

تهیه لایه نازک نانوساختار سولفید قلع (SnS) به روش حمام شیمیایی و بررسی اثر عامل کمپلکس دهنده بر ویژگی‌های آن

سیده مریم محمدی^۱، علیرضا گودرز^۲* و رضا صحرایی^۳

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گلستان، گرگان، گلستان

۲- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی گرگان، دانشگاه گلستان، گرگان، گلستان

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام

چکیده: در این مطالعه لایه های نازک نانو ساختار سولفید قلع با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات و هگزا متیلن تترامین به روش حمام شیمیایی بر روی زیر لایه شیشه ای و زیر لایه انعطاف پذیر پلی اتیلن تر فتالات (PET) تهیه شد. اثر عامل کمپلکس دهنده بر مورفولوژی سطح، ساختار، خواص نوری و اندازه ذرات تشکیل دهنده لایه نازک بررسی شد. تصاویر FE-SEM بدست آمده از نمونه ها نشان داد که ذرات نانوساختار سولفید قلع بطور متراکم و یکنواخت، سطح زیر لایه را پوشش داده اند. نتایج الگوهای XRD نشان داد که لایه های بدست آمده به خوبی بلوری شده و دارای ساختار اورتورمبیک هستند. مقدار انرژی شکاف نوار لایه ها در محدوده (۱/۶۰-۱/۷۰ الکترون ولت) بدست آمد. نتایج طیف عبوری فرابنفش- مرئی نمونه ها نشان داد که لایه های تهیه شده مقدار عبور کمی را در ناحیه مرئی دارا بوده و در نتیجه بعنوان یک جاذب مناسب در سلول های خورشیدی میتوانند مورد استفاده قرار گیرند.

واژگان کلیدی: لایه نازک، سولفید قلع، خواص نوری، لایه جاذب، حمام شیمیایی.

*a.goudarzir@gu.ac.ir

بلاندری و مکعبی وجود دارد [۳]. مهمترین کاربرد های سولفید قلع عبارتند از: لایه های جاذب در سل های فوتولتاییک، آشکارسازهای فرسوخ، دیودهای نشری نور، باتری های یون لیتیوم به عنوان قطب آند، ترانزیستورهای اثر میدانی، خازن های الکتروشیمیایی، حسگرها، قطعات سویچ زنی، نانولیزرها، فوتوکاتالیست، دستگاه های الکتریکی و نوری [۴-۷]. برای تهیه لایه های نازک سولفید قلع روش های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی به کار گرفته شده است که مهم ترین آن ها عبارتند از: لایه نشانی لایه اتمی (ALD) لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)^۲، لایه نشانی الکتروشیمیایی (ECD)^۳ لایه

۱- مقدمه

SnS یکی از نیم رساناهای مهم گروه IV-VI با شکاف نوار مستقیم در محدوده ۱/۳۳-۲/۳۹ eV و شکاف نوار غیرمستقیم ۱/۱-۱ eV است که پتانسیل بسیار بالایی جهت کاربرد در موارد متفاوت دارد، از این رو پژوهشی که در زمینه ساخت این نیم رسانا صورت می گیرد رو به افزایش است [۱]. سولفید قلع به دلیل داشتن خواصی چون ضریب جذب بالا، سمیت کم، ارزان بودن، پایداری شیمیایی و فراوانی در محیط زیست توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲]. این نیمه هادی در سه فاز بلوری اورتورمبیک،

¹ Atomic Layer Deposition (ALD)

² Chemical Vapor Deposition (CVD)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۳۰

نشانی حمام شیمیایی (CBD)^۴، اسپری پیرولیز^۵، تبخیر در خلا^۶، کندو پاش امواج رادیویی^۷، سل-ژل^۸، تبخیر حرارتی^۹ و روش لایه نشانی جذب و واکنش پی در پی یونی^{۱۰}. [۱۲، ۱۰، ۱۱، ۲، ۳، ۴، ۸، ۹]

در اکثر روش‌های فوق، از دستگاه‌هایی پیچیده و یا گران قیمت و همچنین، دماهای بالا برای لایه‌نشانی لایه نازک استفاده می‌شود. از بین تمام روش‌های تهیه لایه های نازک، روش حمام شیمیایی بدلیل سادگی، تکرارپذیری، قابلیت کنترل بالا برای پارامترهای متفاوت، ارزان بودن و عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته همچون سیستم های خلا، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. [۱۳] از جمله مزیت‌های روش حمام شیمیایی، امکان تغییر و تنظیم پارامترهای متفاوت در محلول واکنش برای اعمال تغییرات دلخواه بر روی خصوصیات لایه‌های نازک تهیه شده است. [۴] در روش حمام شیمیایی برای تشکیل یک لایه نازک با کیفیت خوب بر زیر لایه، لازم است که فرایند واکنش شیمیایی در حمام که منجر به تشکیل لایه نازک می‌شود، به آهستگی صورت گیرد و در صورتیکه در فرایند تشکیل سولفید قلع از عامل کمپلکس دهنده استفاده نشود، ته نشینی و تشکیل ذرات جامد در محلول خیلی سریع رخ می‌دهد و در نتیجه یک لایه یکنواخت با چسبندگی مناسب بر زیر لایه بدست نمی‌آید. برای جلوگیری از ته‌نشینی سریع ترکیبات جامد و به منظور تهیه یک لایه نازک با کیفیت خوب، سرعت انجام واکنش و رشد لایه بایستی آهسته باشد، برای ایجاد این شرایط لازم است که از عامل کمپلکس دهنده استفاده شود. [۱۳ و ۲] در اکثر گزارشات منتشر شده، لایه های نازک سولفید قلع در محیط آمونیاکی تهیه شدند که در آنها از آمونیاک به‌عنوان لیگاند و یا تنظیم کننده pH استفاده شده است.

Ben و همکارانش در سال ۲۰۲۱، برای تهیه لایه های نازک سولفید قلع از آمونیاک و تری اتانول آمین استفاده کردند. [۱۴]

Javed و همکارانش در سال ۲۰۲۰ لایه های نازک سولفید قلع را با استفاده از آمونیاک، تری اتانول آمین و تیواستامید تهیه کرده و به بررسی خواص نوری، الکتریکی و ساختاری آنها پرداختند. [۱۵]

از انجاییکه آمونیاک ماده‌ای سمی، فرار و آلوده کننده محیط زیست است، لذا برخی از محققین در جهت حذف آمونیاک برای بدست آوردن لایه های نازک سولفید قلع با ساختار کریستالی از عامل‌های کمپلکس دهنده اسیدی از جمله استیک اسید، کلریدریک اسید، تارتاریک اسید و اولئیک اسید در pH های اسیدی و در بعضی از موارد شدیداً اسیدی (حتی کمتر از یک) گزارش‌هایی را منتشر کرده‌اند.

Abhira و همکارانش در سال ۲۰۲۱ لایه های نازک سولفید قلع را با استفاده از اولئیک اسید سنتز کردند. [۱۶]. Gedi و همکارانش در سال ۲۰۱۸ لایه های نازک سولفید قلع را با استفاده از تارتاریک اسید به‌عنوان عامل کمپلکس دهنده در محلول اسیدی سنتز کردند. [۱۷] از آنجا که یکی از مهمترین کاربردهای لایه نازک سولفید قلع بعنوان لایه جاذب در سلول های خورشیدی می باشد [۱۴] و با توجه به اینکه pH اسیدی برای ساختار سل مناسب نیست (زیرا محلول های اسیدی به لایه های زیرین سل های خورشیدی آسیب می‌رساند)، در نتیجه یکی از اهداف اصلی این مطالعه تهیه لایه های نازک سولفید قلع بدون استفاده از محلول آمونیاک و عوامل کمپلکس دهنده اسیدی است. در این پژوهش، برای تهیه لایه های نازک سولفید قلع به روش رسوب حمام شیمیایی به جای استفاده از محلول آمونیاک از دو عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین و نمک آمونیوم استات استفاده شده است. لایه‌های نازک سولفید قلع تهیه شده با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین علاوه بر زیر لایه شیشه ای، بر زیر لایه های پلاستیکی انعطاف‌پذیر پلی اتیلن ترفتالات نیز تهیه شدند. ویژگی های ساختاری، شیمیایی و نوری لایه‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش تحقیق

۲-۱-۱- تهیه لایه نازک سولفید قلع به روش رسوب حمام

شیمیایی

³ Electro Chemical Deposition (ECD)

⁴ Chemical Bath Deposition (CBD)

⁵ Spray pyrolysis

⁶ Vacuum evaporation

⁷ Radio Frequency- sputtering

⁸ Sol-gel

⁹ Thermal evaporation

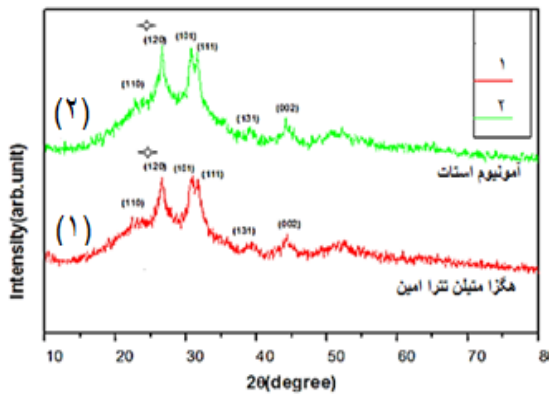
¹⁰ Successive Ionic Adsorption and Reaction (SILAR)

برای بررسی ویژگی های ساختاری از جمله نوع ساختار بلوری، تعیین اندازه بلورک ها و جهت گیری آنها در لایه های نازک تهیه شده با دو عامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات و هگزامتیلن تترا آمین تهیه شد. برای تهیه لایه نازک SnS با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین ابتدا ۸ ml از محلول کلرید قلع (M) (۰/۵) را با ۸ ml محلول هگزامتیلن تترا آمین (۰/۱M) در یک بشر مخلوط کرده سپس ۱۰ ml محلول تیواستامید (M) (۰/۴) را به محلول بالا افزوده و در ادامه، با ۱/۶ ml سود ۳ مولار pH محلول را تنظیم کرده و آن را در بالون ژوژه ۱۰۰ ml توسط آب مقطر دوبار تقطیر شده به حجم نزدیک ۱۰۰ رسانده و مجدداً pH محلول را روی ۶ تنظیم کرده و به حجم ۱۰۰ می رسانیم. همچنین، برای تهیه لایه های نازک سولفید قلع با استفاده از عامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات ۸ ml از محلول کلرید قلع (M) (۰/۵) را با ۸ ml محلول آمونیوم استات (۱M) در یک بشر مخلوط کرده، سپس، ۸ ml محلول تیواستامید (M) (۰/۴) به محلول بالا افزوده شد و pH محلول را بر ۶ تنظیم کرده، در ادامه مقدار ۱۰۰ ml از محلول های تهیه شده را در ظرف واکنشی که در آن ۸ اسلاید شیشه ای بطور عمود قرار داده شده است می ریزیم، سپس ظرف واکنش حاوی اسلایدها را در حمامی با دمای ۵۰C قرار می دهیم، پس از گذشت چند دقیقه از شروع واکنش، رنگ محلول واکنش ابتدا قهوه ای روشن و با گذشت زمان بتدریج پررنگ تر می شود. پس از مدت زمان ۲۴ ساعت، اسلایدهای شیشه ای را که فیلم های نازک SnS بر روی آن تشکیل شده اند، از محلول واکنش بیرون آورده و با آب مقطر شستشو می دهیم. در حین شستشو با انگشت سبابه سطح فیلم را تمیز کرده تا لایه هایی که چسبندگی کمی دارند و همچنین کلوئید های چسبیده به سطح فیلم از آنها جدا شود. در پایان مجدداً لایه ها را با آب مقطر شستشو داده و جهت انجام آزمایشات و تعیین ویژگی های ساختاری، شیمیایی و نوری، آن ها را در دمای محیط خشک می کنیم.

شکل ۱- الگوی XRD لایه های SnS تهیه شده در مدت ۲۴ ساعت و دمای ۵۰C با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده: ۱- هگزامتیلن تترا آمین ۲- نمک آمونیوم استات.

شکل (۱)، الگوهای XRD بدست آمده از لایه های SnS تهیه شده با استفاده از عوامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات و هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) در مدت ۲۴ ساعت با روش حمام شیمیایی را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در زوایای پراکندگی ۲θ برابر با ۴۵/۰۴°، ۳۸/۹۱°، ۳۱/۴۲°، ۳۰/۰۹°، ۲۶/۹۴° و ۲۱/۱۵° به ترتیب به صفحات (۱۱۰)، (۱۲۰)، (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۱۳۱) و (۰۰۲) از شبکه بلوری ساختار اورتورمبیک SnS مربوط می شود [۱۸] (JCPDS NO.39-0354). همانطور که در الگوهای XRD بدست آمده مشاهده می شود، در لایه های نازک تهیه شده ساختار بلوری اورتورمبیک SnS فاز اصلی و غالب است.

لازم بذکر است که در هر دو الگوی بدست آمده، یک پیک در زاویه ۲θ برابر با ۲۶° مربوط به صفحه (۱۲۰) از ساختار بلوری چهاروجهی SnO₂ نیز دیده می شود که این امر بیانگر تشکیل ساختار چهاروجهی SnO₂ همراه با تشکیل ساختار اورتورمبیک SnS در شرایط آزمایشگاهی ذکر شده است. دلیل این امر را می توان به غلظت اجزای واکنشگر و pH محلول حمام واکنش نسبت داد. با توجه به داده های بدست آمده از



شکل ۱- الگوی XRD لایه های SnS تهیه شده در مدت ۲۴ ساعت و دمای ۵۰C با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده: ۱- هگزامتیلن تترا آمین ۲- نمک آمونیوم استات.

شکل (۱)، الگوهای XRD بدست آمده از لایه های SnS تهیه شده با استفاده از عوامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات و هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) در مدت ۲۴ ساعت با روش حمام شیمیایی را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در زوایای پراکندگی ۲θ برابر با ۴۵/۰۴°، ۳۸/۹۱°، ۳۱/۴۲°، ۳۰/۰۹°، ۲۶/۹۴° و ۲۱/۱۵° به ترتیب به صفحات (۱۱۰)، (۱۲۰)، (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۱۳۱) و (۰۰۲) از شبکه بلوری ساختار اورتورمبیک SnS مربوط می شود [۱۸] (JCPDS NO.39-0354). همانطور که در الگوهای XRD بدست آمده مشاهده می شود، در لایه های نازک تهیه شده ساختار بلوری اورتورمبیک SnS فاز اصلی و غالب است.

لازم بذکر است که در هر دو الگوی بدست آمده، یک پیک در زاویه ۲θ برابر با ۲۶° مربوط به صفحه (۱۲۰) از ساختار بلوری چهاروجهی SnO₂ نیز دیده می شود که این امر بیانگر تشکیل ساختار چهاروجهی SnO₂ همراه با تشکیل ساختار اورتورمبیک SnS در شرایط آزمایشگاهی ذکر شده است. دلیل این امر را می توان به غلظت اجزای واکنشگر و pH محلول حمام واکنش نسبت داد. با توجه به داده های بدست آمده از

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر عامل کمپلکس دهنده بر ویژگی های ساختاری لایه های نازک SnS

نمونه	نوع عامل کمپلکس دهنده	a (nm)	b(nm)	c(nm)	D(nm)
SnS	آمونیم استات	۰,۴۳۵۵	۱,۱۲۲۴	۰,۴۰۱۶	۱۳
SnS	هگزامتیلن تترا آمین	۰,۴۳۵۵	۱,۱۲۲۴	۰,۴۰۱۶	۱۵,۴

۳-۲- اثر عامل کمپلکس دهنده بر ریخت‌شناسی لایه‌های نازک SnS

برای تعیین اندازه نانو ذرات و مورفولوژی ذرات تشکیل دهنده سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) استفاده شد. شکل (الف-د) تصاویر FE-SEM بدست آمده از لایه‌های نازک SnS تهیه شده در مدت ۲۴ ساعت لایه‌نشانی با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات و هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) بر زیر لایه شیشه‌ای در بزرگنمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر FE-SEM بدست آمده مشاهده می‌شود، سطح لایه‌های نازک بدست آمده از ذرات کوچکی پوشیده شده است که تقریباً تمام سطح زیر لایه را در برمی‌گیرد. با دقت در تصاویر بدست آمده مشاهده می‌شود که لایه‌های نازک تهیه شده با لیگاند آمونیوم استات (الف-ج) در مقایسه با لایه‌های نازک تهیه شده با لیگاند هگزامتیلن تترا آمین (د-د) دارای ذراتی با دانه بندی ریزتر و تراکم بیشتری می‌باشد. همچنین، سطح لایه‌های تهیه شده با آمونیوم استات فاقد کلاستر است اما سطح لایه‌های تهیه شده بوسیله هگزامتیلن تترا آمین از کلاسترهای صفحه‌ای شکل با اندازه تقریبی ۵۰-۱۰۰ نانومتر پوشیده شده است. که این امر ناشی از اثر لیگاند در تشکیل این صفحات است. لازم بذکر است که این کلاسترها خود از تجمع دانه‌های ریز تشکیل شده‌اند و همانطور که مشاهده می‌شود این کلاسترها در بافت اصلی (ماتریس) لایه‌های نازک وجود ندارند و فقط به سطح آن چسبیده است. این کلاسترها با اعمال ۳ تا ۵ دقیقه امواج فراصوتی به لایه‌ها از سطح لایه‌ها جدا شدند که در شکل (۳) آورده شده است. شکل (۳) تصاویر FE-SEM بدست آمده از لایه‌های نازک SnS تهیه شده با لیگاند هگزامتیلن تترا آمین پس اعمال ۳ دقیقه امواج فراصوتی به زیر لایه شیشه‌ای را در بزرگنمایی‌های متفاوت، نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۳) مشخص است، درصد قابل توجهی از کلاسترهای موجود در سطح فیلم نسبت به

الگوهای XRD و استفاده از معادله دبای - شرر ، متوسط اندازه بلورک‌ها محاسبه می‌شود [۱۹] .

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

در رابطه (۱)، D اندازه بلورک، K یک مقدار ثابت برابر $\lambda_{0.90}/\lambda_{0.10}$ طول موج اشعه ایکس به کار رفته برابر با 0.15406 نانومتر، θ زاویه برحسب درجه و β پهنای قله در نصف بیشینه ارتفاع آن (FWHM) برحسب رادیان است و معمولاً برای بلندترین قله موجود در الگو در نظر گرفته می‌شود. با در نظر گرفتن پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) متوسط اندازه بلورک‌ها تخمین زده شد که در جدول (۱) آورده شده است. همچنین، پارامترهای شبکه (a, b, c) برای ساختار بلوری اورتورمبیک SnS بر اساس پیک‌های XRD بدست آمده و با استفاده از رابطه براگ (۲) و معادله (۳) تعیین شد:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۲)$$

در رابطه براگ (۲)، d فاصله صفحات بلوری، n مرتبه تفرق، که معمولاً یک است، λ طول موج اشعه ایکس برابر با 0.15406 نانومتر و (h,k,l) اندیس‌های میلر است.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۳)$$

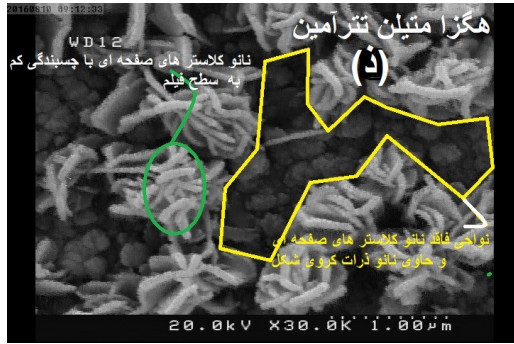
از ترکیب دو معادله (۲) و (۳) معادله (۴) حاصل می‌شود که برای محاسبه پارامتر شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۴)$$

نوع ساختار بلوری، پارامترهای شبکه و متوسط اندازه بلورک‌ها برای لایه‌های نازک SnS تهیه شده با استفاده از دو عوامل کمپلکس دهنده محاسبه شده و در جدول (۱) آمده است .

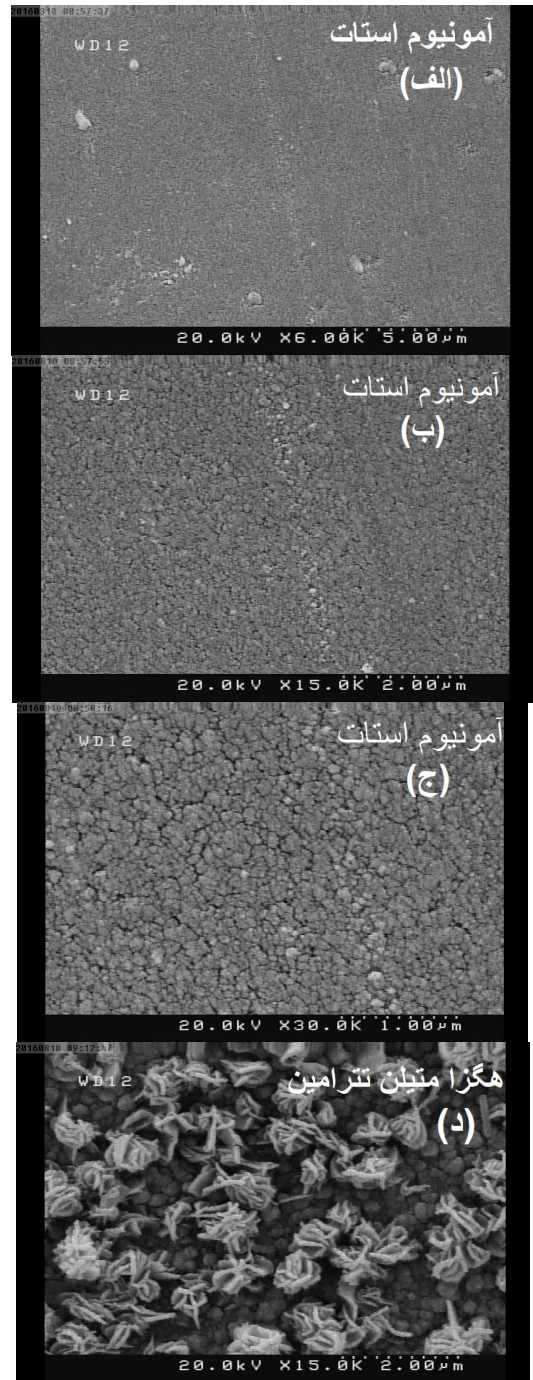
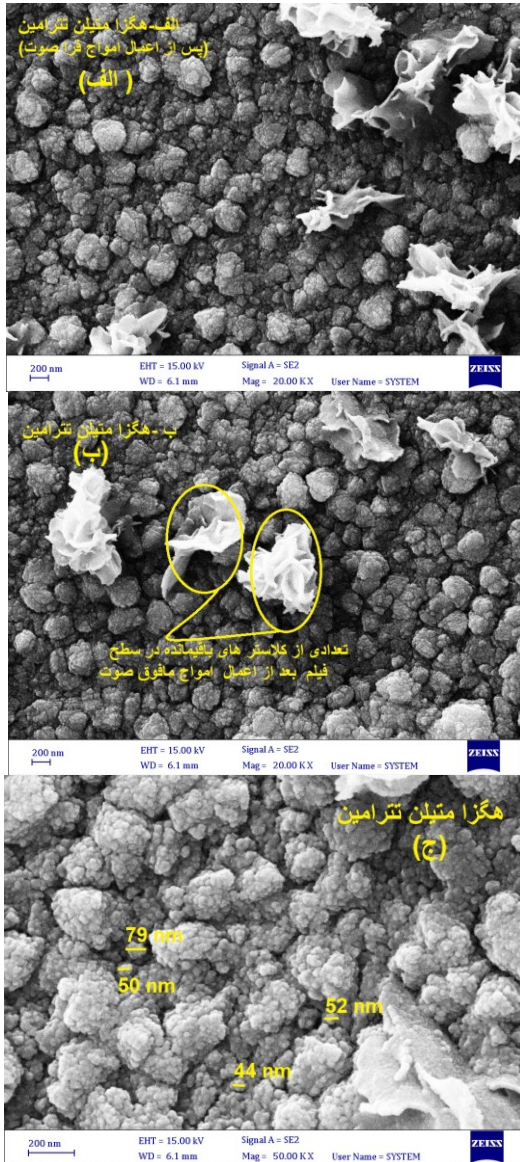
مقادیر بدست آمده برای پارامترهای شبکه (a و b و c) مربوط به ساختار اورتورمبیک SnS تهیه شده در این پژوهش با مقادیر گزارش شده در مقالات که به ترتیب برابر با $0.4340/0.1200$ و 0.3987 نانومتر بوده است در سازگاری خوبی قرار دارد [۲۰].

جدول ۱- ویژگی‌های بلوری بدست آمده برای لایه‌های نازک SnS تهیه شده با دو عامل کمپلکس دهنده متفاوت.

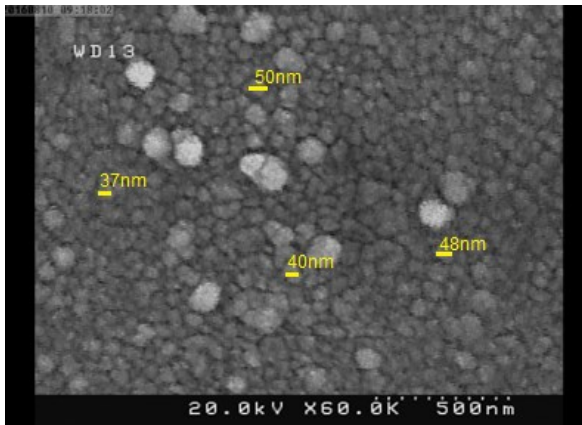


شکل ۲ (د-د)، در اثر اعمال امواج فرا صوت از سطح فیلم جدا شده اند. با توجه به تصاویر FE-SEM بدست آمده در شکل (ج)، لایه‌های نازک SnS تهیه شده با لیگاند هگزامتیلن تترامین (HMTA)، از ذرات شبه کروی با ابعاد تقریبی ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر که بصورت متراکم سطح زیر لایه را پوشانده است، تشکیل می‌شود.

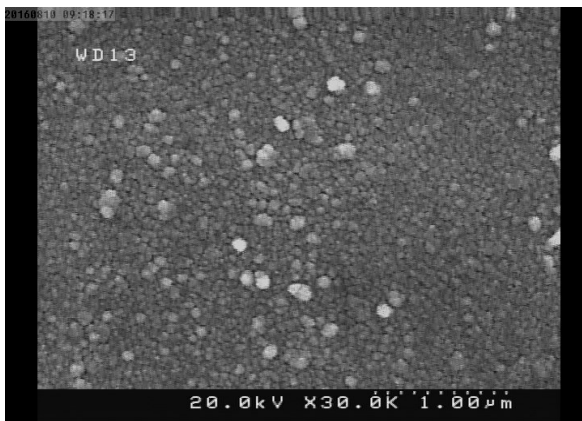
شکل ۲-تصاویر FE-SEM از لایه های نازک SnS تهیه شده در مدت ۲۴ ساعت با استفاده از عوامل کمپلکس دهنده : (الف-ج) آمونیوم استات و (د-د) هگزامتیلن تترامین در بزرگنمایی‌های متفاوت.



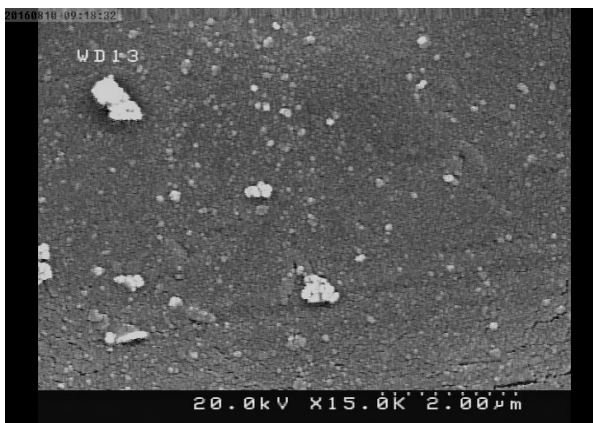
شکل ۳ (الف-ج) : تصاویر FE-SEM پس از اعمال ۳ دقیقه امواج فرا صوت به لایه های نازک SnS تهیه شده بر روی زیر لایه شیشه ای با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) در بزرگنمایی های متفاوت.



۳-۳- ریخت شناسی لایه های نازک SnS تهیه شده با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین بر زیر لایه انعطاف پذیر پلی اتیلن تر فتالات



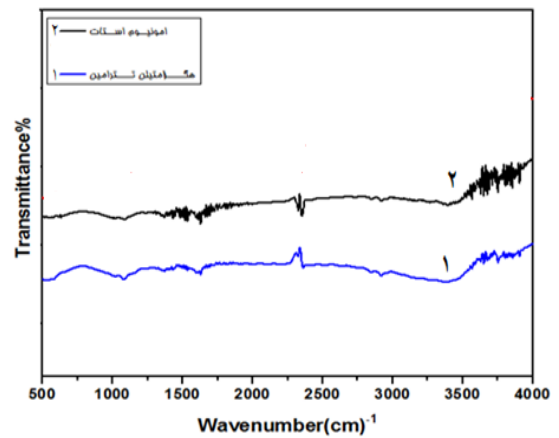
شکل (۴)، تصاویر FE-SEM از لایه های نازک SnS تهیه شده با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین بر روی زیر لایه پلاستیکی انعطاف پذیر پلی اتیلن تر فتالات (PET) پس از اعمال ۵ دقیقه امواج فرا صوت، در بزرگنمایی های متفاوت را نشان می دهد. همانطور که در تصاویر FE-SEM بدست آمده در شکل (۴) مشاهده می شود، کلاسترهایی که قبلا در سطح لایه های نازک تهیه شده بر زیر لایه شیشه ای در شکل ۲ (د-ذ) وجود داشته است، پس از اعمال امواج فرا صوت به فیلم، بطور قابل توجهی حذف شده اند. در واقع این کلاسترها در اثر واکنش های هموزن (تشکیل رسوب) در رقابت با واکنش های هتروژن (تشکیل فیلم) بر روی زیر لایه بوجود آمده و چسبندگی بسیار ضعیفی به سطح فیلم داشته، که با اعمال امواج فرا صوت به فیلم از سطح فیلم جدا شده اند (شکل ۴). لازم به ذکر است، ماتریس اصلی فیلم که از ذرات کروی با ابعاد تقریبی ۳۰-۵۰ نانومتر تشکیل شده است، چسبندگی بسیار خوبی با زیر لایه داشته و حتی با اعمال امواج فرا صوت به تراکم ذرات چسبیده به زیر لایه همانطور که در شکل (۴) مشاهده می شود تغییر نمی کند و همچنین، هیچگونه ترک خوردگی و یا کنده شدن فیلم از سطح زیر لایه اتفاق نمی افتد.



شکل ۴- تصاویر FE-SEM پس از اعمال ۵ دقیقه امواج فرا صوت به لایه های نازک SnS تهیه شده بر روی زیر لایه انعطاف پذیر پلی اتیلن تر فتالات (PET) با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) در بزرگنمایی های متفاوت.

۳-۳- تعیین نوع ترکیب شیمیایی لایه های نازک SnS تهیه شده

شده



شکل ۴- طیف FT-IR لایه نازک SnS تهیه شده در مدت ۲۴ ساعت لایه نشانی با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده متفاوت

برای بررسی حضور و یا عدم حضور ناخالصی های آلی در فیلم های تهیه شده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. برای گرفتن طیف FT-IR از لایه های تهیه شده، ابتدا نمونه را با تراشیدن فیلم از سطح زیر لایه جدا کرده (نمونه از سطح شیشه به آرامی و به وسیله تیغ خراش داده شد) سپس آن را با مقدار مناسبی از پتاسیم برمید مخلوط کرده و بصورت قرص شفاف در آوردیم، پس از آن قرص های تهیه شده را برای گرفتن طیف IR در محل نمونه دستگاه قرار دادیم. شکل (۴) طیف FT-IR بدست آمده از لایه های SnS تهیه شده در مدت ۲۴ ساعت با استفاده از عوامل کمپلکس دهنده امونیم استات و هگزا متیلن تترامین را نشان می دهد.

وجود یک نوار جذب در ناحیه 2350 cm^{-1} و یک پیک ضعیف در محدوده 900 cm^{-1} در طیف FT-IR بدست آمده در هر دو لایه نشان دهنده تشکیل SnS بوده که با پیک جذبی استاندارد SnS همخوانی دارد. [۲۱]

نوار ضعیف ظاهر شده در محدوده 1600 cm^{-1} و یک پیک پهن مشاهده شده در محدوده $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به ارتعاشات خمشی و کششی مولکول های آب (رطوبت) جذب شده با لایه نسبت داده می شود. جذب رطوبت با لایه های نازک

نانوساختار با وجود خشک کردن آنها در آن توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۲۳ و ۲۴]

۳-۴- خواص نوری لایه های نازک SnS تهیه شده با استفاده از عوامل کمپلکس دهنده متفاوت

شکل ۵ الف، طیف عبوری لایه های نازک سولفید قلع تهیه شده با استفاده از عامل کمپلکس دهنده هگزا متیلن تترامین بر روی زیر لایه های شیشه ای و پلاستیکی (PET) در دمای 50°C و مدت زمان لایه نشانی ۲۴ ساعت را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود، میزان عبور نور فیلم های تهیه شده بر روی زیر لایه PET در نواحی طول موج های بلند تر نسبت به فیلم های تهیه شده بر روی زیر لایه شیشه ای (شکل ۳) نسبت فیلم های تهیه شده بر زیر PET (شکل ۴) باشد. میزان عبور نور در ناحیه مرئی ($400-700 \text{ nm}$) دهنده تقریباً کمتر از ۲۰٪ است. درصد پایین عبور نور در طول موج های کوتاه بیانگر جذب ذاتی در لایه های SnS می باشد و تاییدی بر این واقعیت که ترکیبات SnS خصوصیات جذبی خوبی را در ناحیه مرئی نشان می دهند [۲۲].

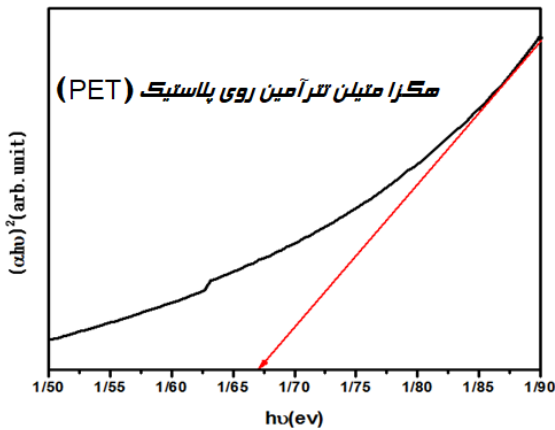
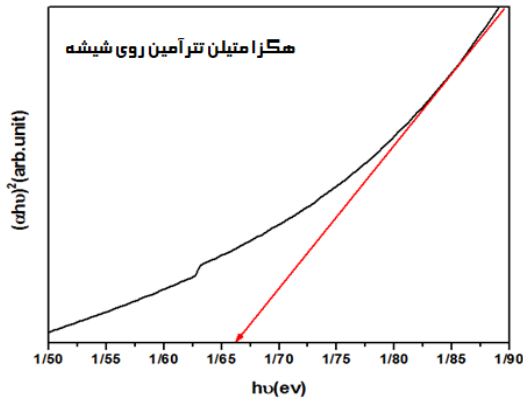
برای محاسبه مقدار انرژی شکاف نوار لایه های نازک بدست آمده از رابطه شناخته شده (۵) در مورد نیم رساناها استفاده شده است

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

در رابطه (۵)، B یک مقدار ثابت، h ثابت پلانک، ν فرکانس فوتون و n برای نیمه هادی هایی با انرژی شکاف مستقیم برابر $\frac{1}{2}$ و برای نیمه هادی با انرژی شکاف غیر مستقیم برابر $\frac{3}{2}$ می باشد.

از برون یابی ناحیه خطی نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به ضریب جذب صفر، مقدار انرژی شکاف نوار لایه ها بدست می آید. چنانچه در شکل (۶) مشاهده می شود مقدار انرژی شکاف نوار لایه های نازک تهیه شده با هگزا متیلن تترامین و امونیم استات در مدت زمان لایه نشانی ۲۴ ساعت به ترتیب برابر $1/70$

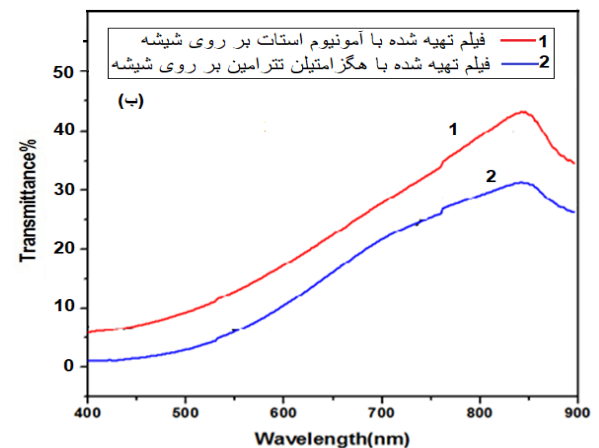
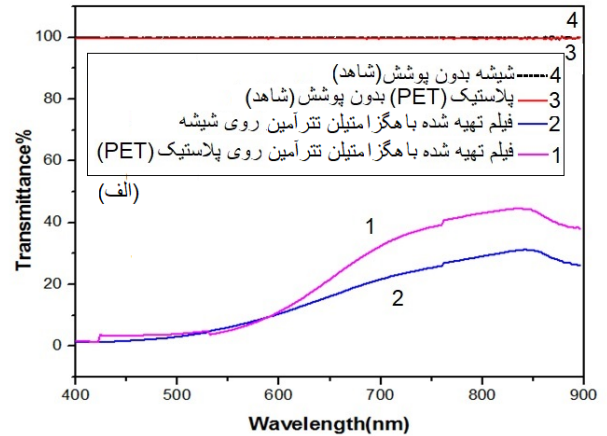
و $1/67$ الکترون ولت است که در سازگاری خوبی با مقدار شکاف نوار بدست آمده برای SnS توسط سایر پژوهشگران قرار دارد [۶].



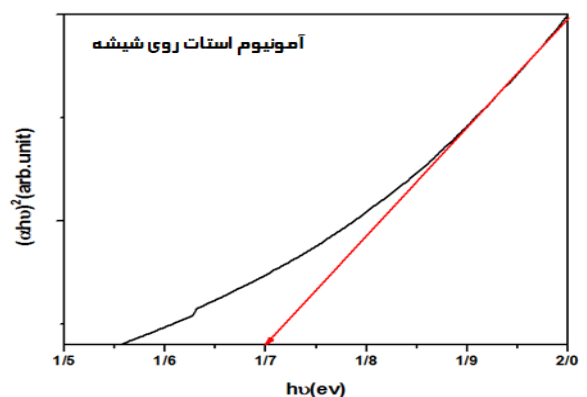
شکل ۶- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای لایه های نازک SnS تهیه شده با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات (HMTA) و هگزامتیلن تترآمین بر روی زیر لایه های شیشه ای و پلاستیکی.

۴- نتیجه گیری

لایه های نازک نانوبلوری نیم رسانای سولفید قلع به روش لایه نشانی حمام شیمیایی در محیط فاقد آمونیاک و با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده آمونیوم استات و هگزامتیلن تترآمین با موفقیت تهیه شد. لایه های سولفید قلع بدست آمده از لحاظ چسبندگی به زیر لایه، همچنین، یکنواخت بودن پوشش سطح در وضعیت خوبی قرار داشتند. لایه های نازک سولفید قلع تهیه شده از نانوذرات کروی شکل متراکم با ابعاد تقریبی $30-70$ نانومتر تشکیل شدند. نتایج الگوهای XRD از لایه ها نشان داد که لایه های نانو ساختار سولفید قلع بدست آمده به خوبی بلوری شده و دارای ساختار اورتورمبیک هستند. مقدار انرژی شکاف نوار لایه ها ($1/70-1/67$ الکترون ولت) در سازگاری خوبی با مقادیر گزارش شده توسط سایر پژوهشگران بوده، همچنین، لایه های تهیه شده مقدار نور کمی را در ناحیه مرئی از خود عبور دادند، در نتیجه به-



شکل ۵- طیف های عبوری لایه های نازک SnS تهیه شده: (الف) بر روی زیر لایه انعطاف پذیر پلاستیکی PET و شیشه با استفاده از عامل کمپلکس دهنده HMTA، (ب): بر روی زیر لایه شیشه با استفاده از دو عامل کمپلکس دهنده HMTA و آمونیوم استات.



عنوان یک جاذب مناسب در سلول‌های خورشیدی می‌تواند استفاده شود.

مراجع

- [9] S. Mahdi Mohamed, A. Hmood, K. Ibrahim, M. Naser Ahmed, M. Bououdina, "Dependence of pH on Phase Stability, Optical and Photoelectrical Properties of SnS Thin Films," Superlattices and Microstructures, 2019.
- [10] F. Gode, E. Guneri, & O. Baglayan, "Effect of tri-sodium citrate concentration on structural, optical and electrical properties of chemically deposited tin sulfide films." Applied Surface Science, 318, 227-233 2014.
- [11] C. Gao, H. Shen, L. Sun, & Z. Shen, "Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures," Materials Letters, 65(9), 1413-1415, 2011.
- [12] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, & S. H. Park, "Chemically deposited cubic SnS thin films for solar cell applications," Solar Energy, 139, 238-248, 2016.
- [13] T. H. Patel, "A novel route to nanocrystalline semiconducting SnS thin films suitable for photovoltaic structures," AIP(In AIP Conference Proceedings) 536, 1127-1128, 2013.
- [14] M. Ben Mbarek, M. Reghima, N. Yacoubi, N. Barradas, E. Alves, N. Bundaleski, O. Teodoro, M. Kunst, R. Schwarz, "Microwave transient reflection in annealed SnS thin films," Materials Science in Semiconductor Processing, 121, 105302, 2021.
- [15] A. Javed, N. Khan, S. Bashir, M. Ahmad, M. Bashir, "Thickness dependent structural, electrical and optical properties of cubic SnS thin films," Materials Chemistry and Physics, 246 122831, 2020.
- [16] N. Abhiram, D. Thangaraju, R. Marnadu, S. Gunasekaran, V. Santhana, J. Chandrasekaran, N.S.M.P. Latha Devi, M. Shkird, S. AlFaify "Development of morphology tuned SnS hierarchical structures for enhanced photosensitive photodiode fabrication," Inorganic Chemistry Communications, 129 -108623, 2021.
- [17] S. Gedi, V. Reddy, M. Reddy, T. R.Reddy Kotte, Y.sang Park, and W. Kyoung Kim, "Effect of C4H6O6 concentration on the properties of SnS thin films for solar cell applications," Applied Surface Science, 2018.
- [18] A. Mukherjee, & P. Mitra, "Characterization of tin (II) sulphide thin film synthesized by
- [1] A. Dhanya, C. Deepa, K. Geetanjali, M. Anupama, & T.Remadevi, "Effect of post deposition by UV irradiation on chemical bath deposited tin sulfide thin films," Applied Physics A, 116(3), 1467-1472, 2014.
- [2] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, F. Altindemir, F. Gode, & C. Gumus, "Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition," applied surface science, 257(4), 1189-1195, 2010.
- [3] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, & S. H. Park, "Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent," Journal of Alloys and Compounds, 689, 938-944, 2016.
- [4] A. Akkari, M. Regima, C. Guasch, & N. Kamoun Turki, "Effect of deposition time on physical properties of nanocrystallized SnS zinc blend thin films grown by chemical bath deposition," In Advanced Materials Research, 324, 101-104, 2011.
- [5] A. Higareda-S´anchez, R. Mis-Fern´andez, I. Rimmaudo, E. Camacho-Espinosa, J. L. Peñna E, "Evaluation of pH and deposition mechanisms effect on tin sulfide thin films deposited by chemical bath deposition," Super lattices and Microstructures, 151-106831, 2021.
- [6] M. Du, X. Yin, & H. Gong, "Effects of triethanolamine on the morphology and phase of chemically deposited tinsulfide," Materials Letters, 152, 40-44, 2015.
- [7] P. C. Huang, J. L. Huang, S. C.Wang, M. O. Shaikh, & C. Y. Lin, "Photoelectrochemical properties of orthorhombic and metastable phase SnS nanocrystals synthesized by a facile colloidal method," Thin Solid Films, 596, 135-139, 2015.
- [8] S Gedia, V.Reddy, M. Reddy, S. Alhammadi, Ph.Reddy Guddetib, T.R. Reddy Kotteb, Ch. Parka, "Influence of deposition temperature on the efficiency of SnS solar cells," Solar Energy 184 305-314,(2019).

deposited SnS thin films,” Thin Solid Films, 585, 40-44, 2015.

[21] R. Mariappan , T. Mahalingam, V. Ponnuswamy “ Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films, ” Optik 122 2216 – 2219, 2011.

[22] A. Akkari, T. Ben Nasr, & N. Kamoun, “ Structural and optical properties of Tin sulphide thin films, ” AIP (In AIP Conference Proceedings),(Vol. 935, No. 1), 37-42, 2007.

successive chemical solution deposition,” Indian Journal of Physics, 89(10), 1007-1012. 2015.

[19] A. Basak, S. S. Mishra, U. P. Singh, & A. Mondai, “Analysis of chemically deposited SnS thin film for solar cell application, ” IEEE, 1-4, 2015.

[20] S. A. Bashkirov, V. F. Gremenok, V. A. Ivanov, V. Shevtsova, & P. P. Gladyshev, “Influence of substrate material on the microstructure and optical properties of hot wall



Preparation of nano-structured SnS thin films by chemical bath deposition method and investigating complexing agent on its properties

S.M. Mohamad¹, A.Ghoudarzi^{2,*}, R. Sahraei³

1. Department of chemistry, Faculty of Sciences, Golestan University, Golestan, Gorgan

2. Department. of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Gorgan, Iran

3. Department of chemistry, Faculty of Sciences, Ilam University, Ilam

Abstract: In this study, nanostructured SnS thin films were prepared using two complexing agents of ammonium acetate and hexamethylenetetramine (HMTA) by chemical bath deposition method on the glass and polyethylene terephthalate (PET) substrate. The effect of complexing agents on surface morphology, structure, optical properties and particle size of the films were investigated by various techniques. The FE-SEM images of the samples showed that the SnS nanoparticles were coated as dense and homogenous on the substrate. The XRD results indicated that the SnS thin films well-crystallized and had orthorhombic crystal structure. The energy gap values of the films varied from 1.06 to 1.07 eV. The results of ultraviolet-visible spectrum of the samples showed that the SnS films had low transmittance values in the visible region, therefore they can be used as an absorber layer in the solar cells.

Keywords: thin film, tin sulfide, optical properties, absorber layer, chemical bath deposition.