری پایرولیز [۳۹].

Test	Solvent W:Pr * (Et) ** (v)	Cu:S	$\text{CuCl}_2$ (mol/L)	T (°C)	p *** (bar)	$t_{sp}$ (min)
A	10:0	1:3	0.2	235	1	15
B	1:1(Pr)	1:2.5	0.1	285	1.4	30
C	1:4(Pr)	1:2	0.1	185	1.4	30
D	7:3(Et)	1:3	0.2	235	1	40
E	1:4(Et)	1:3	0.2	235	1	40

\*Propanol \*\* Ethanol \*\*\* Carrier gas Pressure

تصاویر SEM لایه های نازک CuS در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. مطابق این تصاویر، لایه ها نسبتاً یکنواخت و همگن با دانه هایی به اندازه متوسط ۲۵۰ تا ۳۵۰ nm بوده اند. تفاوت در مورفولوژی سطح نمونه های تهیه شده از محلول های اولیه آبی (نمونه A) و محلول های آبی - الکلی (نمونه D) به افزایش آهنگ رشد بلوری و ایجاد توده های بزرگتر در این نمونه ها نسبت داده شده است. در واقع اضافه شدن الکل در حلال، منجر به کاهش کشش سطحی و در نتیجه کوچکتر شدن ابعاد قطرات در

محلول اسپری شده که این امر سبب تبخیر سریع حلال و در نتیجه افزایش آهنگ واکنش شده است. تصاویر SEM نمونه های E و B که به ترتیب در دماهای  $235^{\circ}\text{C}$  و  $285^{\circ}\text{C}$  تهیه شده اند نشان داده است که افزایش دمای لایه نشانی سبب یکنواختی در مورفولوژی سطح لایه شده و نمونه B از سطح یکنواخت تر و همگن تری نسبت به نمونه E برخوردار بوده است.

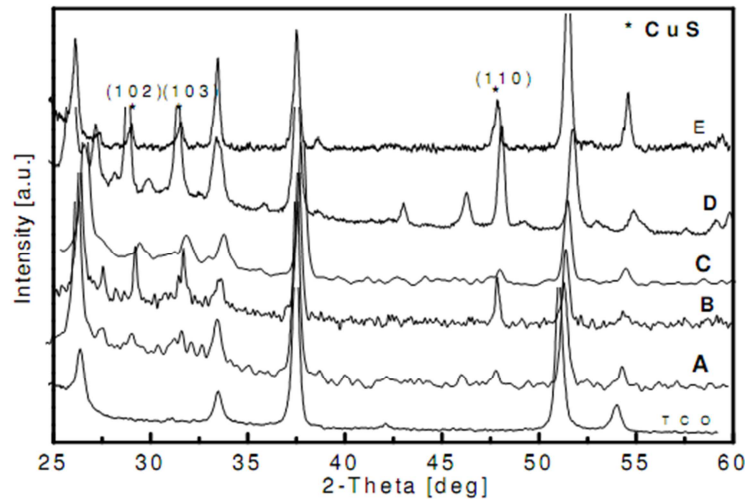


شکل ۱-۱- تصاویر SEM لایه های نازک CuS تهیه شده به روش اسپری بر روی زیرلایه های FTO [۳۹].

شکل ۱-۲ طیف های پراش پرتو X لایه های تهیه شده را نشان می دهد. این نتایج نشان داده است که در تمامی نمونه ها، قله های متعدد پراش در جهت صفحات (۱۰۲)، (۱۰۳) و (۱۱۰) در فاز کوولیت (CuS) با ساختار بس بلوری ششگوشی (هگزاگونال) تشکیل شده است به طوری که با تغییر شرایط رشد، قله ترجیحی از جهت گیری (۱۰۳) در لایه های A، B و C به قله ترجیحی در جهت-گیری های (۱۱۰) یا (۱۰۲) در لایه های D و E تغییر یافته است. تغییر در جهت گیری ترجیحی به

Hexagonal

تغییر در ترکیب محلول‌های اولیه (محلول‌های آبی و آبی - الکی) و دماهای لایه‌نشانی متفاوت که نقش موثری در هسته‌سازی بر روی زیرلایه‌ها دارند نسبت داده شده است.



شکل ۱-۲- طیف‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک CuS تهیه شده بر روی زیرلایه‌های FTO [۳۹].

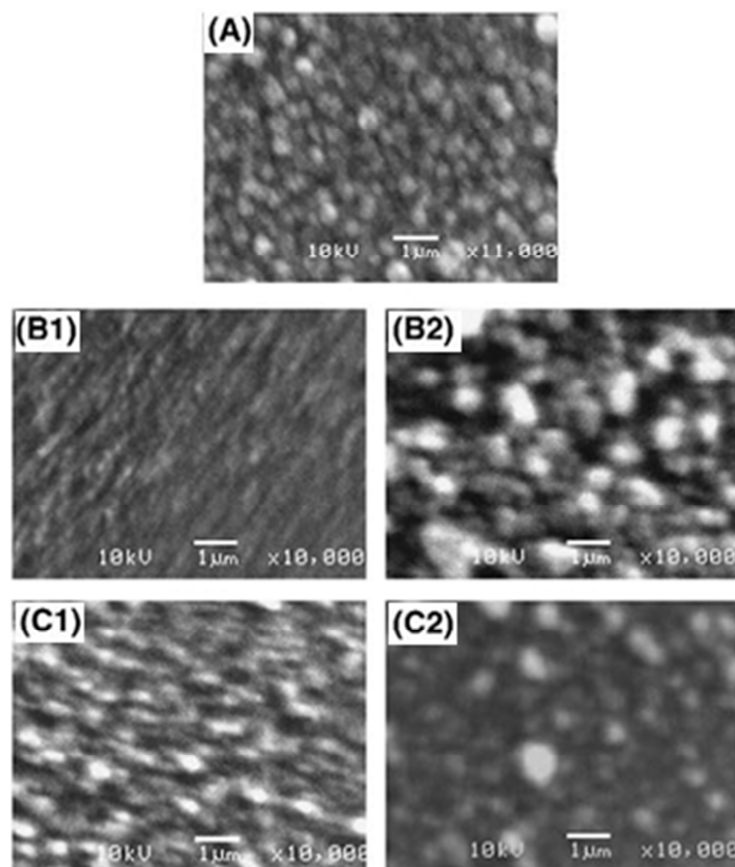
### ب- بررسی اثر نسبت مولی Cu:S

در گزارشی دیگر از ایساک و همکاران [۲۵]، از ترکیب‌های عنصری مختلف محلول‌های اولیه آبی- الکی شامل کلرید مس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و تیوره ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک  $\text{Cu}_x\text{S}$  بر روی زیرلایه FTO استفاده شده است. در این تحقیق نسبت‌های مولی از ۰٫۳۳ تا ۰٫۴۳ تغییر کرده است. تأثیر پارامترهای لایه‌نشانی بر برخی خواص فیزیکی لایه‌های تهیه شده در دمای  $285^\circ\text{C}$  در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲- شرایط لایه‌نشانی (فاصله نازل تا زیر لایه:  $30\text{cm}^*$  و  $25\text{cm}^{**}$  و زمان اسپری،  $t_{\text{sp}}$ )، مورفولوژی (اندازه متوسط دانه‌ها،  $d$ ) و ترکیب شیمیایی لایه‌های نازک  $\text{Cu}_x\text{S}$ . [۲۵].

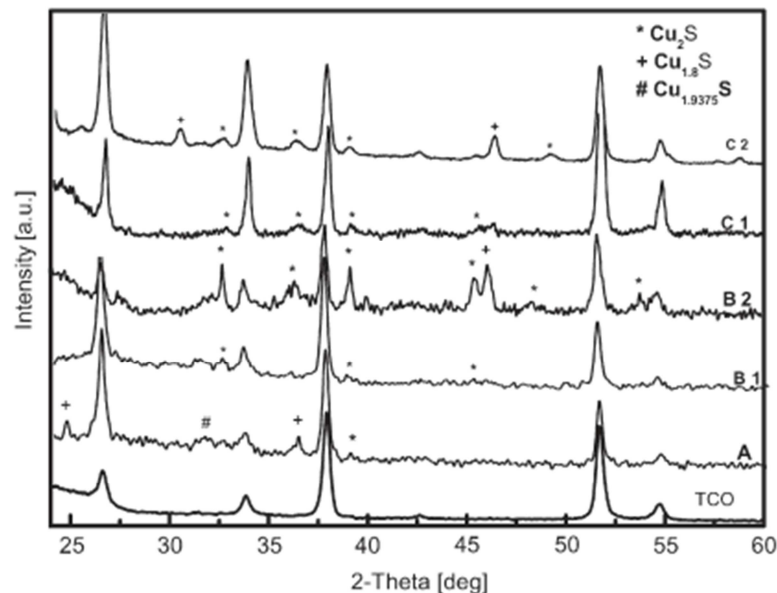
Tests	Solvent: W:Et:G <sub>(v)</sub>	Cu:S	CuCl <sub>2</sub> [mol/L]	$t_{\text{sp}}$ [min]	Phase composition	$d$ [nm]
A*	1:0:0	1:2.28	0.2	15	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{1.8}\text{S} + \text{Cu}_{1.9375}\text{S}$	300-350
B1**				35	$\text{Cu}_2\text{S}$	200
B2**	7:2:1	1:2.93	0.25	$3 \times 35$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{1.8}\text{S}$	350-1000
C1*		1:3	0.2		$\text{Cu}_2\text{S}$	330
C2*	6:3:1	1:2.98	0.25	40	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{1.8}\text{S}$	250-500

تصاویر SEM لایه‌های  $\text{Cu}_x\text{S}$  تهیه شده در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تمامی لایه‌ها به صورت همگن و یکنواخت پوشیده از دانه‌هایی با اندازه متوسط در بازه ۳۰۰ nm (نمونه A) تا ۱۰۰۰ nm (نمونه B2) هستند. با افزایش غلظت مس در محلول، تغییراتی در مورفولوژی لایه‌های C1 و C2 به صورت افزایش در اندازه متوسط دانه‌ها از حدود ۳۳۰ nm (نمونه C1) تا ۵۰۰ nm (نمونه C2) صورت گرفته است. با تغییر پارامترهای لایه‌نشانی (فاصله نازل و زمان اسپری)، ترکیب فازی لایه‌های تهیه شده تحت تأثیر چندانی نبوده‌اند، اما اندازه متوسط دانه‌ها با کنترل زمان اسپری همان‌طور که در جدول ۱-۲ دیده می‌شود تغییر کرده است. از مقایسه نمونه‌های A و C1 نتیجه شده است که با افزایش نسبت مولی  $\text{Cu}:\text{S}$ ، فراهم نمودن لایه‌های همگن و چگال شامل فاز غنی از مس ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) امکان پذیر شده است.



شکل ۱-۳- تصاویر SEM لایه‌های  $\text{Cu}_x\text{S}$  تهیه شده در دمای  $285^\circ\text{C}$  [۲۵].

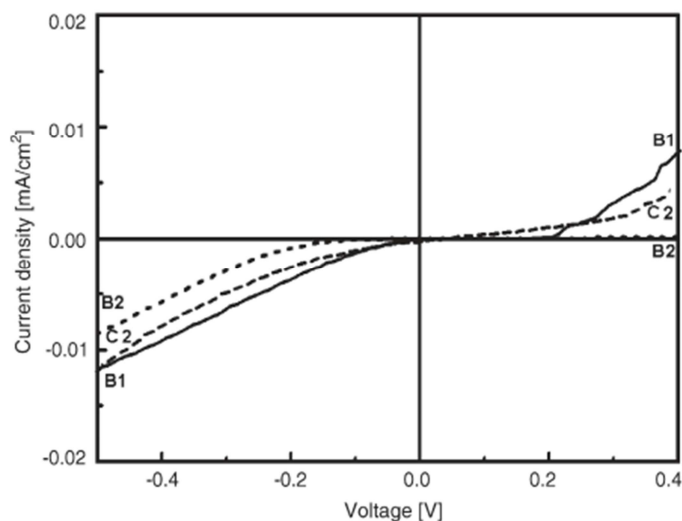
شکل ۱-۴ طیف XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که نمونه‌های B1 و C1 شامل تک فاز کالکسیت ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) بوده، در حالی که نمونه‌های B2 و C2 مخلوطی از فازهای کالکسیت و دایجنیت ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) هستند. در نمونه A، علاوه بر فاز دایجنیت، فازهای ثانوی دیگر نیز دیده شده‌اند. جالب توجه آنکه تحلیل‌های تصاویر SEM و طیف‌های XRD این لایه‌ها ارتباطی را بین مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نشان داده است: لایه‌ی با فاز منفرد  $\text{Cu}_2\text{S}$  چگال‌تر و همگن‌تر از لایه‌ی با دو یا چند فاز  $\text{Cu}_x\text{S}$  می‌باشد.



شکل ۱-۴- طیف XRD لایه‌های  $\text{Cu}_x\text{S}$  تهیه شده در دمای  $285^\circ\text{C}$  بر روی زیرلایه‌های FTO [۲۵].

شکل ۱-۵ نمودار مشخصه I-V اندازه‌گیری شده در شرایط تاریکی برای برخی از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که لایه‌های B1، B2 و C2 رفتار دیودی از خود نشان می‌دهند، به طوری که در نمونه C2 رفتار یکسو سازی مناسب‌تر از دو نمونه دیگر می‌باشد. نمونه‌های B1 و C2، به ترتیب شامل فازهای  $\text{Cu}_2\text{S}$  و  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}+\text{Cu}_2\text{S}$ ، از مشخصه دیودی نسبتاً مشابهی، به دلیل فاز ترجیحی  $\text{Cu}_2\text{S}$  در ساختارشان، برخوردارند. اختلاف‌های مشاهده شده در پاسخ I-V برای لایه‌های

B2 و C2 (اگر چه لایه‌ها ترکیب فازی یکسانی دارند) به ضخامت لایه‌ها و یا میزان ناآراستی‌ها در نمونه‌ها نسبت داده شده است.



شکل ۱-۵- مشخصه I-V در شرایط تاریکی لایه‌های  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$  تهیه شده به روش اسپری پایرولیز در دمای  $285^\circ\text{C}$  [۲۵].

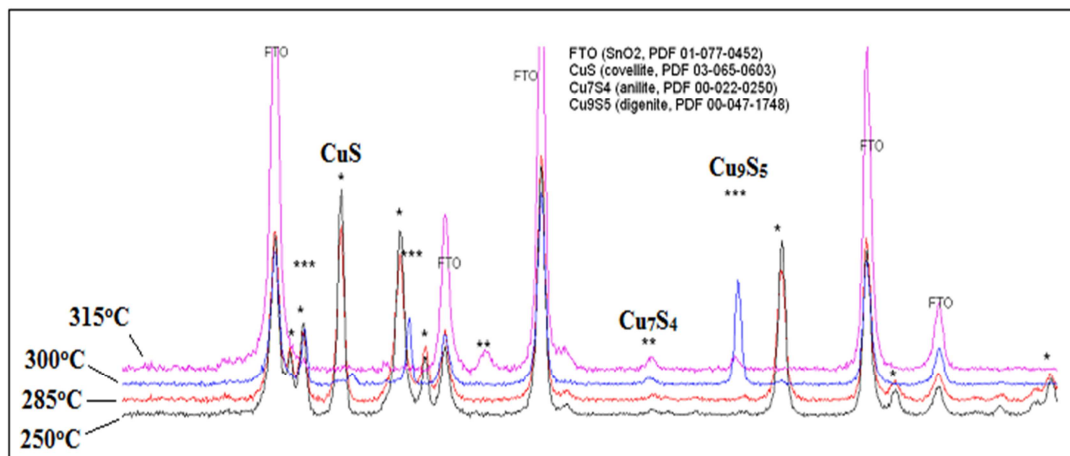
### ج- اثر دمای زیر لایه

تأثیر دمای زیر لایه بر روی اندازه دانه‌ها و ترکیب فازی لایه‌های نازک سولفید مس تهیه شده بر روی زیر لایه FTO در نسبت مولی  $\text{Cu}:\text{S}=1:3$  به روش اسپری پایرولیز که توسط پوپویسی<sup>۱</sup> و همکاران [۲۶] گزارش گردیده، در جدول ۱-۳ نشان داده شده است.

جدول ۱-۳- برخی خصوصیات فیزیکی شامل ترکیب فازی، اندازه بلورک‌ها و ضخامت لایه‌ها برای نمونه‌های نازک  $\text{Cu}_x\text{S}$  تهیه شده در دماهای زیر لایه‌های مختلف [۲۶].

Deposition temperature [°C]	Number of deposited layers	Cu:S molar ratio	Crystallite size (Scherrer) [Å]	Phase composition	Film thickness [nm]
315	20	1:3	175-275	Digenite 27.13% Roxbyite 72.87%	372.14
300	20	1:3	206-271	Digenite 97.64% Roxbyite 2.36%	252.00
285	20	1:3	311.6	Covellite	220.78
250	20	1:3	323.4	Covellite	144.23

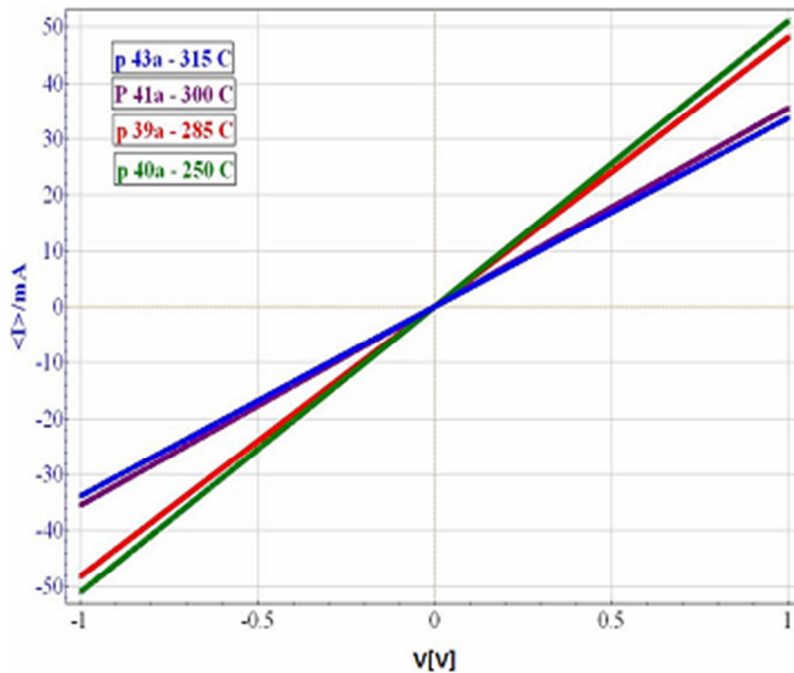
شکل ۱-۶ طیف XRD مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۲۵۰ و ۲۸۵°C شامل تک فاز کوولیت (CuS) با اندازه بلورک‌هایی در بازه ۳۱۱-۳۲۳Å، و در نمونه‌های تهیه شده در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۳۱۵°C، ساختار لایه‌ها مخلوطی از دو فاز  $Cu_xS$  با تناسب عنصری مختلف  $Cu_7S_4$  و  $Cu_9S_5$  را نشان می‌دهند. با توجه به این طیف‌ها نتیجه شده است که کنترل ترکیب فازی لایه‌های نازک  $Cu_xS$  با تغییر دمای زیرلایه‌ها امکان پذیر است.



شکل ۱-۶- طیف XRD لایه‌های  $Cu_xS$  در دماهای زیرلایه‌ای ۲۵۰، ۲۸۵، ۳۰۰ و ۳۱۵°C [۲۶].

شکل ۱-۷ مشخصه I-V در شرایط تاریکی این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود این مشخصه‌ها بیانگر رفتار اهمی در کلیه نمونه‌هاست. این داده‌ها همچنین نشانگر آن است که نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۲۵۰ و ۲۸۵°C که از نظر ساختاری شامل تک فاز کوولیت هستند، در گستره تغییرات ولتاژ اعمال شده از مشخصه جریان الکتریکی بالاتری در مقایسه با لایه‌های چند فازی (جدول ۱-۳) تهیه شده در دماهای بالاتر برخوردارند. علت این پدیده به بزرگی ابعاد بلورک‌ها در این دو نمونه در مقایسه با دو نمونه دیگر نسبت داده شده است. بزرگتر بودن ابعاد بلورک می‌تواند به تحرک پذیری حاملی بیشتر و در نتیجه رسانندگی بالاتر در این نمونه‌ها منجر شده باشد.





شکل ۱-۷- نمودار مشخصه I-V مربوط به لایه‌های  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{FTO}$  در شرایط تاریکی. در ناحیه بایاس مستقیم داده‌های نشان داده شده به ترتیب از بالا به پایین متعلق به نمونه‌های رشد یافته در دمای زیرلایه ای ۲۵۰، ۲۸۵، ۳۰۰ و  $315^\circ\text{C}$  هستند [۲۶].

### ۳-۱- نیمرسانای ترکیبی سه تایی $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

تا کنون استفاده از نیمرسانای ترکیبی سه‌تایی  $\text{CuInS}_2$ <sup>۱</sup> به عنوان ماده جاذب در سلول‌های خورشیدی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این ماده دارای گاف نواری برابر  $1.55 \text{ eV}$  می‌باشد که مقداری بهینه برای جذب نور مرئی خورشید است. اخیراً سلول‌های لایه نازک بنا شده بر پایه این مواد ( $\text{ZnO}/\text{CuInS}_2$ ) بازدهی به بزرگی ۱۱٫۴٪ نشان داده‌اند [۴۰ و ۴۱]. اگر چه لایه نازک جاذب  $\text{CuInS}_2$  (با نام اختصاری CIS) برای سلول‌های خورشیدی لایه نازک با بازده بالا با روش‌های لایه-نشانی در شرایط خلأ تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند، لیکن از آنجا که هدف صنعت فوتوولتایی تهیه نمونه‌ها در سطوح بزرگ و با هزینه پایین است و از طرفی بدلیل بالا بودن هزینه ترکیبات ایندیوم دار، ترکیبات سولفیدهای سه‌تایی با جایگزینی قلع به جای ایندیوم (نظیر  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ،  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  و

<sup>۱</sup>Ternary Compound Semiconductors

$Cu_4Sn_7S_{16}$  و یا روی به جای ایندیوم (نظیر  $Cu_xZn_{1-x}S$  و ...) می‌توانند کاندیداهای مناسب تری برای به عهده داشتن این نقش مهم در حوزه تبدیل انرژی در آینده باشند [۴۲]. از بین این نیمرساناهای سولفیدی سه‌تایی، نیمرساناهای  $Cu_2SnS_3$  [۴۲] و  $Cu_3SnS_4$  [۴۳] به دلیل ضریب جذب بالا ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) و گاف نواری کوچک (در بازه  $0.95 \text{ eV} - 1.8$ ) مورد توجه بیشتری در سیستم‌های فوتوولتایی قرار گرفته‌اند. لی<sup>۱</sup>، هو<sup>۲</sup> و ژیانگ<sup>۳</sup> با استفاده از روش آبی-گرمایی به ترتیب نانو بلورهای  $Cu_2SnS_3$ ، نانو لوله‌ها و نانو میله‌های  $Cu_3SnS_4$ ، با ساختار چهارگوشی را تهیه نموده‌اند [۴۴-۴۶]. مشخصه‌یابی فیزیکی لایه‌های  $Cu_2SnS_3$  با ساختارهای تک‌میل (مونوکلینیک<sup>۴</sup>) و چهارگوشی با استفاده از روش مرسوم واکنش حالت - جامد<sup>۵</sup> به ترتیب توسط اونودا<sup>۶</sup> و چن<sup>۷</sup> صورت گرفته است [۴۷ و ۴۸]. بو عزیز<sup>۸</sup> و همکاران، با استفاده از روش اسپری پیرولیز لایه‌های نازک  $Cu_2SnS_3$  با ساختار مکعبی و  $Cu_3SnS_4$  با ساختار چهارگوشی را تهیه نموده‌اند [۴۲ و ۴۹]. نتایج گزارش شده حاکی از ضریب جذب از مرتبه  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  و مقادیر گاف نواری به ترتیب برابر با  $1.15$  و  $1.35 \text{ eV}$  برای این لایه‌ها بوده است. فرناندز<sup>۹</sup> و همکاران [۵۰] با استفاده از سولفوریزاسیون لایه‌های فلزی Sn-Cu در حضور گاز  $S_2$  در دماهای مختلف  $350, 400$  و بالاتر از  $520^\circ \text{C}$  بترتیب لایه‌های نازکی شامل فازهای چهارگوشی  $Cu_2SnS_3$ ، مکعبی  $Cu_2SnS_3$  و راستگوشه (ارترومبیک<sup>۱۰</sup>)  $Cu_3SnS_4$  با ضریب جذب در حدود  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  و گاف نواری بترتیب در حدود  $1.35, 0.96$  و  $1.60 \text{ eV}$  را تهیه نموده‌اند.

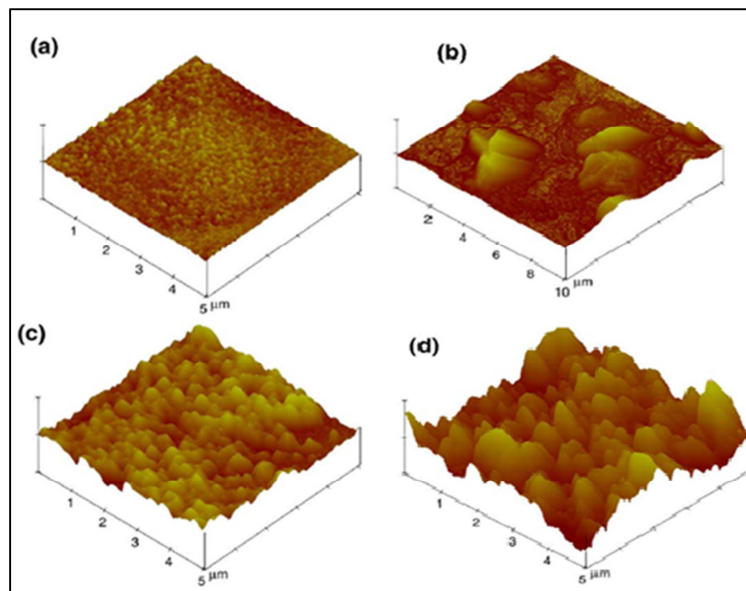
---

<sup>۱</sup>Li  
<sup>۲</sup>Hu  
<sup>۳</sup>Xiong  
<sup>۴</sup>Monoclinic  
<sup>۵</sup>Solid-state Reaction  
<sup>۶</sup>Onada  
<sup>۷</sup>Chen  
<sup>۸</sup>Bouaziz  
<sup>۹</sup>Fernandes  
<sup>۱۰</sup>Orthorhombic

### ۱-۳-۱- مطالعه خواص فیزیکی نیمرسانای ترکیبی $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ تهیه شده به روش اسپری

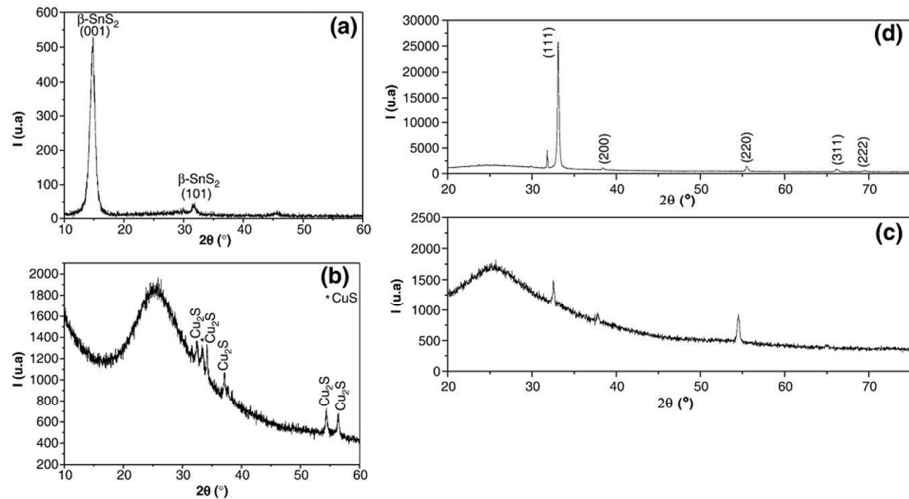
#### پایرولیز

تنها گزارش در زمینه تهیه لایه  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  به روش اسپری مربوط به کار بوعزیز و همکاران [۴۲] است. آنها نمونه خود را از اسپری متوالی لایه‌های نازک  $\text{SnS}_2$  و  $\text{Cu}_x\text{S}$  بر روی زیرلایه شیشه پیرکس و باز پخت این لایه دوتایی ( $\text{SnS}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ ) در حضور سولفور در دمای  $550^\circ\text{C}$  تهیه کرده‌اند. شکل ۱-۸ تصاویر AFM نمونه‌های گزارش شده را نشان می‌دهد. از تصاویر مربوط به لایه دوتایی باز پخت نشده (شکل ۱-۸ (c)) و لایه باز پخت شده (لایه  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) (شکل ۱-۸ (d)) مشاهده شده است که ناهمواری‌هایی در سطح لایه‌ها وجود دارد. آنها عدم یکنواختی در سطوح را در نتیجه قطره‌های خیلی کوچک ناشی از روش اسپری پایرولیز نسبت داده‌اند که بر روی زیرلایه‌های شیشه تبخیر شده و به صورت میکرو بلورهایی با ابعاد مختلف چگالیده شده‌اند. میزان ناهمواری در این لایه‌ها از مقدار  $53$  به  $119$  nm افزایش یافته که این پدیده به کاهش سولفور در فاز ترکیبی لایه‌ی دوتایی ( $\text{SnS}_2/\text{Cu}_x\text{S}$ ) نسبت داده شده است.



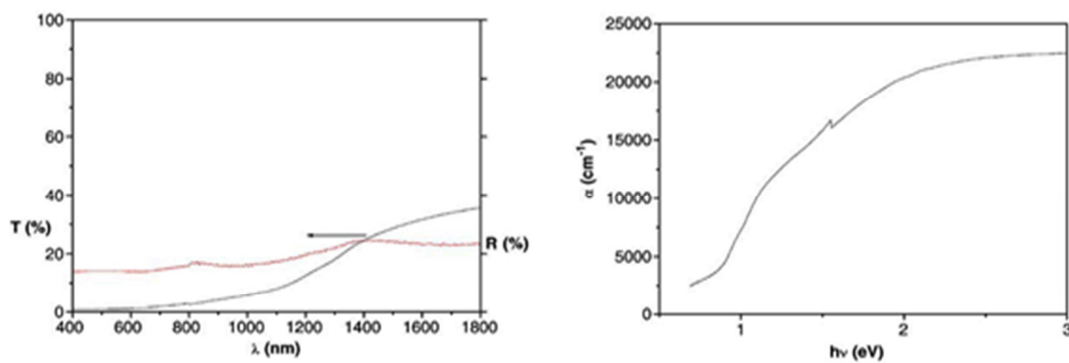
شکل ۱-۸- تصاویر AFM مربوط به لایه‌های (a)  $\text{SnS}_2$ ، (b)  $\text{Cu}_x\text{S}$ ، (c) لایه‌ی بازپخت نشده  $\text{SnS}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  و (d) لایه بازپخت شده  $\text{SnS}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  با ترکیب سه‌تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [۴۲].

شکل ۹-۱ طیف XRD مربوط به این لایه‌ها را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌های وابسته به تمام پهنا در نیمه بیشینه<sup>۱</sup> (FWHM)، مربوط به قله (۱۱۱) در نمونه سه‌تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  که در حدود  $0.3^\circ$  است نشان داده که اندازه بلورک‌ها در این نمونه بزرگتر از  $200\text{ nm}$  می‌باشد.



شکل ۹-۱ - طیف پراش پرتو X مربوط به لایه‌های (a)  $\text{SnS}_2$ ، (b)  $\text{Cu}_x\text{S}$ ، (c) لایه‌ی بازپخت نشده  $\text{SnS}_2/\text{Cu}_x\text{S}$  و (d) ترکیب سه‌تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [۴۲].

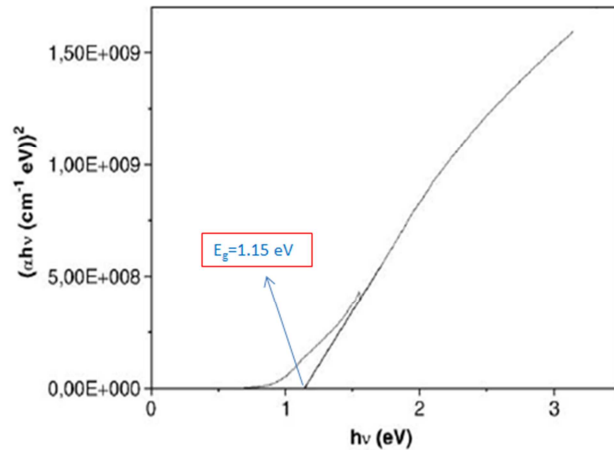
شکل ۱۰-۱ طیف عبوری و بازتابی، همچنین طیف جذبی لایه  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  را نشان می‌دهد. ضریب جذب  $\alpha$  در محدوده انرژی  $1.15\text{ eV}$  تا  $3\text{ eV}$  از مرتبه  $10^4\text{ cm}^{-1}$  محاسبه شده است.



شکل ۱۰-۱ - طیف عبوری و بازتاب لایه  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  بر حسب  $\lambda$  (تصویر سمت چپ) و نمودار ضریب جذب  $\alpha$  بر حسب انرژی فوتونی  $h\nu$  (تصویر سمت راست) [۴۲].

<sup>۱</sup>Full Width of Half Maximum (FWHM)

شکل ۱۱-۱ نحوه تعیین گاف نواری مستقیم لایه  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  به کمک نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱-۱- نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای لایه نازک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [۴۲].

#### ۴-۱- نیمرساناهای ترکیبی سولفید مس - سولفید روی

در سال‌های اخیر نانو ساختارها و لایه‌های نازک شامل مواد ترکیبی دوتایی از قبیل ZnS-CdS و ZnSe-CdSe [۵۱]، AgGaS<sub>2</sub>-CdS [۵۲]، AgGaSe<sub>2</sub>-CdSe [۵۳] و دیگر نیمرساناهای ترکیبی سه تایی Cu-Zn-S [۵۴ و ۵۵] مورد مطالعه قرار گرفته است.

همان‌طور که در بخش ۱-۲ اشاره شد، فاز کولیت لایه‌های نازک CuS رسانش الکتریکی شبه فلزی داشته و از طرفی مطالعات انجام شده توسط نائیر و همکاران [۲۴] کاربرد این لایه‌ها را در سیستم‌های کنترل نور خورشید و همچنین قطعات الکتریکی و الکترونیکی فراهم نموده است. با توجه به مقالات منتشر شده، مقادیر گاف نواری مستقیم در این نمونه‌ها در بازه ۱٫۲ eV-۳ [۲۵ و ۲۶] گزارش شده است. از طرفی لایه ZnS به عنوان یک نیمرسانای ترکیبی گروه II-VI با گاف نواری مستقیم در حدود ۳٫۷ eV در دمای اتاق به عنوان یک نیمرسانای گاف نواری پهن در قطعات اپتوالکترونیکی از قبیل دیودهای نور گسیل آبی [۵۶ و ۵۷]، حسگرها و لیزرها [۵۸] مورد استفاده قرار گرفته است.

تاکنون روش‌های لایه‌نشانی گوناگونی از قبیل واکنش و جذب متوالی لایه یونی<sup>۱</sup> (سیلار) [۵۴] و روش انباشت حمام شیمیایی [۵۵] برای تهیه نیمرساناهای ترکیبی Cu-Zn-S گزارش شده است. با این وجود بر اساس مراجع موجود، هیچ تلاشی برای تهیه سیستم دوتایی نیمرسانای ترکیبی CuS-ZnS صورت نگرفته است. این ترکیب از جمله موارد تحقیق شده در این رساله می باشد (فصل ۴).

#### ۱-۴-۱- مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک نیمرساناهای ترکیبی CuS، ZnS و Cu-Zn-S تهیه شده به روش سیلار

ایلدیریم<sup>۲</sup> و همکاران [۵۴] با استفاده از روش سیلار اقدام به تهیه لایه‌های نازک CuS، ZnS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S نموده‌اند. در این مطالعه تأثیر دمای بازپخت (۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰°C) و شدت نور تابشی (با استفاده از لامپ ۱۵۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ W) بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این مواد مورد بررسی قرار گرفته است. جدول ۴-۱ پارامترهای وابسته به شرایط رشد این مواد را ارائه می‌دهد.

جدول ۴-۱- پارامترهای بهینه برای تهیه لایه‌های نازک CuS، ZnS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S [۵۴].

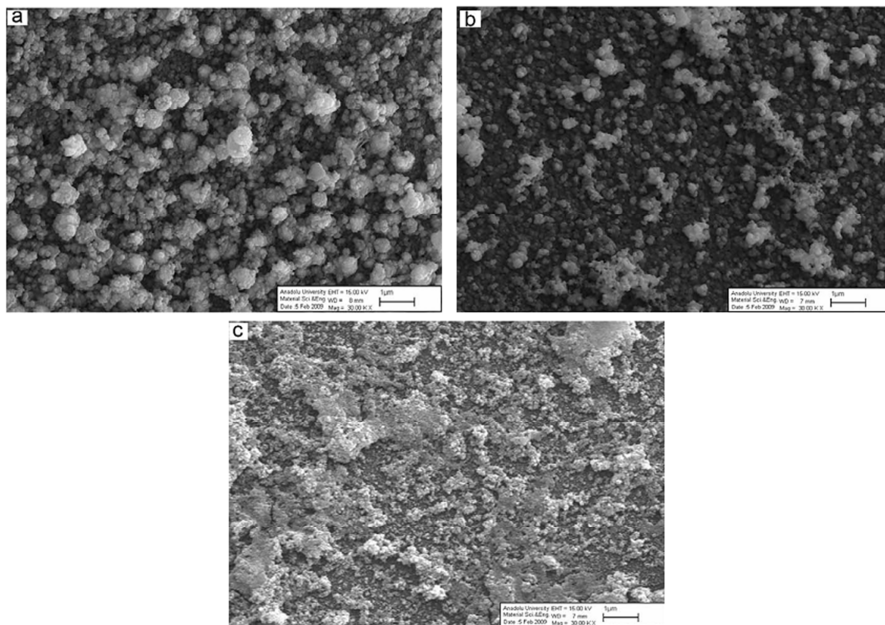
Parameters	Precursors solutions					
	CuS		Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S		ZnS	
	CuCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	CuCl <sub>2</sub> +ZnCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	ZnCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S
Concentration (M)	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05
Immersion time (s)	30	30	30	30	20	20
Recycle SILAR	40	40	40	40	40	40
pH	~3	~12	~4	~12	~5	~12

شکل ۱۲-۱ تصاویر SEM مربوط به لایه‌های نازک CuS، ZnS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S قبل از بازپخت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، لایه CuS (شکل ۱۲-۱(a)) دارای سطحی یکنواخت و همگن است، اما لایه Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S (شکل ۱۲-۱(b)) از یکنواختی و چگالش کمتری نسبت به لایه

<sup>۱</sup>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)

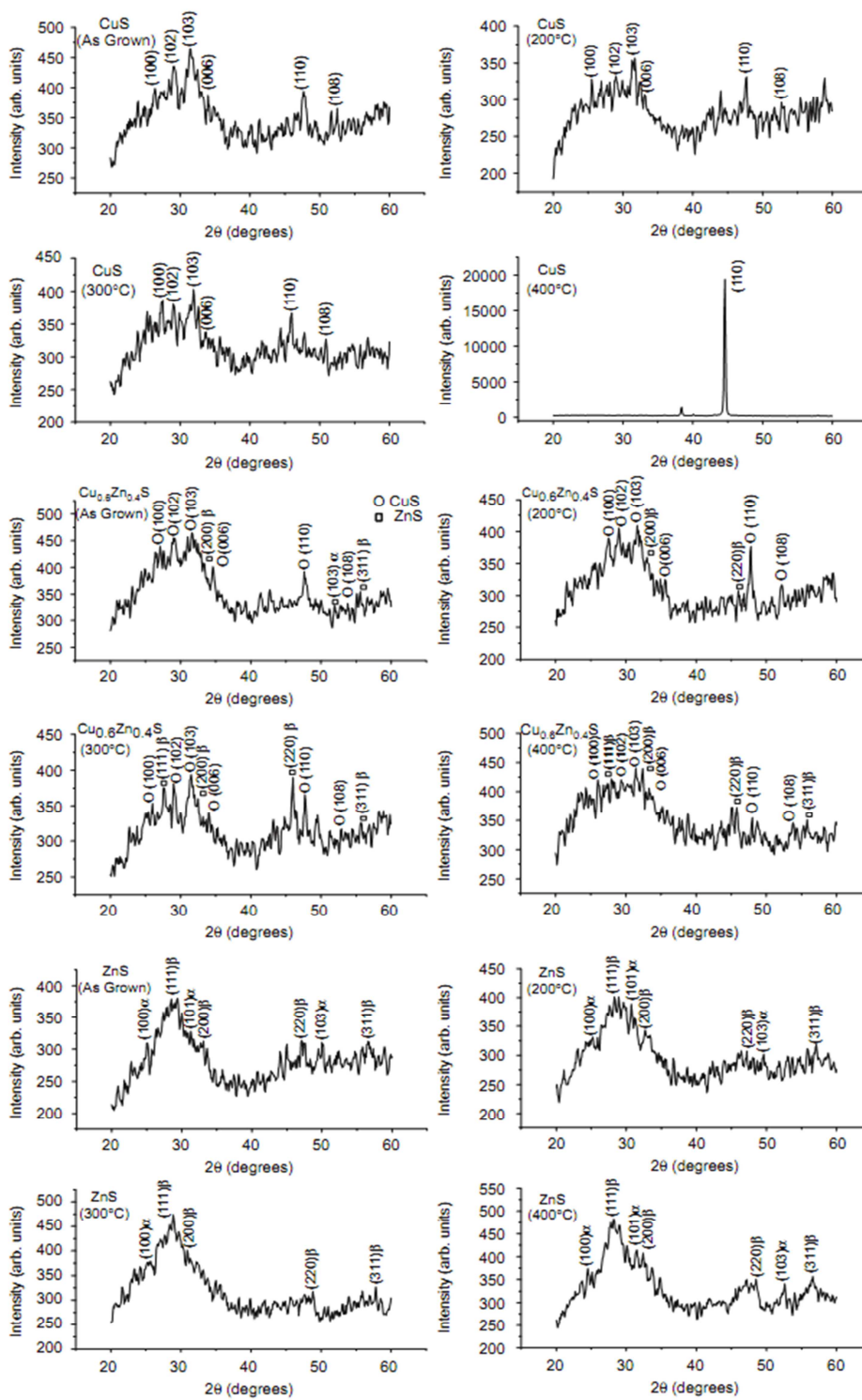
<sup>۲</sup>Yildirim

CuS برخوردار است. سرانجام لایه ZnS (شکل ۱-۱۲(c)) از تراکم بالا و یکنواختی کمی برخوردار است و بلورکها در سطح لایه گسترده شده‌اند.



شکل ۱-۱۲- تصاویر SEM لایه‌های قبل از بازپخت (a) CuS، (b)  $Cu_{0.6}Zn_{0.4}S$  و (c) ZnS [۵۴].

طیف‌های پراش پرتو X مربوط به این لایه‌های نازک قبل و بعد از بازپخت در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است. در نمونه CuS جهت‌گیری‌های بلوری (۱۰۰)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۰۰۶)، (۱۱۰) و (۱۰۸) نشانگر فاز بلوری کوولیت با ساختار بلوری ششگوشی است. فاز ششگوشی ( $\alpha$ -ZnS) لایه نازک ZnS شامل جهت‌گیری‌های بلوری (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۳) و فاز مکعبی ( $\beta$ -ZnS) شامل جهت‌گیری‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است. لایه نازک  $Cu_{0.6}Zn_{0.4}S$  قله‌های مشخصه مربوط به هر دو لایه ZnS و CuS را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بهبودی در ساختار بلوری این لایه‌ها با افزایش دمای بازپخت صورت گرفته است. لایه نازک CuS بازپخت شده در دمای  $400^{\circ}C$  جهت‌گیری ترجیحی در راستای بلوری (۱۰۰) دارد و جهت‌گیری‌های بلوری مشاهده شده در دماهای بازپخت پایینتر در آن دیده نمی‌شود. از طرفی بازپخت در دمای  $300^{\circ}C$  منجر به حاکم شدن فاز بلوری مکعبی ( $\beta$ -ZnS) در لایه ZnS شده است.



شکل ۱-۱۳- طیف‌های XRD لایه‌های نازک CuS، ZnS و  $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  قبل و بعد از بازیخت در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰ و  $400^\circ\text{C}$  [۵۴].



جدول ۵-۱ و ۶-۱، مقادیر d، شاخص‌های میلر (hkl) و اندازه بلورک‌های لایه نازک CuS، ZnS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد.

جدول ۵-۱- مقادیر d و شاخص‌های میلر لایه‌های نازک ZnS، CuS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S قبل و بعد از بازپخت [۵۴].

Sample	hkl values	d values (Å)			
		As grown	200 °C	300 °C	400 °C
CuS	(100)	3.37	3.48	3.54	-
	(102)	3.07	3.05	3.06	-
	(103)	2.83	2.82	2.80	-
	(006)	2.61	2.69	2.66	-
	(110)	1.90	1.90	1.97	2.03
	(108)	1.73	1.73	1.78	-
	Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S * → CuS** → ZnS	(100)*	3.31	3.23	3.41
(111) β**		-	-	3.22	3.19
(102)*		3.06	3.07	3.06	3.04
(103)*		2.82	2.82	2.84	2.85
(200) β**		2.68	2.71	2.74	2.76
(006)*		2.59	2.57	2.63	2.68
(220) β**		-	1.97	1.97	1.97
(110)*		1.90	1.90	1.90	1.89
(103) α**		1.75	-	-	-
(108)*		1.70	1.75	1.72	1.70
(311) β**		1.65	-	1.64	1.64
ZnS	(100) α	3.54	3.50	3.45	3.62
	(111) β	3.14	3.14	3.08	3.14
	(101) α	2.83	2.92	-	2.83
	(200) β	2.09	2.74	2.76	2.75
	(220) β	1.92	1.91	1.86	1.86
	(103) α	1.81	1.82	-	1.73
	(311) β	1.62	1.62	1.59	1.61

همان‌طور که در جدول ۶-۱ دیده می‌شود، مقادیر اندازه بلورک‌ها به طور متوسط با افزایش دمای

بازپخت به دلیل بهبود ساختار بلوری مطابق با طیف‌های XRD (شکل ۱-۱۳) افزایش یافته است.

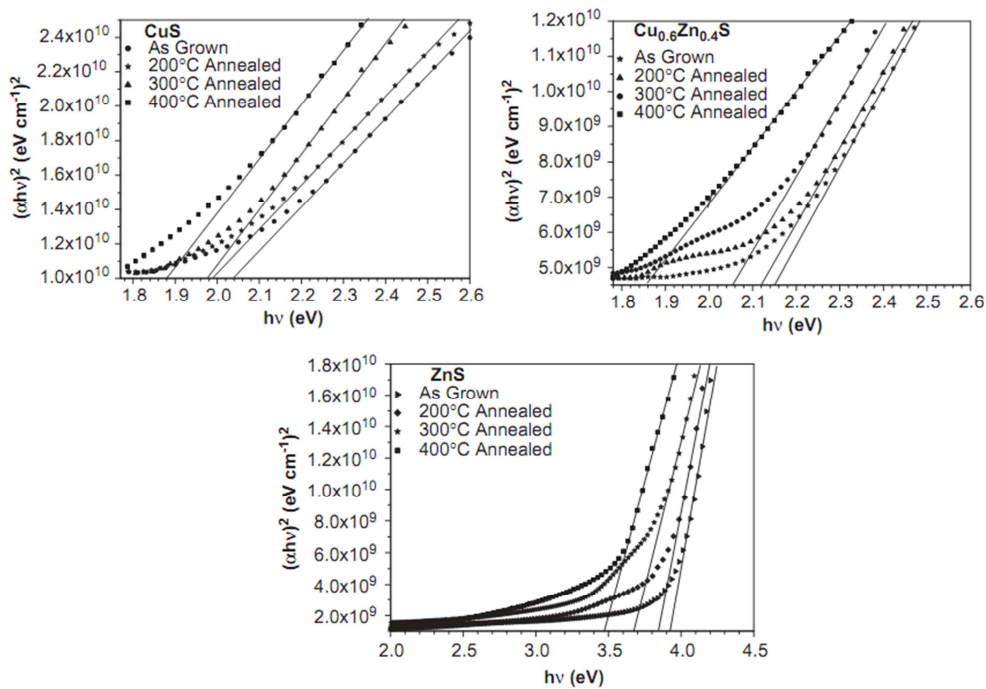
جدول ۶-۱- مقادیر اندازه بلورک‌های لایه‌های نازک ZnS، CuS و Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S قبل و بعد از بازپخت [۵۴].

Sample	Grain Size (nm)			
	As grown	200 °C	300 °C	400 °C
CuS	16.4	13.1	33.6	37.6
Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S	38.6	29.9	30.8	27.9
ZnS	2.7	1.9	3.7	6.3

انرژی گاف نواری مستقیم مربوط به لایه‌ها از رسم نمودار تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب hv (شکل

۱-۱۴) و برون‌یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی  $(hv=0)$  تعیین شده است. نتایج

این بررسی‌ها در جدول ۷-۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای بازپخت لایه‌ها گاف نواری آنها کاهش یافته است. کاهش در گاف نواری لایه‌ها بعد از بازپخت به بهبود در ساختار بلوری و تغییر اندازه بلورک‌های لایه‌ها با افزایش دمای بازپخت نسبت داده شده است.



شکل ۱-۴- نمودار تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه‌های CuS، ZnS و  $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  قبل و بعد از بازپخت [۵۴].

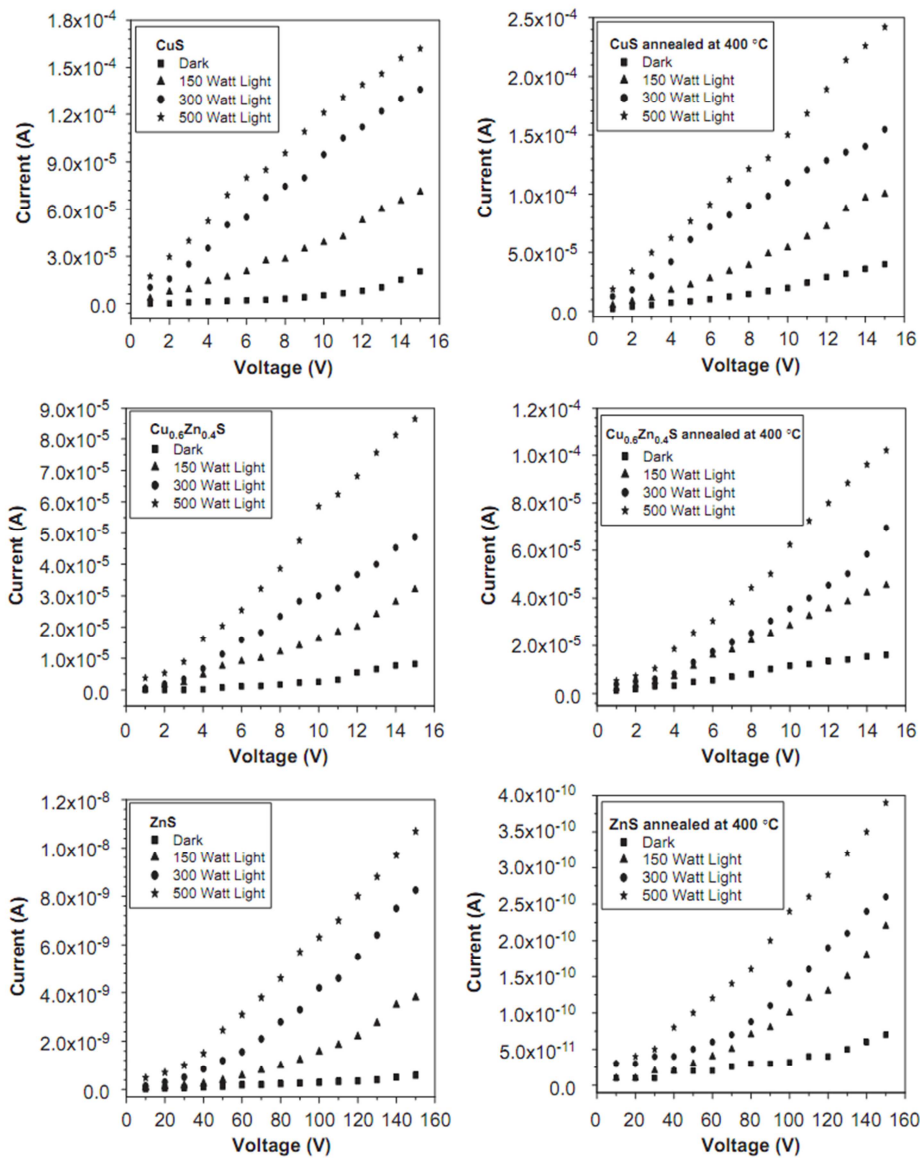
جدول ۷-۱- مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک CuS، ZnS و  $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  قبل و بعد از بازپخت [۵۴].

Annealing temperature (°C)	CuS band gap (eV)	$\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ band gap (eV)	ZnS band gap (eV)
As-grown	2.03	2.14	3.92
200	1.99	2.12	3.84
300	1.97	2.05	3.67
400	1.87	1.85	3.47

به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها از روش دو اتصالی<sup>۱</sup> برای تعیین مشخصه I-V آنها قبل از بازپخت و نیز رفتار الکتریکی نمونه مشابه بازپخت شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  در شرایط تاریکی و در

<sup>۱</sup>Two-point Probe

معرض تابش نور با شدت‌های مختلف ۱۵۰، ۳۰۰ و ۵۰۰W استفاده شده است (شکل ۱-۱۵). همان-  
 طور که دیده می‌شود تابش نور سبب افزایش جریان الکتریکی لایه‌های نازک  $\text{Cu}_0.6\text{Zn}_0.4\text{S}$  و  $\text{CuS}$   
 شده است. این نتایج همچنین نشان می‌دهند که مقادیر جریان الکتریکی در لایه‌های بازپخت شده  
 افزایش یافته است. آنها این تغییرات را به بهبود ساختار بلوری لایه‌ها پس از باز پخت نسبت داده‌اند.



شکل ۱-۱۵- رفتار I-V نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت در دمای  $400^\circ\text{C}$  و تأثیر تابش نور بر مشخصه I-V نمونه‌ها [۵۴].

**فصل ۲: جزئیات مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های**

**نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی، روش‌های**

**مشخصه‌یابی و مبانی نظری**

استفاده از پوشش‌های نازک فلزی، به منظور حفاظت و تزئین از قدیم مورد توجه انسان قرار داشته است. تهیه این لایه‌ها در ابتدا با استفاده از چکش کاری بعضی از فلزات و بعد به روش آبکاری معمول بوده است. احتمالاً اولین لایه نازک به روش الکترولیز در سال ۱۸۳۸ ساخته شده است. در سال ۱۸۵۲ بانسن<sup>۱</sup> و گروو<sup>۲</sup> توانستند بترتیب با استفاده از روش واکنش شیمیایی<sup>۳</sup> و کند و پاش<sup>۴</sup> توسط تخلیه الکتریکی<sup>۵</sup>، لایه‌های نازکی از فلزات را تهیه کنند. در سال ۱۸۵۸ مایکل فارادی با عبور جریان الکتریکی از یک سیم فلزی و تبخیر آن توانست لایه نازک فلزی بدست آورد (روش تبخیر حرارتی<sup>۶</sup>). این عمل در محیط یک گاز بی اثر انجام شد.

لایه‌های نازک اولیه، بیشتر برای استفاده از خواص نوری آنها ساخته می‌شدند. امروزه بسیاری از قطعات مدرن و پیچیده الکترونیکی، اپتیکی و اپتوالکترونیکی به صورت لایه نازک ساخته می‌شوند. روش‌های بکارگرفته شده در رشد لایه‌های نازک نقش کلیدی و بسیار مهمی در تعیین خواص فیزیکی آنها بازی می‌کند. در حقیقت روش‌های مختلف رشد، لایه‌هایی با مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی متفاوت بدست می‌دهند. حتی در صورت استفاده از روش لایه‌نشانی یکسان با تغییر جزئی در پارامترهای لایه‌نشانی، لایه‌هایی با خواص فیزیکی متفاوت تولید می‌شوند.

روش‌های شیمیایی مانند سل ژل<sup>۷</sup>، انباشت بخار شیمیایی<sup>۸</sup> و انباشت الکتروشیمیایی<sup>۹</sup> و همچنین برخی روش‌های فیزیکی به دلیل سهولت در انجام کار، هزینه کم و ایجاد ساختارهای بدیع توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این فصل پس از معرفی اجمالی انواع روش‌های لایه نشانی، به

---

<sup>۱</sup>Bunsen

<sup>۲</sup>Grove

<sup>۳</sup>Chemical Reaction

<sup>۴</sup>Sputtering

<sup>۵</sup>Glow discharge Sputtering

<sup>۶</sup>Thermal evaporation

<sup>۷</sup>Sol-gel

<sup>۸</sup>Chemical Vapor Deposition

<sup>۹</sup>Electro Chemical Deposition

بررسی روش اسپری پایرولیز برای تهیه لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی CuS (بخش ۲-۲-۴)، CuS-ZnS (بخش ۲-۵)،  $Cu_2SnS_3$  (بخش ۲-۶) و  $SnO_2:F$  (با نام اختصاری FTO) در بخش ۲-۲-۷ پرداخته شده است. در بخش ۲-۸ انواع روش‌های مشخصه‌یابی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی معرفی شده و نظریه‌های فیزیکی مربوطه ارائه گردیده است.

## ۲-۲-۲- روش‌های رشد لایه‌های نازک

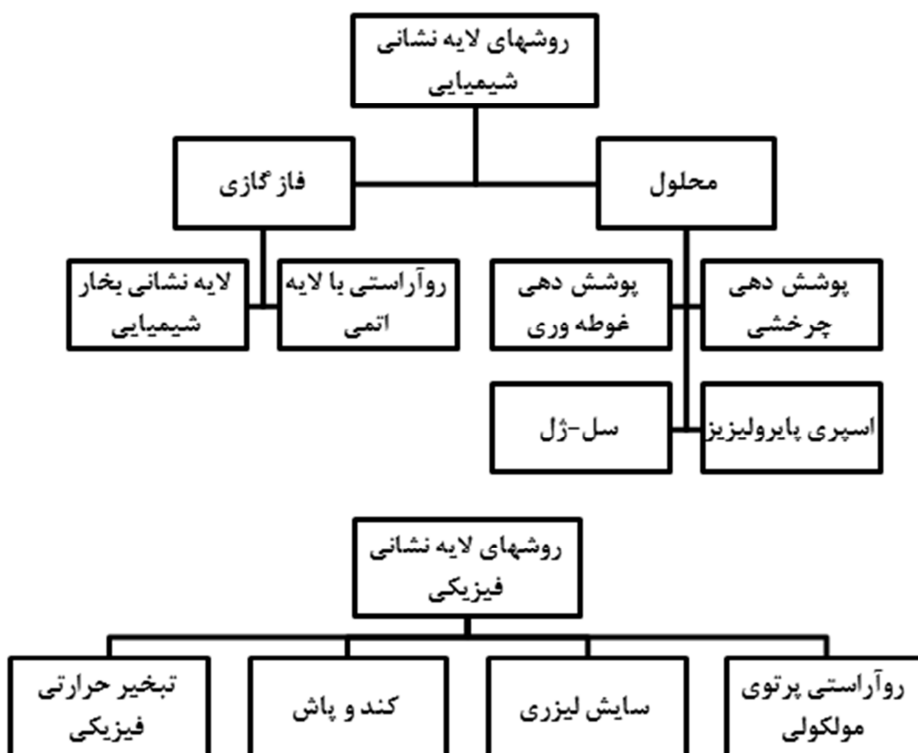
برای رشد لایه‌های نازک روش‌های مختلفی وجود دارد که هر کدام از این روش‌ها از مزایا و معایبی برخوردارند. با استفاده از روش‌هایی مانند انباشت بخار شیمیایی فلز-آلی و روآراستی پرتوی مولکولی<sup>۱</sup> (MBE) می‌توان لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. ایراد وارد بر این روش‌ها پیچیدگی دستگاهی و نیز پرهزینه بودن لایه‌های تهیه شده از آنهاست. روش‌های دیگر مانند روش آبی-گرمایی، کند و پاش، لایه‌نشانی با لیزر پالسی<sup>۲</sup> (PLD)، سل-ژل، الکتروانباشت، اسپری پایرولیز، تبخیر حرارتی و ... روش‌هایی ساده و اقتصادی با امکان لایه‌نشانی در سطح وسیع هستند. از ایرادهای وارد بر این روش‌ها عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه‌نشانی است. به طور کلی روش‌های بکار گرفته شده در لایه‌نشانی لایه‌های نازک را بر اساس طبیعت فرایند لایه‌نشانی می‌توان به دو گروه روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد (شکل ۲-۱).

در ادامه با توجه به علاقه‌مندی ما در این رساله به تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای کالکوژنی به روش اسپری پایرولیز، به ذکر جزئیات این روش پرداخته شده است.

---

<sup>۱</sup>Molecular Beam Epitaxy (MBE)

<sup>۲</sup>Pulse laser Deposition (PLD)



شکل ۱-۲- روش‌های رشد شیمیایی و فیزیکی [۵۹].

### ۱-۲-۲- تهیه لایه های نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی به روش اسپری پایرولیزیز

در این روش ابتدا ماده‌ای که قرار است لایه‌نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. محلول اسپری به گونه‌ای انتخاب می‌شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر، ترکیبی از ماده مورد نظر روی سطح زیرلایه نشانده شود. شرایط لایه نشانی برای تعدادی از لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز در دو دهه اخیر در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۲-۱- شرایط لایه‌نشانی برای تعدادی از لایه‌های نازک کالکوژنی تهیه شده به روش اسپری پیرولیز [۶۰].

Thin film material	Spray solution constitution	Substrate temperature (°C)	Spray rate (ml min <sup>-1</sup> )	Substrate material
<i>Chalcogenide thin films</i>				
<i>Binary</i>				
CdS	CdCl <sub>2</sub> , (NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> ), distilled water	300	28	glass
CdS	CdCl <sub>2</sub> , (NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> ), distilled water	300	-	glass
CdSe	CdCl <sub>2</sub> , (NH <sub>2</sub> CSeNH <sub>2</sub> ), distilled water	200-300	-	titanium
CdSe	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Se vapour	300 (400-550)	10	corning glass
CdTe	CdCl <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> , hydrazine, NH <sub>4</sub> OH, HCl	330-450	4-5	glass
Al : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , distilled water	160 (570)	0.1	corning glass
Ga : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, Ga (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,	160 (570)	0.1	corning glass
In : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, In (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,	160 (570)	0.1	corning glass
B : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	160 (570)	0.1	corning glass
P : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160 (570)	0.1	corning glass
As : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160 (570)	0.1	corning glass
Sb : ZnTe	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Te vapour, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160 (570)	0.1	corning glass
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	InCl <sub>3</sub> , [CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], distilled water	335-375	10	glass
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , [CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], acetic acid, formaldehyde	270	10	glass
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S, HNO <sub>3</sub> , distilled water	450	14	glass
BiS <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , [CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], distilled water	320	-	pyrex glass
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub> , [CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], acetic acid,	250	10	glass
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub> , thioacetamide, tartaric acid	300	5	glass
Sb-Se	SbCl <sub>3</sub> , SeO <sub>2</sub> , acetic acid, formaldehyde	150-250	14	glass
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub> , thioacetamide, oxalic acid	300	14	glass
<i>Ternary</i>				
CuInS <sub>2</sub>	CuCl, InCl <sub>3</sub> , (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), distilled water	360	15	borosilicate glass
CuInSe <sub>2</sub>	CuCl, InCl <sub>3</sub> , (CSe(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), distilled water	350	3.5	SnO <sub>2</sub> coated glass
Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> S	CdCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub> ), distilled water	450	3.5	glass
Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S	CdCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub> ), distilled water	400	7.2	glass
In : Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S	CdCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> , (H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub> ), distilled water	400	7.2	glass
CdSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdCl <sub>2</sub> , SbCl <sub>3</sub> , (H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub> ), distilled water	200	11	SnO <sub>2</sub> coated glass
K-Sb-S	K.SbO.C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , (H <sub>2</sub> N CSNH <sub>2</sub> ), distilled water	125-250	15.4	glass, SnO <sub>2</sub> coated glass
Cd <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> S	CdCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , (H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub> ), distilled water	350	-	pyrex glass
<i>Quaternary</i>				
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	CuCl, ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> , (CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS, ethanol, distilled water	280-360	2.5-3	sodalime glass

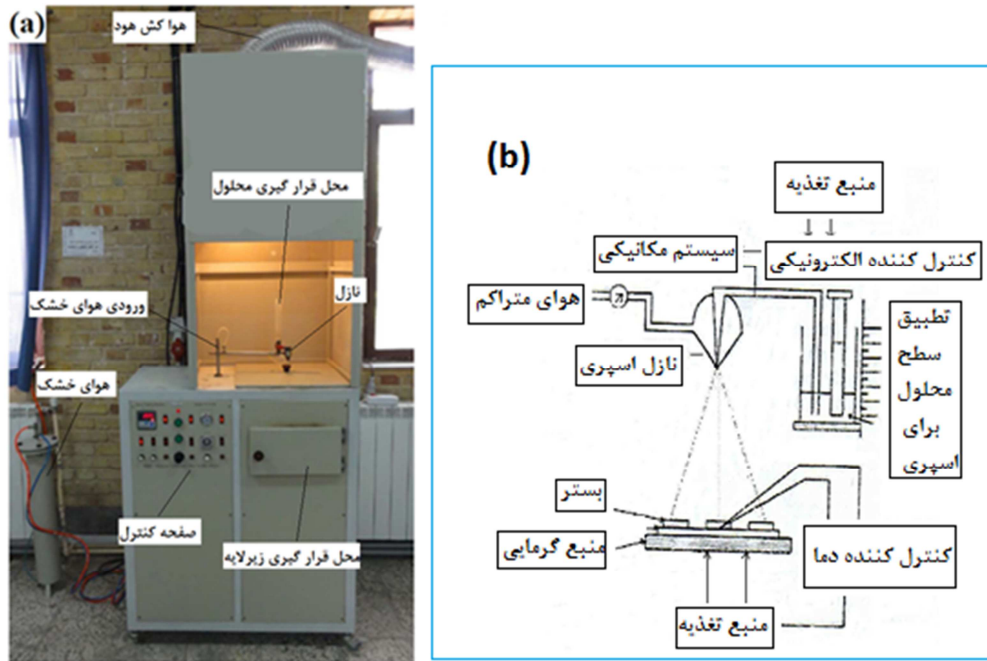
## ۲-۲-۲- جزئیات دستگاه اسپری پیرولیز

شکل ۲-۲ دستگاه اسپری پیرولیز و قسمت‌های مختلف آن را نشان می‌دهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، فاصله نازل از زیرلایه، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش زیرلایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد.

این دستگاه شامل سیستم‌های کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه می‌باشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از سیم‌های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه



می‌توان دمای سطح صفحه داغ را (غالباً تا دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ) تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می‌کند.



شکل ۲-۲- (a) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق مدل Spray Coating System.S.C..S.86 در دانشگاه صنعتی شاهرود (b) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیزیز.

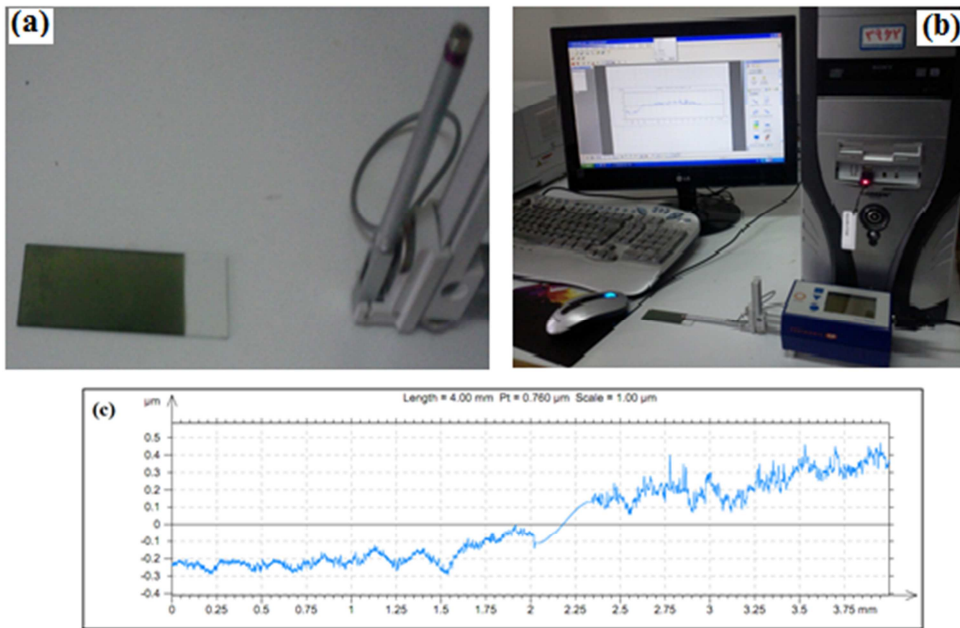
## آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیرلایه از انواع آلودگی‌های سطحی پاک شود. فرایند تمیز سازی به طور جداگانه برای زیرلایه‌های شیشه و اکسید قلع آرایش شده با فلورین ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ -FTO) شامل چند مرحله به شرح زیر است:

۱. شستشوی زیرلایه‌ها با آب مقطر
۲. تمیز کردن زیرلایه‌ها در محلول استون و الکل به مدت ۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک
۳. خشک کردن زیرلایه‌ها با گاز نیتروژن

## ۲-۳- ضخامت سنجی

یکی از روش‌های تعیین ضخامت لایه‌های نازک استفاده از دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک<sup>۱</sup> می‌باشد. برای استفاده از این دستگاه در هر مرحله لایه‌نشانی به روش اسپری پایرولیزیز، یکی از زیرلایه‌ها (شیشه) قبل از قرارگیری بر روی صفحه داغ در دستگاه اسپری ابتدا حدود یک چهارم سطح آن با ورقه نازک آلومینیم ماسک گذاری می‌شود. بنابراین پس از عملیات لایه‌نشانی با برداشتن این ورقه نازک سطح نمونه شامل قسمت لایه‌نشانی شده و زیرلایه با یک پله تیز در سطح مشترک آنهاست (شکل ۲-۳(a)). پس از آماده سازی نمونه‌ها به روش فوق و تنظیم دستگاه سورترونیک، با قرار دادن پروب بر روی زیرلایه در نزدیکی پله و تنظیمات سیستم اندازه‌گیری، نوک پروب به صورت تماسی از سطح زیرلایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز که مرز بین زیرلایه و لایه است اختلاف ارتفاع را اندازه‌گیری و سپس بر روی سطح لایه حرکت می‌کند. با استفاده از نرم افزار دستگاه، داده‌های حاصل از این اندازه‌گیری سطحی آنالیز می‌شود که می‌توان با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، ضخامت لایه را با دقت ۲۰nm تعیین نمود. شکل ۲-۳(b) دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک در دانشگاه صنعتی شاهرود و شکل ۲-۳(c) پروفایل نمودار اندازه‌گیری ضخامت مربوط به یکی از نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳- (a) لایه آماده شده برای اندازه‌گیری ضخامت، (b) تصویری از دستگاه بکار گرفته شده در آزمایشگاه و (c) پروفایل نمودار اندازه‌گیری ضخامت مربوط به یکی از نمونه‌های مورد مطالعه.

## ۲-۴- تهیه لایه‌های نازک سولفید مس

### ۲-۴-۱- تهیه محلول

برای تهیه لایه‌های نازک سولفید مس از محلول اولیه استات مس ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) با جرم مولی  $M=199,65 \text{ gr/mol}$ ، تیوره  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  با جرم مولی  $M=76,12 \text{ gr/mol}$  و آب مقطر استفاده شد. غلظت استات مس در محلول اولیه  $0,02 \text{ mol/l}$  یعنی  $0,399 \text{ گرم استات مس در } 100 \text{ ml}$  آب مقطر بود.

برای اضافه کردن تیوره به محلول از نسبت‌های مولی  $\text{Cu:S}=1:3$  و  $\text{Cu:S}=1:2,28=0,43$  استفاده شد. برای آماده سازی محلول اولیه با یک مولاریته معین باید ابتدا جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال جرم استات مس مورد نیاز برای تهیه  $100 \text{ ml}$  محلول اولیه  $0,02 \text{ مولار}$  به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$100 \text{ ml} \times (0,02 \text{ mol}/1000 \text{ ml}) \times (199,65 \text{ g/mol}) = 0,399 \text{ gr}$$

جرم مولی تیوره با توجه به نسبت‌های مولی فوق به صورت زیر محاسبه شده‌اند:

$$[\text{Cu}(\text{Ac})/\text{tu}]=1:3 \rightarrow \text{tu}=3\text{Cu}(\text{Ac}) \rightarrow \text{tu}=0.06 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cu}(\text{Ac})/\text{tu}]=1:2.28 \rightarrow \text{tu}=2.28\text{Cu}(\text{Ac}) \rightarrow \text{tu}=0.045 \text{ mol/l}$$

با توجه به جرم مولی تیوره با یک محاسبه ساده می‌توان مقدار گرم تیوره استفاده شده در

۱۰۰ ml محلول را بدست آورد:

$$100 \text{ ml} \times (0.06 \text{ mol}/1000 \text{ ml}) \times 76.12 \text{ g/mol} = 0.45 \text{ gr}$$

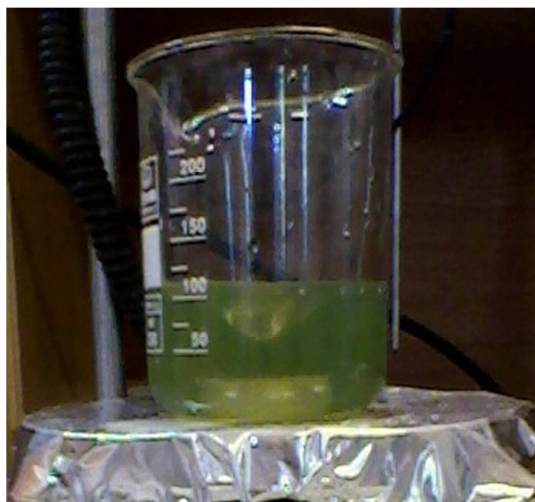
$$100 \text{ ml} \times (0.045 \text{ mol}/1000 \text{ ml}) \times 76.12 \text{ g/mol} = 0.34 \text{ gr}$$

به این دلیل که اضافه نمودن تیوره در محلول اولیه شامل استات مس ایجاد رسوب نکند، باید به

هنگام تهیه محلول ابتدا استات مس را با آب مقطر به وسیله همزن کاملاً حل کرده و بعد تیوره را

آهسته به محلول اضافه نمود. در شکل ۲-۴ تصویر محلول آماده شده برای مرحله لایه‌نشانی با نسبت

مولی  $\text{Cu}:\text{S}=0.33$  نشان داده شده است.



شکل ۲-۴- محلول آماده شده برای مرحله لایه‌نشانی با نسبت مولی  $\text{Cu}:\text{S}=0.33$ .

قبل از شروع عمل اسپری باید فاصله افشانه تا صفحه داغ و آهنگ شارش محلول را تنظیم و

دهانه نازل را توسط الکل تمیز کرد.

## ۲-۴-۲- پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری می تواند تحت تأثیر پارامترهای گوناگون رشد باشد. در این تحقیق برای تهیه نمونه ها پارامترهای لایه نشانی به شرح زیر تنظیم شده اند:

۱. فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۰ cm

۲. سرعت دوران صفحه داغ: ۳۰ rpm

۳. آهنگ اسپری: ۷ ml/min

۴. فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵ bar

## ۲-۴-۳- عملیات لایه نشانی برای تهیه لایه های نازک سولفید مس

برای اجرای عملیات لایه نشانی، ابتدا ۴ نمونه زیرلایه (اسلایدهای شیشه ای) بر روی صفحه داغ قرار گرفتند. سپس با رسیدن دمای زیرلایه ها به هر یک از دماهای لایه نشانی مورد نظر (۲۶۰، ۲۸۵ و ۳۰۰°C)، با باز کردن درب محفظه دستگاه اسپری، ۱۰۰ ml محلول سولفید مس بر روی زیرلایه ها با شرایط یاد شده در بخش ۲-۴-۲ اسپری شد. پس از لایه نشانی، نمونه ها تا دمای اتاق به آرامی سرد شدند. پس از اتمام مرحله لایه نشانی برای نسبت های مولی مختلف  $Cu:S=0.33$  و  $Cu:S=0.43$ ، نمونه های فوق برجسب گذاری شد و تعدادی از آنها برای نصب اتصالات فلزی در چهار گوشه یک قطعه  $0.5\text{Cm} \times 0.5\text{Cm}$  از نمونه ها با استفاده از چسب نقره و سیمهای مسی جهت انجام اندازه گیری های الکتریکی به روش چهار پایانه ای (بخش ۲-۸-۴) و مشخصه یابی ها آماده شدند. جدول ۲-۲ جزئیات بیشتری از شرایط نمونه های تهیه شده بر روی زیرلایه های شیشه و FTO در نسبت های مولی و دماهای زیرلایه ای مختلف را نشان می دهد. نتایج حاصل از مشخصه یابی های صورت گرفته بر روی این نمونه ها در فصل ۳ ارائه شده است.

جدول ۲-۲- دماهای زیرلایه‌ای، نسبت‌های مولی و نوع زیرلایه مربوط به لایه‌های سولفید مس.

نمونه‌ها	Cu:S	دمای زیر لایه	نوع زیر لایه
S1	۱:۳=۰,۳۳	۲۶۰	شیشه
S2	۰,۳۳	۲۸۵	شیشه
S3	۰,۳۳	۳۱۰	شیشه
S4	۱:۲,۲۸=۰,۴۳	۲۶۰	شیشه
S5	۰,۴۳	۲۸۵	شیشه
S6	۰,۴۳	۳۱۰	شیشه
S7	۰,۳۳	۲۸۵	FTO
S8	۰,۴۳	۲۸۵	FTO

## ۲-۵- تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای CuS-ZnS

برای تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای CuS-ZnS (با نام اختصاری CZS) ابتدا برای هر مرحله لایه

نشانی محلول پایه‌ای شامل استات مس و تیوره تهیه شد.

### ۲-۵-۱- ترکیب محلول پایه

۱. استات مس  $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (با نام اختصاری  $(\text{Cu}(\text{Ac}))$ ) - غلظت  $0,1 \text{ mol/l}$

۲. آب مقطر یون زدایی شده  $(\text{H}_2\text{O})$  -  $100 \text{ ml}$

۳. تیوره  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$  - غلظت  $0,3 \text{ mol/l}$

### ۲-۵-۲- تهیه محلول ترکیبی (استات مس + استات روی)

پس از تهیه محلول پایه برای هر مرحله لایه‌نشانی، برای تهیه محلول‌های با نسبت‌های مولی

مختلف Zn/Cu (برای مطالعه اثر غلظت Zn بر روی خواص لایه‌ها)، از استات روی

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  استفاده شد. مقدار معینی از استات روی در هر مرحله به محلول پایه بر

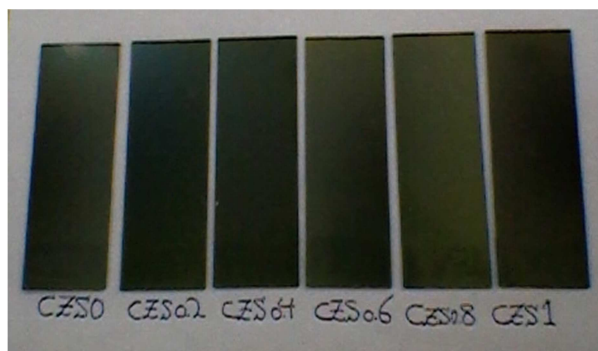
حسب گرم افزوده شد و نسبت مولی Zn/Cu مطابق با جدول ۲-۳ از ۰ تا ۱۰۰ درصد اتمی (%at) تغییر کرد.

جدول ۲-۳- ترکیب محلول لایه‌های CuS-ZnS با نسبت‌های مولی مختلف.

نمونه‌ها	Cu:S	Zn:Cu
CZS0	۰٫۳۳	۰
CZS0.2	۰٫۳۳	۰٫۲
CZS0.4	۰٫۳۳	۰٫۴
CZS0.6	۰٫۳۳	۰٫۶
CZS0.8	۰٫۳۳	۰٫۸
CZS1	۰٫۳۳	۱

### ۲-۵-۳- لایه نشانی نیمرساناهای ترکیبی CuS-ZnS

عملیات لایه‌نشانی در این بخش در دمای زیرلایه‌ای  $285^{\circ}\text{C}$  برای تمامی نمونه‌ها و بر روی زیرلایه شیشه انجام شد. پس از رسیدن دمای زیرلایه‌ها به  $285^{\circ}\text{C}$ ، لایه‌های نازک فوق با شرایط مشابه بخش ۲-۴-۲ مطابق با جدول ۲-۳ با اسپری کردن ۱۰۰ml محلول تهیه شده با نسبت مولی معین Zn:Cu لایه‌نشانی شدند. پس از اتمام لایه‌نشانی برای نمونه‌های با نسبت‌های مولی مختلف، نمونه‌ها برچسب‌گذاری و برای اندازه‌گیری‌های مربوطه و مشخصه‌یابی آماده شدند. شکل ۲-۵ تصویر تعدادی از نمونه‌های CZS با نسبت‌های مولی مختلف را نشان می‌دهد. نتایج مشخصه‌یابی‌های صورت گرفته بر روی این نمونه‌ها در فصل ۴ ارائه شده است.



شکل ۲-۵- لایه‌های تهیه شده CZS با نسبت‌های مولی مختلف بر روی زیرلایه شیشه.

## ۲-۶- تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای سه تایی $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

### ۲-۶-۱- تهیه محلول و عملیات لایه نشانی نیمرساناهای $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

به منظور تهیه لایه‌های نازک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (با نام اختصاری CTS)، ابتدا محلول اسپری مشابه با ترکیب محلول پایه در بخش ۲-۵-۱ به صورت شش حجم یکسان (۱۰۰ ml) از محلول آبی با غلظت ۰/۱ مول استات مس و ۰/۳ مول تیوره را تهیه و سپس به هر قسمت مقدار معینی کلرید قلع دو آبه ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) بر حسب گرم (با توجه به نسبت‌های مولی Sn/Cu در جدول ۲-۴ از ۰ تا ۱۰۰%at) اضافه شد. سپس لایه نازک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  با نسبت‌های مولی مختلف به روش اسپری پایرولیز با توجه به شرایط لایه نشانی در بخش ۲-۴-۲ بر روی زیرلایه‌های شیشه در دمای لایه نشانی  $285^\circ\text{C}$  تهیه شده‌اند.

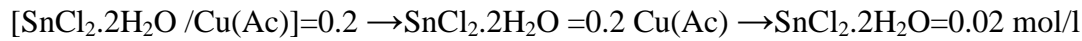
جدول ۲-۴- ترکیب محلول لایه‌های  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  با نسبت‌های مولی مختلف.

نمونه‌ها	Cu:S	Sn:Cu
CTS0	۰/۳۳	۰
CTS0.2	۰/۳۳	۰/۲
CTS0.4	۰/۳۳	۰/۴
CTS0.6	۰/۳۳	۰/۶
CTS0.8	۰/۳۳	۰/۸
CTS1	۰/۳۳	۱



نحوه محاسبه جرم کلرید قلع مورد نیاز مثلاً برای ۲۰ درصد اتمی (Sn:Cu=۰٫۲) به شرح زیر

است:



با توجه به جرم مولی کلرید قلع ( $M=225.63 \text{ gr/mol}$ ) با یک محاسبه ساده می‌توان جرم کلرید

قلع اضافه شده به محلول پایه را بدست آورد:

$$100 \text{ ml} \times (0.2 \text{ mol}/1000 \text{ ml}) \times 225.63 \text{ g/mol} = 45.1 \text{ gr}$$

نتایج حاصل از مشخصه‌یابی‌های صورت گرفته بر روی این نمونه‌ها در فصل ۵ ارائه شده است.

## ۷-۲- تهیه لایه‌های نازک اکسید قلع آلیش یافته با فلورین (FTO)

در این بخش از کارهای آزمایشگاهی به تهیه لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف FTO پرداخته

شده است.

### ۱-۷-۲- ترکیب محلول پایه کلرید قلع

۱. کلرید قلع ۵ آبه ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) - غلظت  $0.1 \text{ mol/l}$

۲. آب مقطر یون زدایی شده  $10 \text{ ml} - (\text{H}_2\text{O})$

۳. اتانل  $10 \text{ ml} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

پس از تهیه محلول پایه، از آمونیوم فلوراید ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) برای افزودن ناخالصی با درصد وزنی ۵٪

( $\text{F}:\text{Sn}=5 \text{ wt.}\%$ ) بر حسب گرم استفاده شده است.

عملیات لایه‌نشانی در این بخش در دمای  $450^\circ\text{C}$  بر روی زیرلایه شیشه با اسپری کردن  $20 \text{ cc}$

محلول تهیه شده صورت گرفت.

## ۲-۸- معرفی روش های مشخصه یابی

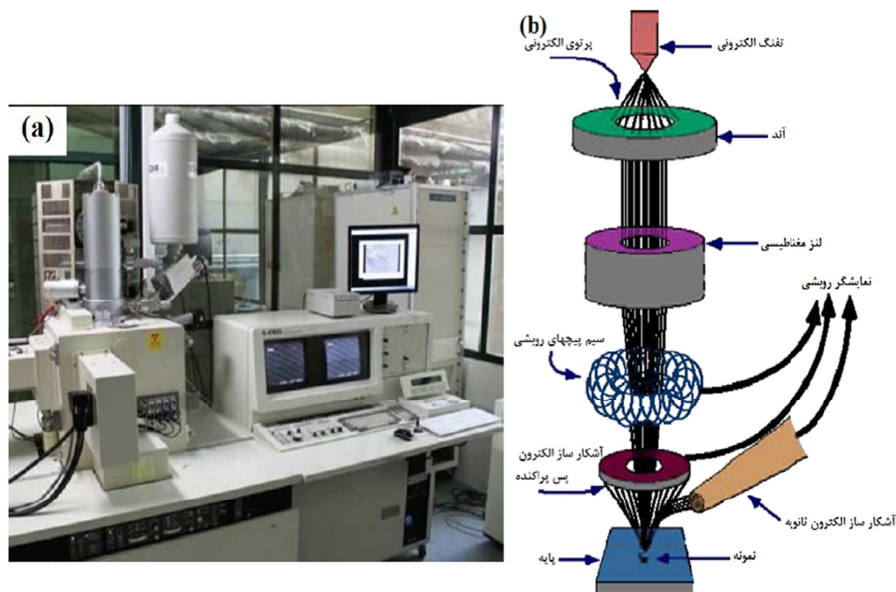
به دنبال رشد نانو ساختاری لایه نازک لازم است که لایه مورد نظر از نظر مورفولوژی سطح، مشخصه یابی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور لازم است از روش هایی استفاده کرد که تا حد امکان از دقت بالایی برخوردار باشند. در ادامه به معرفی برخی از این روش ها و نظریه های فیزیکی وابسته به آنها می پردازیم.

### ۲-۸-۱- ریخت شناسی (مورفولوژی)

#### الف- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

برخلاف میکروسکوپ های الکترونی روبشی که منبع باریکه الکترون های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل-زنی استفاده می شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون ها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترون های ثانویه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی

ماده می‌باشند [۶۱]. در آماده سازی نمونه، مواد غیر رسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌های ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی مانده باشند. شکل ۲-۶ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) به همراه طرح شماتیک از آن را نشان داده است.



شکل ۲-۶- (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران و (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۶۲].

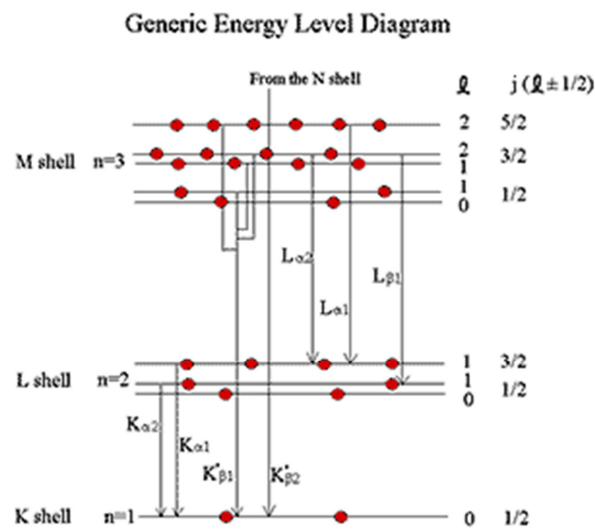
### ب- آنالیز طیف نگاری پاشندگی انرژی (EDS)

هرگاه الکترون‌هایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد برخورد کنند، موجب تولید پرتو X که مشخصه‌ای از اتمهای موجود در نمونه است می‌شوند. در واقع در برخورد الکترون‌ها با ماده الکترون‌های ترازهای داخلی برانگیخته شده و در گذار به حالت پایه تولید فوتون‌های پرتو X می‌نمایند. شکل ۲-۷ شمایی از این ساز و کار و خطوط طیفی را نشان می‌دهد. به هنگام بحث در

<sup>۱</sup>Energy Dispersive Spectroscopy

مورد نتایج حاصل از تصاویر SEM و TEM<sup>۱</sup> این پرتوها تا حد زیادی نادیده گرفته می‌شود و حجم عظیمی از اطلاعات صرف نظر می‌شود. دانشمندان در دهه ۱۹۵۰ متوجه این نکته شدند و از آن زمان میکروسکوپ‌های الکترونی به طور فزاینده‌ای برای میکروآنالیز<sup>۲</sup> استفاده می‌شوند. عبارت میکروآنالیز به این معنی است که آنالیز در بیشتر موارد بر روی قسمت بسیار کوچکی از یک نمونه بزرگتر صورت می‌گیرد. از آنجا که با روش‌های معمولی شیمیایی و طیف نگاری نمی‌توان این کار را انجام داد، میکروآنالیز در میکروسکوپ الکترونی به صورت ابزار مهمی برای تشخیص خصوصیات انواع مواد جامد در آمده است.

اندازه گیری طول موج (یا انرژی) هر پرتو X منتشر شده امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه یا انجام آنالیز کیفی را میسر می‌سازد به طوری که میزان پرتو X گسیل شده در هر ثانیه، درصد نسبی عنصر در نمونه را امکان پذیر می‌سازد.



شکل ۲-۷- شمایی از ساز و کار و خطوط طیفی.

شکل ۲-۸ نمایشی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN VEGA2 SEM) تجهیز شده با طیف نگار پاشندگی انرژی (EDS) را نشان می‌دهد.

<sup>۱</sup>Transmission Electron Microscope  
<sup>۲</sup>Microanalysis



شکل ۲-۸- نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی تجهیز شده با EDS.

## ۲-۸-۲- مشخصه یابی ساختاری

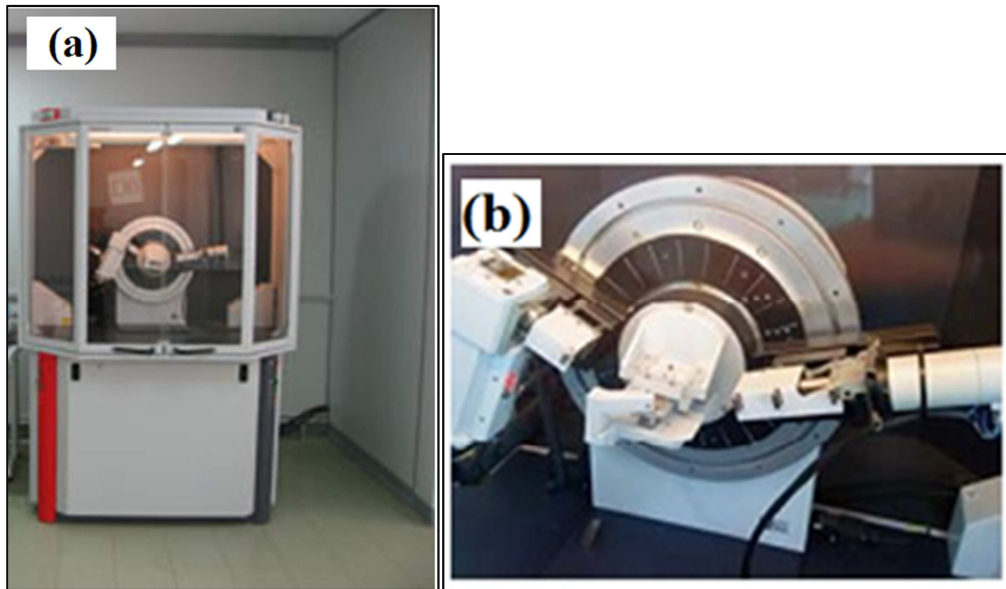
### طیف پراش پرتو X

طیف پراش پرتو X ( $XRD^1$ ) روشی مرسوم برای شناسایی ساختار بلوری نانو ساختارها به شمار می‌آید. شکل ۲-۹ نمونه‌ای از این دستگاه را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتوی با خط تابش CuKa با طول موج  $1.54$  آنگستروم بر سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگه دارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند. با استفاده از طیف بدست آمده از یک نمونه پارامترهای مهمی نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارت‌های استاندارد  $JCPDS^2$ ) و راستای رشد ترجیحی آنها را می‌توان یافت. علاوه بر این به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورک‌های ماده مورد نظر را به شرح ذیل محاسبه کرد.

---

<sup>1</sup>X-Ray Diffraction

<sup>2</sup>Joint Committee of Powder Diffraction Society



شکل ۹-۲- (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان و (b) محل قرار گرفتن نمونه.

برای تعیین اندازه میانگین بلورک‌ها می‌توان از فرمول شرر [۶۳] به صورت:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-2)$$

استفاده کرد که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو X و  $\beta$  تمام پهنا در نیمه بیشینه ( $FWHM^1$ ) قله پراش ترجیحی در زاویه براگ ( $2\theta$ ) است.

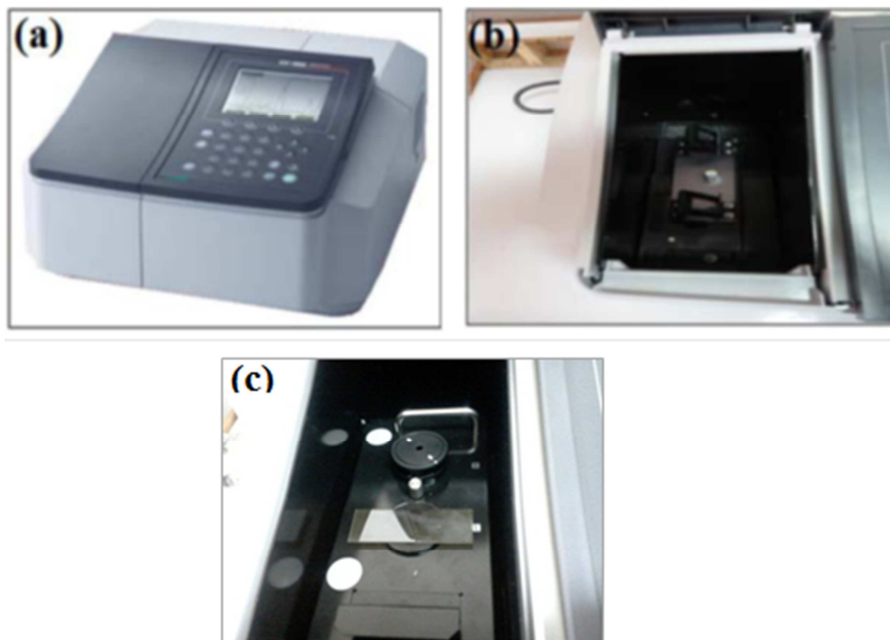
## ۲-۸-۳- مشخصه‌یابی اپتیکی

### الف- طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی

به کمک طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک و روابط فیزیکی وابسته می‌توان به برخی از خصوصیات ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری، دنباله نواری و همچنین ضخامت نمونه پی برد. علاوه برطیف عبور اپتیکی، طیف بازتابی لایه‌های نازک نیز می‌تواند اطلاعاتی از لایه مورد نظر در خصوص ویژگی بازتابی آن در ناحیه طول موجی مرئی و فروسرخ به

<sup>1</sup> Full Width of Half Maximum (FWHM)

منظور کاربرد در سیستم‌های کنترل کننده نورخورشید که در بخش ۱-۲ به آن اشاره شد، ارائه نماید. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می‌گیرد. یک نمونه از این دستگاه در شکل ۲-۱۰ (a) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه قرارگیری نمونه مطابق شکل ۲-۱۰ (b) و (c) می‌باشد. در هر دو جایگاه، یک میسر برای قرار گیری نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی برای اندازه‌گیری ضریب عبوری و آینه‌های مخصوص برای اندازه‌گیری ضریب بازتابی) است. پس از پردازش داده‌ها، دستگاه ضرایب عبوری و بازتابی نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد بدست می‌دهد.



شکل ۲-۱۰- (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه صنعتی شاهرود. جایگاه‌های قرار-گیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین (b) ضریب عبوری و (c) ضریب بازتاب.

### ب- ضریب جذب

به کمک داده‌های طیف عبوری و بازتابی و با داشتن ضخامت نمونه‌ها (بخش ۲-۳) می‌توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه‌ها را با استفاده از رابطه [۲۹]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (2-2)$$

پیدا کرد که در آن  $d$  ضخامت لایه،  $R$  ضریب بازتاب و  $T$  ضریب عبور اپتیکی لایه است.

### ج- گاف نواری

هنگامی که نور با فوتون‌هایی با انرژی  $h\nu$  بر ماده‌ای نیم‌رسانا فرود می‌آید بسته به بزرگی انرژی آن ممکن است از نمونه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتون‌های فرودی بیشتر از گاف نواری ( $E_g$ ) باشد جذب و در صورتی که کمتر باشد عبور می‌کند. فرایند جذب در نیم‌رساناها تابع نوع گاف نواری (مستقیم و یا غیر مستقیم) ماده مورد نظر است. غالباً این پدیده توسط رابطه [۶۴]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (3-2)$$

بیان می‌شود. در این رابطه  $A$  یک مقدار ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد،  $m=2$  و در صورت غیر مستقیم بودن،  $m=0.5$  خواهد بود. از این معادله می‌توان در خصوص تعیین بزرگی گاف نواری و نیز نوع آن از طریق برون‌یابی بخش خطی نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  بر حسب  $h\nu$  در انرژی‌های بالا با محور افقی ( $h\nu = 0$ ) استفاده کرد.

در جابجایی گاف نواری در نیم‌رساناها عوامل زیر نقش تعیین کننده‌ای دارند که عبارتند از: اثر برشتین-موس<sup>۱</sup>، اثر محدودیت کوانتومی<sup>۲</sup> و ترازهای دهنده و گیرنده در حوالی لبه‌های نواری که در ادامه به آنها پرداخته شده است.

<sup>۱</sup> Burstein-Moss effect

<sup>۲</sup> Quantum confinement effect



## اثر برشتین - موس

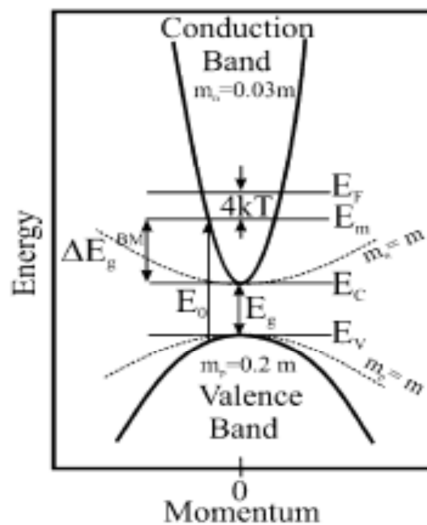
در نیمرساناها، افزایش یا کاهش چگالی حامل‌ها منجر به جابجایی گاف نواری می‌شود که به اثر برشتین - موس مشهور است [۶۵]. اثر برشتین - موس یک اثر بس ذره‌ای است و بر اساس آن، گاف نواری با چگالی حامل‌ها متناسب است و با روابط زیر بیان می‌شود:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g(B.M) \quad (۴-۲)$$

$$\Delta E_g(B.M) = \hbar^2 k_f^2 / 2m_{cv}^* \quad (۵-۲)$$

که در رابطه فوق  $k_f = (3\pi^2 n)^{1/3}$  (بردار موج فرمی) و  $\frac{1}{m_{cv}^*} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}$  (جرم موثر) است.

در شکل ۱۱-۲ اثر برشتین - موس بر اساس تغییر گاف نواری  $\Delta E_g(B.M)$  به علت افزایش چگالی حامل‌ها در نیمرسانای شفاف اکسید قلع نشان داده شده است.

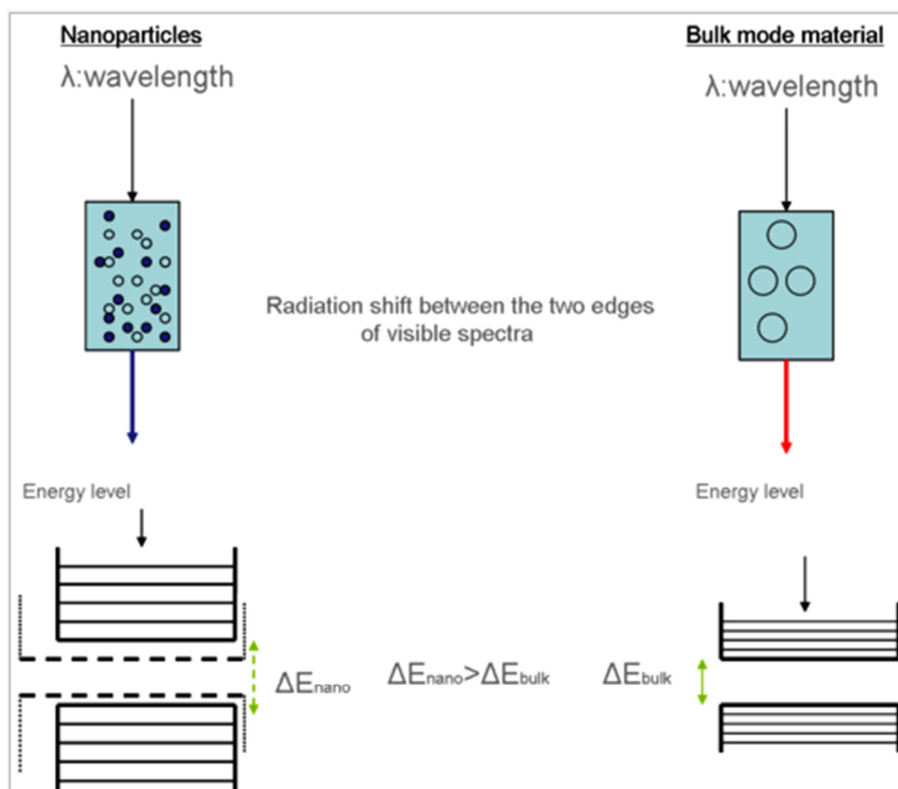


شکل ۱۱-۲ - اثر برشتین - موس، تغییر گاف نواری با چگالی حامل‌ها [۶۵].

## اثر محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد زمانی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک

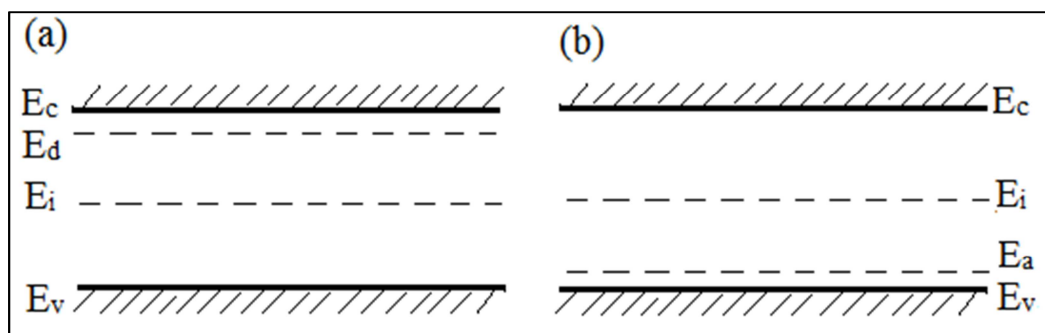
هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند [۶۶ و ۶۷]. در حقیقت اثر محدودیت کوانتومی پاسخگوی افزایش اختلاف انرژی بین حالت‌های انرژی و گاف نواری می‌باشد. در صورتی که ابعاد محدود شدگی ذره نسبت به طول موج آن بزرگتر باشد رفتار ذره به صورت ذره آزاد است و گاف نواری در این حالت همان‌طور که در شکل ۲-۱۲ دیده می‌شود حد فاصل بین انرژی‌های لبه‌های نواری اطلاق می‌شود. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس نانو، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر (انتقال به سوی آبی) می‌گردد (شکل ۲-۱۲).



شکل ۲-۱۲- مقایسه ترازهای انرژی و انتقال تابش بین دو لبه در ناحیه مرئی مواد در مقیاس‌های کپه‌ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۶۶ و ۶۷].

## ترازهای بخشنده و پذیرنده در حوالی لبه‌های نواری

همان‌طور که می‌دانیم در یک بلور واقعی ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است به صورت نواقص ذاتی (تهی‌جاها، نواقص پاد-نقطه‌ای<sup>۱</sup> و ... ) و یا ناکاملی‌های غیرذاتی (ناخالصی‌های شیمیایی<sup>۲</sup>) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای بخشنده یا پذیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. شکل ۲-۱۳ طرح شماتیکی از این ترازها را در داخل گاف نواری یک نیم‌رسانا نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۳- نمایش طرحی نوار انرژی نیم‌رسانای غیرذاتی با (a) تراز دهنده و (b) تراز پذیرنده.

تراز انرژی  $E_a$  (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت ( $E_v$ ) و تراز انرژی  $E_d$ ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار  $E_c$  اندازه‌گیری می‌شود [۶۸]. وجود چنین ترازهایی منجر به کاهش گاف نواری در نیم‌رساناها می‌شود.

## د- طول موج پلاسما<sup>۳</sup>

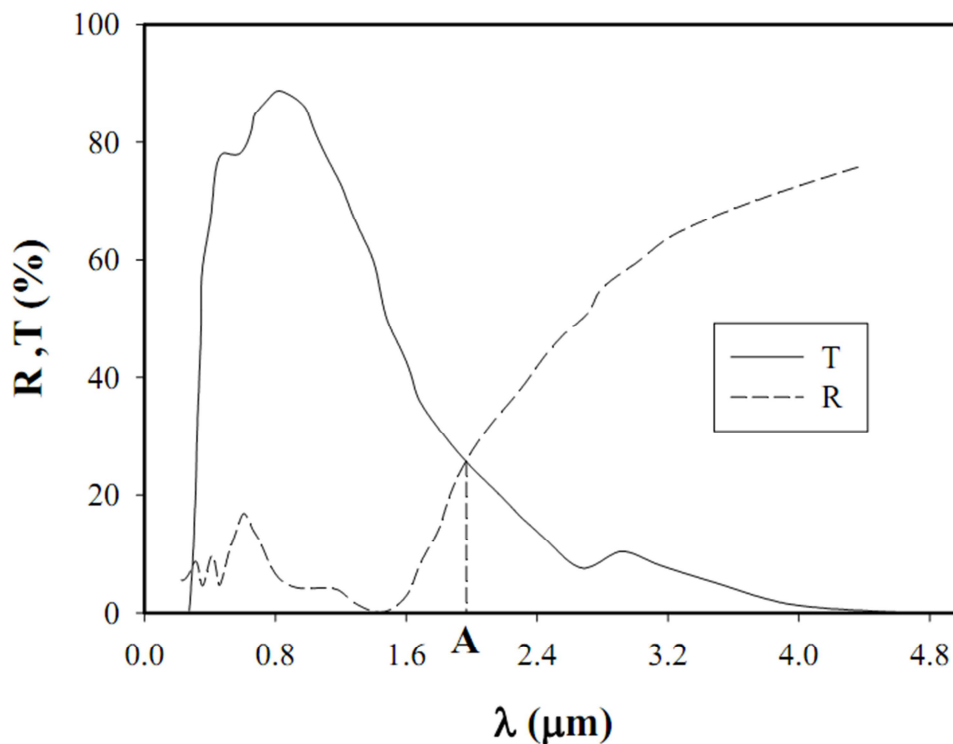
طول موج پلاسما ( $\lambda_p$ ) به طول موجی اطلاق می‌شود که در آن لایه نازک از نظر الکتریکی تغییر ماهیت می‌دهد، به این معنی که رفتار دی‌الکتریک-گونه (بازتاب ضعیف) ماده در زیر این طول موج،

<sup>۱</sup>Anti-site Defects  
<sup>۲</sup>Chemical impurities  
<sup>۳</sup>Plasma Wavelength

به رفتار فلز-گونه (بازتاب شدید) در بالای این طول موج تبدیل می‌شود. طول موج پلاسما طبق معادله [۶۹]:

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_L m_e - \gamma^2}{ne^2}} \quad (۶-۲)$$

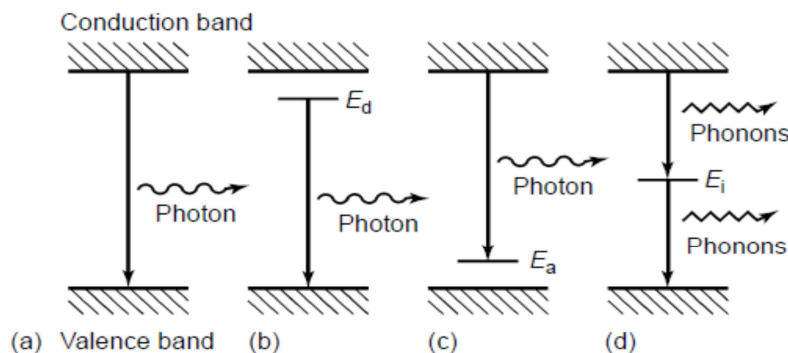
با تراکم حامل‌ها رابطه دارد. در رابطه فوق  $c$  سرعت نور در خلا،  $\epsilon_0$  گذردهی الکتریکی خلا،  $\epsilon_L$  ثابت دی الکتریک ماده،  $m_e$  جرم الکترون،  $e$  بار الکترون و  $\gamma = \frac{em_e}{\mu}$  و  $\mu$  تحرک حامل‌ها می‌باشد. طبق رابطه (۶-۲) با افزایش تراکم حامل‌ها، طول موج پلاسما به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر منتقل می‌شود. این طول موج در شکل ۱۴-۲ متناظر با موقعیت نقطه  $A$  روی محور افقی است.



شکل ۱۴-۲- تغییرات ضریب عبور (T) و ضریب بازتاب (R) لایه نازک  $\text{In}_2\text{O}_3$  بر حسب تابعی از طول موج [۷۰]. نقطه  $A$  متناظر با طول موج پلاسما بر روی محور افقی است.

## ه- طیف سنجی فوتولومینسانس<sup>۱</sup> (PL)

فوتولومینسانس به گسیل خود به خودی نور از مواد برانگیخته شده توسط فوتون‌های نوری (غالباً چشمه نور حاوی طیف فرابنفش) که حاصل باز ترکیب الکترون - حفره‌ها در نیمرساناست اطلاق می‌شود. نور حاصل از این تابش اطلاعات مفیدی را در خصوص گاف نواری، ساز و کار باز ترکیب‌های تابشی و کیفیت اپتیکی ماده می‌دهد. همان‌گونه که اشاره شد، وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف انرژی ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای بخشنده یا پذیرنده الکترونی را بر عهده داشته باشند. ترازهای به وجود آمده به دو دسته عمیق و کم عمق تقسیم می‌شوند. ترازهای کم عمق نزدیک به لبه‌های نوار رسانش یا نوار ظرفیت، و ترازهای عمیق معمولاً در وسط گاف نواری قرار دارند. از آنجا که ترازهای عمیق معمولاً در باز ترکیب‌های غیرتابشی و ترازهای کم عمق در باز ترکیب‌های تابشی مشارکت می‌کنند (شکل ۲-۱۵) [۷۱]، با استفاده از طیف فوتولومینسانس می‌توان موقعیت ترازهای فعال را در داخل گاف نواری ماده تعیین کرد.



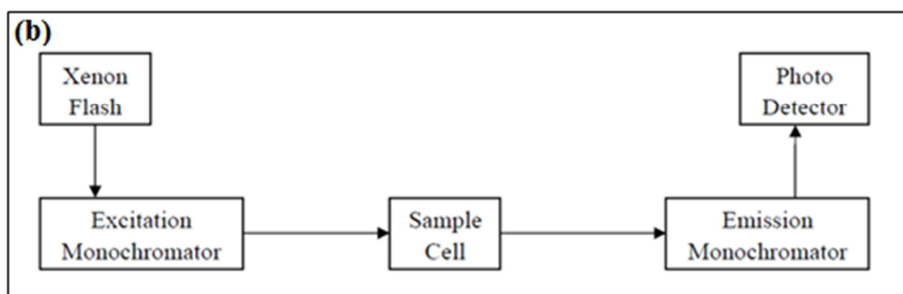
شکل ۲-۱۵- طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس بین ترازهای کم عمق و لبه‌های نواری (a, b, c). تصویر d باز ترکیب‌های غیرتابشی را نشان می‌دهد که در آن انرژی حاصل از باز ترکیب به صورت فونونی (ارتعاشات شبکه‌ای) آزاد می‌شود [۷۱].

از مزایای طیف سنجی فوتولومینسانس می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد: این روش غیر مخرب بوده، نیازی به محیط خاصی نداشته و در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز نوری حساسیت کمتری

<sup>۱</sup>Photoluminescence

نسبت به مستقیم بودن تابش و یا صاف بودن سطح نمونه دارد. از جمله ایرادات این روش می‌توان به ناتوانی این روش در شناسایی موادی با خاصیت نورگسیلی ضعیف مانند نیمرساناهای با گاف انرژی غیر مستقیم اشاره کرد که بسیاری از فرایندهای باز ترکیبی در آنها غیر تابشی بوده و به صورت انرژی فونونی آزاد می‌شوند.

در طیف‌سنجی PL نمونه‌های مورد مطالعه از دستگاه اسپکتروفوتومتر فلئورسانس در دانشگاه صنعتی شریف مدل (Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer) استفاده شده است. در این دستگاه لامپ زنون به عنوان منبع برانگیزش برای عبور از فیلتر تکفامساز استفاده شده است. اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و با طول موج برانگیزش ۳۲۵ nm انجام شده است. شکل ۱۶-۲ نمودار پایه و دستگاه مورد استفاده را نشان می‌دهد.

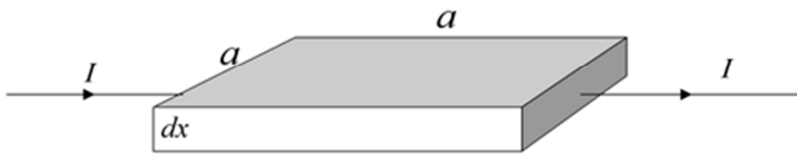


شکل ۱۶-۲- (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر فلئورسانس (Cary Eclipse fluorescence) در دانشگاه صنعتی شریف، (b) نمودار پایه از دستگاه اسپکتروفوتومتر.

## ۲-۸-۴- مشخصه یابی الکتریکی

### الف- مقاومت سطحی و مقاومت ویژه

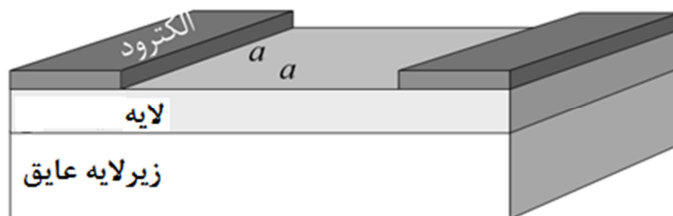
شکل ۲-۱۷ یک لایه رسانای مربعی شکل به ضلع  $a$  و ضخامت  $dx$  را نشان می‌دهد که ضخامت لایه نسبت به ابعاد آن کم بوده و جریان الکتریکی  $I$  از آن عبور می‌کند. اگر مقاومت ویژه آن باشد مقاومت الکتریکی لایه با توجه به جهت جریان عبوری برابر خواهد بود با:



شکل ۲-۱۷- جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک.

$$R_s = \rho L/A = \rho a/a \, dx = \rho / dx \quad (۲-۷)$$

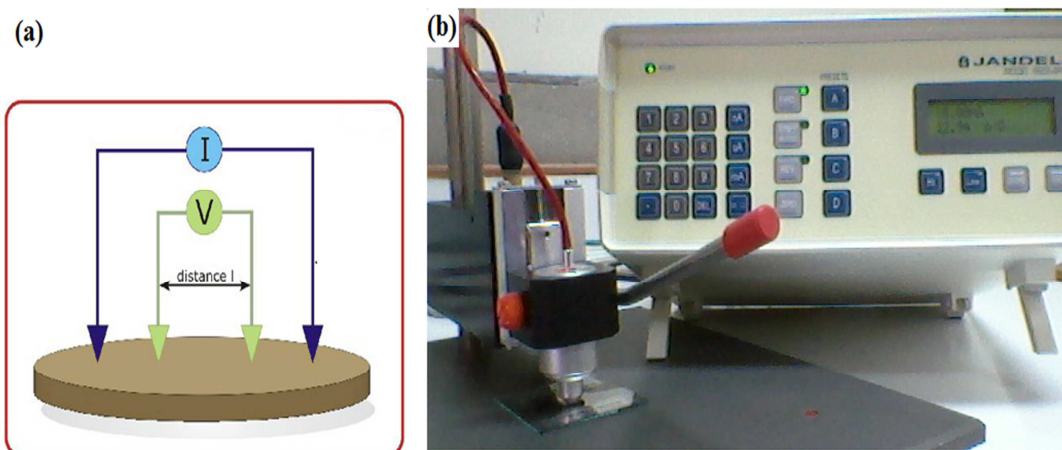
یعنی هر مربع از این لایه دارای مقاومت الکتریکی  $R_s = \rho / dx$  خواهد بود که مستقل از طول ضلع آن بوده و مقاومت سطحی<sup>۱</sup> لایه نامیده می‌شود و یکای آن به صورت  $\Omega/\square$  نوشته می‌شود. یکی از روش‌های اندازه‌گیری مقاومت سطحی روش تعیین مشخصه  $I-V$  لایه است. به منظور انجام این آزمایش نخست بایستی مطابق شکل ۲-۱۸ یک قسمت مربعی شکل از لایه را ماسک‌گذاری کرده و سپس سطح لایه را توسط یک ماده رسانا الکتروودگذاری نمود.



شکل ۲-۱۸- لایه الکتروودگذاری شده برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی.

<sup>۱</sup>Sheet resistance

پس از برداشتن ماسک، می‌توان با استفاده از یک منبع جریان متغیر DC مقدار افت پتانسیل بین دو الکتروود را اندازه‌گیری نمود. بدیهی است شیب مشخصه I-V نشانگر مقاومت سطحی خواهد بود. هر چند روش الکتروودگذاری روش دقیقی برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی می‌باشد، اما یک روش غیر اقتصادی است. یک روش دیگر در تعیین این کمیت استفاده از دستگاه چهار پایانه‌ای<sup>۱</sup> (شکل ۲-۱۹ (a)) است. این روش در مقایسه با روش قبلی به مراتب اقتصادی‌تر و ساده‌تر است. شکل ۲-۱۹ (b) این سامانه و اجزای دستگاه بکارگرفته شده برای اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲-۱۹ (a) جریان کوچکی از چشمه جریان- ثابت از دو میله خارجی عبور می‌کند و و لتاژ بین دو میله داخلی اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۲-۱۹- (a) طرحواره‌ای از روش چهارپایانه‌ای و (b) تصویری از دستگاه بکارگرفته شده در آزمایشگاه.

چنانچه از معادله (۲-۷) ملاحظه می‌شود کمیت  $R_s$  وابسته به ضخامت لایه نازک است. بنابراین در صورت اطلاع از ضخامت لایه می‌توان مقاومت ویژه لایه ( $\rho$ ) را که کمیتی مستقل از ابعاد لایه بوده و فقط به جنس ماده و دمای محیط بستگی دارد، تعیین کرد.



## ب- اثر هال<sup>۱</sup>

برای بدست آوردن نوع حامل‌ها، تراکم و تحرک حامل‌ها می‌توان از روش وندرپاؤ<sup>۲</sup> که از اتصالات در نقاط گوشه‌ای نمونه استفاده می‌شود، کمک گرفت (شکل ۲-۲۰(a)). در این روش، نمونه در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیرلایه است قرار داده می‌شود. در حضور این میدان مغناطیسی، با اعمال جریان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه، از دو سر پایانه‌های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال بدست می‌آید. با معلوم بودن شدت میدان مغناطیسی ( $B$ ) و جریان الکتریکی ( $I$ ) می‌توان نوع قطبش بین پایانه‌ها و مقدار ولتاژ هال را اندازه‌گیری و با جایگزینی در رابطه [۶۸]:

$$N_e = \frac{IB}{qdV_H} \quad (۸-۲)$$

تراکم حامل‌های اکثریت نمونه را بدست آورد. در این رابطه  $d$  ضخامت نمونه،  $q$  بار الکتریکی حامل بار است.

با داشتن تراکم حامل‌ها ( $N_e$  یا  $N_h$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) می‌توان تحرک ( $\mu$ ) حامل‌ها را از روابط زیر محاسبه کرد:

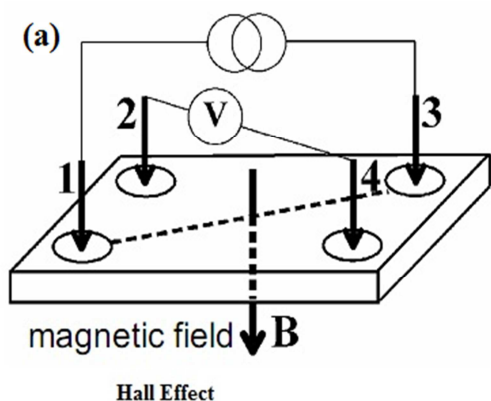
$$\mu_e = \frac{1}{N_e e \rho} \quad (۹-۲)$$

$$\mu_h = \frac{1}{N_h e \rho} \quad (۱۰-۲)$$

شکل ۲-۲۰(b) این سامانه و اجزای دستگاه بکارگرفته شده برای اندازه‌گیری را نشان می‌دهد.

---

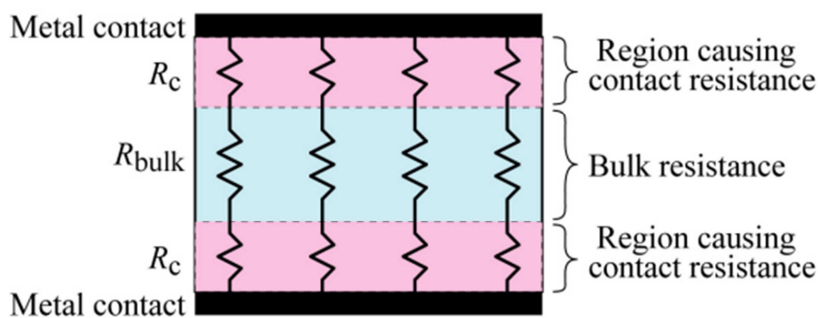
<sup>۱</sup>Hall Effect  
<sup>۲</sup>Van der pauw



شکل ۲-۲۰- (a) طرحواره‌ای از آزمایش اثر هال و (b) تصویری از دستگاه بکارگرفته شده در آزمایشگاه.

### ج- مقاومت ویژه اتصالات اهمی<sup>۱</sup>

والتر شاتکی که بر روی اتصالات فلز- نیمرسانا تحقیق می‌کرد دریافت چنین اتصالاتی ممکن است رفتار دیودی و یا اهمی از خود نشان دهند. شکل ۲-۲۱ هندسه شار جریان الکتریکی در ساختار عمودی اتصال فلز- نیمرسانا را نشان می‌دهد [۷۲، ۷۳، ۷۴ و ۷۵]. ناحیه مقاومتی در این شکل شامل مقاومت اتصال بالایی ( $R_c$ )، مقاومت کپه‌ای (مقاومت نیمرسانا) و مقاومت اتصالی پایینی ( $R_c$ ) می‌باشد.



شکل ۲-۲۱- مقاومت‌های متوالی در مسیر جریان الکتریکی در ساختار عمودی اتصال فلز- نیمرسانا [۷۲-۷۵].

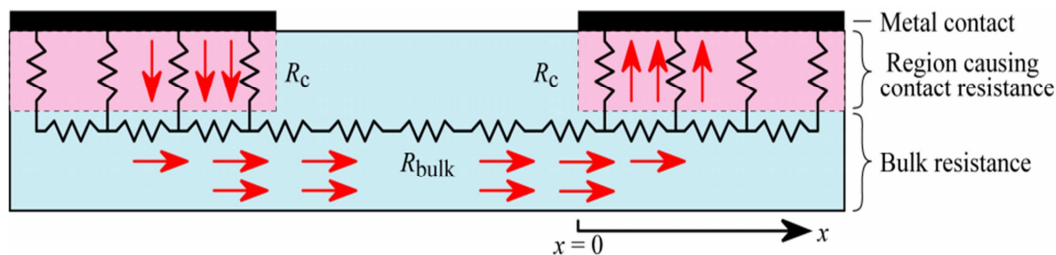
اندازه مقاومت ویژه اتصال ( $\rho_c$ ) با رابطه زیر مشخص می‌شود [۷۲]:

$$\rho_c = R_c A \quad (۱۱-۲)$$

که در آن  $A$  مساحت اتصال است.

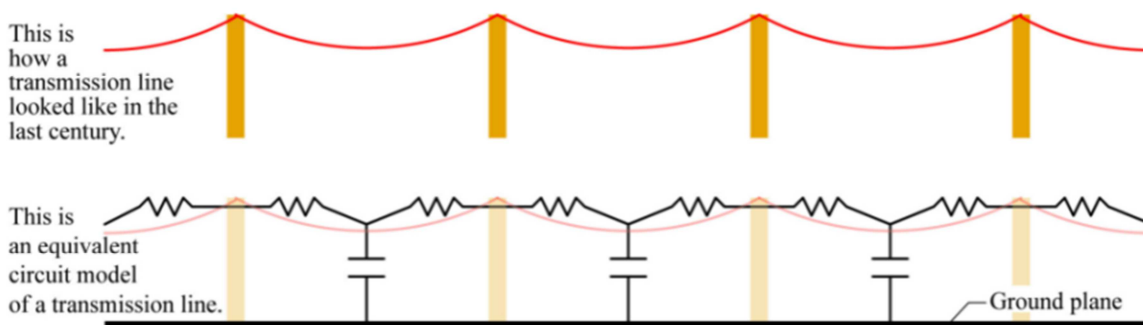
<sup>۱</sup>Specific resistance of ohmic contacts

ساختار دیگر در اتصالات فلز- نیمرسانا ساختار هندسی عرضی است. چنانچه در شکل ۲-۲۲ دیده می‌شود، ساز و کار مسیر شار جریانی با هندسه شار جریان در ساختار عمودی متفاوت است و چگالی جریان در نیمرسانا تابعی از فاصله بین دو پایانه خروجی (x) است و دیگر رابطه ۲-۱۱ برای اندازه‌گیری  $\rho_c$  صادق نیست. بنابراین روش دیگری برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی مورد نیاز است.



شکل ۲-۲۲- هندسه شار جریان در ساختار عرضی اتصال فلز- نیمرسانا [۷۶].

مدلی که برای این ساختار بکاربرده می‌شود روش خط انتقال<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. این مدل توسط برگر<sup>۲</sup> توسعه یافته است [۷۶]. دلیل اینکه این روش موسوم به مدل خط انتقال است، در شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، می‌توان شار جریان الکتریکی از فلز به نیمرسانا در مدار الکتریکی را از مسیری موسوم به طول انتقالی<sup>۳</sup> ( $L_T$ ) در نظر گرفت.



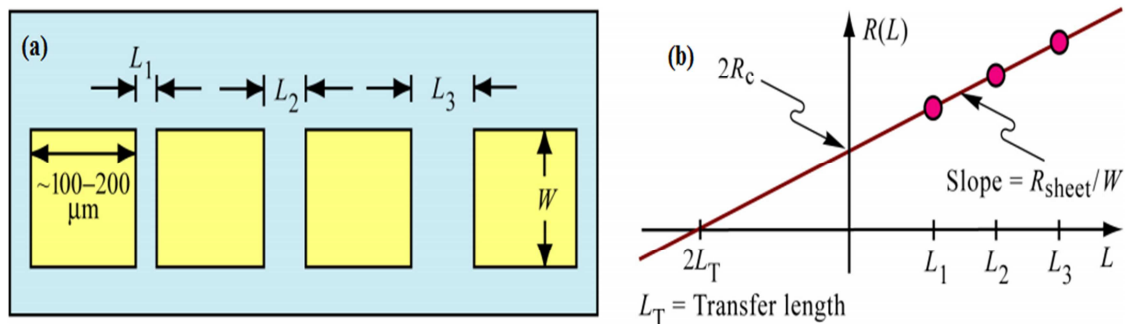
شکل ۲-۲۳- مدل مداری معادل خط انتقال [۷۶].

<sup>۱</sup>Transmission line method (TLM)

<sup>۲</sup>H.H.Berger

<sup>۳</sup>Transfer length ( $L_T$ )

روش خط انتقال (TLM) امکان اندازه‌گیری مقاومت ویژه اتصال با شار جریان عرضی را فراهم می‌سازد. همان‌طور که در شکل ۲-۲۴(a) دیده می‌شود، در این روش اتصالات فلزی به صورت عرضی در فاصله‌های متفاوت بر روی نیمرسانا ایجاد شده و با اندازه‌گیری مقاومت طولی بین اتصالات فلزی و رسم نمودار  $R(L)$  بر حسب  $L$  (فاصله بین دو اتصال) (شکل ۲-۲۴(b))، مقادیر  $R_c$  و  $L_T$  را محاسبه نمود.



شکل ۲-۲۴ - (a) الگوی هندسی اتصالات عرضی فلزی بر روی نیمرسانا و (b) نمودار تغییرات مقاومت طولی بر حسب فاصله بین اتصالات [۷۶].

با توجه به مقدار مقاومت سطحی نیمرسانا ( $R_{sheet}$ ) و رسم نمودار تغییرات  $R(L)$  بر حسب  $L$

مقادیر  $L_T$  و  $R_c$  و نهایتاً مقاومت ویژه اتصال ( $\rho_c$ ) مطابق روابط زیر بدست می‌آیند:

$$R(L) = \frac{R_{sheet}}{w} (L + 2L_T) \quad (12-2)$$

$$R(L = 0) = 2R_c = \frac{R_{sheet}}{w} 2L_T \quad (13-2)$$

$$\rho_c = R_{sheet} L_T^2 \quad (14-2)$$

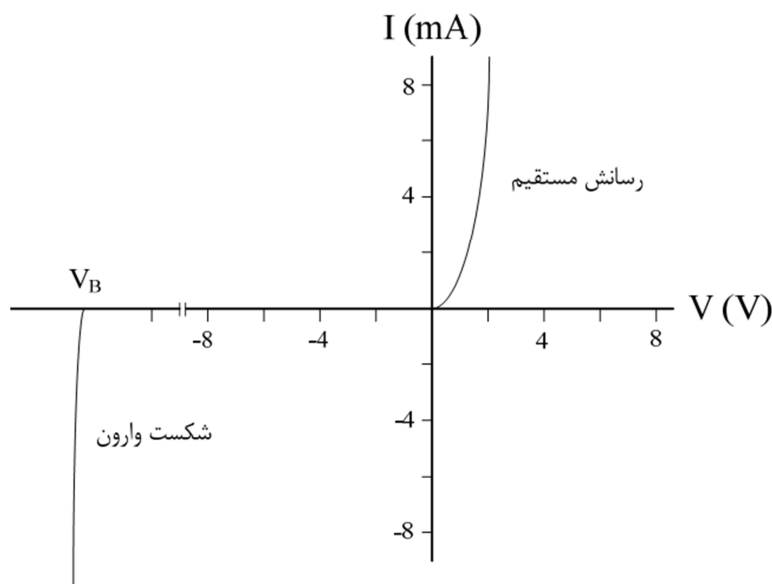
## ۲-۸-۵- پیوندگاه $p-n$

مهمترین ویژگی پیوندگاه  $p-n$  یکسوسازی آنهاست. شکل ۲-۲۵ مشخصه جریان-ولتاژ ( $I-V$ )

یک پیوندگاه  $p-n$  سیلیسیومی نوعی را نشان می‌دهد [۶۸]. در شرایط "بایاس مستقیم" با افزایش

ولتاژ، جریان به سرعت افزایش می‌یابد. اما در شرایط "بایاس معکوس" جریان عبوری بسیار کوچک

است. ملاحظه می‌شود در این شرایط به ازای یک ولتاژ بحرانی مرسوم به ولتاژ شکست ( $V_B$ ) جریان ناگهان افزایش می‌یابد.

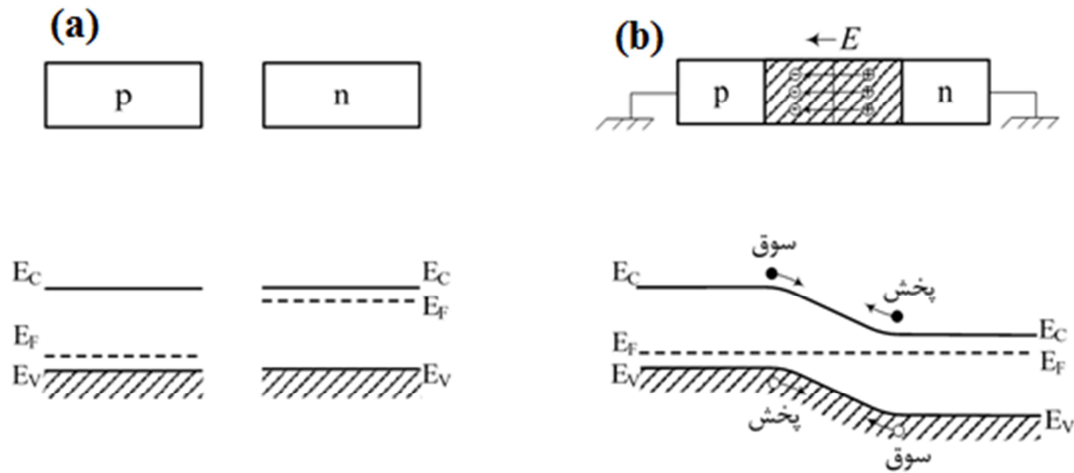


شکل ۲-۲۵- مشخصه جریان-ولتاژ در یک پیوندگاه  $p-n$  سیلیسیومی نوعی.

### الف- حالت تعادل گرمایی پیوندگاه $p-n$

شکل ۲-۲۶ (a) دو قطعه ماده نیمرسانای نوع  $p$  و  $n$  جدا از هم را نشان می‌دهد که به طور یکنواخت آرایش یافته‌اند. پیوندگاه  $p-n$  وقتی تشکیل می‌شود که این دو ناحیه به هم ملحق شوند. پس از ایجاد پیوندگاه، شرط ثابت بودن تراز فرمی باعث می‌شود که نوار انرژی سیستم به صورت شکل ۲-۲۶ (b) درآید. به علت پدیده پخش حامل در مجاورت پیوندگاه، حفره‌ها از سمت  $p$  به ناحیه  $n$  و الکترون‌ها از سمت  $n$  به ناحیه  $p$  پخش می‌شوند. بدین ترتیب در نزدیک طرف  $p$  پیوندگاه بار فضایی منفی و نزدیک طرف  $n$  بار فضایی مثبت تشکیل می‌شود که به آن لایه‌تهی گفته می‌شود. این ناحیه همان‌طور که در شکل ۲-۲۶ (b) نشان داده شده است یک میدان الکتریکی ایجاد می‌کند که جهت آن از طرف بارهای مثبت به طرف بارهای منفی است. در حالت تعادل گرمایی جریان خالص عبوری از پیوندگاه برابر صفر است. همچنین میدان الکتریکی حاضر در ناحیه تهی برای هر دو نوع حامل در

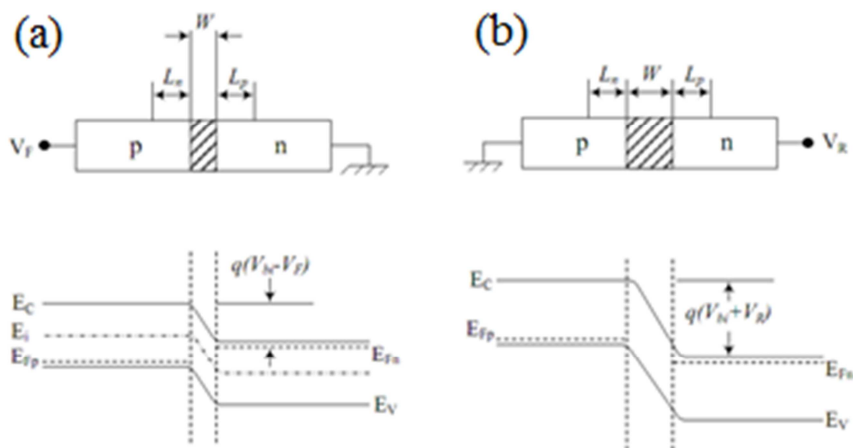
خلاف جهت جریان پخش آنهاست. اختلاف پتانسیل الکترواستاتیکی کل بین طرف p و n در حالت تعادل گرمایی، سد پتانسیل درونی  $(V_{bi})$  نامیده می‌شود.



شکل ۲-۲۶- (a) نیم‌رساناهای p و n قبل از تشکیل پیوندگاه و نوار انرژی آنها و (b) میدان الکتریکی در ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی پیوندگاه p-n در تعادل گرمایی.

### ب- مشخصه جریان - ولتاژ دیود

ولتاژ اعمال شده به پیوندگاه p-n تعادل دقیق بین جریان‌های پخش و سوق الکترون‌ها و حفره‌ها را به هم می‌زند. تحت بایاس مستقیم، ولتاژ اعمال شده پتانسیل الکترواستاتیکی در ناحیه تهی (با عرض  $W$ ) را مطابق شکل ۲-۲۷ (a) کاهش می‌دهد. همین امر سبب غالب شدن جریان پخش بر جریان سوق گردیده و در دو سوی پیوندگاه تزریق حامل اقلیت (تزریق الکترون‌ها به طرف p و حفره‌ها به طرف n) رخ می‌دهد. تحت بایاس معکوس، ولتاژ اعمال شده مطابق شکل ۲-۲۷ (b) پتانسیل الکترواستاتیکی در ناحیه تهی را افزایش داده و همین امر سبب کاهش شدید جریان‌های پخشی حامل‌ها می‌گردد؛ به طوری که جریان سوق کوچکی در قطعه جاری می‌شود.



شکل ۲-۲۷- ناحیه تهی و نمودار نوار انرژی (a) بایاس مستقیم و (b) بایاس معکوس پیوندگاه p-n

معادله جریان - ولتاژ پیوندگاه دیودی به صورت زیر می‌باشد [۶۸]:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (۱۵-۲)$$

که در آن  $I_0$  جریان اشباع و  $n$  ضریب ایده آل سازی<sup>۱</sup> می‌باشد که معیاری از قابلیت دیود در عبور جریان پخش حامل‌هاست. مقدار  $n$  از محاسبه شیب مشخصه جریان - ولتاژ در بایاس مستقیم و توسط رابطه:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (۱۶-۲)$$

قابل محاسبه است [۷۷ و ۷۸].

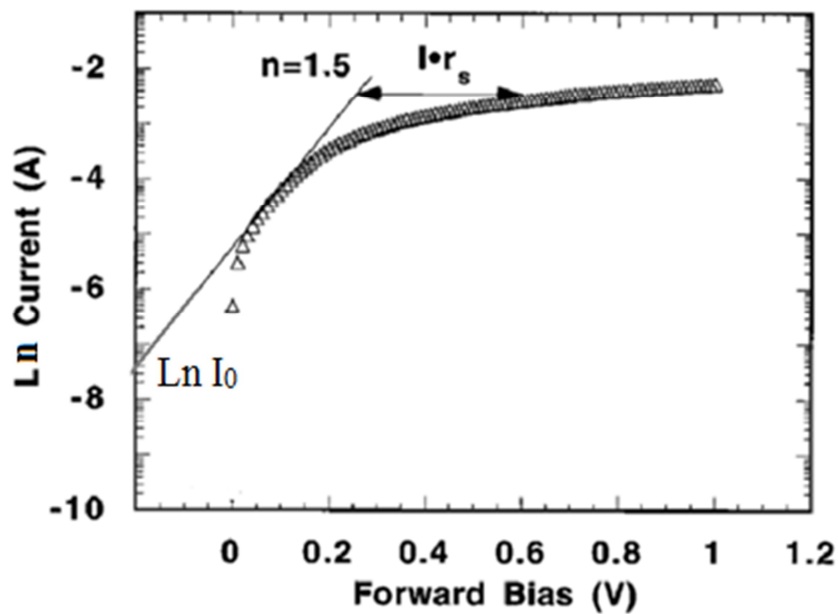
اما منحنی مشخصه جریان - ولتاژ دیود واقعی، از معادله ۱۵-۲ پیروی نمی‌کند، یعنی به دلیل وجود مقاومت سری ( $r_s$ ) در پیوندگاه، یک افت ولتاژ به اندازه  $I r_s$  در ولتاژ دیود ایجاد می‌شود ( $V_d = V - I r_s$ ). لذا معادله جریان - ولتاژ یک دیود واقعی به صورت زیر تصحیح می‌شود [۷۸]:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - I r_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (۱۷-۲)$$

یک روش ساده برای محاسبه مقادیر  $n$  و  $I_0$  استفاده از مشخصه جریان - ولتاژ دیود می‌باشد؛ بدین صورت که در ولتاژهای پایین که افت ولتاژ دیود بر اثر وجود مقاومت سری ناچیز است، می‌توان

<sup>۱</sup>Ideality factor

مشخصه جریان - ولتاژ دیود را در مقیاس نیم لگاریتمی، خطی با شیب ثابت در نظر گرفت (شکل ۲-۲۸) که شیب آن متناسب با ضریب ایده آلی ( $n$ ) و محل تقاطع خط برآزشی با محور نیم لگاریتمی برابر  $\ln I_0$  است.



شکل ۲-۲۸- جزئیات محاسبه مقادیر  $n$  و  $\ln I_0$  از روی مشخصه جریان- ولتاژ پیوندگاه سیلیسیومی نوعی در ولتاژهای پایین. فاصله عرضی منحنی از خط با شیب ثابت، به دلیل افت ولتاژ دیود ( $I r_s$ ) ناشی از وجود مقاومت سری در پیوندگاه می باشد.



## **فصل ۳: مشخصه‌یابی و مطالعه خواص فیزیکی لایه**

**های نازک سولفید مس تهیه شده به روش اسپری**

**پایرولیز**

### ۳-۱- مقدمه

در این فصل مورفولوژی (ریخت شناسی)، خواص ساختاری (بلورینگی)، اپتیکی (ضرایب عبور و بازتاب و طیف‌های فوتولومینسانس) و الکتریکی (مقاومت ویژه، تراکم و تحرک حامل‌ها) نانو ساختارهای لایه‌های نازک سولفید مس تهیه شده به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه‌های شیشه (بخش ۳-۲) و شیشه پوشش داده شده با FTO (بخش ۳-۳) بر اساس روش‌های مشخصه‌یابی مختلف و نظریه‌های وابسته به آنها (فصل ۲) مورد مطالعه قرار گرفته است.

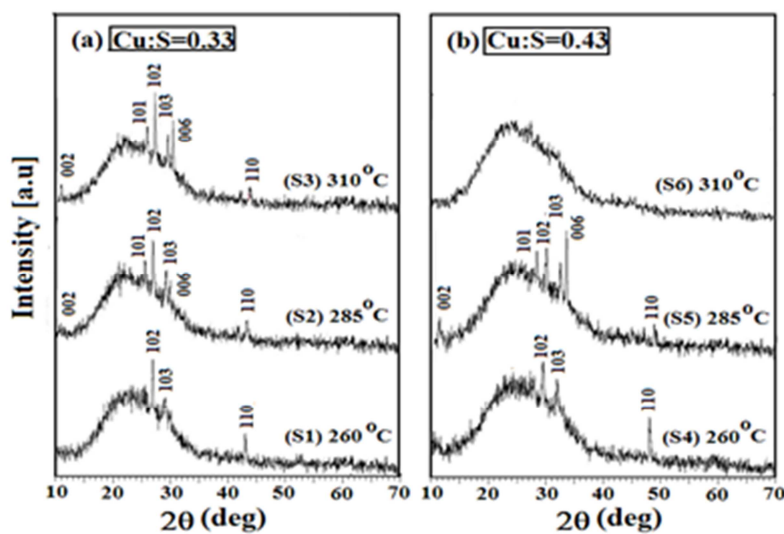
### ۳-۲- بررسی تأثیر دمای زیرلایه و غلظت گوگرد بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید مس تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه

مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های CuS تهیه شده به روش اسپری پایرولیز تا حد زیادی تابع پارامترهای مختلفی از قبیل ترکیب محلول اولیه (نسبت مولی Cu:S، نوع حلال و مواد اولیه) و پارامترهای لایه نشانی به ویژه دمای زیرلایه است. در این تحقیق دمای زیرلایه و نیز نسبت مولی مس به گوگرد به عنوان پارامترهای متغیر انتخاب شده است. برای این منظور، کار لایه نشانی با یکسان قرار دادن کلیه پارامترهای رشد که در بخش ۲-۴-۲ آمده است، در گستره دمایی ۲۶۰ تا ۳۱۰°C به ازای نسبت‌های مولی  $Cu:S:1:3 = 0.33$  (گروه a) و  $Cu:S:1:2.28 = 0.43$  (گروه b) بر روی شیشه انجام شده است.

### ۳-۲-۱- آنالیز طیف‌های XRD

به منظور مطالعه ساختار لایه‌ها از روش پراش پرتو ایکس  $Cu\alpha$  با طول موج  $0.154\text{nm}$  استفاده شده است. شکل‌های ۳-۱(a) (نمونه‌های S1، S2 و S3) و ۳-۱(b) (نمونه‌های S4، S5 و S6) طیف پراش پرتو X لایه‌های تهیه شده را نشان می‌دهند. در این طیف‌ها برآمدگی پهن در بازه  $2\theta = 15-35^\circ$  متعلق به زیرلایه شیشه می‌باشد. تحلیل این داده‌ها حاکی از حضور تک فاز کوولیت با ساختار بلوری

ششگوشی، با راستای ترجیحی (۱۰۲) در نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 و تغییر در قله ترجیحی به (۰۰۶) در نمونه S5 است. در نمونه S6، هیچ قله‌ای مشاهده نشده و نمونه ماهیت آمورف دارد. تغییر در قله ترجیحی می‌تواند ناشی از اختلاف در اندازه و شکل دانه‌های بلوری به دلیل پارامترهای رشد در لایه‌ها باشد [۲۹ و ۳۹]. در این نمونه‌ها اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (بخش ۲-۸-۲) محاسبه شده است. نتایج این محاسبات که دارای یک تناوب ویژه‌ای می‌باشد در جدول ۱-۳ آمده است.



شکل ۱-۳- طیف XRD لایه‌های نازک CuS تهیه شده در دماهای زیرلایه‌ای مختلف برای گروه (a) و گروه (b).

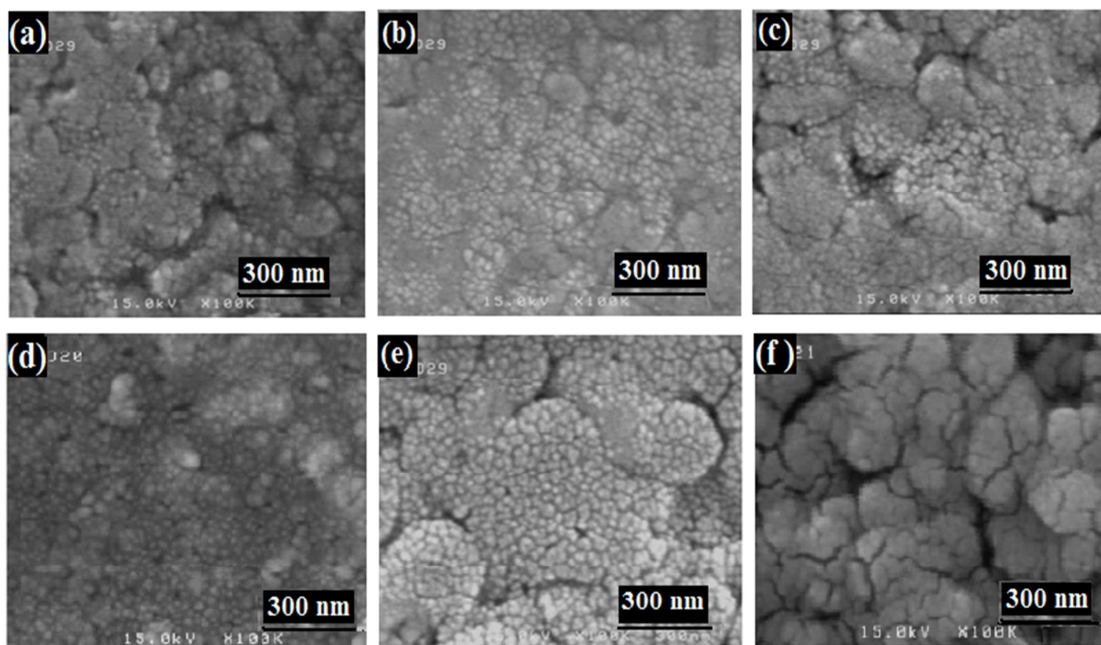
بزرگی این ابعاد (در بازه حدود ۲۰ تا ۴۰ nm) می‌تواند بر دیگر خواص فیزیکی لایه‌ها از جمله خواص اپتیکی آنها که در ادامه به آن پرداخته شده است، تأثیر بگذارد.

جدول ۱-۳- اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های CuS با نسبت‌های مولی و دماهای زیرلایه‌ای متفاوت.

نمونه		دمای زیرلایه شیشه (°C)	اندازه دانه D(nm)
گروه (a) (Cu:S=0.33)	S1	۲۶۰	۲۹,۴
	S2	۲۸۵	۲۶,۱
	S3	۳۱۰	۳۷,۵
گروه (b) (Cu:S=0.43)	S4	۲۶۰	۲۱,۶
	S5	۲۸۵	۲۵,۵
	S6	۳۱۰	-

### ۲-۲-۳- مورفولوژی سطح با FESEM

شکل ۲-۳ تصاویر سطح نمونه‌های CuS رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه را نشان می‌دهند. مطابق این تصاویر، همه نمونه‌ها تا حد زیادی به طور یکنواخت از ساختارهای "گلبول‌گونه" فشرده متشکل از ذرات کروی پوشیده شده‌اند. قطر متوسط هر گلبول کمتر از ۳۰۰nm و قطر هر ذره کروی که گلبول‌ها را تشکیل داده‌اند، در بازه ۲۰ تا ۴۰nm می‌باشد. اندازه دانه‌ها در توافق با مقادیر محاسبه شده از آنالیزهای XRD می‌باشد.

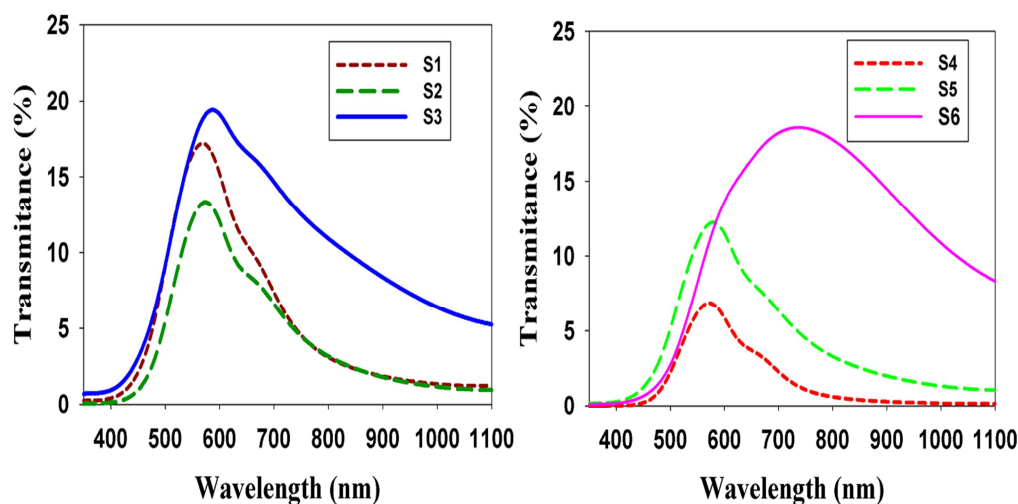


شکل ۲-۳- تصاویر FESEM لایه‌های نازک CuS (a) S1، (b) S2، (c) S3، (d) S4، (e) S5 و (f) S6.

### ۳-۲-۳- خواص اپتیکی

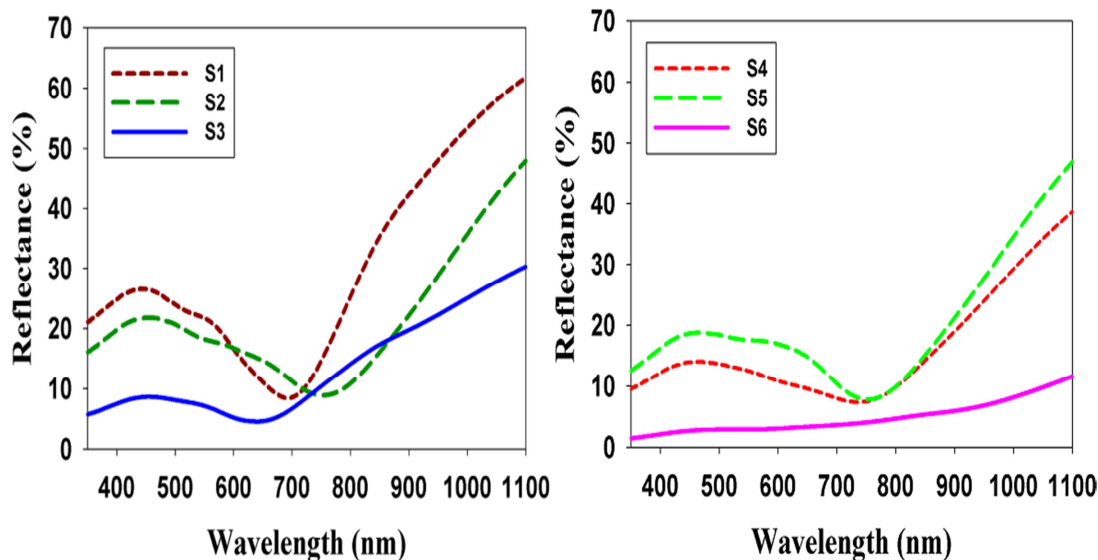
طیف عبور اپتیکی نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها دارای بیشینه عبوری در حدود ۷ تا ۲۰ درصد در طول موج حدود  $580 \pm 10$  nm هستند، بجز نمونه S6 که قله طیف عبور آن در طول موج حدود ۷۳۵nm رخ داده است. با توجه به قرارگیری موقعیت منحنی‌های عبور اپتیکی این نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که ترتیب آنها در نمونه های S5-S1 با روند تغییر اندازه بلورک‌ها در این نمونه‌ها (جدول ۳-۱) متناظر است، به‌طوری

که نمونه با بیشترین اندازه بلورک دارای بیشترین عبور اپتیکی و لایه با کوچکترین اندازه بلورک از کمترین عبور اپتیکی برخوردار است. بزرگی اندازه بلورکها در نمونه می‌تواند منجر به کاهش پراکندگی فوتون‌های نوری به هنگام عبور از لایه و در نتیجه افزایش میزان عبور در لایه شود [۷۹]. همچنین مقایسه بین نمونه‌های با دمای زیرلایه‌ای مشابه نشان می‌دهد که نمونه‌های با غلظت مس کمتر (گروه (a)) از ضریب عبور بالاتری نسبت به نمونه‌های با غلظت بیشتر مس (گروه (b)) برخوردارند که این امر ناشی از رسانش الکتریکی بالاتر در این نمونه‌هاست، بخش (۳-۲-۴).



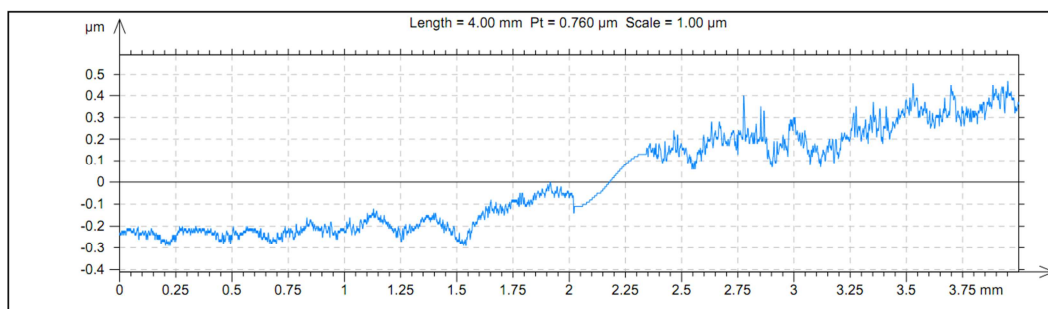
شکل ۳-۳- طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک CuS.

علاوه بر طیف عبوری نمونه‌ها، طیف بازتابی لایه‌های نازک نیز می‌تواند بیانگر بعضی دیگر از خواص فیزیکی آنها باشد (شکل ۳-۴). مطابق این داده‌ها، در حالی که نمونه‌های مورد مطالعه دارای میزان بازتاب پایینی در حدود ۵ تا ۳۰ درصد در گستره ناحیه مرئی می‌باشند، میزان بازتاب با شیب تندی به مقداری در حدود ۳۰ تا ۶۰ درصد در ناحیه طول موجی فرورسرخ افزایش می‌یابد. این مشخصه بازتابی به همراه داده‌های طیف عبوری در این نمونه‌ها نشانگر قابلیت آنها به عنوان لایه‌های پوششی در سیستم‌های تقریباً ایده‌آل کنترل کننده نور خورشید که در بخش ۱-۲ مطرح شد، می‌باشد.



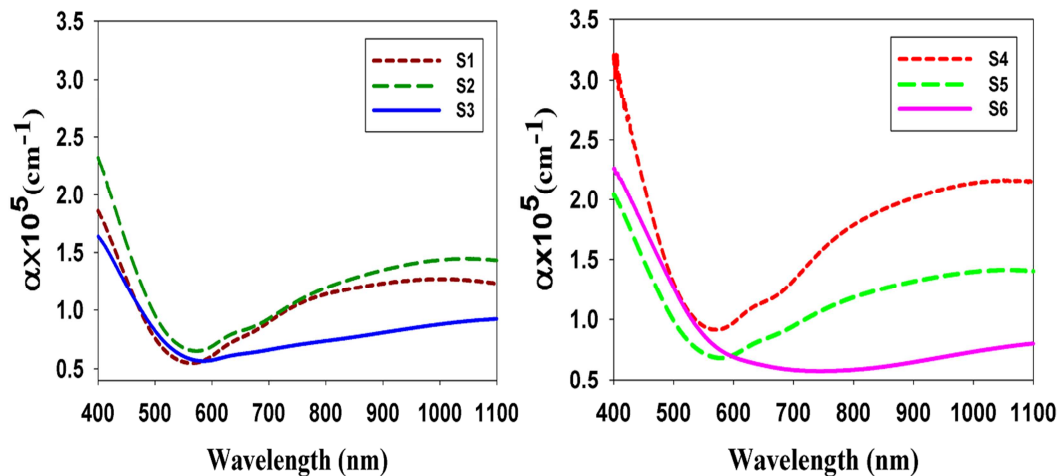
شکل ۳-۴- طیف بازتابی لایه‌های نازک CuS.

با استفاده از داده‌های طیف عبوری و بازتابی و به کمک رابطه (۲-۲)، می‌توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه‌ها را بدست آورد. از آنجا که بزرگی این کمیت به ضخامت لایه مربوط است، ضخامت نمونه‌ها به کمک دستگاه سورترونیک اندازه‌گیری شد. شکل ۳-۵ یک نمونه از ضخامت سنجی را در نمونه S1 نشان می‌دهد. میانگین ضخامت نمونه‌های مورد مطالعه برابر با  $20 \pm 300$  nm است.



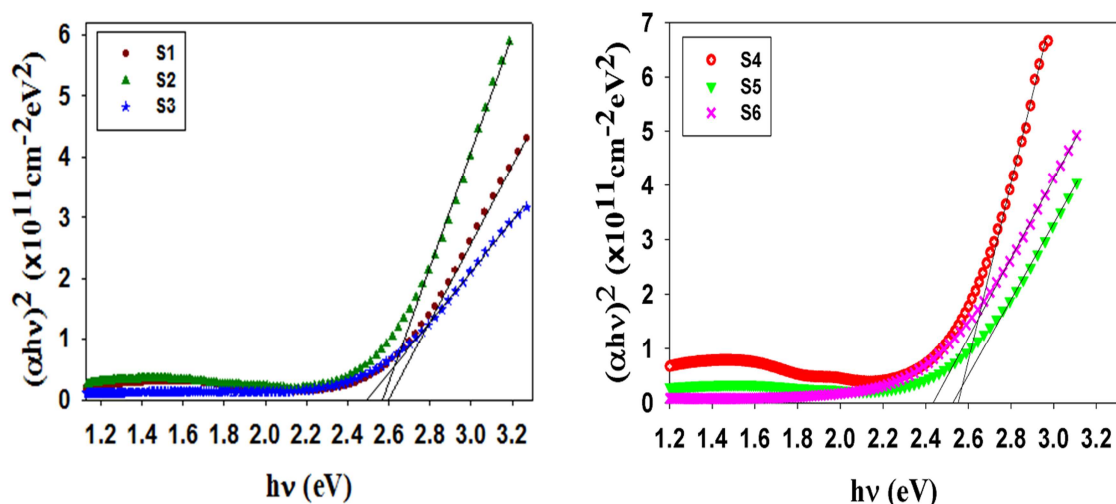
شکل ۳-۵- پروفایل اندازه‌گیری ضخامت نمونه S1 با استفاده از دستگاه سورترونیک.

شکل ۳-۶ تغییرات ضرایب جذب محاسبه شده در این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مطابق این نتایج در همه نمونه‌ها تغییر جذبی تقریباً تیزی در حدود طول موج ۵۰۰ nm وجود دارد. این رفتار در طیف جذبی نمونه‌ها در توافق با بزرگی گاف نواری آنهاست.



شکل ۳-۶- تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج در نمونه‌های مختلف.

در تعیین بزرگی گاف نواری در این نمونه‌ها با توجه به رابطه (۲-۳) از رسم نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  استفاده شده است. نتایج حاصل از این تحلیل به کمک برون‌یابی داده‌ها در ناحیه خطی با محور افقی (شکل ۳-۷) که نشانگر بزرگی گاف نواری ( $E_g$ ) است در جدول ۳-۲ آورده شده است.



شکل ۳-۷- جزئیات تحلیل داده‌ها برای تعیین گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیر مستقیم (تصاویر ضمیمه) در نمونه‌های مورد مطالعه.

نگاه اجمالی به جدول ۳-۲ بیانگر آن است که: (الف) گاف نواری لایه‌ها با افزایش دمای زیرلایه کاهش یافته است. این کاهش به تشکیل حالت‌های موضعی مرتبط به نواقص ساختاری در نتیجه تهی‌جا‌های مس و تغییر در تناسب عنصری مواد نسبت داده شده است [۸۰]؛ (ب) نمونه‌های با غلظت

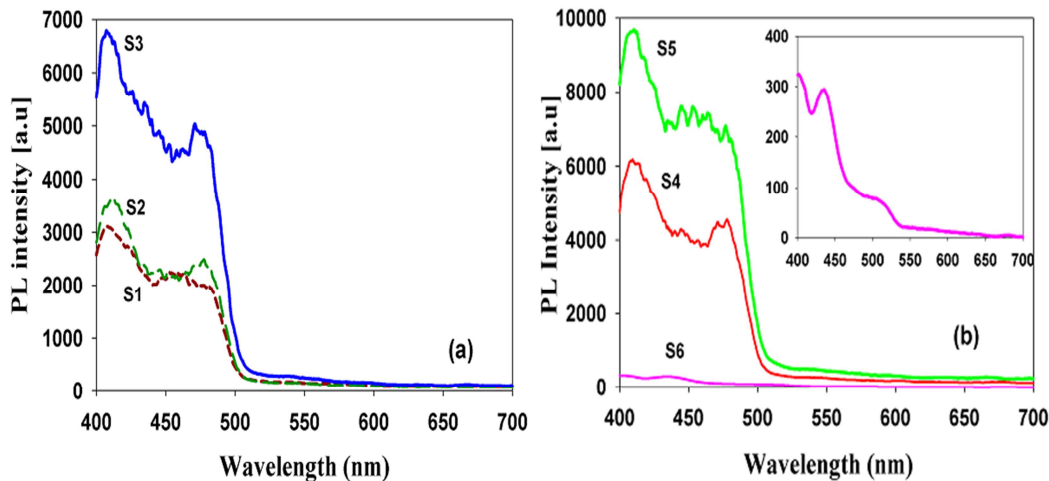
مس کمتر (گروه (a)) گاف نواری بزرگتری را نسبت به نمونه‌های دیگر (گروه (b)) دارند. این نتایج در توافق با نتایج گزارش شده برای لایه‌های نازک  $Cu_xS$  رشد داده شده با روش لایه نشانی حمام شیمیایی می‌باشد [۳۳ و ۸۱-۸۳].

جدول ۲-۳- بزرگی گاف نواری مستقیم در لایه‌های نازک  $CuS$ .

نمونه‌ها		$E_g, dir. (eV)$
گروه (a)	S1	۲,۶۰
	S2	۲,۵۸
	S3	۲,۵۱
گروه (b)	S4	۲,۵۶
	S5	۲,۵۴
	S6	۲,۴۲

جالب توجه آن که نتایج بدست آمده برای گاف نواری نمونه‌ها به خوبی با طیف PL نمونه‌ها (شکل ۳-۸) سازگار است. در طیف این نمونه‌ها، قله ظاهر شده در طول موج حدود  $412\text{nm}$  ( $3\text{ eV}$ ) وابسته به گذار بین نواری بوده که متناظر با انرژی گاف نواری برای لایه‌های بس بلوری  $CuS$  است. به علاوه، یک گسیل نواری پهن در ناحیه طول موجی سبز در حدود  $480\text{nm}$  (حدود  $2/5\text{eV}$ ) است که نزدیک به گاف نواری مستقیم این لایه‌هاست. این گسیل می‌تواند ناشی از باز ترکیب‌های تابشی بین نوار رسانش و ترازهای گسترده شبه - پذیرنده (بخش ۲-۸-۳-ج)) وابسته به تهی‌جا‌های مس در اطراف لبه نوار ظرفیت باشد [۸۴ و ۸۵]. با این وجود، انتقال به سوی آبی این قله گسیلی می‌تواند نشانه‌ای از اثر محدودیت کوانتومی (بخش ۲-۸-۳-ج)) در نتیجه تشکیل بلورک‌های  $CuS$  نانو ذره‌ای بر روی سطح نمونه‌ها (شکل ۳-۲) باشد.





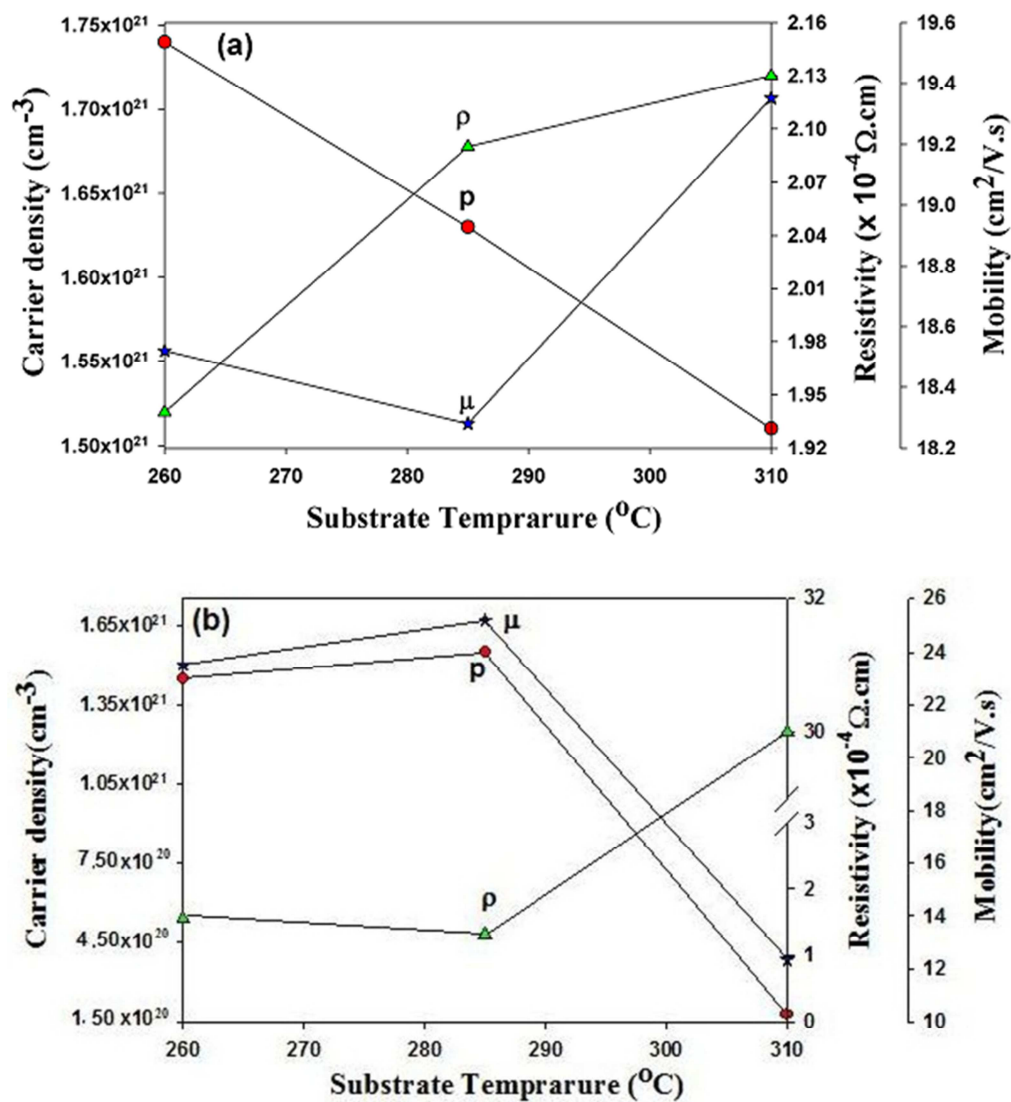
شکل ۳-۸- طیف‌های PL لایه‌های نازک CuS. نمودار ضمیمه در گروه (b) مربوط به بزرگنمایی نمونه S6 است.

### ۳-۲-۴- خواص الکتریکی

تأثیر دمای زیرلایه و نسبت مولی مس به گوگرد بر روی خواص الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از اندازه‌گیری‌های مقاومت‌های ویژه و اثر هال تعیین شدند. با توجه به نوع قطبش ولتاژ هال معلوم شد که تمامی نمونه‌ها رسانش نوع  $p$  را نشان می‌دهند که در توافق با گزارش‌های دیگر برای لایه‌های نازک CuS می‌باشد [۲۹، ۸۶ و ۸۷]. شکل ۳-۹ تغییرات تحرک حامل‌ها ( $\mu$ )، چگالی حامل‌ها ( $p$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) نمونه‌ها را در دمای اتاق نشان می‌دهد.

با توجه به این نتایج می‌توان دریافت: (۱) با افزایش دمای زیرلایه در نمونه‌های گروه (a)، S3-S1، چگالی حفره‌ها به تدریج از مقداری در حدود  $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  به  $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  کاهش یافته و در گروه (b) این کمیت از  $1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  در نمونه S5 به  $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  در S4 و سپس به  $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  در S6 تغییر می‌کند. این تغییرات با جابجایی‌های ایجاد شده در طیف‌های عبوری و بازتابی (شکل‌های ۳-۳ و ۴-۳) منتسب به میزان رفتار شبه - فلزی آنها سازگار است. (۲) در این دو گروه، مقایسه بین نمونه‌های با دماهای زیرلایه‌ای مشابه نشان می‌دهد که گروه (a)، نمونه‌های با غلظت مس کمتر، از چگالی حفره‌ای بالاتری نسبت به نمونه‌های گروه (b) برخوردارند. این امر در توافق با این ایده

است که حضور حفره‌های اضافی (رسانش نوع  $p$ ) در لایه‌های  $Cu_xS$  با غلظت مس کمتر، توسط کمبود مس در این مواد کنترل می‌شوند [۸۰].

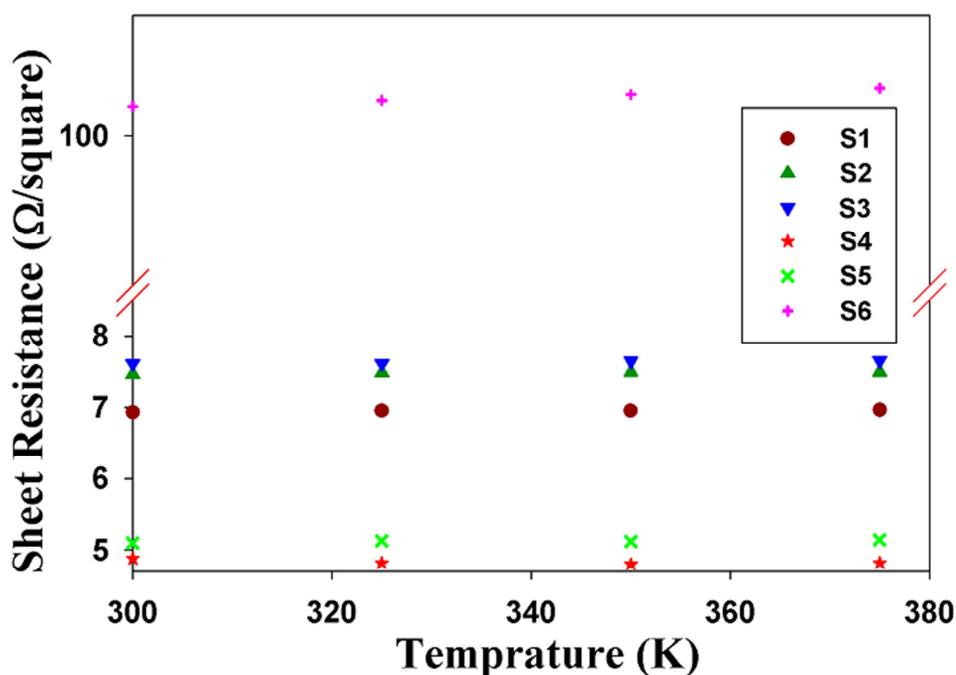


شکل ۳-۹- تغییرات تحرک حامل‌ها ( $\mu$ )، چگالی حامل‌ها ( $p$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) بر حسب دما در نمونه‌های گروه‌های (a) و (b).

همچنین این تغییرات می‌تواند به اثر برشتین - موس (بخش ۲-۸-۳-ج) در نوار ظرفیت نسبت داده شود که در واقع بر گاف نواری لایه‌ها، جدول ۳-۲، تأثیر می‌گذارد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بزرگی تحرک‌پذیری حفره‌ها برای نمونه‌های گروه (a) در بازه  $18-19 \text{ cm}^2/\text{V.S}$  و برای لایه‌های گروه (b) در بازه  $12-25 \text{ cm}^2/\text{V.S}$  است. این مقادیر تا حد زیادی به مقدار گزارش شده

$7.24 \text{ cm}^2/\text{V.S}$  توسط یوان<sup>۱</sup> و همکاران نزدیک است [۸۶]. مطابق گزارش لازکانو<sup>۲</sup> [۸۰] در لایه‌های نازک نیمرسانای بس‌بلوری، افزایش در اندازه بلورک‌ها سبب افزایش تحرک حامل‌های بار می‌شود. این پیش‌بینی به خوبی با نتایج ما برای نمونه‌های مورد مطالعه سازگار است.

مطالعه وابستگی مقاومت سطحی به دما روشی مطمئن برای تشخیص تراز تبه‌گنی در یک ماده است. شکل ۳-۱۰ داده‌های تجربی مربوط به تغییرات مقاومت سطحی ( $R_s$ - معادله ۳-۷) بر حسب دما در بازه ۳۰۰-۳۷۳K را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، مقاومت‌های سطحی در تمامی این نمونه‌ها در سراسر بازه دمایی تقریباً ثابت است. این نتایج تایید می‌کند که نمونه‌های مورد مطالعه، S6-S1، می‌توانند به عنوان مواد تبه‌گن در نظر گرفته شوند.



شکل ۳-۱۰- تغییرات مقاومت سطحی بر حسب دمای زیرلایه در نمونه‌های مورد مطالعه.

<sup>۱</sup>Yuan  
<sup>۲</sup>Lazcano

### ۳-۳- بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید مس تهیه شده بر روی شیشه پوشش یافته با FTO

همان‌طور که در بخش ۱-۲ ذکر شد، لایه‌های سولفید مس ( $Cu_xS$ ) در دمای اتاق دارای پنج فاز پایدار هستند. شکل‌گیری هر یک از این فازهای بلورین می‌تواند تابع پارامترهای مختلف نظیر دمای لایه‌نشانی، ترکیب شیمیایی، نوع زیرلایه، روش رشد و یا سایر پارامترهای لایه‌نشانی باشد. در این بخش خواص فیزیکی لایه‌های نازک این ماده که بر روی شیشه پوشش یافته با FTO (بخش ۲-۷) به روش اسپری پایرولیز لایه‌نشانی شده‌اند، بررسی شده و با نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه مقایسه شده‌اند. لایه‌های نازک  $Cu_xS$  مورد بررسی با استفاده از یک محلول آبی شامل تیوره و استات مس با نسبت‌های مولی  $Cu:S=0.33$  و  $Cu:S=0.43$  در دمای  $285^\circ C$  (که دمای بهینه برای تهیه لایه‌هایی با خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی مطلوب می‌باشد) بر روی زیرلایه شیشه پوشیده از FTO بترتیب نمونه‌های S7 و S8 تهیه شدند. پارامترهای دیگر لایه‌نشانی برای نمونه‌ها یکسان در نظر گرفته شد (بخش ۲-۴-۲). لازم به یادآوری است که نمونه‌های متناظر که بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی شده‌اند، همان نمونه‌های S2 و S5 در بخش قبل هستند. جدول ۳-۳ مشخصات الکتریکی لایه  $SnO_2:F$  (FTO) استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

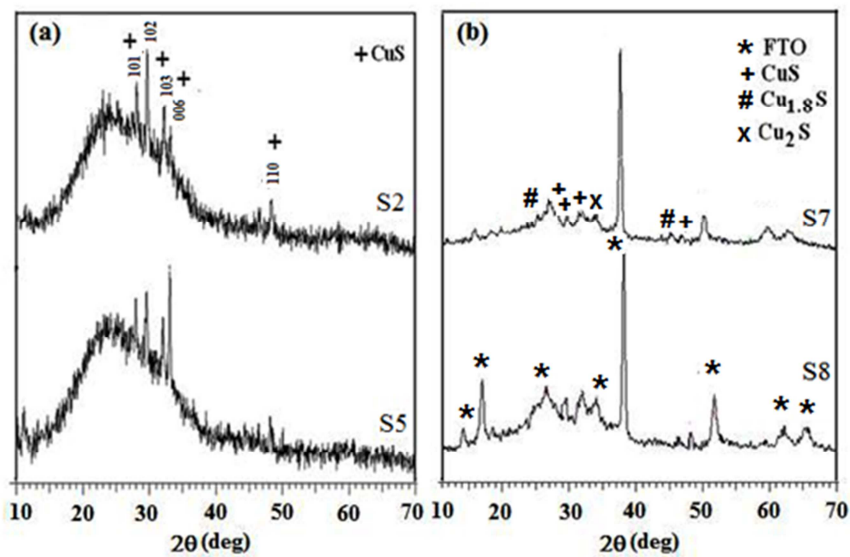
جدول ۳-۳- مشخصات الکتریکی لایه  $SnO_2:F$  (5%.Wt) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز.

نمونه	D (nm)	d (nm)	$E_g$ (eV)	$\rho(\Omega.cm)$	n ( $cm^{-3}$ )	$\mu(cm^2/V.S)$
FTO	۲۵/۲	۵۷۲	۳/۸۰	$\approx 4/8 \times 10^{-4}$	$\approx 2 \times 10^{21}$	$\approx 50$

### ۳-۳-۱- مطالعه خواص ساختاری و مورفولوژی سطح

شکل ۳-۱۱(a) طیف‌های XRD لایه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه و شکل ۳-۱۱(b) طیف‌های وابسته به نمونه‌های رشد یافته بر روی FTO را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است

که بر خلاف نمونه تهیه شده بر روی شیشه که شامل فاز بلوری کوولیت می‌باشد، در این نمونه‌ها فازهای دایجنیت و کالکسیت نیز حضور دارند که در توافق با گزارش ایساک و همکاران می‌باشد [۳۹]. در این نمونه‌ها اندازه بلورک‌ها ( $D$ ) با استفاده از رابطه شرر (بخش ۲-۸-۲) محاسبه شده است. نتایج این محاسبات در جدول ۳-۴ آمده است. بزرگی این ابعاد می‌تواند بر دیگر خواص فیزیکی لایه‌ها از جمله خواص اپتیکی آنها که در ادامه به آن پرداخته‌ایم، تأثیر بگذارد.



شکل ۳-۱۱- طیف XRD لایه‌های نازک CuS با نسبت‌های مولی مختلف تهیه شده بر روی زیرلایه‌های: (a) شیشه و

(b) FTO.

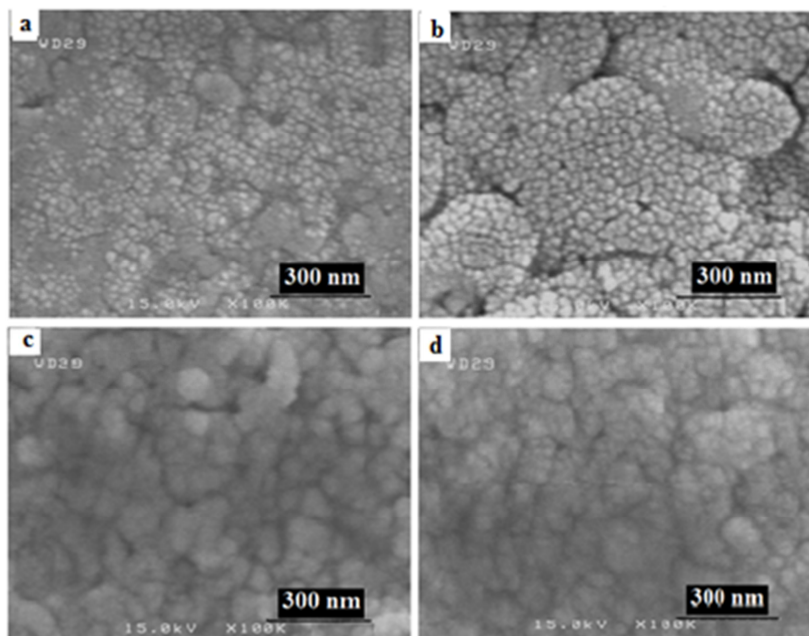
جدول ۳-۴- اندازه بلورک‌ها برای لایه‌های مورد مطالعه.

نمونه‌ها	S2	S5	S7	S8
$D$ (nm)	۲۶,۱	۲۵,۵	۳۳,۶	۲۷,۴

تصاویر FESEM نمونه‌ها (شکل ۳-۱۲ (a-d)) نشان می‌دهند که ساختار لایه‌ها همانند نمونه‌های

قبلی از ذرات کروی شکل تشکیل شده‌اند و اندازه متوسط دانه‌ها در این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه-

های S2 و S5 بزرگترند. این نتایج همچنین حاکی از یکنواختی و همگنی بیشتر این لایه‌ها در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده بر روی شیشه هستند.

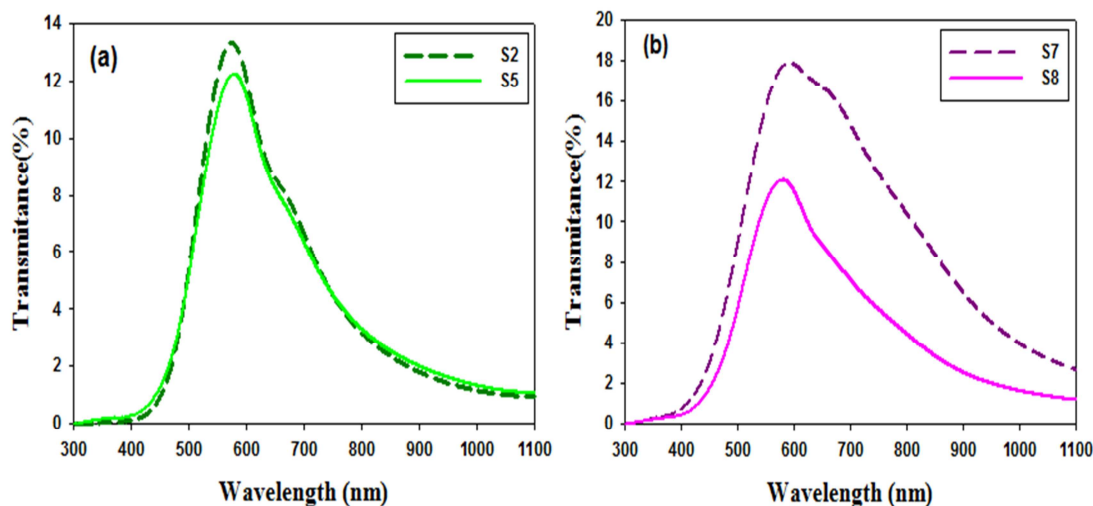


شکل ۳-۱۲- تصاویر FESEM لایه‌های CuS (a) S2 و (b) S5 (زیرلایه: شیشه)؛ (c) S7 و (d) S8 (زیرلایه: FTO).

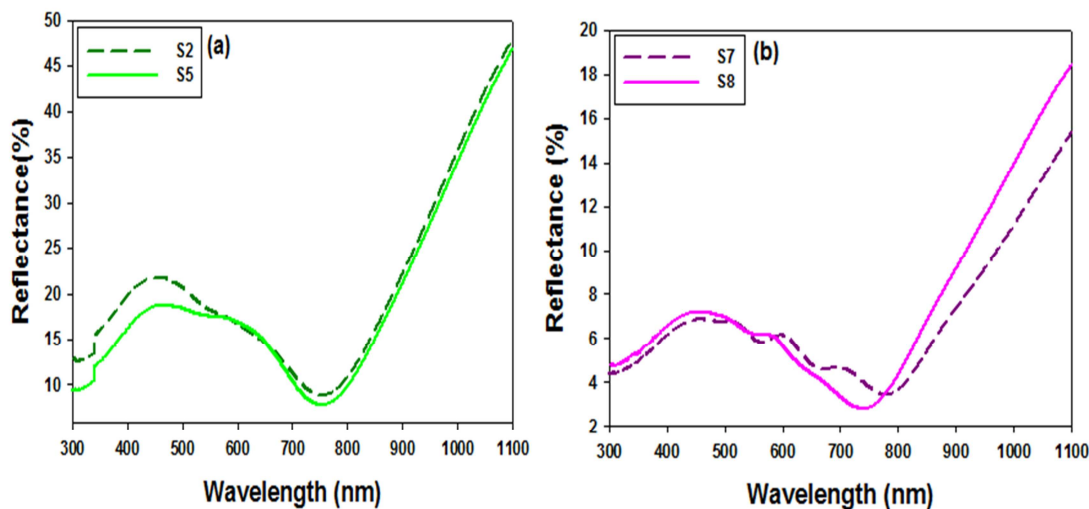
### ۳-۲-۳- مطالعه خواص اپتیکی

شکل‌های ۳-۱۳ طیف‌های عبوری نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که در تهیه طیف عبوری لایه‌های تهیه شده بر روی FTO از یک نمونه مشابه بدون پوشش لایه CuS به عنوان شاهد در دستگاه اسپکتروفوتومتر استفاده شده است. با توجه به طیف‌ها، نمونه‌های جدید در محدوده طول موج  $580 \pm 10 \text{ nm}$  از بیشینه عبور بالاتریدر مقایسه با نمونه‌های قبلی برخوردارند. این نتایج به همراه طیف بازتابی پایین لایه‌ها به ویژه در ناحیه مرئی، شکل ۳-۱۴، گویای جذب بالاتر در این ناحیه طول موجی در این لایه‌ها است که می‌تواند مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی قرار گیرد. جالب توجه آن که ترتیب قرار گیری موقعیت منحنی‌های عبور اپتیکی در این نمونه‌ها با روند تغییر اندازه بلورک‌ها در جدول ۳-۴، هماهنگی دارد. همان‌طور که در بخش ۳-۲-۳ نیز گفته شد،

افزایش در بزرگی اندازه بلورکها در نمونه می‌تواند به کاهش پراکندگی فوتون‌های نوری به هنگام عبور از لایه منجر شده و سبب افزایش میزان عبور در لایه شود [۷۹].



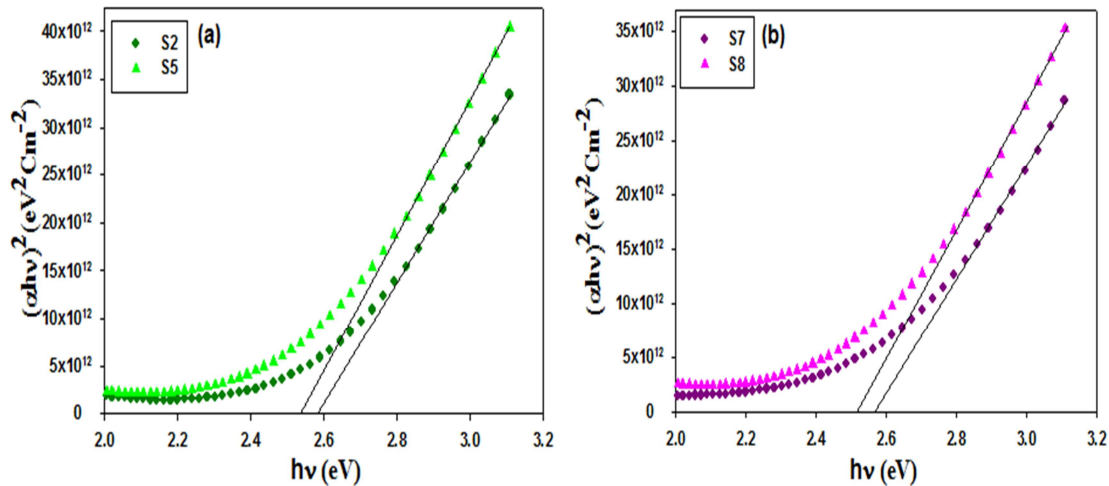
شکل ۳-۱۳- طیف‌های عبوری در نمونه‌های مورد مطالعه بر روی زیرلایه (a) شیشه و (b) FTO.



شکل ۳-۱۴- طیف بازتابی لایه‌های نازک CuS مورد مطالعه بر روی زیرلایه (a) شیشه و (b) FTO.

با اطلاع از طیف عبور، بازتاب و ضخامت نمونه‌ها ( $d=300 \pm 20 \text{ nm}$ ) و بکارگیری آنها در رابطه (۲-۲)، ضریب جذب لایه‌ها و با استفاده از این نتایج در معادله (۲-۳) می‌توان بزرگی گاف نوری مستقیم آنها را با برون‌یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی بدست آورد. نتایج این محاسبات در شکل ۳-۱۵ و نتایج حاصل از این تحلیل در جدول ۳-۵ آمده است. همان‌گونه که

ملاحظه می‌شود، مقادیر گاف نواری در این مواد با افزایش نسبت مولی Cu:S کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند وابسته به تشکیل ترازهای حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری نظیر تهی‌جاها یا مس (در نقش ترازهای پذیرنده) در نیمرسانا باشد [۸۰].



شکل ۳-۱۵- تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه‌های سولفید مس بر روی زیرلایه (a) شیشه و (b) FTO.

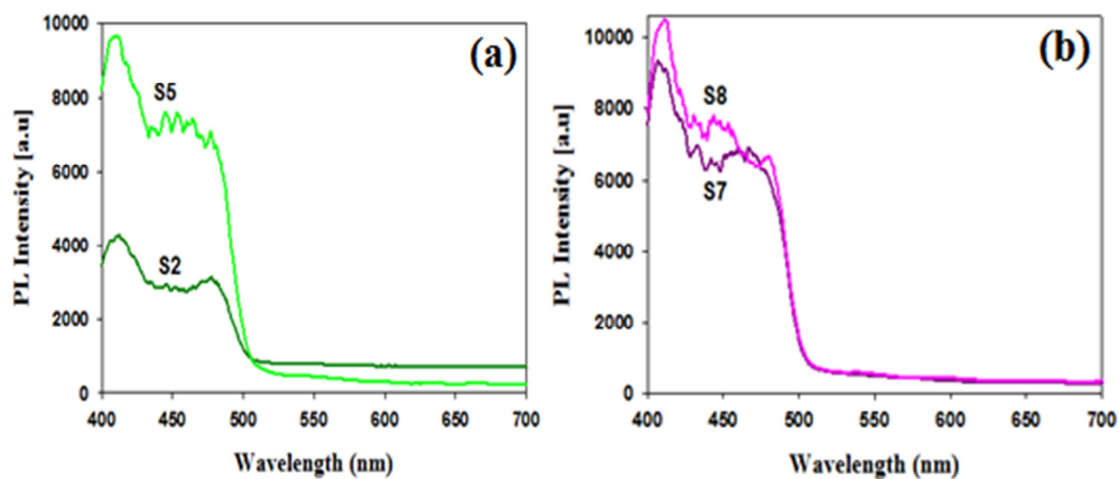
جدول ۳-۵- بزرگی گاف نواری برای لایه‌های  $Cu_xS$  مورد بررسی.

نمونه‌ها	زیرلایه	$E_g$ (eV)
S2	شیشه	۲,۵۸
S5		۲,۵۶
S7	FTO	۲,۵۷
S8		۲,۵۲

به منظور تایید دیگری بر این تحلیل و درک بیشتر از ساختار نواری و ترازهای انرژی در لایه‌ها طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. (شکل ۳-۱۶). مطابق این نتایج در محدوده طول موج‌های حوالی ۵۰۰nm و پایینتر، بازه انرژی پیوسته‌ای به چشم می‌خورد. این نتایج



که مرتبط با باز ترکیب‌های تابشی بین نوار رسانش و ترازهای پذیرنده هستند [۸۴ و ۸۵]، به خوبی با مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول ۳-۵ مطابقت دارند.



شکل ۳-۱۶- طیف فوتولومینسانس دمای اتاق لایه‌های نازک  $Cu_xS$  رشد یافته بر روی (a) شیشه و (b) FTO.

## نتیجه گیری:

### الف- تأثیر دمای زیرلایه و غلظت گوگرد بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید مس

لایه‌های نازک سولفید مس (CuS) با نسبت‌های مولی مختلف مس به گوگرد (۰٫۳۳ و ۰٫۴۳) با استفاده از محلول آبی استات مس و تیوره در محدوده دمایی ۲۶۰ تا ۳۱۰°C بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پیرولیزیز تهیه شدند. مشخصه‌یابی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌ها به کمک طیف XRD، طیف‌های عبور و بازتاب، طیف PL و اندازه‌گیری‌های اثر هال مطالعه شدند. نتایج حاکی از شکل‌گیری لایه‌های تک فاز CuS بس‌بلوری با سمت‌گیری ترجیحی (۱۰۲) با اندازه بلورک‌هایی در حدود ۲۰-۴۰nm بجز یک نمونه با ماهیت آمورف است. بررسی‌های اپتیکی نشان داد لایه‌ها دارای ضریب جذب نسبتاً بالا ( $5 \times 10^4$  تا  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) در ناحیه مرئی بوده و از گاف نواری مستقیم در محدوده ۲٫۴-۲٫۶ eV برخوردارند. طیف PL نه تنها حضور ترازهای شبه‌پذیرنده تهی‌جای مس در حوالی لبه نوار ظرفیت که منجر به کاهش گاف نواری می‌شود را تایید می‌کند، بلکه تاییدی بر انتقال به سوی آبی در طول موج ۴۸۰nm منتسب به اثر محدودیت کوانتومی ناشی از تشکیل بلورک‌های CuS نانو ذره‌ای تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها نیز می‌باشد. سرانجام داده‌های اثر هال نشان داد که همه نمونه‌های تهیه شده دارای رسانندگی نوع  $p$ ، با چگالی حفره‌ای در محدوده  $1,7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  -  $1,8 \times 10^{20}$  می‌باشند.

### ب- اثر نوع زیرلایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک سولفید مس

لایه‌های نازک سولفید مس با نسبت‌های مولی مختلف مس به گوگرد (۰٫۳۳ و ۰٫۴۳) بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO با استفاده از محلول آبی استات مس و تیوره در دمای ۲۸۵°C به روش اسپری پیرولیزیز تهیه شدند. نتایج تجربی نشان می‌دهد که:

(۱) در حالی که نمونه تهیه شده بر روی شیشه، ساختار تک فاز کوولیت (CuS) دارد، نمونه رشد داده شده بر روی FTO شامل دو فاز اضافی کالکسیت (Cu<sub>2</sub>S) و دایجنیت (Cu<sub>1.8</sub>S) می‌باشد.

(۲) نمونه‌های تهیه شده بر روی FTO از بلورک‌های بزرگتر و نیز از ضریب عبور بالاتری در نواحی مرئی و فرو سرخ نزدیک برخوردارند.

(۳) در هر دو گروه آنالیز داده‌ها نشان داد که مقادیر گاف نواری مستقیم لایه‌ها با افزایش نسبت مولی Cu:S کاهش می‌یابد که در توافق با تشکیل ترازهای وابسته به تهی‌جاهاى مس و نیز طیف PL نمونه‌هاست.

**فصل ۴: مشخصه‌یابی و مطالعه خواص فیزیکی لایه  
های نازک نیمرسانای ترکیبی CuS-ZnS تهیه شده  
به روش اسپری پایرولیز**

#### ۴-۱- مقدمه

توسعه فرایندهای سنتز و رشد نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی، می‌تواند دستاوردهای چشمگیری را در زمینه علوم و فناوری نانو به همراه داشته باشد.

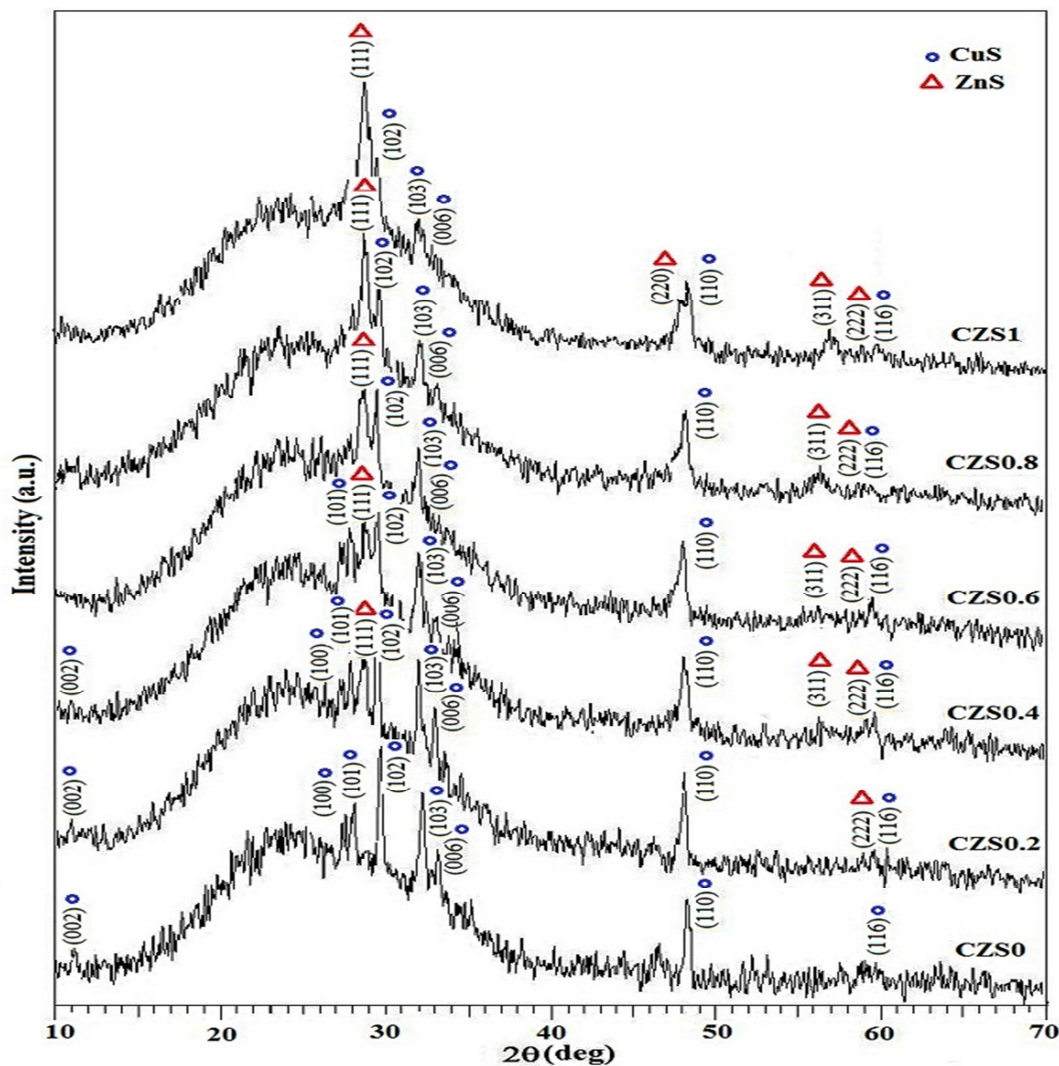
بر اساس مراجع موجود، تاکنون گزارشی مبنی بر تهیه لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی CuS-ZnS با استفاده از روش‌های سنتز فیزیکی و شیمیایی گزارش نشده است. برای دستیابی به این هدف، در این مطالعه با استفاده از محلول مورد نظر با نسبت‌های مولی مختلف Zn/Cu (۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱) که جزئیات شرح عملی آن در بخش ۲-۵ ذکر شد، لایه‌های نازک آنها بر روی شیشه به روش اسپری پایرولیز تهیه و خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آنها مورد ارزیابی قرار گرفتند.

#### ۴-۲- بررسی خواص فیزیکی لایه‌های CuS-ZnS تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

##### ۴-۲-۱- مطالعه خواص ساختاری و مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۱ طیف پراش پرتو X مربوط به لایه‌های نازک CuS-ZnS ( $d = 30.0 \pm 2.0$  nm)، که به اختصار به صورت (CZS) در نظر گرفته شده‌اند را نشان می‌دهد. در اینجا نامگذاری نمونه‌ها شامل CZS0، CZS0.2، CZS0.4، CZS0.6، CZS0.8 و CZS1 بترتیب نشان دهنده نسبت مولی Zn/Cu می‌باشد. مطابق این نتایج، تمامی نمونه‌ها ماهیت بس‌بلوری داشته و برآمدگی پهن ظاهر شده در بازه  $2\theta = 15-35^\circ$  ناشی از طیف زیرلایه می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، لایه نازک CZS0 (یا CuS) دارای ساختار بلوری شش‌گوشی با جهت‌گیری‌های متنوع شامل (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۶)، (۱۱۰)، (۱۱۶) و در این بین دارای جهت رشد ترجیحی (۱۰۲) می‌باشد. با افزایش نسبت مولی Zn/Cu، نمونه‌های تهیه شده علاوه بر قله‌های مشخصه CuS جهت‌گیری‌های جدید وابسته به صفحات بلوری (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) با جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) در ساختار مکعبی ZnS را نشان می‌دهند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، شدت قله ترجیحی (۱۰۲) مربوط به فاز CuS

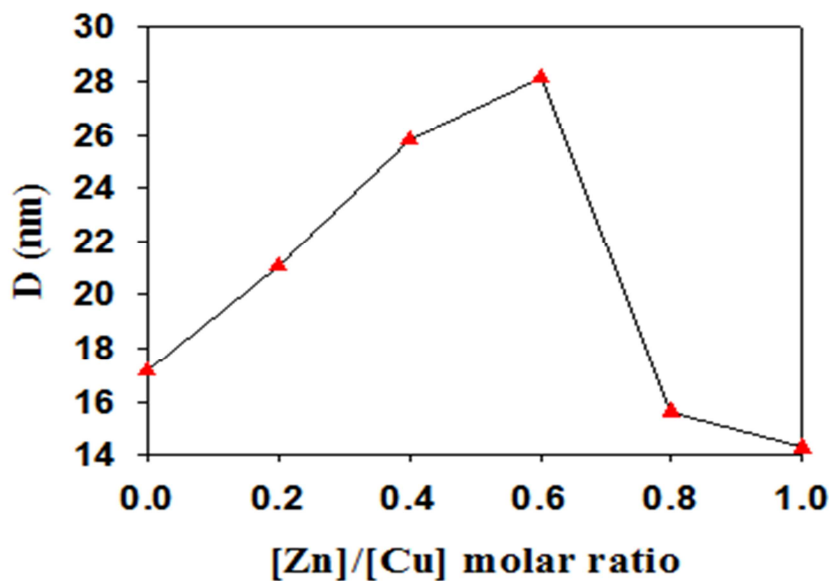
کاهش و قله ترجیحی (۱۱۱) مربوط به فاز ZnS افزایش یافته است. این موضوع در نمونه CZS1 به خوبی مشاهده می‌شود. این تغییرات با توجه به نزدیکی مقادیر شعاع یونی  $Zn^{2+}$  ( $0.74\text{\AA}$ ) و  $Cu^{1+}$  ( $0.73\text{\AA}$ ) می‌تواند به معنای این باشد که با افزایش غلظت  $Zn^{2+}$  در لایه‌ها این عنصر در جایگاه‌های شبکه‌ای مس جایگزین شده و به مرور ZnS فاز غالب در نمونه‌ها می‌شود.



شکل ۴-۱- طیف XRD لایه‌های CZS با نسبت‌های مولی Zn/Cu مختلف.

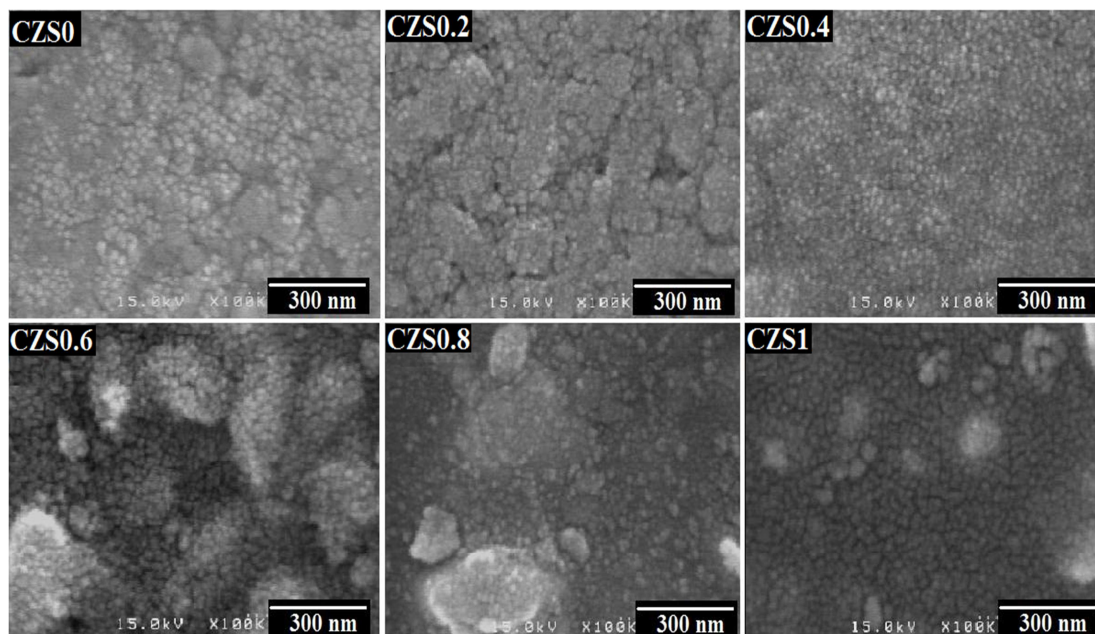
به منظور مطالعه اندازه بلورک‌ها در این نمونه‌ها می‌توان از رابطه شرر (بخش ۲-۸-۲) استفاده کرد. نتایج مربوط به این تحلیل در نمونه‌های مورد بررسی در شکل ۴-۲ نشان داده شده

است. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش نسبت مولی Zn/Cu، اندازه بلورک‌ها از حدود ۱۷٫۵ nm به ۲۹nm در نمونه‌های CZS0.6-CZS0 افزایش یافته و سپس کاهشی به حدود ۱۴ nm در نمونه CZS1 رخ می‌دهد. بزرگی این ابعاد می‌تواند بر دیگر خواص فیزیکی لایه‌ها از جمله خواص اپتیکی آنها که در ادامه به آن پرداخته شده است، تأثیر بگذارد.



شکل ۴-۲- تغییر اندازه دانه‌های بلوری نمونه‌های مورد بررسی بر حسب تابعی از نسبت مولی Zn/Cu

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح، لایه‌های تهیه شده توسط FESEM مورد آزمایش قرار گرفتند (شکل ۴-۳). با توجه این تصاویر ملاحظه می‌شود که این لایه‌ها از ساختارهایی به صورت گلبول‌های فشرده با قطر متوسط ۳۰۰ nm تشکیل شده‌اند. این تصاویر همچنین نشانگر آن است که برای نمونه‌های با نسبت مولی Zn/Cu کمتر از ۰/۶، سطح لایه‌ها چگال و یکنواخت بوده و به تدریج با افزایش تراکم اتم‌های Zn این یکنواختی کاهش می‌یابد.



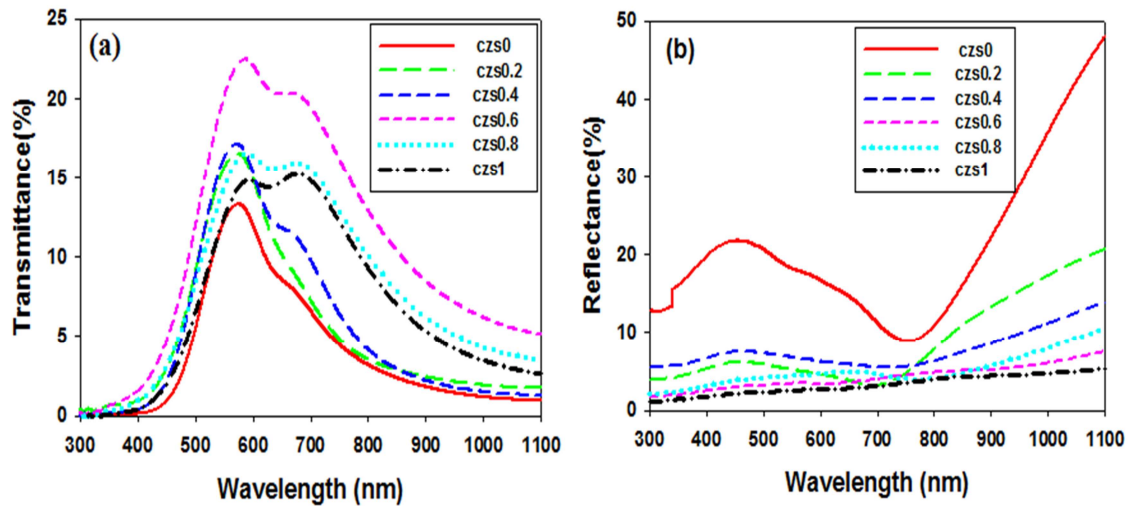
شکل ۴-۳- تصاویر FESEM نمونه‌های CZS مورد مطالعه در نسبت‌های مولی Zn/Cu مختلف.

#### ۴-۲-۲- مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۴ (a) و (b) طیف عبوری و بازتابی نمونه‌های مورد بررسی را در نسبت‌های مولی Zn/Cu مختلف بر حسب تابعی از طول موج در بازه ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، بیشینه عبور نمونه‌ها در ناحیه مرئی ( $\lambda=500\text{nm}$ ) در گسترده ۱۳ تا ۲۰ درصد می‌باشد. با توجه به موقعیت قرارگیری منحنی‌های عبور اپتیکی این نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که ترتیب آنها با روند تغییر اندازه دانه‌ها در این نمونه‌ها متناظر است، به طوری که نمونه با بیشترین اندازه بلورک دارای بیشترین عبور اپتیکی و لایه با کوچکترین اندازه بلورک از کمترین عبور اپتیکی برخوردار است. بزرگی ابعاد بلورک‌ها در نمونه می‌تواند منجر به کاهش پراکندگی فوتون‌های نوری به هنگام عبور از لایه شده و سبب افزایش میزان عبور شود [۷۹]. مطابق طیف بازتابی (شکل ۴-۴ (b))، در تمامی گستره طول موجی نمونه CZS0 از بیشترین میزان بازتاب برخوردار است به طوری که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) در بازه ۱۰ تا ۲۳ درصد و در ناحیه فروسرخ ( $\lambda > 800\text{nm}$ ) میزان بازتاب با شیب تندی به مقداری در حدود ۵۰ درصد افزایش می‌یابد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در

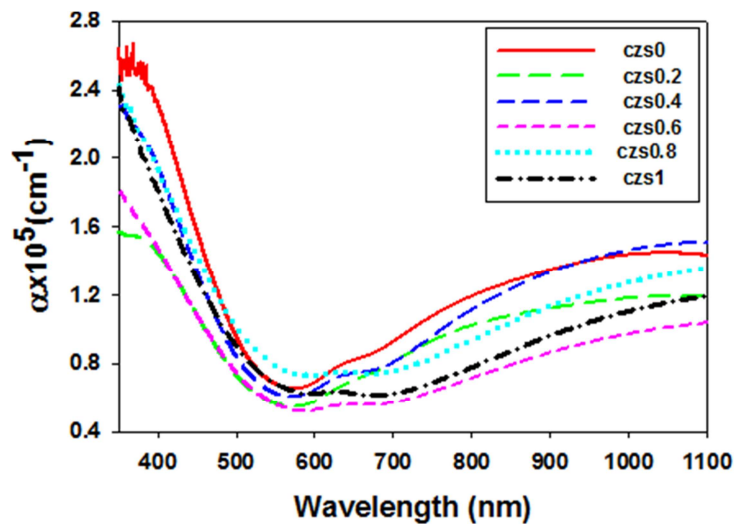


نمونه‌های حاوی اتمهای Zn ضریب بازتاب تا حد زیادی افت کرده و در بیشتر محدوده طول موجی پایینتر از ۱۰ درصد است.



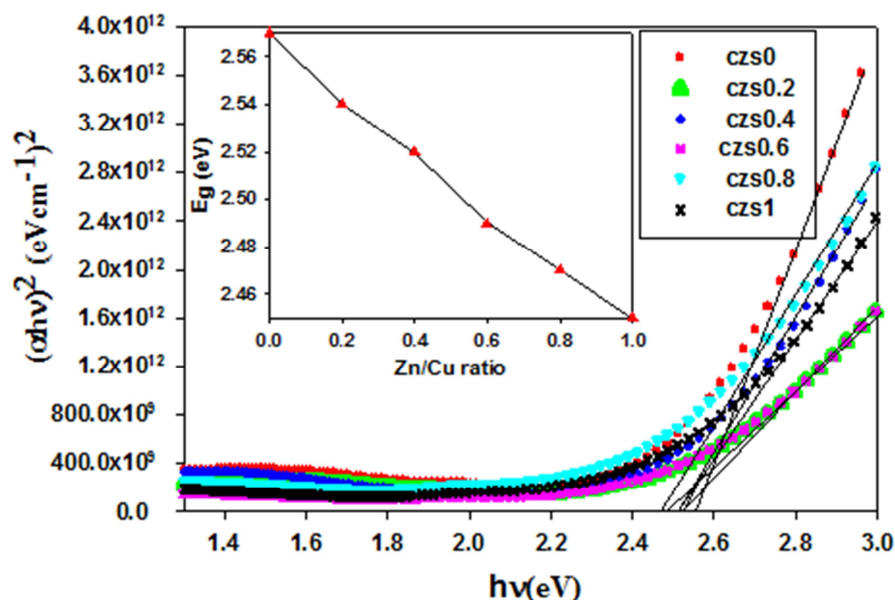
شکل ۴-۴- (a) طیف عبوری و (b) طیف بازتابی مربوط به نمونه‌های مورد بررسی در نسبت‌های مولی مختلف Zn/Cu.

ضریب جذب ( $\alpha$ ) محاسبه شده نمونه‌ها به کمک معادله ۲-۳ و با استفاده از داده‌های طیف عبوری و بازتابی قابل محاسبه است. شکل ۴-۵ نتیجه این محاسبات را نشان می‌دهد. مطابق این نتایج، در همه نمونه‌ها تغییرات جذبی نسبتاً تیزی در حوالی طول موج ۵۰۰ nm وجود دارد.



شکل ۴-۵- تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج در نمونه‌های مختلف.

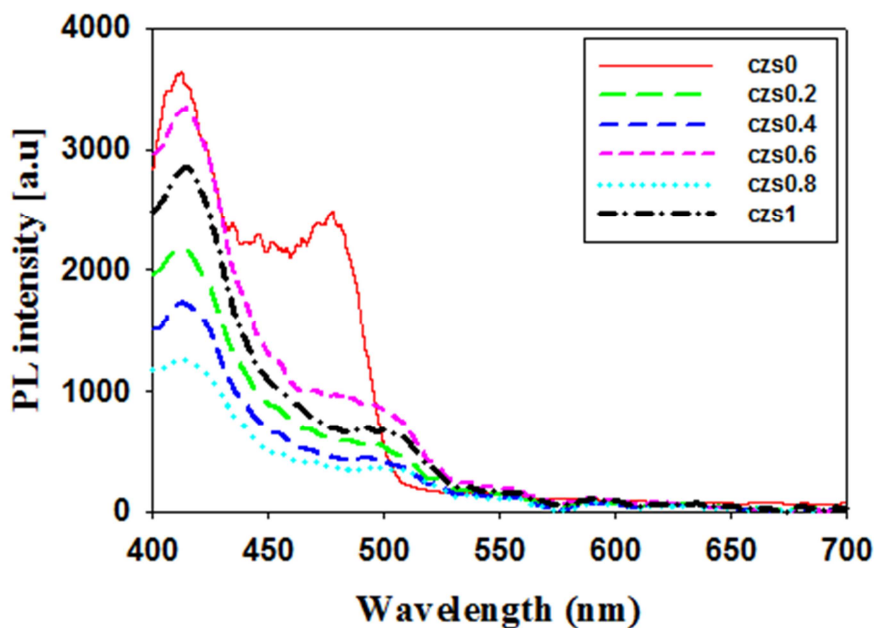
این نحوه رفتار در طیف جذبی در توافق با گاف نواری مستقیم محاسبه شده نمونه‌ها با استفاده از نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  می‌باشد (شکل ۴-۶). تصویر ضمیمه در این شکل تغییرات گاف نواری بر حسب نسبت مولی Zn/Cu را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶- نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  برای تعیین گاف نواری موثر در نمونه‌های مورد مطالعه. (تصویر ضمیمه تغییر گاف نواری نمونه‌ها بر حسب نسبت‌های مولی Zn/Cu را نشان می‌دهد).

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، مقدار گاف نواری مستقیم در این نمونه‌ها با کاهش نسبت مولی Zn/Cu افزایش یافته است. این افزایش (انتقال به سوی آبی) می‌تواند متناسب به اثر محدودیت کوانتومی حاصل از بلورک‌های CuS-ZnS نانو ذره‌ای در ساختار نمونه‌ها باشد. این نتایج در توافق خوبی با نتایج مرتبط با طیف‌های PL در دمای اتاق این نمونه‌ها که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است، می‌باشد.

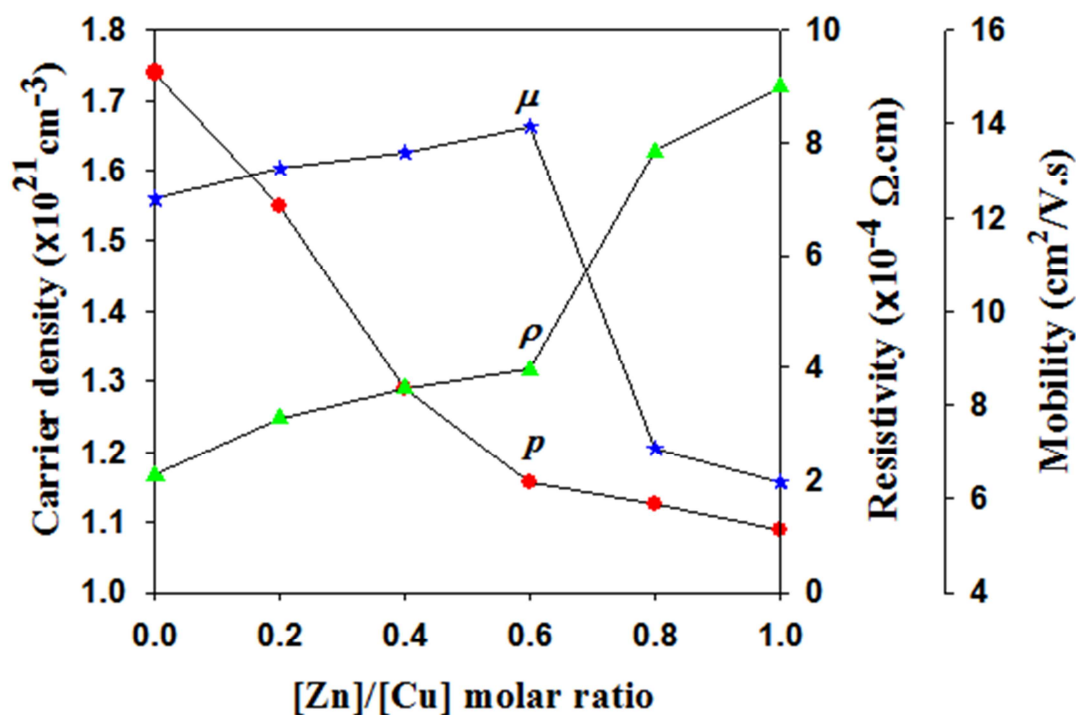
مطابق طیف این نمونه‌ها قله ظاهر شده در طول موج حدود ۴۱۲ nm می‌تواند ناشی از گذار بین نواری و گسیل نواری پهن در طول موج‌های بالاتر، متناسب به نواقص مربوط به ترازهای پذیرنده تهی جاهای مس در اطراف لبه نوار ظرفیت باشد [۸۴ و ۸۵].



شکل ۴-۷- طیف‌های PL لایه‌های نازک CZS.

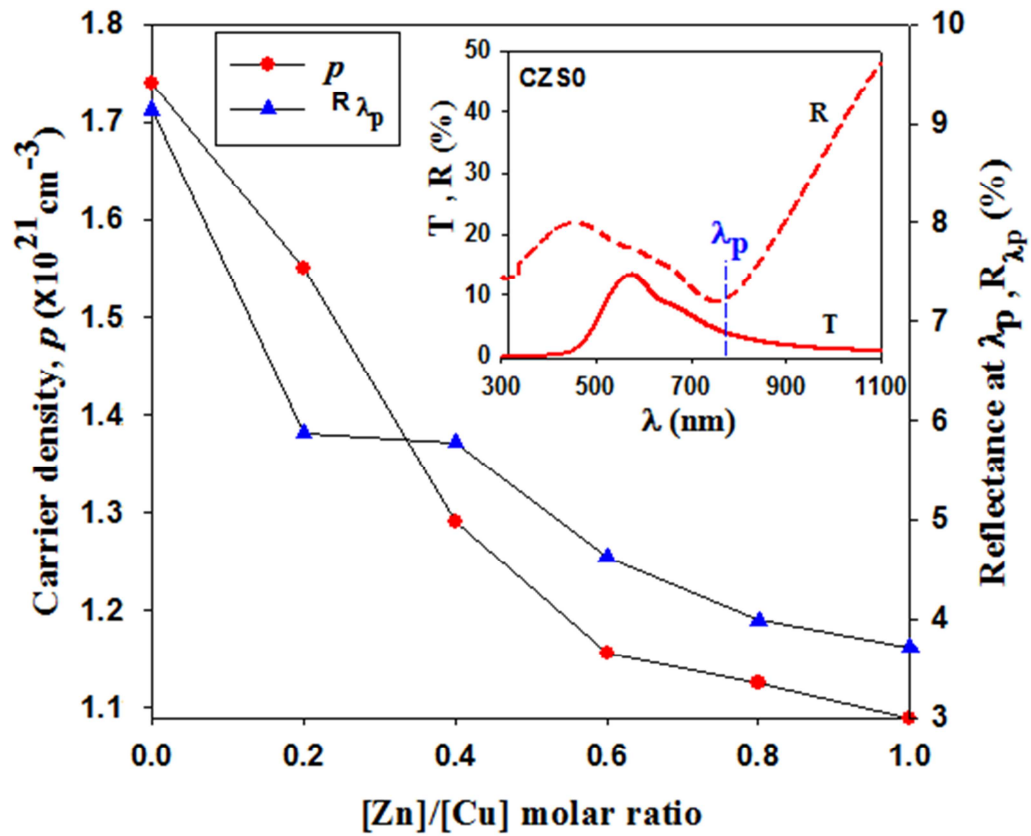
#### ۳-۲-۴- مطالعه خواص الکتریکی

به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها از اندازه‌گیری مقاومت ویژه و آزمایش اثر هال در دمای اتاق استفاده شد. داده‌های اثر هال نشان دادند که همه نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع  $p$  هستند. شکل ۴-۸ تغییرات تحرک ( $\mu$ ) حامل‌ها، چگالی ( $P$ ) حامل‌ها و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) را بر حسب نسبت مولی Zn/Cu در نمونه‌ها نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، روند تغییرات تحرک حفره‌ها مطابق با تغییرات اندازه دانه‌ها (شکل ۴-۲) در نمونه‌های مورد بررسی تحت تأثیر پراکندگی از مرز دانه‌ها می‌باشد. همچنین واضح است که با افزایش نسبت مولی Zn/Cu، مقادیر چگالی حفره‌ها به تدریج از حدود  $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  تا  $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  در نمونه‌های CZS1-CZS0 کاهش یافته است. این نتایج در توافق با کاهش شدت دنباله نواری در طیف PL نمونه‌ها در خصوص شکل‌گیری ترازهای وابسته به نواقص شبکه‌ای به عنوان مراکز گیراندازی یا تله‌ای می‌باشد. همچنین تغییرات چگالی حفره‌ها در این نمونه‌ها به خوبی میزان بازتاب لایه‌ها را بر پایه اثر نوسان پلاسما که با طول موج پلاسما ( $\lambda_p$ ) (بخش ۲-۸-۳-د) این لایه‌ها مشخصه‌یابی شده است را توصیف می‌کند.



شکل ۴-۸- تغییرات دمای اتاق تحرک حامل‌ها ( $\mu$ )، چگالی حامل ( $p$ ) و مقاومت ویژه نمونه‌ها ( $\rho$ ) در نمونه‌های مورد بررسی.

همان‌طور که می‌دانیم در طول موج‌های بیشتر از طول موج پلاسما، میزان بازتاب در لایه‌های نازک با افزایش چگالی حامل‌ها افزایش می‌یابد [۷۰]. همان‌گونه که در نمودار ضمیمه شکل ۴-۹ برای طیف عبوری و بازتابی یکی از نمونه‌های مورد مطالعه (CZS0) دیده می‌شود، این مشخصه طول موجی  $\lambda_p$  ( $R_{\lambda_p}$ ) در طول موج حدود  $770 \text{ nm}$  می‌باشد. با توجه به این نتایج، تغییرات ضریب بازتاب ( $R_{\lambda_p}$ ) و چگالی حامل‌های آزاد در نمونه‌های مورد بررسی به خوبی در توافق با نظریه مطرح شده در بخش ۲-۸-۳- (د) می‌باشند.



شکل ۴-۹- تغییرات ضریب بازتاب ( $\lambda_p$ ) و چگالی حفره‌های آزاد به صورت تابعی از نسبت‌های مولی Zn/Cu در نمونه‌های مورد مطالعه. تصویر ضمیمه موقعیت طول موج پلاسمای پیش بینی شده در نمونه CZSO را نشان می‌دهد.

## نتیجه گیری:

لایه‌های نازک نیم‌رسانای ترکیبی CuS-ZnS با نسبت‌های مولی مختلف روی به مس (۰ تا ۱) بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $285^{\circ}\text{C}$  به روش اسپری پیرولیز تهیه شدند. این نمونه‌ها به روش‌های مشخصه‌یابی ساختاری (طیف‌های XRD)، مورفولوژی (تصاویر FESEM)، اپتیکی (UV-Vis.) و الکتریکی (مقاومت ویژه و اثر هال) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج تجربی نشان داد که با افزایش نسبت مولی Zn/Cu: (۱) جهت رشد ترجیحی (۱۰۲)، مربوط به ساختار ششگوشی CuS، به تدریج به راستای بلوری (۱۱۱) فاز مکعبی  $\beta$ -ZnS تغییر کرده است. (۲) میزان عبور لایه‌ها افزایش و بازتاب آنها کاهش یافته است. (۳) مقادیر گاف نواری مستقیم لایه‌ها از  $2.57\text{ eV}$  به  $2.45\text{ eV}$  کاهش یافته است. (۴) شدت طیف PL نمونه‌ها در دمای اتاق کاهش می‌یابد که تاییدی بر کاهش ترازهای پذیرنده تهی جاهای مس با افزایش غلظت روی در ترکیب لایه‌ها می‌باشد. (۵) تمامی نمونه‌ها با رسانندگی حفره‌ای (نوع P) دارای چگالی حاملی از مرتبه  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$  بوده و مقدار آن با افزایش غلظت روی کاهش می‌یابد. این تغییرات در توافق خوبی با تغییرات طیف بازتابی لایه‌ها بر پایه طول موج پلاسما می‌باشد.

## **فصل ۵: مشخصه‌یابی و مطالعه خواص فیزیکی لایه**

**های نازک نیمرسانای سه تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  تهیه شده**

**به روش اسپری پایرولیز**

## ۵-۱- مقدمه

نیمرساناهای سولفیدی سه‌تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  و  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  با الگوهای ساختاری و مورفولوژی‌های گوناگون با استفاده از روش‌های رشد مختلف (روش گرمایی-آبی، روش واکنش حالت-جامد، اسپری پیرولیز و ...) تهیه شده‌اند. این نیمرساناها به دلیل ضریب جذب بالا ( $10^4 \text{cm}^{-1}$ ) و گاف نواری بهینه‌شان (در بازه  $0.95\text{eV}-1.8$ ) مورد توجه در سیستم‌های فوتوولتایی واقع شده‌اند [۴۲ و ۴۳] (بخش ۱-۳). بر اساس مراجع موجود، تا کنون خواص فیزیکی لایه‌های  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  تهیه شده به روش اسپری پیرولیز با ساختار سه میل (تری‌کلینیک<sup>۱</sup>) گزارش نشده است. در این تحقیق دستیابی به این هدف صورت گرفته است. جزئیات مراحل آزمایشگاهی محلول مورد استفاده که با نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu (۰، ۰.۲، ۰.۴، ۰.۶، ۰.۸ و ۱) تهیه گردیده در بخش ۲-۶ ذکر شد. مشخصه‌یابی نمونه‌های مورد مطالعه از طرق مختلف از جمله خواص ساختاری (بلورینگی، ترکیب عنصری و مورفولوژی سطح)، اپتیکی (طیف‌های عبوری/بازتابی و ضریب جذب لایه‌ها در نواحی مرئی - فروسرخ نزدیک) و مقاومت ویژه الکتریکی مورد ارزیابی قرار گرفت که در ادامه به آن پرداخته شده است.

## ۵-۲- بررسی خواص فیزیکی لایه‌های $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

### ۵-۲-۱- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)

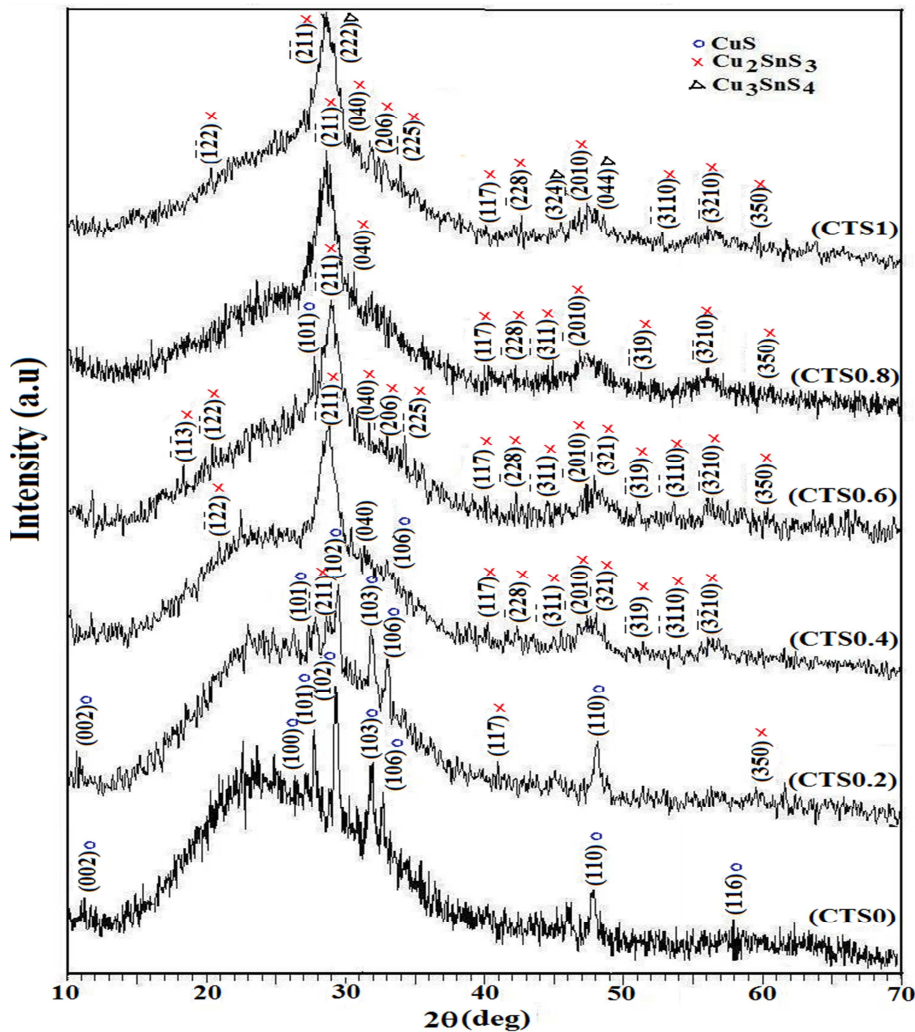
شکل ۱-۵ طیف پراش پرتو X مربوط به لایه‌های نیمرسانای ترکیبی Cu-Sn-S (با نام اختصاری CTS) تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $285^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. لایه نازک  $\text{CuS}$  (CTS0) دارای ساختار بلوری ششگوشی در فاز کوولیت با جهت رشد ترجیحی (۱۰۲) است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود نمونه CTS0.2 (با نسبت مولی Sn/Cu برابر ۰.۲) شامل ترکیبی از فازهای CuS و  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  با ساختار تری‌کلینیک بوده و فاز حاکم در این نمونه مربوط به CuS با قله تیز (۱۰۲)

---

<sup>۱</sup>Triclinic



می‌باشد. با افزایش نسبت مولی Sn/Cu، علاوه بر فاز تری‌کلینیک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  به عنوان فاز حاکم (با ثابت‌های شبکه‌ای  $a=6.64 \text{ \AA}$ ،  $b=11.51 \text{ \AA}$  و  $c=19.93 \text{ \AA}$ ) در نمونه‌های رشد داده شده با جهت رشد ترجیحی  $(\bar{2}11)$ ، قله‌های ضعیفی مربوط به فاز ثانوی CuS در نمونه‌های CTS0.4 و CTS0.6؛ و همچنین فاز  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  با ساختار ارترومبیک در نمونه CTS1 مشاهده شده است. شدت کم طیف‌های XRD و انحراف از تناسب عنصری به کمک داده‌های EDS (جدول ۵-۱)، که در بخش ۵-۲-۳ توضیحات مفصلتر آن آمده است، احتمال حضور فازهای آمورف در نمونه‌های مورد مطالعه را پیشنهاد می‌کند.



شکل ۵-۱- طیف XRD لایه‌های CTS با نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu.

جدول ۵-۱- نسبت‌های عنصری استفاده شده در محلول اسپری و داده‌های EDS لایه‌های تهیه شده CTS.

نمونه	نسبت‌های مولی در محلول		نسبت‌های عنصری تعیین شده توسط EDS				
	Sn/Cu	S/Cu	Cu	Sn	S	Sn/Cu	S/Cu
CTS0	۰	۳	۵۱٫۷۴	-	۴۸٫۲۶	۰	۰٫۹۳
CTS0.2	۰٫۲	۳	۴۱٫۱۸	۷٫۹۲	۵۰٫۹۰	۰٫۱۹	۱٫۲۳
CTS0.4	۰٫۴	۳	۴۰٫۰۳	۱۳٫۴۵	۴۶٫۵۲	۰٫۳۴	۱٫۱۶
CTS0.6	۰٫۶	۳	۳۳٫۰۴	۱۹٫۸۴	۴۷٫۱۲	۰٫۶	۱٫۴۳
CTS0.8	۰٫۸	۳	۲۵٫۱۶	۲۳٫۹۳	۵۰٫۹۱	۰٫۹۵	۲٫۰۲
CTS1	۱	۳	۲۱٫۸۴	۲۶٫۶۲	۵۱٫۵۴	۱٫۲	۲٫۳۶

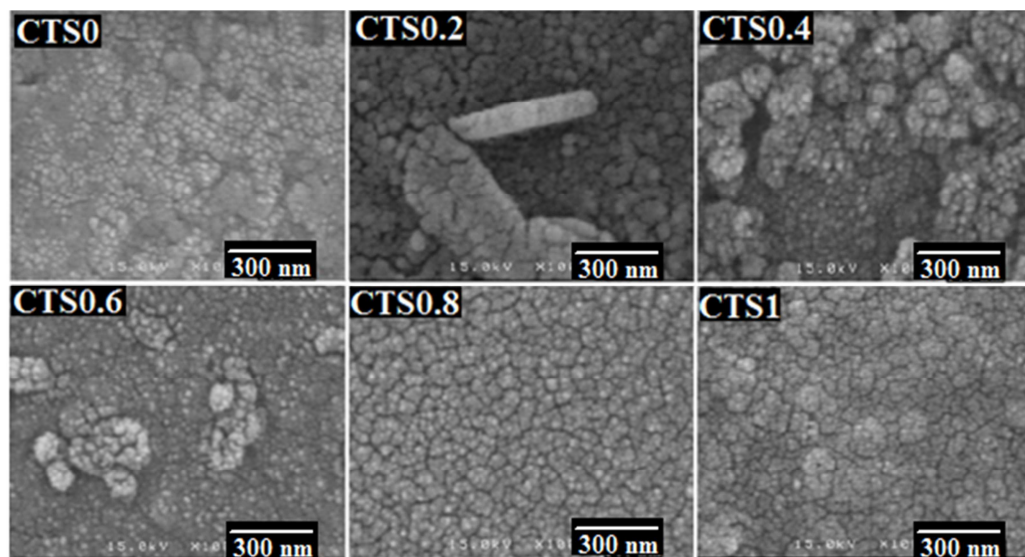
چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها به کمک معادله شرر (معادله (۲-۱)) نشان می‌دهد (جدول ۵-۲)، اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها با افزایش نسبت مولی Sn/Cu از ۰٫۲ تا ۱ به طور متوسط از ۲۹٫۹ به ۷٫۳ nm کاهش یافته است. تغییر در اندازه بلورک‌ها می‌تواند بر خواص الکتریکی نمونه‌ها تأثیر بگذارد که در بخش ۵-۲-۵ به آن پرداخته شده است.

جدول ۵-۲- اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه.

نمونه	[Sn]/[Cu]	D (nm)
CTS0	۰	۱۷٫۲
CTS0.2	۰٫۲	۲۹٫۹
CTS0.4	۰٫۴	۱۱٫۴
CTS0.6	۰٫۶	۸٫۵
CTS0.8	۰٫۸	۱۰
CTS1	۱	۷٫۳

## ۵-۲-۲- مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای CTS با استفاده از FESEM

شکل ۵-۲ تصاویر سطح نمونه‌های CTS تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، لایه‌ها تقریباً همگن و بدون حفره یا ترک خوردگی می‌باشند. با توجه به این تصاویر آشکار است که نمونه CTS0 با ساختار تک فاز CuS و نیز نمونه‌های CTS0.8 و CTS1 به دلیل بهبود در ساختار فازی تری کلینیک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  نسبت به دیگر نمونه‌های شامل فازهای ترکیبی CuS و  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  دارای سطوحی یکنواخت‌تر و همگن‌تر هستند. این تصاویر همچنین نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها به طور یکنواخت از ساختارهای تقریباً "گلوله گونه" فشرده متشکل از یک مجموعه ذرات کروی پوشیده شده‌اند. قطر متوسط هر گلوله کمتر از ۱۵۰ nm و قطر هر ذره کروی تشکیل دهنده گلوله‌ها نیز در بازه ۱۵ تا ۳۰ nm می‌باشد. اندازه دانه‌های حاصل شده از تحلیل طیف‌های XRD (جدول ۵-۲) برای چهار نمونه (CTS0.4، CTS0.6، CTS0.8 و CTS1) کوچکتر از مقادیر تخمین زده شده با مقیاس FESEM است. این اختلاف می‌تواند مربوط به این واقعیت باشد که دانه‌های تصویر برداری شده توسط FESEM متشکل از چندین بلورک می‌باشد. چنین مواردی در نمونه‌های گزارش شده در دیگر مقالات نیز وجود دارد [۴۳، ۸۸ و ۸۹].



شکل ۵-۲- تصاویر FESEM نمونه‌های CTS مورد مطالعه در نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu.

### ۵-۲-۳- مطالعه ترکیب عنصری لایه های تهیه شده با استفاده از داده های EDS

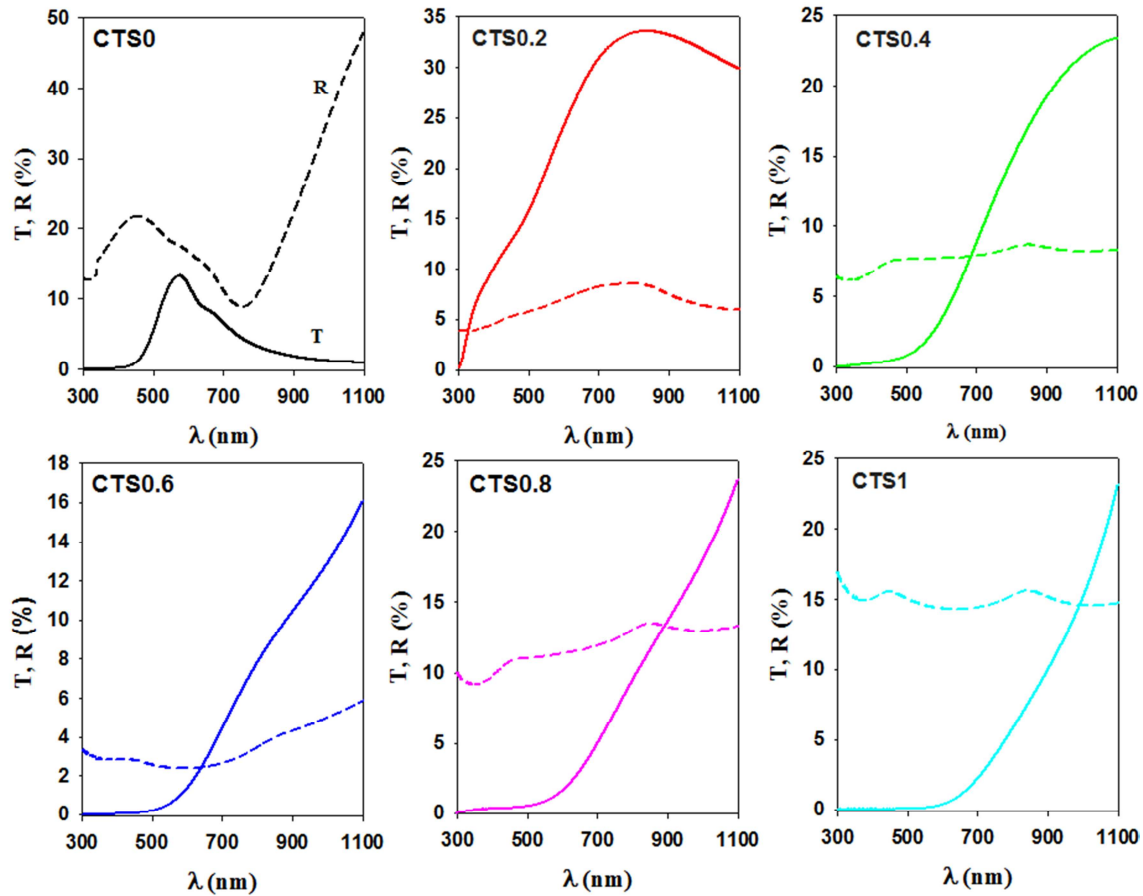
آنالیز عنصری لایه های تهیه شده در جدول ۵-۱ آورده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود، نسبت S/Cu نشانگر آن است که در تمامی نمونه ها به ویژه برای لایه های با نسبت های مولی Sn/Cu کمتر از ۰/۶، کمبود سولفور وجود دارد و این نسبت برای دیگر نمونه ها بهبود یافته است. در مقایسه با نسبت مولی Sn/Cu پیش بینی شده در محلول، مقدار حاصل از نتایج EDS برای این نسبت مولی در نمونه های CTS0.2 و CTS0.4 کمتر است که این امر ممکن است به دلیل وابستگی قوی عنصر مس به سولفور باشد که می تواند تشکیل فاز ثانوی CuS در طیف های XRD این نمونه ها را همان طور که در شکل ۵-۱ دیده می شود توضیح دهد. همچنین نتایج حاصل از EDS برای نمونه های CTS0.8 و CTS1 گویای آن است که نسبت مولی Sn/Cu در آنها بیشتر از مقدار تخمین زده شده در محلول اسپری است. تأثیر خطای اندازه گیری در فقدان همبستگی و ارتباط مستقیم بین نسبت عنصری پیش بینی شده در محلول اسپری و تعیین شده در لایه ها توسط EDS بسیار جزئی (حدود ۱۰ درصد) است. بیشترین احتمال این اختلاف به دلیل گونه های عنصری باقی مانده در محلول است.

### ۵-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری و بازتابی

شکل ۵-۳ طیف عبوری و بازتابی نمونه های مورد بررسی را در نسبت های مولی Sn/Cu مختلف بر حسب تابعی از طول موج در بازه ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می دهد. این نمودارها نشان می دهد که طیف بازتابی اکثر نمونه ها از وابستگی طول موجی بسیار ناچیزی برخوردارند، بجز نمونه CTS0 که ضریب بازتاب آن در گستره ناحیه مرئی (۴۰۰ تا ۷۰۰ nm) در شرایط بیشینه در حدود ۱۳ درصد بوده و با شیب تندی به مقداری در حدود ۵۰ درصد در ناحیه فرورسرخ افزایش یافته است.

داده های حاصل از طیف عبوری حاکی از آن است که نمونه CTS0.2 از عبور بالاتری نسبت به نمونه CTS0 برخوردار بوده و بیشینه عبور در طول موج نزدیک به ۸۰۰ nm ایجاد شده است. با

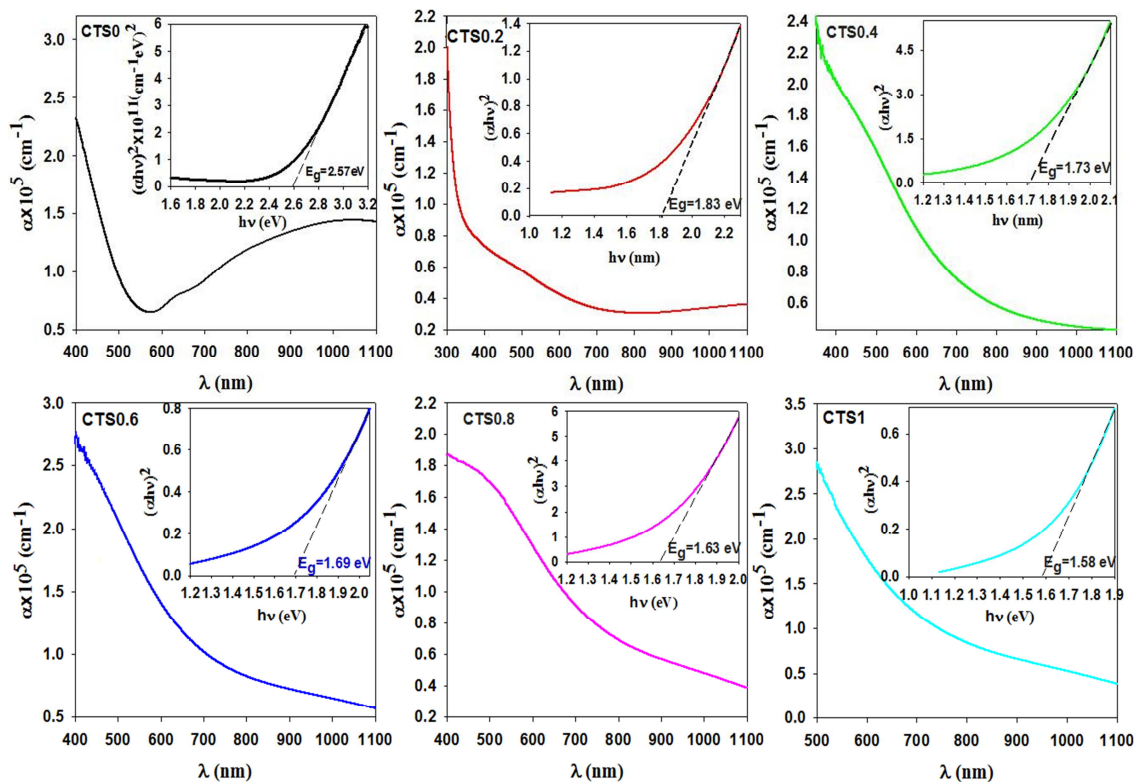
افزایش نسبت مولی Sn/Cu، قله عبوری به طول موج ۱۱۰۰nm و بالاتر منتقل شده و حالت پایداری برای طیف‌های عبوری نمونه‌ها در طول موج‌های زیر ۵۵۰nm فراهم شده است.



شکل ۳-۵- داده‌های طیف عبوری و بازتابی مربوط به نمونه‌های مورد بررسی در نسبت‌های مولی مختلف Sn/Cu.

اکنون به کمک داده‌های مربوط به طیف‌های عبوری و بازتابی لایه‌ها در شکل ۳-۵ و نیز ضخامت نمونه‌ها ( $300 \pm 20 \text{ nm}$ ) می‌توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) آنها را به کمک معادله (۲-۲) تعیین نمود. شکل ۴-۵ ضریب جذب نمونه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نمونه‌های رشد یافته با افزایش نسبت مولی Sn/Cu از ضریب جذبی در حدود  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  برخوردارند. این مقدار در حدود ۱۰ برابر بزرگتر از مقادیر گزارش شده مربوط به ترکیبات سه تایی Cu-Sn-S می‌باشد [۴۲، ۴۹ و ۵۰].

به منظور تحقیق در تعیین بزرگی گاف نواری و صحت مستقیم بودن آن، می‌توان از معادله (۲)-  
 (۳) به ازای  $m=2$  و برون‌یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی  $(h\nu=0)$  استفاده کرد.  
 تصاویر ضمیمه در شکل ۴-۵ جزئیات برون‌یابی برای نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵- ضریب جذب اپتیکی،  $(\alpha)$ ، برای نمونه‌های CTS. تصاویر ضمیمه تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  جهت تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

نتایج بدست آمده از این تحلیل در جدول ۳-۵ ارائه شده است. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت مولی Sn/Cu، گاف نواری لایه‌های تهیه شده به طور قابل ملاحظه‌ای از  $2.57\text{ eV}$  (در نمونه CTS0؛ CuS) به  $1.58\text{ eV}$  (در نمونه CTS1) در حدود  $1\text{ eV}$  کاهش یافته است. معمولاً تغییر در گاف نواری لایه‌های نازک رشد یافته به روش‌های شیمیایی، متناسب به اثر محدودیت کوانتومی می‌باشد. با این وجود، تغییرات در گاف نواری به دلیل عدم تناسب عنصری و فازهای مختلف در لایه‌ها به جای اثر ابعاد کوانتومی نیز کاملاً امکان پذیر است [۹۰]. بنابراین کاهش پهنای گاف

نواری در نمونه‌های مورد بررسی با توجه به شواهد بدست آمده ممکن است مربوط به تغییر فاز و عدم تناسب عنصری در نمونه‌ها (شکل ۵-۱ و جدول ۵-۱) باشد.

جدول ۵-۳- مقادیر گاف نواری برای نمونه‌های مورد بررسی در نسبت‌های مولی Sn/Cu مختلف.

نمونه	$E_g$ (eV)
CTS0	۲,۵۷
CTS0.2	۱,۸۳
CTS0.4	۱,۷۳
CTS0.6	۱,۶۹
CTS0.8	۱,۶۳
CTS1	۱,۵۸

بر اساس مراجع موجود، مقدار گاف نواری لایه‌های CTS با ساختار تری‌کلینیک گزارش نشده است. مقادیر گاف نواری در نمونه‌های CTS0.2، CTS0.4 و CTS0.6 متأثر از فاز ثانوی CuS که در شکل ۵-۱ آمده است قرار گرفته‌اند. تأثیر فاز  $Cu_xS$  با مقادیر گاف نواری متغیر در بازه ۱,۳ تا ۲,۳ eV در کارهای گذشته نیز گزارش شده است [۹۱]. مقادیر تخمین زده شده برای گاف نواری نمونه‌های مورد بررسی با ساختار تری‌کلینیک بالاتر از مقدار گاف نواری ۱,۱۵ eV مربوط به لایه نازک  $Cu_2SnS_3$  با ساختار مکعبی تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز توسط بوعزیز و همکاران است [۴۲]. در مقایسه، این مقادیر مشابه مقادیر گاف نواری گزارش شده در بازه ۱,۶۵ تا ۱,۷۷ eV توسط کوکو<sup>۱</sup> و همکاران برای لایه‌های نازک  $Cu_2SnS_3$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی است [۹۲].

انرژی‌های گاف نواری دو نمونه CTS0.8 و CTS1 نزدیک به گاف نواری بهینه ۱,۵ eV برای مصرف در سلول‌های خورشیدی است. بنابراین امکان استفاده از این ترکیبات سه تایی به عنوان لایه جاذب نور در پدیده فوتوولتایی وجود دارد.

<sup>۱</sup>KuKu

## ۵-۲-۵- مطالعه خواص الکتریکی لایه‌ها

تأثیر نسبت مولی قلع به مس (Sn/Cu) بر روی خواص الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از اندازه گیری‌های مقاومت ویژه و اثر هال تعیین شدند. با استفاده از داده‌های اثر هال دریافتیم که تمامی نمونه‌ها رسانش نوع  $p$  دارند که در توافق با دیگر گزارشات می‌باشد [۴۲ و ۵۰]. نتایج اندازه‌گیری مقاومت ویژه نمونه‌ها در جدول ۴-۵ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت مولی Sn/Cu، مقادیر مقاومت ویژه نمونه‌ها رو به افزایش گذارده به طوری که نمونه CTS1 مقاومت ویژه‌ای در حدود ۳ مرتبه بزرگی بیش از دیگر نمونه‌ها دارد. مطابق گزارش لازکانو [۸۰]، در لایه‌های نازک نیمرساناهای بس‌بلوری افزایش در اندازه بلورک‌ها سبب افزایش تحرک حامل‌های بار و در نتیجه کاهش مقاومت ویژه می‌شود. در خصوص نمونه‌های مورد بررسی، افزایش مشاهده شده در مقاومت ویژه با افزایش نسبت مولی Sn/Cu از ۰/۲ تا ۱ می‌تواند مربوط به کاهش اندازه بلورک‌ها (جدول ۴-۵) و یا شرایط غنی از سولفور/کمبود مس در نمونه‌ها باشد که ممکن است منجر به کاهش چگالی حامل‌ها در لایه‌ها شده باشد.

جدول ۴-۵- مقادیر مقاومت ویژه در نمونه‌های مورد مطالعه.

نمونه	مقاومت ویژه ( $\Omega.cm$ )
CTS0	$2.09 \times 10^{-4}$
CTS0.2	$1.5 \times 10^{-3}$
CTS0.4	$2 \times 10^{-3}$
CTS0.6	$14 \times 10^{-3}$
CTS0.8	$31.7 \times 10^{-2}$
CTS1	$85 \times 10^{-1}$



## نتیجه گیری:

لایه‌های نازک نیم‌رسانای سه تایی  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  با نسبت‌های مولی مختلف قلع به مس (۰ تا ۱) بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $285^\circ\text{C}$  به روش اسپری پیرولیزیز تهیه شدند. مشخصه‌یابی‌های ساختاری، آنالیز ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج تجربی نشان داد که با افزایش نسبت مولی Sn/Cu: (الف) مطابق نتایج EDS، بهبودی در میزان تناسب عنصری سولفور و قلع و کاهشی در عنصر مس در لایه‌ها ایجاد شده است. (ب) قله ترجیحی از صفحه  $(102)$  مربوط به ساختار ششگوشی CuS، به تدریج به قله ترجیحی  $(211)$ ، وابسته به صفحات بلوری غالب در فاز تری‌کلینیک  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  تغییر یافته است. (ج) بهبودی در ناهمواری سطح و مورفولوژی به ویژه در لایه‌های غنی از قلع وجود دارد. (د) همه نمونه‌ها از ضریب جذب بالایی نزدیک به  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  برخوردار بوده و گاف نواری آنها به طور قابل ملاحظه‌ای از  $2.57 \text{ eV}$  تا  $1.58 \text{ eV}$  (در حدود  $1 \text{ eV}$ ) کاهش یافته است. (ه) مقاومت ویژه لایه‌ها از حدود  $2.1 \times 10^{-4}$  به  $8.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  افزایش یافته است.

**فصل ۶: ساخت، مشخصه‌یابی و مطالعه خواص**

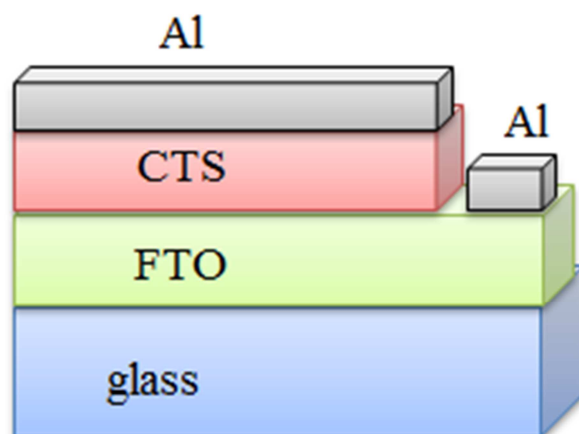
**فیزیکی پیوندگاه لایه نازک p-CTS/n-FTO**

## ۱-۶- مقدمه

در این فصل پس از معرفی ساختارهای پیوندگاه ناهمگون CTS/FTO که در آن لایه‌های نازک CTS با نسبت‌های مولی مختلف ۰، ۰/۴، ۰/۸ و ۱ (موضوع فصل ۵) و لایه نازک FTO بترتیب مطابق با شرایط ذکر شده در بخش ۶-۲ و ۷-۲ تهیه شده اند، به بررسی نتایج حاصل از مشخصه‌یابی‌های فیزیکی نمونه‌ها پرداخته شده است.

## ۲-۶- ساخت پیوندگاه‌های لایه نازک CTS/FTO

شکل ۱-۶ طرحواره‌ای از پیوندگاه CTS /FTO با سطح مقطعی در حدود  $10\text{cm}^2$  را نشان می‌دهد. لایه FTO که به عنوان لایه‌ی با رسانش نوع n در این نمونه‌ها است، با استفاده از روش اسپری پایرولیز (بخش ۷-۲) با ضخامتی در حدود ۶۰۰ nm تهیه شدند. در ادامه عملیات لایه نشانی به منظور تشکیل پیوندگاه p-n، لایه‌های CTS با نسبت‌های مولی Sn/Cu برابر با ۰، ۰/۴، ۰/۸ و ۱ بر روی لایه FTO با ضخامتی در حدود ۳۰۰nm تهیه شدند.



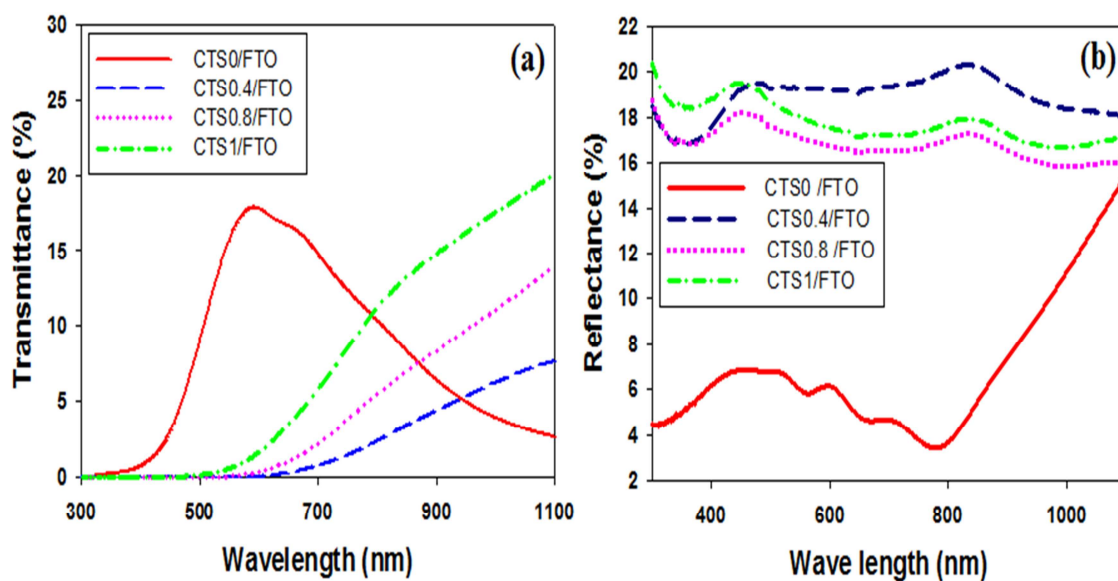
شکل ۱-۶- طرحواره‌ای از پیوندگاه CTS/FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز.

پس از تهیه چهار قطعه پیوندگاه p-n، اتصالات فلزی Al با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلأ  $10^{-6}\text{mbar}$  بر روی لایه‌های CTS و FTO به منظور مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ (I-V) تهیه

شدند. در ادامه نتایج حاصل از مشخصه‌یابی‌های صورت گرفته بر روی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

### ۳-۶- مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۲-۶ (a) طیف عبوری نمونه‌های مورد مطالعه را بر حسب تابعی از طول موج در بازه ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نمونه CTS0/FTO دارای بیشینه عبوری در حدود ۲۰ درصد در طول موج حدود  $580 \pm 10$  nm و در ناحیه فرورسرخ ( $\lambda > 800$  nm) میزان عبور با شیب تندی به مقداری در حدود ۵ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت مولی Sn/Cu از ۰/۴ تا ۱ در نمونه‌های CTS/FTO، قله عبوری به طول موج ۱۱۰۰ nm و بالاتر منتقل شده و حالت پایداری برای طیف‌های عبوری نمونه‌ها در طول موج‌های زیر ۵۵۰ nm فراهم شده است.



شکل ۲-۶- (a) طیف عبوری و (b) طیف بازتابی نمونه‌های CTS /FTO.

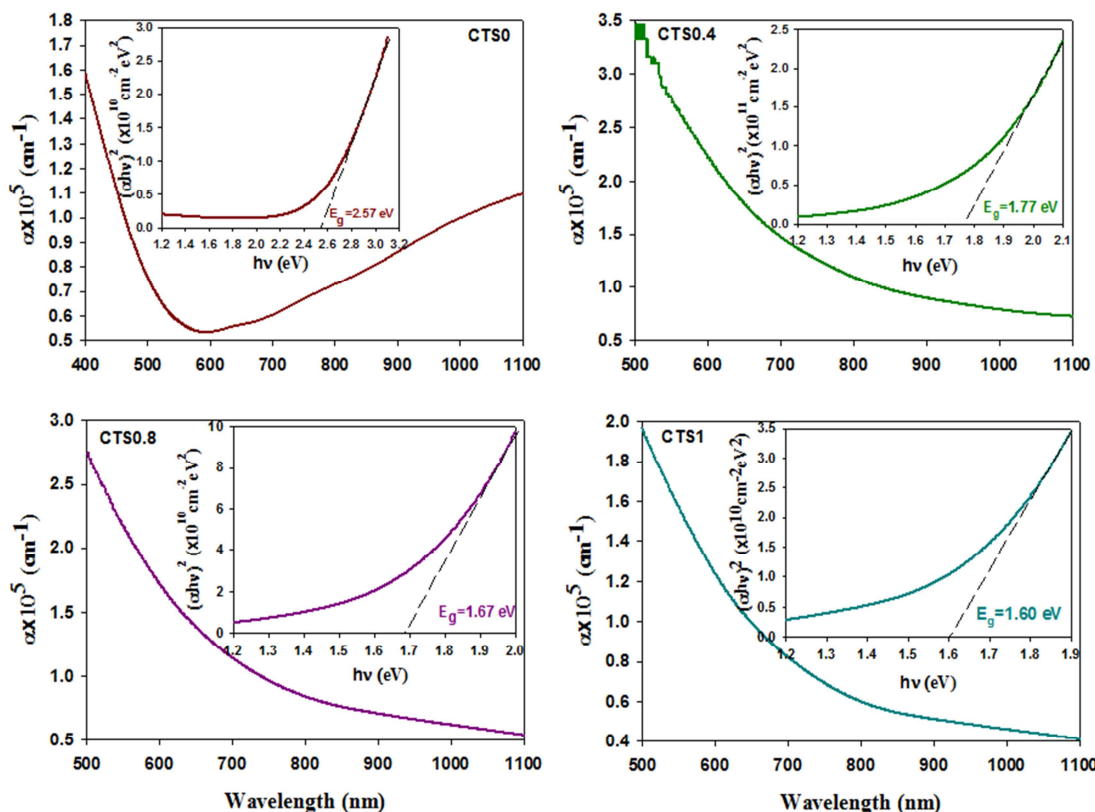
شکل ۲-۶ (b) طیف بازتابی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نمودارها نشان می‌دهد که طیف بازتابی اکثر نمونه‌ها از وابستگی طول موجی بسیار ناچیزی برخوردارند، بجز نمونه CTS0 که ضریب بازتاب

آن در گستره ناحیه مرئی (۴۰۰ تا ۷۰۰ nm) در شرایط بیشینه در حدود ۱۳ درصد بوده و با شیب تندی به مقداری در حدود ۲۰ درصد در ناحیه فرورسرخ افزایش یافته است.

اکنون به کمک داده‌های مربوط به طیف‌های عبوری و بازتابی لایه‌ها در شکل ۶-۲ می‌توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) آنها را به کمک معادله (۲-۲) تعیین نمود. شکل ۶-۳ ضریب جذب نمونه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه‌های تهیه شده از ضریب جذبی در حدود  $10^5 \text{cm}^{-1}$  برخوردارند. این مقدار در حدود ۱۰ برابر بزرگتر از مقادیر گزارش شده مربوط به ترکیبات سه تایی Cu-Sn-S می‌باشد [۴۲، ۴۹ و ۵۰].

به منظور تحقیق در تعیین بزرگی گاف نواری و صحت مستقیم بودن آن، می‌توان از معادله (۲-۳) به ازای  $m=2$  و برون‌یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی ( $h\nu=0$ ) استفاده کرد. تصاویر ضمیمه در شکل ۶-۳ جزئیات برون‌یابی برای نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد.

با توجه به این نتایج، ملاحظه می‌شود که با افزایش نسبت مولی Sn/Cu، گاف نواری نمونه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای از ۲٫۵۷eV (در نمونه CuS/FTO؛ CTS0/FTO) به ۱٫۶۰ eV (در نمونه CTS1/FTO) در حدود ۱eV کاهش یافته است. معمولاً تغییر در گاف نواری لایه‌های نازک رشد یافته به روش‌های شیمیایی منتسب به اثر محدودیت کوانتومی می‌باشد. با این وجود، تغییرات در گاف نواری به دلیل نسبت‌های عنصری و فازهای مختلف در لایه‌ها به جای اثر ابعاد کوانتومی نیز کاملاً امکان پذیر است [۹۰]. بنابراین کاهش پهنای گاف نواری در نمونه‌های مورد بررسی می‌تواند مربوط به تغییر فاز و عدم تناسب عنصری در نمونه‌ها (بخش ۵-۲-۴) باشد.



شکل ۶-۳- ضریب جذب اپتیکی،  $\alpha(\lambda)$ ، برای نمونه‌های CTS/FTO. تصاویر ضمیمه تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  جهت تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

#### ۶-۴- مطالعه خواص الکتریکی

##### ۶-۴-۱- مقاومت ویژه الکتریکی

تأثیر نسبت مولی قلع به مس (Sn/Cu) بر روی خواص الکتریکی نمونه‌های CTS با استفاده از اندازه‌گیری مقاومت‌های ویژه تعیین شدند. از آنجا که مقادیر اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های CTS/FTO به روش چهارپایانه‌ای (بخش ۲-۸-۴) ناشی از مقاومت هر دو لایه CTS و FTO می‌باشد، لذا اثر مقاومت لایه FTO در اندازه‌گیری‌ها با توجه به رابطه مقاومت معادل در مقاومت‌های موازی لحاظ گردیده و نهایتاً مقدار  $\rho_{CTS}$  تصحیح شده بدست آمد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۶-۱ آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت مولی Sn/Cu مقادیر مقاومت ویژه نمونه‌ها رو به افزایش گذارده است، به طوری که نمونه CTS1 مقاومت ویژه‌ای در حدود

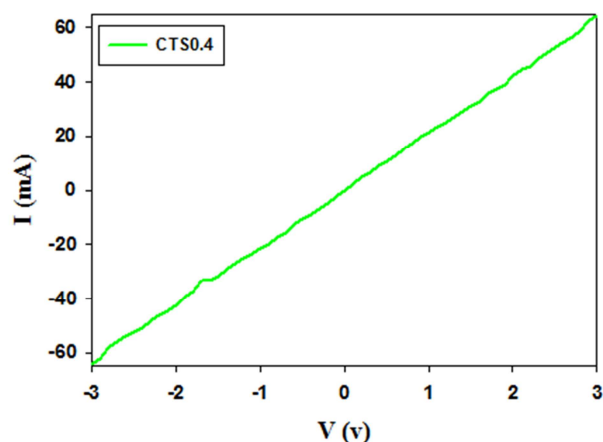
۱ مرتبه بزرگی بیش از دیگر نمونه‌ها دارد. افزایش مشاهده شده می‌تواند مربوط به شرایط غنی از سولفور/کمبود مس در نمونه‌ها باشد که ممکن است منجر به کاهش چگالی حامل‌ها در لایه‌ها شده باشد.

جدول ۱-۶- مقادیر مقاومت ویژه و مقاومت سطحی در نمونه‌های CTS مورد مطالعه.

نمونه	مقاومت سطحی ( $R_{sheet}$ )	مقاومت ویژه ( $\Omega.cm$ )
CTS0	۵/۹	$۳,۴ \times 10^{-۴}$
CTS0.4	۶۰	$۴,۱ \times 10^{-۳}$
CTS0.8	۱۶۶/۶	$۱۱,۴ \times 10^{-۳}$
CTS1	۳۰۳/۴	$۲۰,۸ \times 10^{-۳}$

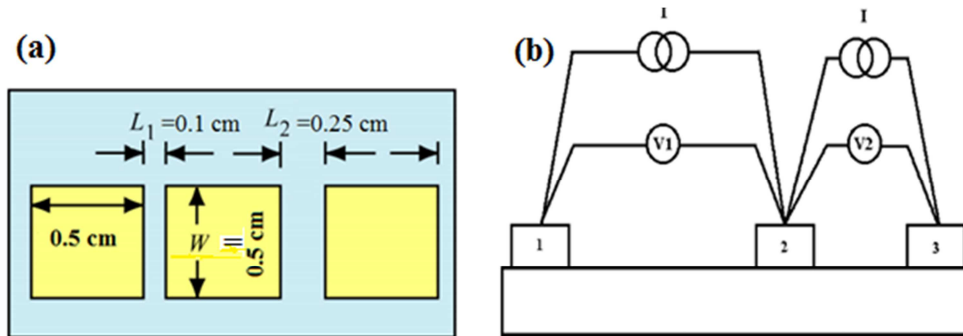
#### ۶-۴-۲- تعیین مقاومت ویژه اتصال ( $\rho_c$ )

یکی از موارد مهم در بهینه‌سازی پیوندگاه p-n، کاهش مقاومت‌های سری از جمله مقاومت ویژه اتصال است. در این مطالعه از اتصال فلزی Al استفاده شده است. شکل ۶-۴ مشخصه I-V مربوط به یکی از نمونه‌های الکتروودگذاری شده با Al (CTS0.4) بر روی زیرلایه شیشه را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، رفتار خطی جریان الکتریکی بر حسب ولتاژ اعمالی (در بازه ۳- تا ۳ V) به خوبی در این نمونه قابل مشاهده می‌باشد.



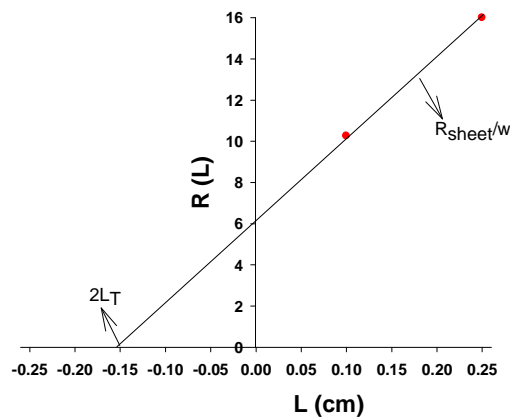
شکل ۶-۴- مشخصه I-V مربوط به اتصال Al بر روی لایه CTS0.4.

با توجه به رفتار اهمی اتصال فلزی Al بر روی دیگر نمونه‌ها، گام بعدی محاسبه مقدار  $\rho_c$  این اتصالات با استفاده از روش TLM (بخش ۲-۸-۴-ج) می‌باشد. شکل ۵-۶ (a) طرح شماتیکی از الگوی بکاربرده شده و بزرگی‌های طولی وابسته را برای نصب اتصال Al بر روی نمونه‌ها و شکل ۵-۶ (b) مدار بکار برده شده برای اندازه‌گیری مقاومت‌های  $R_1$  و  $R_2$  بین اتصالات فلزی را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۶- (a) طرحواره‌ای از الگوی الکتروود گذاری اتصال Al بر روی لایه‌های CTS و (b) مدار بکار برده شده برای اندازه‌گیری مقاومت‌های  $R_1$  و  $R_2$ .

نحوه محاسبه مقدار  $\rho_c$  به عنوان مثال برای نمونه CTS0.4 به شرح زیر است: ابتدا با استفاده از اندازه‌گیری مشخصه I-V بین اتصالات (شکل ۵-۶ (b)) مقاومت‌های  $R_1$  و  $R_2$  وابسته به فواصل  $L_1$  و  $L_2$  به ترتیب برابر  $10/25$  و  $15\Omega$  تعیین شدند. شکل ۶-۶ نمودار تغییرات این مقاومت‌ها برحسب فواصل وابسته  $L_1$  و  $L_2$  نشان می‌دهد.



شکل ۶-۶- نمودار تغییرات مقاومت‌های  $R_1$  و  $R_2$  برحسب فواصل وابسته  $L_1$  و  $L_2$  در نمونه CTS0.4.



با توجه به شیب نمودار ( $R_{sheet}/w$ ) و مقدار مقاومت سطحی نمونه CTS0.4 ( $R_{sheet}=60 \Omega / \square$ ),

جدول ۶-۱، و جایگذاری آن در رابطه (۲-۱۲)، مقدار  $L_T$  محاسبه شد:

$$R(L) = \frac{R_{sheet}}{w} (L + 2L_T) \rightarrow 10.25 = \frac{60}{0.5} (0.1 + 2L_T) \rightarrow L_T = -0.075 \text{ cm}$$

سرانجام با استفاده از رابطه (۲-۱۴) مقدار  $\rho_c$  بدست آمد:

$$\rho_c = R_{sheet} L_T^2 \rightarrow \rho_c = 60 \times (0.075)^2 = 0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

این مقدار  $\rho_c$  بدست آمده برای نمونه CTS0.4 ( $0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) مقدار مناسبی برای استفاده در

پیوندگاه‌های لایه نازک می‌باشد که قابل مقایسه با مقدار  $\rho_c$  بدست آمده برای اتصال ایندیوم بر روی

ترکیب سه‌تایی  $\text{CuInS}_2$  ( $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) می‌باشد [۹۳]. از آنجا که نمونه CTS0.4 مقاومت ویژه

پایین‌تری نسبت به ترکیبات سه‌تایی CTS0.8 و CTS1 دارد (جدول ۶-۱) بنابراین انتظار می‌رود که

اتصال فلزی Al نیز باید پایین‌ترین مقدار  $\rho_c$  را بر روی این نمونه داشته باشد. این پیش‌بینی همان

طور که در جدول ۶-۲ نشان داده شده است تایید شده است.

جدول ۶-۲- مقادیر مقاومت ویژه اتصال ( $\rho_c$ ) در نمونه‌های CTS.

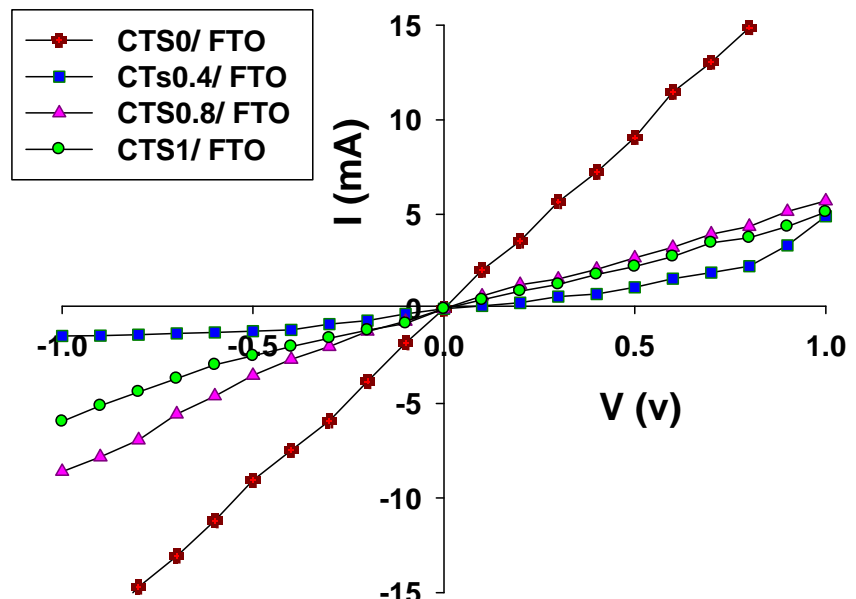
نمونه	مقاومت ویژه سطحی ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
CTS0	۰/۲۹
CTS0.4	۰/۳۳
CTS0.8	۰/۵۴
CTS1	۰/۶۷

## ۶-۵- مشخصه جریان - ولتاژ نمونه‌ها در شرایط تاریکی

شکل ۶-۷ مشخصه جریان - ولتاژ پیوندگاه‌های CTS/FTO را نشان می‌دهد. چنانچه آشکار

است، نمونه CTS0(CuS)/FTO رفتار اهمی را نشان می‌دهد. چنین خاصیتی در مشخصه I-V

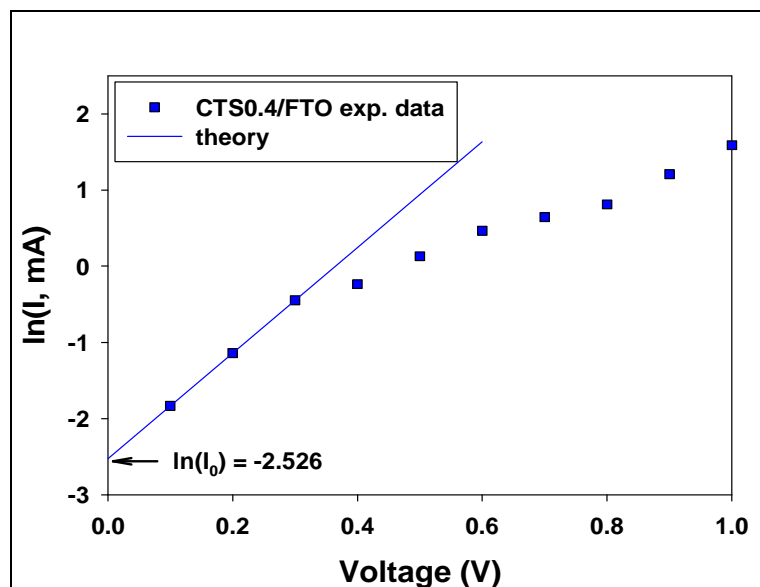
نمونه‌های با ساختار مشابه نیز گزارش شده است (شکل ۶-۱).



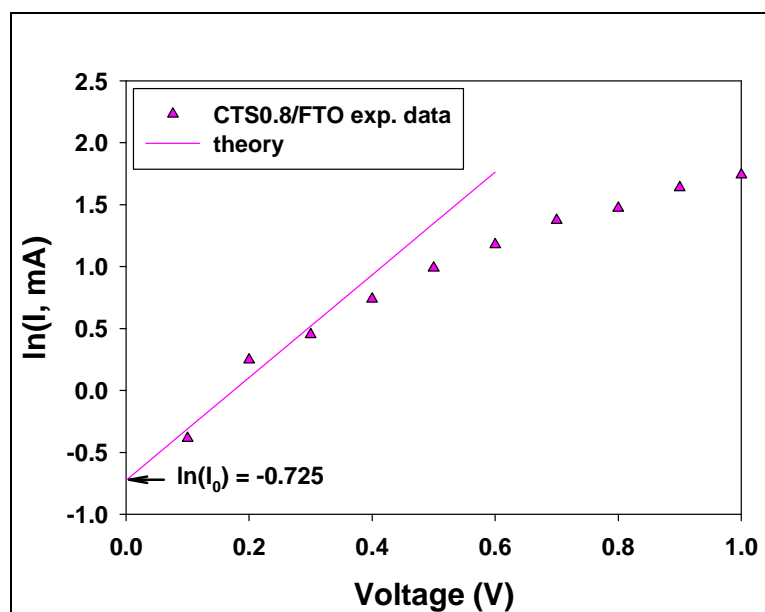
شکل ۶-۷- مشخصه جریان - ولتاژ مربوط به پیوندگاه‌های CTS/FTO.

با توجه به ضخامت لایه CTS0 (300 nm) و ساختار بلوری چند فازی این نمونه (شکل ۳-۱۱)، اختلاف در مقادیر جریان بدست آمده در گستره ولتاژ یکسان برای نمونه مورد مطالعه با داده‌های گزارش شده در شکل ۱-۷ برای نمونه مشابه تهیه شده در دمای 285°C می‌تواند مربوط به اختلاف در ضخامت لایه‌ها و نیز تفاوت در ساختار بلوری آنها (جدول ۱-۳) باشد. در سه نمونه دیگر (CTS0.4/FTO، CTS0.8/FTO و CTS1/FTO) مشخصه دیودی (رفتار یکسو سازی) دیده می‌شود به طوری که نمونه CTS0.4/FTO از خاصیت یکسو سازی بهتری برخوردار است.

برای تعیین ضریب ایده آلی (n) و مقدار جریان اشباع ( $I_0$ ) در این پیوندگاه‌ها، به روشی که در بخش ۲-۸-۵ (ب) توضیح داده شد عمل کردیم. نتایج این محاسبات در شکل‌های ۶-۸ تا ۶-۱۰ نشان داده شده است.



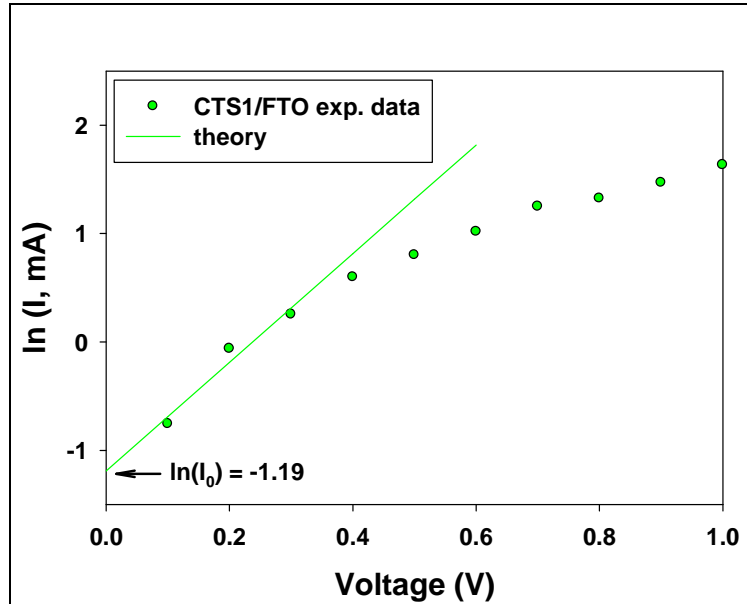
شکل ۶-۸- مشخصه جریان - ولتاژ قطعه CTS0.4/FTO در بایاس مستقیم. شیب خط برازشی متناسب با ضریب ایده آلی (n) و محل تقاطع این خط با محور نیم لگاریتمی برابر مقدار  $\ln I_0$  است.



شکل ۶-۹- مشخصه جریان - ولتاژ قطعه CTS0.8/FTO در بایاس مستقیم.

چنانچه انتظار می‌رود شیب خط برازش شده متناسب با مقدار  $(n)$  بوده و با استفاده از مقدار  $(\ln I_0)$  تعیین شده بر روی محور نیم لگاریتمی می‌توان مقدار  $I_0$  را محاسبه کرد که این نتایج در

جدول ۳-۶ آمده است



شکل ۶-۱۰- مشخصه جریان - ولتاژ قطعه CTS1/FTO در بایاس مستقیم.

جدول ۳-۶- مشخصات الکتریکی قطعات CTS/FTO.

نمونه	$n$	$I_0$
CTS0.4/FTO	۵٫۵	۰٫۰۸
CTS0.8/FTO	۹٫۳	۰٫۴۸
CTS1/FTO	۷٫۷	۰٫۳۰

بزرگی مقادیر ضریب ایده‌آلی (در مقایسه با  $n=1$  در شرایط ایده‌آل) معمولاً به جریان‌های باز ترکیبی در نمونه نسبت داده می‌شود [۹۴، ۹۵ و ۹۶]. این موضوع با توجه به حضور ناکاملی‌های بلوری نظیر ناراستی‌های اتمهای S، Cu و ... امری منطقی است. در واقع وجود ترازهای بین نواری به تقویت جریان‌های باز ترکیبی در مقایسه با جریان پخشی در پیوندگاه منجر می‌شود.

## نتیجه گیری:

لایه‌های نازک CTS با نسبت‌های مولی مختلف قلع به مس (Sn/Cu) برابر با ۰،۴، ۰،۸ و ۱ بر روی لایه نازک FTO به منظور تشکیل پیوندگاه p-CTS/n-FTO به روش اسپری پایرولیزیز تهیه شدند. نتایج تجربی حاصل از مشخصه‌یابی‌های اپتیکی صورت گرفته نشان داد که تمامی نمونه‌ها از ضریب جذب بالایی نزدیک به  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  برخوردارند و گاف نواری آنها به طور قابل ملاحظه‌ای از ۲،۵۷ تا ۱،۶۰ eV در حدود ۱eV کاهش یافته است. با افزایش نسبت مولی Sn/Cu مقاومت ویژه نمونه‌های CTS از حدود  $3,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  به  $20,8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  افزایش یافته و نیز روند افزایشی در مقاومت ویژه اتصال Al بر روی نمونه‌های CTS در بازه ۰،۲۹ تا  $0,67 \Omega \cdot \text{cm}^2$  مشاهده شده است.

بررسی تحلیلی مشخصه جریان-ولتاژ نمونه‌ها حاکی از آن است که نمونه CTS0/FTO رفتاری اهمی و سه قطعه CTS0.4/FTO، CTS0.8/FTO و CTS1/FTO مشخصه دیودی با بهترین خاصیت یکسوسازی در نمونه CTS0.4/FTO می‌باشد. ضریب ایده‌الی قطعات از ۵،۵ تا ۹،۳ و مقادیر جریان اشباعی از ۰،۰۸ تا ۰،۴۸ mA افزایش یافته است. این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییرات چگالی حالت‌های جایگزیده وابسته به ناکاملی‌های بلوری در لایه‌ها و در نتیجه حاکم شدن جریان بازترکیب بر جریان پخش در پیوندگاه باشد.

## پیشنهادات جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این رساله در دو بخش اصلی: تهیه و مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی CuS، CuS-ZnS (به صورت اختصاری CZS) و  $Cu_2SnS_3$  (به صورت اختصاری CTS)، و ساخت و مشخصه‌یابی پیوندگاه لایه‌های نازک CTS/FTO، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه‌ها که در این رساله میسر نشد، در این بخش موارد زیر به عنوان پیشنهادات ارائه می‌شود:

- ۱- تهیه و مطالعه خواص لایه‌های نازک نیمرساناهای ترکیبی کالکوژنی با فازهای دیگر در لایه-های نازک سولفید مس از جمله نیمرسانای  $Cu_2S$  و همچنین ترکیبات چهارتایی  $Cu_2ZnSnS_4$ .
- ۲- بررسی سایر پارامترهای لایه‌نشانی از جمله ضخامت لایه‌ها و تاثیر بازپخت نمونه‌ها در خلاء، هوا و یا در حضور گازهای دیگر مانند اکسیژن، ازت و آرگون بر خواص مختلف لایه‌های سولفید مس و ترکیبات وابسته.
- ۳- مطالعه پیوندگاه p-n لایه‌های نازک از ترکیبات دوتایی و سه‌تایی سولفوردار با آرایش مناسب.
- ۴- مطالعه، ساخت و بهینه‌سازی قطعات فوتوولتایی با توجه به ضریب جذب بالا و گاف نواری بهینه لایه‌های CTS.

- [1] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Phys. Rev. B.* **79** (2009) 165211.
- [2] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009) 041903.
- [3] S. Schorr, G. Wagner, M. Tovar, D. Sheptyakov, *MRS Symp. Proc.* **1012** Y03 (2007).
- [4] Jing Zou, Jianxue Zhang, Baohua Zhang, Pingtang Zhao, Xiaofeng Xu, Jun Chen, Kaixun Huang. *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 9181.
- [5] Q. Wang, J.Li, G.Li, X.Cao, K. Wang, J.Chen, *J.Crystal. Growth.* **299** (2007) 386.
- [6] X. Zhang, G.Wang, *Spectrochimica Acta Part A.* **72** (2009) 1071.
- [7] S. Ou, Q. Xie, D. Mab, J. Liang, X. Hu, W. Yu, Y. Qian , *Mater.Chem. Phys.* **94** (2005) 460.
- [8] D. Han, Y. Zhang, Y. Shen, Z. Wang, L. Niu. *Mater. Lett.* **61** (2007) 3632.
- [9] Y. Cheng Chen, J. Bin Shi, C. Wu, C. Jung Chen, Y. Ting Lin, P. Feng Wu, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1421.
- [10] C. Tan, R. Lu, P. Xue, C. Bao, Y. Zhao. *Mater.Chem. Phys.* **112** (2008) 500.
- [11] C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, L. Xu, W. Yu, Y. Qian. *Mater. Lett.* **59** (2005) 1008.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hisikawa, W. Warta, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **15** (2007) 425.
- [13] F. Li, T. Kong, W.T. Bi, D.C. Li, Z. Li, X.T. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 6285.
- [14] J. Liu, D.F. Xue, *J. Cryst. Growth.* **311** (2009) 500.
- [15] P.J. Sebastian, O. Gomez-Daza, J. Campos, L. Banos, P.K. Nair, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **32** (1994) 159.
- [16] S.B.Gadgil, R. Thangaraj, J.V. Lyer, A.K. Sharma, B.K. Gupta, O.P. Agnihotri, *Sol. Energ. Mater.* **5** (1981) 129.
- [17] D.M. Mattox, R.R. Sowel, *J. Vac. Sci. Tech.* **11** (1974) 793.
- [18] P.K. Nair, M.T.S. Nair, *Appl. Phys.* **24** (1991) 83.
- [19] S. Lindroos, A. Arnold, M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* **158** (2000) 75.

- [20] A. Setkus, A. Galdikas, A. Mironas, I. Simkiene, I. Ancutiene, V. Janickis, S. Kaciulis, G. Mattogno, G.M. Ingo, *Thin Solid Films* **391** (2001) 275.
- [21] X.P. Shen, H. Zhao, H.Q. Shu, H. Zhou, A.H. Yuan, *J. Phys. Chem. Solids.* **70** (2009) 422.
- [22] H.M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **202** (2002) 47.
- [23] N. Mukherjee, A. Sinha, G. Gopal Khan, D. Chandra, A. Bhaumik, A. Mondal, *Mater. Res. Bull.* **46** (2011) 6.
- [24] P.K. Nair, V.M. Garcia, A.M. Fernandez, H.S. Ruiz, M.T.S. Nair, *J. Phys. D.* **24** (1991) 441.
- [25] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, S. Manolache, M. Nanu, *Thin Solid Films* **515** (2007) 5755.
- [26] I. Popovici, L. Isac A. Duta, *Bull. Transilvania. Univ.* **2** (2009) 51.
- [27] M.T.S. Nair, G. Laura, P.K. Nair, *Semicond. Sci.Tech.* **13** (1998) 1164.
- [28] S. B. Gadgil, R. Thangaraj, O.P. Agnihotri, *Appl. Phys.* **20** (1987) 112.
- [29] A. Boller, M. Grossberg, B. Asenjo, M.T. Gutierrez, *Surf. Coat. Tech.* **204** (2009) 593.
- [30] M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Tech.* **4** (1989) 191.
- [31] P.K. Nair, M.T.S. Nair, J. Campos, L.E. Sansorex, *Sol. Cells.* **22** (1987) 211.
- [32] P.K. Nair, J. Campos, M.T.S. Nair, *Semicond. Sci.Tech.* **3** (1988) 134.
- [33] J. Podder, R. Kobayashi, M. Ichimura, *Thin Solid Films* **427**(2005) 71.
- [34] R. Nomura, K. Miyawaki, T. Toyosaki, H. Matsuda, *Chem. Vap. Depos.* **2** (1996) 17.
- [35] H. Nascu, V.Popescu, Proc. Int. Conf. Mater. Sci. Eng. *BRAMAT Brasov Transilvania University Publishing House.* **5** (2003) 61.
- [36] J. Madarasz, M. Okuya, S. Kaneko, *J.Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2113.
- [37] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, M. Nanu, L. Dumitrescu and J. Schoonman , *Proc. 7th Int. Conf on Technology and Quality for Sustained Development TQSD Bucharest. Romania AGIR Publishing House.* (2006) 745.
- [38] A. V. Naumov, V. N. Semenov, A. N. Lukin and E. G. Goncharov, *Inorg. Mater.* **38** (2002) 271.
- [39] L. A. Isac, A. Duta, A. Kriza, I. A. Enesca, M. Nanu, *J. Physics. Conf. Ser.* **61** (2007) 477.



- [40] M. Krunk, O. Kijatkina, A. Merea, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.* **87** (2005) 207.
- [41] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunk, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, *Thin Solid Films* **480** (2005) 82.
- [42] M. Bouaziz, M. Amlouk, S. Belgacem. *Thin Solid Films* **517** (2009) 2527.
- [43] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, S.K. Srivastava, J.C. Bernède, M. Amlouk, *Vacuum* **85** (2011) 783.
- [44] B. Li, Yi Xie, J. Huang and Y. Qian, *J. Solid. State. Chem.* **153** (2000) 170.
- [45] H. Hu, Z. Liub, B. Yang, X. Chen and Y. Qian, *J. Cryst. Growth.* **284** (2005) 226.
- [46] Y. Xiong, Y. Xie, G. Du, H. Su, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 2953.
- [47] M. Onoda, X. Chen, A. Sato and H. Wada, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1563.
- [48] X. Chen, H. Wada, A. Sato and M. Mieno, *J. Solid. State. Chem.* **139** (1998) 144.
- [49] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, M. Amlouk and S. Belgacem, *Phys. Status. Solidi.* **204** (2007) 3354.
- [50] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F.da Cunha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 215403.
- [51] P.J. parbrook, B. Henderson, K. P.O. Donnell, P.J. Wrigh, B. Cockayne, *Semicond. Sci. Tech.* **6** (1991) 818.
- [52] S.I. Chykhrij, O.V. Parasyuk, V.O. Halka, *J. Alloys. Comp.* **312** (2000) 189.
- [53] G.YE. Davydyuk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, S.V. Voronyuk, O.A. Haska, V.I. Pekhnyo, *Ukr. J. Phys.* **50** (2005) 679.
- [54] M.A. Yildirim, A. Ates, A. Astamb, *Physica E* **41** (2009) 1365.
- [55] C.C. Uhuegbu, E.B. Babatunde, *Am. J. Sci. Ind. Res.* **1** (2010) 397.
- [56] I.C. Nducwe, *Sol. Energ. Mater. Sol.* **40** (1996) 123.
- [57] R. Ortega Borges, D. Lincot, J. Vedel. *Int. 11th E.C. P.V Sol. Energ. Conf. (PVSEC-6)* (1992) 862.
- [58] T.V. Prevenslik, *J. Lumen.* **1210** (2000) 87
- [59] D. Peredins, L. J. Gauckler, *Journal of Electroceramics* **14** (2005) 103.
- [60] Pramod S. Patil, *Mater. Chem. phys.* **59** (1999) 185.
- [61] Elton N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
- [62] <http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM principle.htm>

- [63] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 7844.
- [64] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 4579.
- [65] E. Burstein, *Phys. Rev.* **93** (1954) 632.
- [66] M. Cahay, *Proceedings of the International Symposium.* (2012).
- [67] H. Haug, S. W. Koch, *World scientific* (2012).
- [68] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [69] H. Haitejma, J.J.Ph. Elich, *Thin Solid Films* **205** (1991) 93.
- [70] A. L. Dawar, J. C. Joshi, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1.
- [71] Timothy H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces.* Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000).
- [72] R.H. Cox, H.Strack, *Solid State Electronics* **10** (1967) 1213.
- [73] S.S. Cohen, *Thin Solid Films* **104** (1983) 361.
- [74] W.M. Loh, *IEEE Trans. Electron Devices.* **34** (1987) 512.
- [75] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley and Sons, New York, (1998).
- [76] H.H. Berger, *Solid State Electronics* **15** (1972) 145.
- [77] S. Karadeniz, N. Tuğluoğlu, T. Serin, N. Serin, *Appl. Surf. Sci.* **246** (2005) 30.
- [78] S. Karadeniza, N. Tuğluoğlu, T. Serin, *Appl. Surf. Sci.* **233** (2004) 5.
- [79] P.K. Manoj, B. Joseph, V.K. Vaidyan, D. Sumangala Devi Amma, *Ceram. Int.* **33** (2007) 273.
- [80] Y. Rodriguez-Lazcano, H. Martinez, M. Calixto-Rodriguez, A. Nunez Rodriguez, *Thin Solid Films* **517** (2009) 5951.
- [81] E. Fatas, T.Garcia, C. Ontemoyer, A. Media, E.G. Gamerevo, F.Arjona, *Mater.Chem. Phys.* **12** (1985) 121.
- [82] P. Pramanick, M.A. Akther, P.K. Basu; *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 1277.
- [83] K. M. Gadave, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films* **229** (1993) 1.
- [84] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Curr. Appl. Phys.* **9** (2009) 195.
- [85] Shaomin Ou, Qin Xie, Dekun Ma, Jianbo Liang, Xiaokai Hu, Weichao Yu, Yitai Qian, *Mater. Chem. Phys.* **94** (2005) 460.

- [86] K. D. Yuan, J.J. Wu, M.L. Liu, L.L. Zhang, F.F.Xu, L.D.Chen, F.Q.Huang; *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 132106.
- [87] A. A. Sagade, R. Sharma, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **133** (2008) 135.
- [88] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, C. Mony, A. Biougrine, A. Kachouane, *Thin Solid Films* **358** (2000) 40.
- [89] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou, M.A. Lamrani, M. Regragui, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1823.
- [90] G. Hodes, *Chemically Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York. (2003) 364.
- [91] A. Sagade, R. Sharma, *Sensors. Actuators B-Chem.* **133** (2008) 135.
- [92] T. A. Kuku, O. A. Fakolujo, *Sol. Energ. Mater.* **16** (1987) 199.
- [93] J. M. Peza-Tapia, A. Morales-Acevedo, M. Ortega-Lopez, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.* **93** (2009) 544.
- [94] J. J. B. Prasad, D. Krishna Rao and J. Sobhanadri, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2866.
- [95] D. Y. Song, J. Zhao, A. Wang, P. Widenborg, W. Chin, A. G. Aberle, *Proc. 17th Euro. Photovoltaic Solar Energy Conference*, (WIP, Munich) (2001) 1865.
- [96] S. Darwish, H. S. Soliman, A. S. Riad, *Thin Solid Films* **259** (1995) 248.

## Abstract

In this thesis the physical properties of CuS nanostructures, CuS-ZnS (CZS) binary systems and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) ternary alloy semiconductor thin films grown by spray pyrolysis method on glass and FTO substrates; also the CTS/FTO thin film diodes are studied. In this study various techniques including: Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD), UV-Vis-NIR spectrophotometer, Photoluminescence (PL), Hall effect, and finally the current–voltage (I-V) meter have been used.

In CuS samples which were grown at different S/Cu molar ratios (0.33 and 0.43) in the temperature rang of 260-310 °C we found while the as-grown layers have a nanostructure feature with a polycrystalline covellite structure and preferential (102) orientation, as the substrate temperature is increased the band gap and the hole carrier density of the layers are decreased.

Experimental data related to the influence of Zn/Cu molar ratio on physical properties of CuS-ZnS systems we found that with increasing this ratio not only the preferred (102) orientation, corresponding to CuS phase, is gradually changed to (111), the dominant crystallite direction of  $\beta$ -ZnS cubic phase; but also the direct band gap and the carrier density (p-type) are reduced.

In  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  samples we found, for the first time, these layers are crystallized in triclinic phase; and with increasing the Sn/Cu molar ratio (between 0 to 1) the preferred (102) orientation is changed to  $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$  triclinic phase. Also this variation is together with the reduction of about 1 eV in the band gap of the material.

Finally we tried to fabricate a number of p/n junction diodes using CTS/FTO thin films and investigate their I-V characteristics at room temperature and in dark. The data analysis showed that in these devices the recombination currents have the dominant role in their electrical characteristic.

**Keywords:** Thin films, Nanostructures, Chalcogenide compounds, CuS, Cus-ZnS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , Spray pyrolysis, CTS/FTO thin film dioes.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Doctor of Philosophy Thesis

**An investigation on physical properties of thin films  
and nanostructures in chalcogenide compound  
semiconductors**

By:

Mehdi Adelifard

Supervisors:

Dr. Hosein Eshghi

Dr. Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi

September 2012