





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم به منظور کاربری
در صنعت

نگارنده:

نیلوفر فکری

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۶

سرمایه ای اندک و شاید هیچ تقدیم به محضر:

آسمان (تعالی اسم)، بلندای رفیعش و مهربانی بی مانندش

حضرت باران (سلام الله علیها) و پدر و همسر و خاندانش

حضرت عشق (علیه السلام) و برادر و یاران باوفایش

حضرت بهار (عجل الله فرجه) و ظهور با طراوتش

و همچنین

پدر و مادرم

که ذکر و دعاهای آن ها، فرش مسیر تلاشم شد.

و همه ی کسانی که محظ ای بعد انسانی و وجدانی خود را فراموش نمی کنند و بر آستان کران سنگ انسانیت سرفرود

می آورند و انسان را با همه ی تفاوت هایش ارج می دهند.

در اینجا بر خود لازم می‌دانم که از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر حسین غنشی که انجام این پروژه بدون
راهنمودها و پشتیبانی‌های ارزنده‌شان امکان پذیر نبود؛ کمال تشکر و قدردانی را به‌ عمل آورم.

از مسئولین محترم آزمایشگاه نانو، جناب آقای مهندس عسکری و جناب آقای مهندس شهیدی، به خاطر همکاری
صمیمانه‌شان در طول مدت انجام کارهای آزمایشگاهی مربوط به پروژه، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از همراهی و همدلی خانواده، دوستان، همکلاسی‌ها، مسئولین محترم دانشکده و... صمیمانه تشکر می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب نیلوفر فکری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه "سننز و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم به منظور کاربری در صنعت" با راهنمایی آقای دکتر حسین عشقی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه 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 پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه پیج نوع مدرک یا امتیازی در ه پیج جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد 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 پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- فکری، نیلوفر؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، « تاثیر زمان لایه نشانی بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی»، سومین همایش ملی و کارگاههای تخصصی علوم و فناوری نانو (NCWNN1396)، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان.

۲- فکری، نیلوفر؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، « تاثیر زیرلایه بر موفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه یزد، صفحات ۱۴۴۹-۱۴۵۲.

۳- فکری، نیلوفر؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، « تاثیر pH محلول بر موفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)»، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه یزد.

۴- فکری، نیلوفر؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، « تاثیر بازپخت بر موفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانوساختار CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)»، بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه شهرکرد.

چکیده

در این تحقیق تجربی، به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، ترموالکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نانوساختارهای سولفید کادمیم (CdS) در شرایط مختلف رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) پرداخته ایم. برای مشخصه یابی نمونه ها از: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان، اثر سیبک، مشخصه جریان - ولتاژ (I-V)، طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) و مشخصه یابی فوتورسانایی استفاده شده است.

به منظور تهیه لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم (CdS) از محلول آبی شامل ۲۵ ml استات کادمیم ۰/۰۰۲۴ مولار ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cd^{2+} ، ۲۵ ml تیوره ۰/۰۰۶ مولار (H_2NCSNH_2) به عنوان منبع یون های S^{2-} ، و ۲۵ ml آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) استفاده شد. در این تحقیق به منظور مطالعه خاصیت فوتورسانش در لایه های نازک CdS کمیت های زیر به عنوان پارامتر متغیر مورد بررسی قرار گرفتند: زمان لایه نشانی و تاثیر بازپخت (بخش ۲-۴)، نوع زیرلایه: شیشه و FTO (بخش ۳-۴) و سرانجام تغییرات pH (بخش ۴-۴).

بسته به شرایط رشد، تصاویر SEM نمونه ها نشانگر شکل گیری نانو دانه هایی با ابعاد میانگین کوچکتر از ۱۰۰ nm روی سطح لایه ها می باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس و همچنین خواص ترموالکتریکی به ترتیب نشان دهنده تشکیل ساختار آمورف و بلوری، و رسانندگی نوع n در لایه هاست. همچنین مشخص شد، فرایند بازپخت باعث بهبود خواص ساختاری و افزایش تراکم نواقص شبه بخشنده در لایه ها منجر شده و این به نوبه خود بر خواص الکتریکی و اپتیکی نمونه ها از جمله گاف نواری آنها تاثیر می گذارد.

کلید واژه ها: سولفید کادمیم، رسوب گذاری حمام شیمیایی، نانو ذرات، لایه نازک، خواص ساختاری، مورفولوژی، خواص الکتریکی، خواص ترمو الکتریکی، خواص اپتیکی.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک نانوساختار سولفید کادمیم و مروری بر مقالات

- ۱-۱ مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک ۲
- ۱-۱-۱ اهمیت لایه‌های نازک ۲
- ۱-۱-۲ فیزیک لایه‌های نازک ۳
- ۱-۱-۳ کیفیت لایه‌های نازک ۴
- ۱-۱-۴ روش‌های سنتز لایه‌های نازک ۵
- ۱-۱-۵ روش‌های آنالیز لایه‌های نازک ۵
- ۱-۱-۶ کاربرد لایه‌های نازک ۶
- ۲-۱ لایه‌های نازک سولفید کادمیم ۶
- ۳-۱ روش‌های رشد سولفید کادمیم ۷
- ۱-۳-۱ رسوب گذاری حمام شیمیایی ۷
- ۴-۱ مزایای روش رسوب گذاری حمام شیمیایی ۸
- ۵-۱ مروری بر مقالات در زمینه لایه‌های نازک سولفید کادمیم تهیه شده به روش حمام شیمیایی .. ۸
- ۱-۵-۱ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید کادمیم ۸
- ۱-۵-۲ بررسی اثر pH بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید کادمیم ۱۲
- ۱-۵-۳ بررسی اثر زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید کادمیم ۱۵
- ۱-۵-۴ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید کادمیم ۱۸
- ۱-۵-۵ بررسی خواص فوتو رسانش در لایه‌های نازک سولفید کادمیم ۲۱

فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم

۲۶	۱-۲ مقدمه
۲۶	۲-۲ مشخصه یابی ساختاری (پراش پرتو ایکس : (XRD)
۲۹	۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۳۱	۴-۲ آنالیز شیمیایی (مشخصه یابی EDX)
۳۲	۵-۲ اثر سیبک
۳۳	۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی
۳۴	۷-۲ طیف سنجی رامان
۳۶	۸-۲ طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)
۳۷	۱-۸-۲ گاف نواری
۳۷	۹-۲ مشخصه یابی فوتورسانایی

فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم

۴۰	۱-۳ مقدمه
۴۰	۲-۳ روشهای رشد و سنتز لایه های نازک
۴۱	۳-۳ روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)
۴۲	۴-۳ رشد و سنتز لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم
۴۲	۱-۴-۳ معرفی و آماده سازی زیرلایه ها
۴۳	۲-۴-۳ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه لایه ها
۴۳	۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

فصل چهارم: نتایج و بحث وابسته به سنتز لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم

۴-۱ مقدمه	۴۸
۴-۲ بررسی تاثیر زمان لایه نشانی و همچنین بازپخت نمونه ها بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم	۴۸
۴-۲-۱ بررسی تاثیر زمان لایه نشانی	۴۸
۴-۲-۲ بررسی تاثیر بازپخت	۵۵
۴-۳ بررسی تاثیر زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم	۶۲
۴-۴ بررسی تاثیر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم	۶۶
مراجع	۷۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ : برخی از خواص فیزیکی سولفید کادمیم در دمای اتاق ۶
- جدول ۱-۲ : تاثیر بازپخت بر گاف انرژی و میزان شدت لبه‌ی نوار جذب برای لایه‌ای با ضخامت μm ۰/۷۰ ۲۰
- جدول ۱-۳ : جزئیات نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های مختلف لایه‌نشانی ۴۴
- جدول ۲-۳ : جزئیات نمونه‌های سنتز شده بر روی زیرلایه‌های متفاوت ۴۴
- جدول ۳-۳ : جزئیات نمونه‌های سنتز شده در pH های مختلف محلول ۴۵
- جدول ۳-۴ : جزئیات نمونه‌های بازپخت شده بر روی زیرلایه شیشه ۴۵
- جدول ۱-۴ : نتایج مربوط به طیف EDX نمونه‌ها ۵۰
- جدول ۲-۴ : مشخصات ساختاری محاسبه شده نمونه S₁₋₄₀₀ وابسته به قله (۱۰۰) ۵۷
- جدول ۳-۴ : نتایج وابسته به اندازه‌گیری مربوط به جریان نوری (I_{ph}) و حساسیت نوری نمونه S₁₋₄₀₀ ۶۰
- جدول ۴-۴ : نتایج مربوط به طیف EDX نمونه‌ها ۶۹

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: تغییرات ضخامت لایه ها بر حسب زمان رسوب گذاری ۹
- شکل ۱-۲: الگوی پراش XRD لایه های نازک سولفید کادمیم در زمان های متفاوت لایه نشانی ۹
- شکل ۱-۳: مقدار گاف نواری اپتیکی و انرژی اوربکس بر حسب زمان رسوب گذاری ۱۰
- شکل ۱-۴: تصاویر SEM لایه های سولفید کادمیم تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تحت تابش میکروموج با توان ۲۰۰ وات برای الف (۵، ب) ۶ و ج) ۷ دقیقه ۱۱
- شکل ۱-۵: الگوی پراش XRD لایه های نازک سولفید کادمیم برای pH: الف) ۹/۵ (ب) ۱۰ (ج) ۱۰/۵ ۱۱
- د) ۱۱ ۱۲
- شکل ۱-۶: تصاویر SEM لایه های نازک سولفید کادمیم برای pH: الف) ۹/۵ (ب) ۱۰ (ج) ۱۰/۵ (د) ۱۱ ۱۳
- شکل ۱-۷: مقدار جذب اپتیکی لایه های نازک سولفید کادمیم برای pH: الف) ۹/۵ (ب) ۱۰ (ج) ۱۰/۵ ۱۴
- د) ۱۱ ۱۴
- شکل ۱-۸: الگوی پراش XRD لایه های نازک سولفید کادمیم روی زیرلایه شیشه و زیرلایه ITO. ۱۵
- شکل ۱-۹: طیف رامان لایه های نازک CdS آماده شده بر روی زیرلایه شیشه و ITO ۱۶
- شکل ۱-۱۰: تصاویر AFM لایه های نازک CdS را روی دو نوع زیرلایه الف (شیشه، ب) ITO ۱۷
- شکل ۱-۱۱: الگوی پراش XRD لایه های CdS بازپخت شده در محیط نیتروژن ۱۹
- شکل ۱-۱۲: طیف عبور اپتیکی از لایه های CdS با ضخامت $0.70 \mu\text{m}$ بازپخت نشده و بازپخت شده در محیط نیتروژن و دماهای متفاوت ۲۰
- شکل ۱-۱۳: α^2 بر حسب $h\nu(\text{eV})$ لایه های CdS با ضخامت $0.70 \mu\text{m}$ بازپخت نشده و بازپخت شده در محیط نیتروژن در دماهای متفاوت ۲۱
- شکل ۱-۱۴: منحنی های نورتابی لایه های نازک CdS آماده شده توسط روش های CBD و SP : الف (تازه رشد یافته، ب) بازپخت شده در دمای $673/15 \text{ K}$ و در محیط He/O_2 ، در حضور بخار CdCl_2 ۲۳
- شکل ۱-۲: طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس ۲۷

شکل ۲-۲: تصویر دستگاه پراش اشعه ایکس مدل D8-Advance Bruker در دانشگاه دامغان..... ۲۸

شکل ۳-۲: برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه ۳۱

شکل ۴-۲: تصویری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN- XMU در پژوهشگاه رازی ۳۱

شکل ۵-۲: (الف) طرح شماتیکی از ساز و کار اثر سیبک در نیمرساناهای نوع n و p (ب) تصویر دستگاه اثر سیبک مورد استفاده در تعیین نوع رسانندگی نمونه ها، در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۳

شکل ۶-۲: تصویری از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 ، در دانشگاه صنعتی شاهرود جهت بررسی رسانندگی سطحی نمونه ها ۳۴

شکل ۷-۲: تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۵

شکل ۸-۲: تصویری از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo - 1800، در دانشگاه صنعتی شاهرود جهت مشخصه یابی اپتیکی نمونه ها ۳۶

شکل ۹-۲: طیف نور گسیلی از لامپ هالوژن مورد استفاده ۳۸

شکل ۱-۳: (الف) طرح شماتیک دستگاه حمام شیمیایی و (ب) تصویر دستگاه حمام شیمیایی به کار رفته برای سنتز نمونه ها، در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۲

شکل ۲-۳: تصویر کوره ی باکس ۱۲۰۰ درجه در دانشگاه صنعتی شاهرود، برای بازپخت نمونه ها. ۴۶

شکل ۱-۴: تصاویر SEM نمونه های مورد بررسی از بالا و مقطع عرضی ۴۹

شکل ۲-۴: تصاویر EDX لایه های مورد بررسی ۵۰

شکل ۳-۴: طیف XRD نمونه های تحت بررسی. ۵۱

شکل ۴-۴: طیف رامان نمونه های تحت بررسی. ۵۲

شکل ۵-۴: مشخصه ولتاژ-دما در نمونه های رشد داده شده. ۵۲

شکل ۶-۴: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی. ۵۳

شکل ۷-۴: (الف)، (ب) و (ج) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های مورد بررسی؛ (د) نمودار تغییرات گاف نواری در این سه نمونه بر حسب زمان لایه نشانی. ۵۴

شکل ۸-۴: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا در دو مقیاس $1 \mu\text{m}$ و 500 nm . تصاویر ضمیمه، مقطع عرضی نمونه ها را نشان می دهند. ۵۶

- شکل ۴-۹ : طیف XRD نمونه های تحت بررسی. ۵۷.....
- شکل ۴-۱۰ : طیف رامان نمونه های تحت بررسی. ۵۸.....
- شکل ۴-۱۱ : مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه سنتز شده، قبل و بعد از بازیخت. تصویر ضمیمه داده های بدست آمده را در بازه ی جریان $0/4$ تا $0/4 \mu A$ - را نشان می دهد. ۵۸.....
- شکل ۴-۱۲ : نمودار جریان نوری- زمان (IL-t) نمونه S1-400 تحت تابش نور هالوژن ۵۹.....
- شکل ۴-۱۳ : طیف های عبور و جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی. ۶۰.....
- شکل ۴-۱۴ : (الف) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های مورد بررسی. ۶۱.....
- شکل ۴-۱۵ : تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی در دو مقیاس $1 \mu m$ و 500 nm . ۶۳.....
- شکل ۴-۱۶ : طیف XRD نمونه های تحت بررسی. ۶۳.....
- شکل ۴-۱۷ : (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی ۶۴.....
- شکل ۴-۱۸ : (الف) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها. در نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و FTO. ۶۵.....
- شکل ۴-۱۹ : تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی در دو مقیاس $1 \mu m$ و 500 nm از بالا (تصاویر سمت چپ و وسط) و مقطع عرضی (تصاویر سمت راست). ۶۷.....
- شکل ۴-۲۰ : تصاویر EDX برای نمونه های مورد بررسی. ۶۸.....
- شکل ۴-۲۱ : طیف XRD نمونه های تحت بررسی. ۶۹.....
- شکل ۴-۲۲ : طیف رامان نمونه های تحت بررسی. ۷۰.....
- شکل ۴-۲۳ : طیف های عبور و جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی. ۷۱.....
- شکل ۴-۲۴ : (a) تحلیل تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها (b) نمودار تغییرات Eg در نمونه های مورد بررسی. ۷۲.....

فصل اول

مقدمه ای بر لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم

و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک

۱-۱-۱ اهمیت لایه های نازک

در سال های اخیر، علم لایه های نازک در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره سازی، صفحه های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق ها نتیجه تولید لایه های نازک براساس فناوری های نوین می باشد. در ساخت لایه های نازک نیز در سال های اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته است که خود ناشی از پیشرفت در فناوری خلاء، تولید میکروسکوپ های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده ی شناسایی مواد است. همچنین باز شدن مباحثی نظیر میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی مدیون اهمیت پوشش های لایه نازک می باشد. از نقطه نظر تاریخی در ابتدا تکنولوژی لایه نازک در صنایع مدارهای مجتمع استفاده شد. در ادامه طی ۴۰ سال اخیر، نیاز صنایع به ابزارهای کوچکتر و سریعتر، تکنولوژی و فیزیک لایه های نازک را جهت رسیدن به این هدف بهبود بخشید. لایه های نازک با ضخامت زیر میکرونی، با خواصی ناشی از همان دو ویژگی اصلی آنها که شامل نازک بودن و بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم است، کاربردهای فراوانی در فناوری های نوین یافته اند. برخی خصوصیتی که در اثر نازک بودن سطح به وجود می آید شامل افزایش مقاومت ویژه، ایجاد پدیده تداخل نور، پدیده تونل زنی، مغناطیس شدگی سطحی، تغییر دمای بحرانی ابررساناها می باشد. همچنین برخی خصوصیتی که از بزرگی سطح لایه های نازک ناشی می شود شامل پدیده جذب سطحی فیزیکی و پدیده جذب سطحی شیمیایی می باشد. با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک، می توان از آنها جهت بهبود تکنولوژی های نظیر سلولهای خورشیدی، حسگرها (نوری و گازی)، کاربردهای نوری، مهندسی الکترونیک و فروالکترونیک نیز استفاده نمود. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته

ای است. به گونه ای که بخش بزرگی از زندگی مدرن را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می داند [۲۱].

۱-۱-۲ فیزیک لایه های نازک

هنگامی که لایه های نازک با لایه های ضخیم مقایسه می شود، خواص فیزیکی لایه نازک روی زیرلایه، ممکن است متفاوت باشد که وابسته به ساختار و مورفولوژی آن است. ویژگی‌هایی نظیر اندازه دانه، شکل، جهت و ... به مقدار زیادی مرتبط با مراحل جوانه زنی و رشد تعیین می شود و می تواند متاثر از شرایط لایه نشانی باشد [۳ و ۴]. فرایند رشد به این صورت است که در ابتدا ذرات با فرایندهایی نظیر تبخیر، در میان سطح نفوذ می کنند. فرایند نفوذ ممکن است به جذب در مکان های خاصی بیانجامد. طی فرایند رشد، برای بدست آمدن لایه ای با سطح صاف، به تحرک سطحی کافی جزء نفوذ کننده و دمای بالا نیاز می باشد. برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می کند. در مرحله اول، ماده اولیه به ذره های اتمی، ملکولی یا یونی تبدیل می شود. سپس در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی می کند و در مرحله آخر، چگالش ذرات بر روی زیرلایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می گیرد. چگالش لایه های نازک به شکل های مختلفی رخ می دهد که هر شکل آن به عوامل متعددی وابسته است که از آن دسته می توان به برهم کنش بین اتم های لایه ی در حال رشد و اتم های لایه و زیرلایه اشاره کرد. بطور عمده سه نوع رشد لایه نازک مشاهده گردیده است:

۱. **رشد لایه به لایه** : این فرایند زمانی اتفاق می افتد که نیروی برهم کنش بین اتم های زیرلایه و لایه، قویتر از نیروی برهم کنش بین اتم های لایه باشد. ابتدا یک لایه از اتم ها بر روی زیرلایه ی جامد شکل می گیرد، سپس لایه دوم روی لایه اول تشکیل می گردد. لایه جدید، تنها زمانی شروع به رشد می کند که لایه قبلی کامل شده باشد.

۲. **رشد جزیره ای** : چنانچه برهم کنش بین اتم های لایه بیشتر از برهم کنش بین اتم های لایه و زیرلایه باشد، لایه ها بصورت جزیره ای رشد خواهند کرد. پیوند اتم ها به یکدیگر در حالت رشد جزیره ای قوی تر از پیوند آنها به زیرلایه است.

۳. **رشد لایه ای-جزیره ای** : رشد جزیره ای-لایه ای، که حالتی بین رشد لایه به لایه و رشد جزیره ای می باشد، یک یا چند تک لایه تشکیل می شود و سپس جزایر تکمیل می گردد. بدین معنی که ترکیبی از تشکیل لایه و جزیره وجود دارد. در این مکانیزم معمولاً پس از تشکیل یک یا چند تک لایه، نوع انباشت تغییر کرده و جزایر روی تک لایه های قبلی شروع به انباشت می کنند. البته در عمل، معمولاً انباشت به صورت جزیره ای است. در این حالت از رشد، اندازه دانه‌هایی که روی زیرلایه تشکیل می شود، بستگی به سرعت و دمای لایه نشانی آن دارد [۲۱].

۱-۱-۳ کیفیت لایه های نازک

با توجه به نوع کاربرد لایه های نازک می توان کیفیت ساخت آنها را تغییر داد. از عواملی که در کیفیت لایه نازک موثرند می توان به سرعت لایه نشانی، دمای زیرلایه، نوع خلاء، ساختار زیرلایه و تطابق آن با لایه اشاره نمود. در مورد سطح مشترک لایه و زیرلایه، بایستی مرز مشترک آن عاری از آلودگی و ناخالصی باشد و ناصافی آن به حداقل ممکن خود برسد تا اتصال در سطح مشترک به خوبی صورت گیرد. در مورد ساختار نیز، نظم اتمی لایه و زیرلایه می تواند نقش مهمی در ویژگی های لایه نازک داشته باشد. همچنین خواص شیمیایی به دلیل ایجاد واکنش شیمیایی که ممکن است بین اتم های لایه و زیرلایه صورت بگیرد، بایستی به دقت مورد بررسی قرار گیرد. در حیطه خواص حرارتی، نزدیکی ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرلایه موضوع حائز اهمیتی است تا لایه ایجاد شده بر روی زیرلایه چروکیده یا پاره نشود. همچنین در برابر شوک های حرارتی بایستی مقاوم باشند و در مورد خاصیت مکانیکی، لایه و زیرلایه بایستی از استقامت مکانیکی خوبی برخوردار باشند [۱].

۱-۱-۴ روش‌های سنتز لایه‌های نازک

روشهای سنتز لایه‌های نازک به دو دسته عمده روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی تقسیم بندی می‌شوند. این روش‌ها بسته به فرایند لایه‌نشانی، منبع انرژی و محیط لایه‌نشانی نامگذاری می‌شود. در این بین، روش‌های شیمیایی جزء متنوع‌ترین روش‌های لایه‌نشانی می‌باشند [۱،۵،۶].

الف) روش‌های فیزیکی^۱:

قدیمی‌ترین روش پوشش‌دهی فیلم‌های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی انجام گرفت. این روش شامل دو روش تبخیر حرارتی و کندوپاش می‌باشد.

ب) روش‌های شیمیایی^۲:

از جمله روش‌های شیمیایی می‌توان به رسوب‌گذاری شیمیایی بخار^۳، اسپری پیرولیز شیمیایی، الکتروانباشت و رسوب‌گذاری حمام شیمیایی^۴ اشاره کرد.

۱-۱-۵ روش‌های آنالیز لایه‌های نازک

شناسایی لایه‌های نازک بایستی هم از لحاظ نوع ماده، هم خصوصیات فیزیکی و هم از حیث ساختار و مورفولوژی صورت گیرد. عمده‌ترین روش‌های آنالیز در لایه‌های نازک شامل مورفولوژی سطح (SEM)، فازهای بلوری (XRD/Raman)، خواص الکتریکی و خواص نوری (UV-Vis) می‌باشد.

-
1. Physical Methods
 2. Chemical Methods
 3. Chemical Vapor Deposition
 4. Chemical Bath Deposition

۱-۱-۶ کاربرد لایه های نازک

استفاده از لایه های نازک در ساخت وسایل پیچیده و مدرن امروزی بسیار متداول شده است، به طور مستمر با کاربردهای جدیدی از لایه های نازک مواجه هستیم. از مهمترین کاربردهای لایه های نازک، وسایل الکتریکی نیمرسانا، ابزارهای حافظه و ادوات نوری می باشد.

۱-۲ لایه های نازک سولفید کادمیم

نیمرسانای سولفید کادمیم (CdS) یکی از مهمترین نیمرساناهای گروه ۶-۲ با گاف نواری مستقیم در حدود $2/4 \text{ eV}$ در دمای اتاق است، که متناظر با طول موج 512 nm بوده و در ناحیه طیف نور مرئی قرار دارد. این ماده در دو ساختار هگزاگونال (شش گوشه) و مکعبی وجود دارد. در جدول ۱-۱ برخی از خواص فیزیکی سولفید کادمیم را جمع آوری کرده ایم.

جدول ۱-۱: برخی از خواص فیزیکی سولفید کادمیم در دمای اتاق [۷]

نوع رسانندگی	نوع n	ضریب شکست n_D	۲/۵۲۹	نقطه جوش	$980 \text{ }^\circ\text{C}$
شکل و حالت فیزیکی	پودر زرد- نارنجی	نقطه ذوب	$1750 \text{ }^\circ\text{C}$	اندازه و نوع گاف نواری مستقیم	$2/4 \text{ eV}$ در دمای اتاق
چگالی	$4/826 \text{ g/cm}^3$	جرم مولکولی	$144/47 \text{ g/mol}$	ساختار کریستالی	هگزاگونال / مکعبی

سولفید کادمیم به دلیل گاف نواری متوسط، پایداری، قیمت پایین و همچنین به دلیل دارا بودن ویژگی های نوری و الکترونی، کاربرد زیادی در طراحی، تهیه و ساخت ادوات اپتیکی و الکترواپتیکی دارد [۸]. از مهمترین این ادوات می توان به سلول های خورشیدی [۹ و ۱۰]، لیزر، حسگرهای نوری و دستگاه های اپتیکی غیر خطی اشاره کرد [۱۱]. این ماده بدلیل داشتن خاصیت فوتوالکتروشیمیایی در

انواع سلول های فوتوالکتروشیمیایی از قبیل پیل فوتوالکتروشیمیایی کاربرد دارد [۱۲]. در موارد دیگر میتوان به حسگرهای گازی گاز اکسیژن [۱۳]، ترانزیستورهای لایه نازک اثر میدانی [۱۴-۱۶]، آشکارسازهای نوری [۱۸]، دیودهای نور گسیل چندلایه ای [۱۷] و فیلترهای نوری اشاره کرد.

۳-۱ روش های رشد سولفید کادمیم

لایه های نازک سولفید کادمیم به دو روش رشد داده می شوند: روش های فیزیکی و روش های شیمیایی. از روش های فیزیکی می توان به رسوب گذاری بخار فیزیکی (PVD) اشاره کرد که روش - های تبخیر حرارتی [۲۰] و کندوپاش [۱۹] در این گروه قرار دارند. در بین روش های شیمیایی می - توان از روش رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD) نام برد که شامل: اسپری پیرولیز شیمیایی [۲۱]- [۲۵]، الکتروانباشت، سل-ژل، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) [۲۶-۲۸] می باشد. در ادامه مختصراً به توضیح روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)، که در این تحقیق از آن استفاده کرده ایم، می پردازیم.

۱-۳-۱ رسوب گذاری حمام شیمیایی

در این روش، زیرلایه های مورد نظر در یک محلول قلیایی (به عنوان مثال در مورد سولفید کادمیم در pH بزرگتر یا مساوی ۹)، با دمای کمتر از 100°C ، قرار می گیرند و لایه های مورد نظر تشکیل می شود. محلول سولفید کادمیم شامل یک نمک کادمیم (مانند: یدید کادمیم (CdI_2) ، استات کادمیم $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، سولفات کادمیم (CdSO_4) ، کلرید کادمیم (CdCl_2) ، به همراه یک منبع گوگرد مانند تیوره $(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)$ و یک عامل کمپلکس ساز (مثلاً آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH)) می باشد.

-
1. Physical Vapour Deposition
 2. Chemical Vapour Deposition
 3. Chemical Bath Deposition

۴-۱ مزایای روش رسوب گذاری حمام شیمیایی

روش رسوب گذاری حمام شیمیایی به دلیل مزیت های بسیار از جمله سادگی فرایند ساخت، عدم نیاز به تجهیزات و شرایط خاص مانند خلاء، بازده بالا، رشد لایه های نانوساختار با همگنی و کیفیت مطلوب، سهولت در کنترل پارامترهای موثر بر فرایند ساخت و پایین بودن دمای لایه نشانی که موجب کاهش انرژی مصرفی و آسیب نرسیدن به زیرلایه می شود توجه زیادی را بخود جلب کرده است [۸، ۲۹ و ۳۰].

۵-۱ مروری بر مقالات در زمینه لایه های نازک سولفید کادمیم تهیه شده به

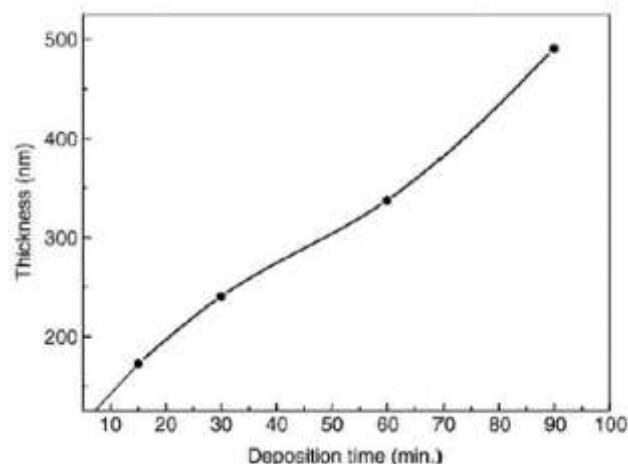
روش حمام شیمیایی

لایه های نازک سولفید کادمیم با پارامترهای متفاوت، به روش حمام شیمیایی تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفته اند. در ادامه به بیان نتایج برخی تحقیقات صورت گرفته توسط محققین خواهیم پرداخت.

۱-۵-۱ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیم

مولکیا^۱ و همکاران [۳۱]، لایه های نازک سولفید کادمیم را که به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تهیه شده اند، مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده مخلوطی از سولفات کادمیم ($CdSO_4$) (۱M)، تیوره (H_2NCSNH_2) (۱M)، آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) (۹/۵M) و آب یون زدایی شده (DIH_2O) می باشد که در pH ثابت ۱۱ و دمای ثابت $50^{\circ}C$ بوده و لایه نشانی بر روی تیغه های شیشه ای تجاری به عنوان زیرلایه انجام شده است. در این تحقیق لایه ها در زمان های متفاوت ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ min آماده می شوند و از ویژگی های زیر برخوردار هستند :

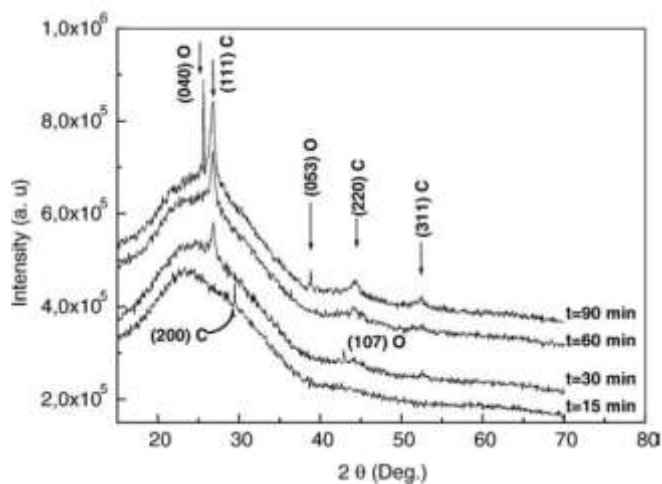
شکل ۱-۱ تغییرات ضخامت لایه ها بر حسب زمان رسوب گذاری را نشان می دهد.



شکل ۱-۱: تغییرات ضخامت لایه ها بر حسب زمان رسوب گذاری [۳۱]

همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان رسوب گذاری، ضخامت لایه ها به صورت خطی از حدود ۱۲۵ تا ۵۰۰ nm افزایش یافته اند.

شکل ۲-۱ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه های فوق را نشان می دهد.

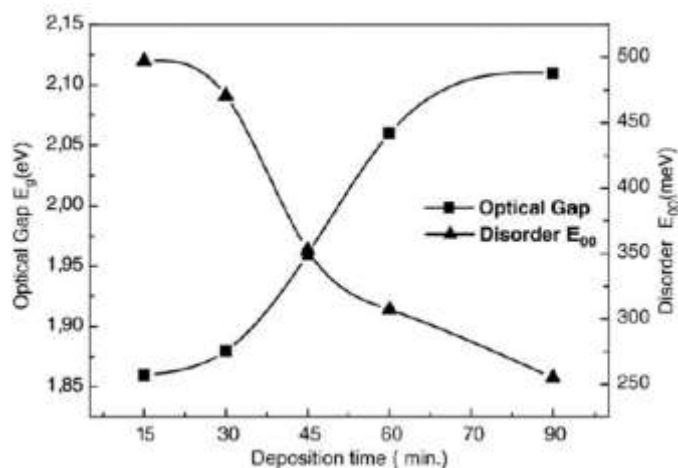


شکل ۲-۱: الگوهای پراش XRD لایه های نازک سولفید کادمیم در زمان های متفاوت لایه نشانی [۳۱]

همانطور که مشاهده می شود، برای لایه ی تهیه شده در زمان ۱۵ min قله کوچکی در زاویه $29/43^\circ$ ظاهر شده است که به صفحه (۲۰۰) از ساختار مکعبی مربوط می باشد. در نمونه تهیه شده در زمان ۳۰ min قله ی دیگری در زاویه 43° مشاهده می شود که به صفحه (۱۰۷) از ساختار اورتورومبیک (راست گوشه) ارتباط دارد. لایه هایی که در مدت زمان بیش از ۳۰ min تهیه شده اند عمدتاً شامل

سه قله هستند که قویترین آنها به صفحه (۱۱۱) اختصاص دارد و دو قله کوچک مربوط به صفحات (۲۲۰) و (۳۱۱) از ساختار مکعبی می باشد. همچنین نمونه تهیه شده در زمان ۹۰ min شامل دو قله تیز در زوایای $25/5^\circ$ و 39° می باشد که به ترتیب، به صفحات (۰۴۰) و (۰۵۳) از ساختار اورتورومبیک ارتباط دارد. براساس برخی گزارش ها [۳۲ و ۳۳]، مبنی بر رشد لایه های نازک سولفید کادمیم به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی، لایه های سنتز شده شامل ترکیبی از ساختارهای مکعبی و هگزاگونال مشاهده شده است [۳۲ و ۳۳]. بر این اساس، با توجه به شکل ۱-۲، نمونه های تهیه شده ترکیبی از فاز های مکعبی و اورتورومبیک هستند [۳۱].

شکل ۱-۳، تغییرات مقدار گاف نواری و همچنین دنباله نواری وابسته به بی نظمی های شبکه ای نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. این نتایج از تحلیل داده های مربوط به طیف عبور اپتیکی لایه ها بدست آمده است.

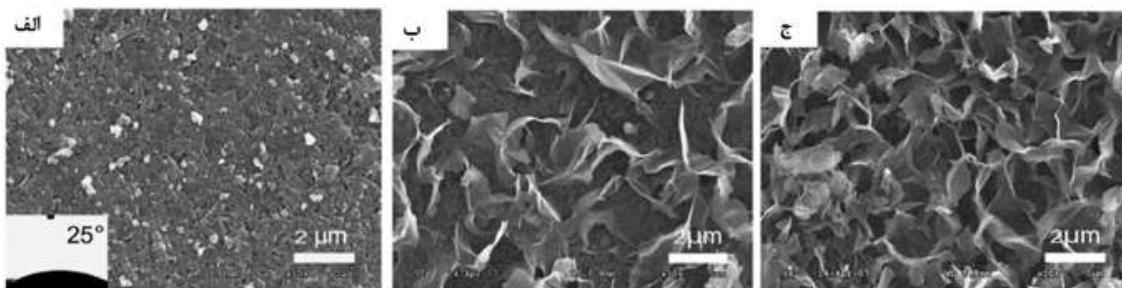


شکل ۱-۳: مقدار گاف نواری اپتیکی و انرژی اوریخ بر حسب زمان رسوب گذاری [۳۱]

همانطور که مشاهده می شود، نحوه تغییرات مقدار گاف نواری اپتیکی با زمان رسوب گذاری عکس نحوه تغییرات دنباله نواری با زمان رسوب گذاری می باشد. این موضوع نشانگر آن است که بی نظمی های شبکه، مقدار گاف نواری اپتیکی را تحت تاثیر قرار می دهند. بر اساس این نتایج، با افزایش زمان

رسوب گذاری، مقدار دنباله نواری لایه ها کاهش یافته و لایه ها به ساختار بلوری منظم تری رسیده اند.

در تحقیق دیگری که توسط لیو^۱ و همکارانش صورت گرفته است [۳۴]، اثر زمان رسوب گذاری مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق لایه‌های نازک سولفید کادمیم به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی همراه با تابش پرتو میکروموج، در زمان های ۵، ۶ و ۷ min تهیه شده اند. محلول مورد استفاده شامل کادمیم کلرید ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) (۰/۰۱۵M)، تیوره (H_2NCSNH_2) (۰/۰۴۵M) و آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) می باشد که در pH ثابت ۱۲ و دمای ثابت 25°C تحت تابش میکروموج با توان های ۲۰۰ و ۳۰۰ W تهیه شده اند. محلول بعد از گذشت مدت ۳ تا ۵ min به نقطه جوش می رسد. در این تحقیق از شیشه به عنوان زیرلایه استفاده شده است. پس از رسوب گذاری، لایه ها در آب مقطر شستشو داده و به مدت ۷۲ ساعت در معرض هوا خشک شده اند.



شکل ۱-۴: تصاویر SEM لایه های سولفید کادمیم تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تحت تابش

میکروموج با توان ۲۰۰ وات برای الف (۵، ب) ۶ و ج) ۷ دقیقه [۳۴]

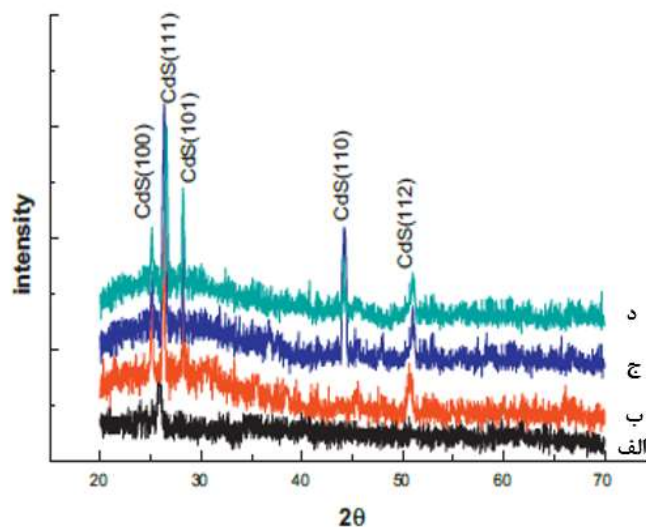
شکل ۱-۴ تصاویر SEM لایه های تهیه شده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، نمونه (الف) لایه نازکی از ذرات سولفید کادمیم است که با ابعاد ۸۰ تا ۱۰۰ nm در مدت ۵ min لایه نشانی شده است و از سطح بسیار صافی برخوردار می باشد. در نمونه (ب) که در مدت ۶ min لایه نشانی شده است، قطعات برگ مانندی با ابعاد ۱ تا $2/5 \mu\text{m}$ نمایان شده است. در مورد نمونه (ج) که در

مدت ۷ min تهیه شده است، سطح نمونه از ساختارهای برگ مانند فشرده ای پوشیده شده است. در واقع، نمونه (ج) شامل لایه تخت پایینی حاصل از ریزدانه ها و لایه بالایی حاصل از ساختارهای برگ مانند می باشد که به یکدیگر متصل هستند. این تصاویر نشانگر آن است که با افزایش زمان لایه نشانی، سطح لایه از تخلخل بیشتری برخوردار شده است.

۱-۵-۲ بررسی اثر pH بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیم

ژان^۱ و همکاران [۳۲]، تاثیر تغییرات pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیم که به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تهیه شده اند، مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده شامل استات کادمیم $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (۰/۰۰۷ M)، تیوره $(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)$ (۰/۰۵ M) و آمونیاک برای تنظیم pH می باشد. دمای محلول را به ازای 80°C ثابت تنظیم کرده اند. از شیشه پوشش داده شده با لایه ی نازکی از ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) به عنوان زیرلایه استفاده کرده اند. در این تحقیق لایه ها با pH های مختلف در مقادیر ۹/۵، ۱۰، ۱۰/۵ و ۱۱ در مدت ۶۰ min آماده شده اند.

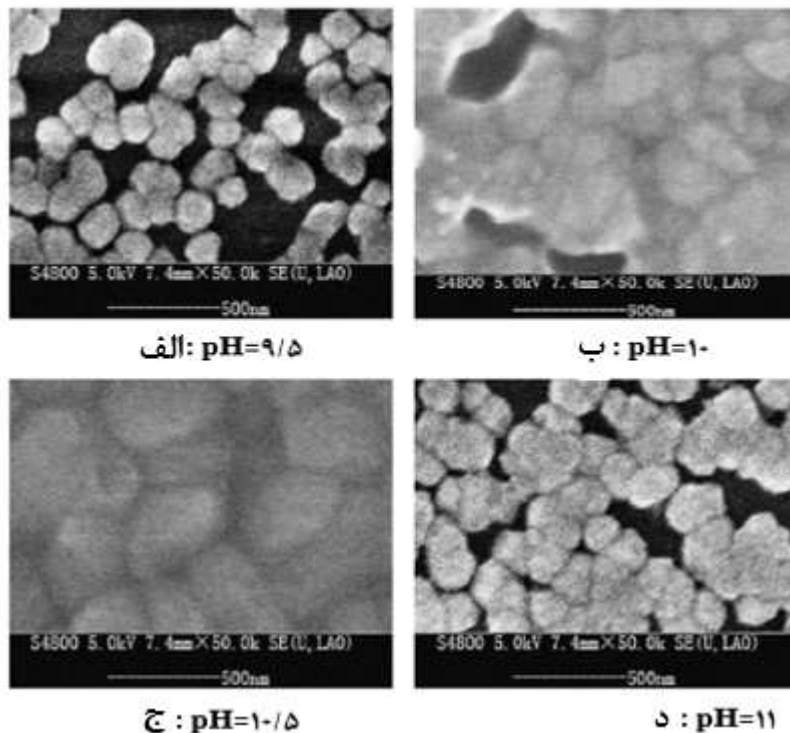
شکل ۱-۵ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه های فوق را نشان می دهد.



شکل ۱-۵: الگوهای پراش XRD لایه های نازک سولفید کادمیم برای pH (الف: ۹/۵، ب: ۱۰، ج: ۱۰/۵، د: ۱۱) [۳۲]

با توجه به این نتایج، الگوی (الف) دارای قله کوچکی در زاویه $26/2^{\circ}$ می‌باشد که به صفحه (۱۱۱) از ساختار مکعبی مربوط می‌باشد. در الگوی (ب)، چهار قله در زوایای $24/8^{\circ}$ ، $26/2^{\circ}$ ، $28/2^{\circ}$ و $50/8^{\circ}$ ظاهر شده‌اند که سه قله در زوایای $24/8^{\circ}$ ، $28/2^{\circ}$ و $50/8^{\circ}$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۱۲) از ساختار هگزاگونال (شش گوشه) هستند. در الگوی (ج)، وقتی که مقدار pH برابر $10/5$ است، بیشترین قله در زاویه $43/7^{\circ}$ ظاهر می‌شود که به صفحه (۱۱۰) از ساختار هگزاگونال (شش گوشه) مربوط می‌باشد. علاوه بر این قله، قله های دیگر شامل (۱۰۱) و (۱۱۱) پدید آمده‌اند که نشانگر این است که با افزایش pH، ساختار لایه نازک سولفید کادمیم از ساختار مکعبی مشتمل بر مخلوطی از فازهای هگزاگونال و مکعبی می‌باشد. در الگوی (د)، وقتی که مقدار pH به ۱۱ می‌رسد، قله های مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۱۱۰) اندکی کاهش پیدا می‌کنند. به علت قوی تر بودن شدت قله‌ها در الگوی (ج)، هنگامی که pH به مقدار $10/5$ می‌رسد، ذرات بزرگتر می‌شوند [۳۲].

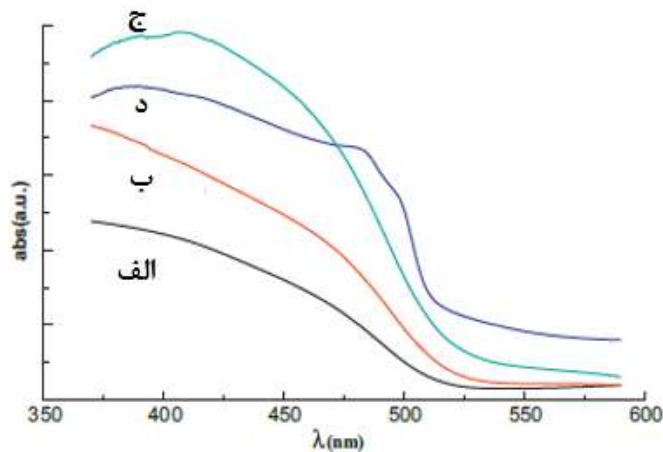
شکل ۱-۶ تصاویر SEM لایه های تهیه شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۶ : تصاویر SEM لایه های نازک سولفید کادمیم برای pH های مختلف [۳۲]

در شکل (الف)، وقتی که مقدار pH برابر ۹/۵ است، شکاف های زیادی بین مرز دانه ها بوجود آمده و در نتیجه سطح به صورت پیوسته ای رشد پیدا نکرده است. در شکل (ب)، با افزایش مقدار pH به ۱۰ شکاف ها کمتر شده اند. در شکل (ج)، هنگامی که مقدار pH برابر ۱۰/۵ است، اندازه دانه ها رشد پیدا کرده و پیوستگی سطح بهبود یافته است [۳۲]. در شکل (د)، با افزایش pH به ۱۱، شکاف ها دوباره نمایان شده اند.

شکل ۱-۷ مقدار جذب اپتیکی نمونه های فوق را نشان می دهد.



شکل ۱-۷: مقدار جذب اپتیکی لایه های نازک سولفید کادمیم برای pH: الف) ۹/۵، ب) ۱۰، ج) ۱۰/۵، د) ۱۱ [۳۲]

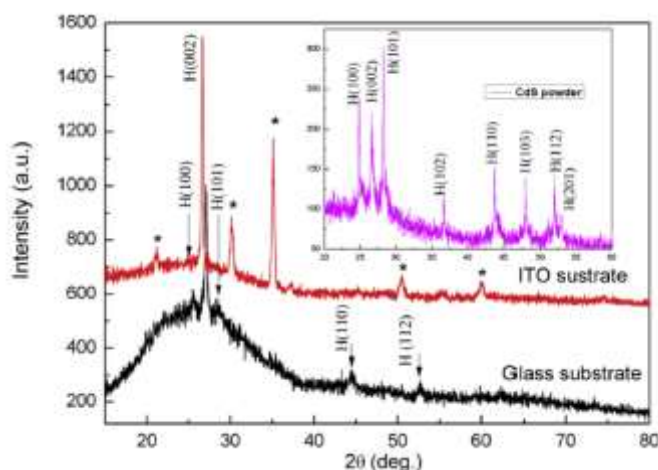
در تمامی نمونه ها، قله های جذب در طول موج ۳۸۰ nm نمایان شده اند که با دیگر گزارشات مطابقت دارد [۳۵]. در نمونه (الف) با pH=۹/۵، بدلیل شکاف زیاد بین مرز دانه ها که باعث پراکندگی نور می شود، تغییرات لبه جذب ملایم است. با افزایش pH به ۱۰/۵، منحنی جذب به سمت طول موج های بلند می رود و گاف نواری کاهش می یابد. بر اساس گزارشات، گاف نواری سولفید کادمیم برای ساختار مکعبی و هگزاگونال (شش گوشه) به ترتیب ۲/۴۲ و ۲/۶۲ eV است [۳۵]. منحنی (د) نشان می دهد که هر چند در این نمونه لبه جذب به سوی طول موج های بلند انتقال پیدا کرده است، از میزان جذب نسبتا بالایی در طول موج ۵۰۰ nm برخوردار است که تأثیر نامطلوبی بر عملکرد سلول های خورشیدی دارد.

بدین ترتیب بر اساس این نتایج، با افزایش pH ساختار لایه نازک CdS از ساختار مکعبی به مخلوطی از فازهای هگزاگونال و مکعبی تبدیل می‌شود. همچنین هنگامی که pH برابر ۱۰/۵ است، اندازه دانه ها رشد پیدا کرده و پیوستگی سطح بهبود یافته است و لایه ها از بهترین ساختار بلوری برخوردار هستند. هنگامی که pH از ۹/۵ به ۱۰/۵ می‌رسد، ضریب جذب طیف های CdS به طور پیوسته افزایش یافته و گاف نواری کاهش می‌یابد.

۳-۵-۱ بررسی اثر زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیم

لیگانگما^۱ و همکاران [۳۶] خواص فیزیکی لایه‌های نازک سولفید کادمیم که به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی بر روی شیشه معمولی و شیشه پوشش داده شده با لایه ی نازکی از (In₂O₃:Sn) ITO تهیه شده اند، مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده شامل استات کادمیم (Cd(CH₃COO)₂ M) ۰/۰۲، استات آمونیوم (CH₃COONH₄) (M) ۰/۰۳، تیوره (H₂NCSNH₂) (M) ۰/۰۴ و آمونیاک (NH₃.H₂O) برای تنظیم pH در مقدار ۱۰/۵ می‌باشد. دمای محلول ثابت و برابر ۸۰ °C تنظیم شده است. در این تحقیق لایه ها در مدت ۳۰ min آماده شده‌اند.

شکل ۸-۱ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های فوق را نشان می‌دهد.

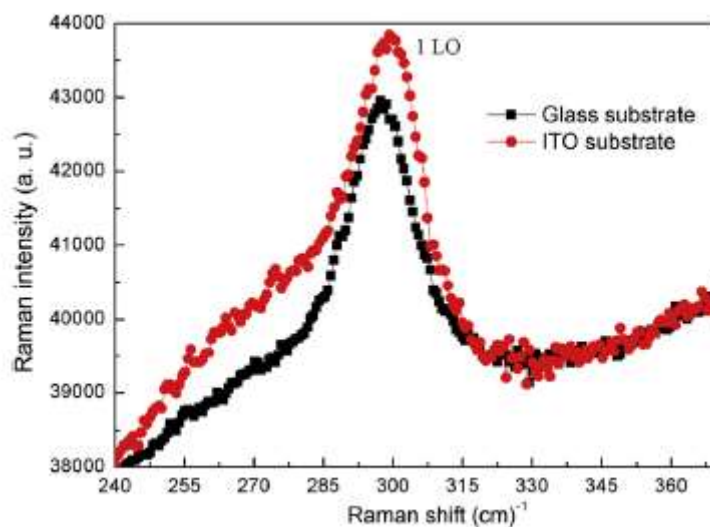


شکل ۸-۱: الگوهای پراش XRD لایه های نازک سولفید کادمیم روی زیرلایه شیشه و زیرلایه ITO [۳۶]

چنانچه پیداست لایه نشانی بر روی زیرلایه شیشه دارای یک قله پراش قوی در $\theta_2 = 27^\circ$ و چهار قله ضعیف تر در زوایای $25/5^\circ$ و $28/5^\circ$ و $44/5^\circ$ و $52/6^\circ$ می باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (002) ، (100) ، (101) ، (110) و (112) از فاز شش گوشه (هگزاگونال) سولفید کادمیم می باشد.

لایه های نازک سولفید کادمیم روی زیرلایه ITO شامل دو فاز CdS و ITO می باشند. قله پراش واقع در زاویه $26/6^\circ$ مربوط به فاز CdS می باشد. به طور کلی صفحه (002) هگزاگونال و (111) مکعبی قله CdS، یک قله را در این زاویه به اشتراک می گذارند. بنابراین هنگام لایه نشانی CdS به روش CBD جنس زیرلایه اهمیتی ندارد و همیشه یک فاز هگزاگونال که پایدارترین فاز لایه های نازک CdS است، ظاهر می شود. علاوه بر این، شدت صفحه (002) برای لایه نازک CdS لایه نشانی شده بر روی زیرلایه ITO نسبت به لایه نشانی بر روی زیرلایه شیشه بالاتر است و موقعیت قله پراش (002) پودر CdS لایه نشانی شده بر روی زیرلایه ITO کاملاً به زاویه $26/6^\circ$ نزدیک می باشد [37] و علت آن این است که لایه نازک ITO نقش لایه واسط بین شیشه و لایه نازک CdS را بازی می کند که ناهمبندی های شبکه را کاهش می دهد و کیفیت لایه نازک CdS را بهبود می بخشد.

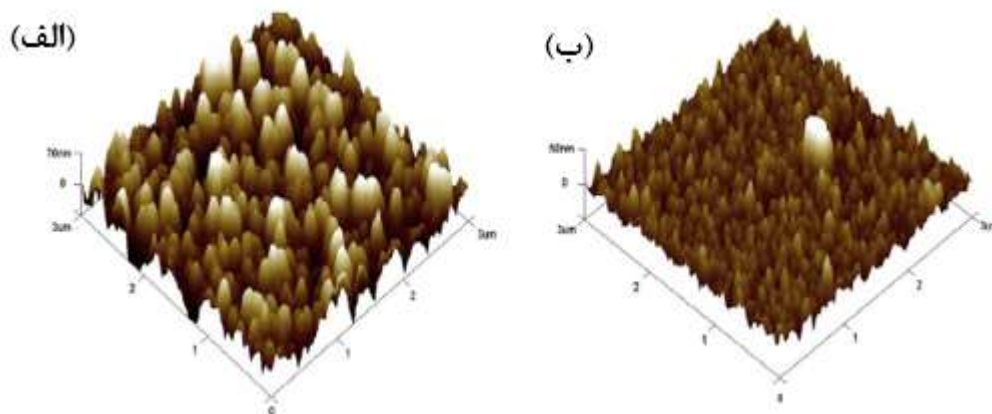
شکل ۹-۱ طیف پراکندگی رامان نمونه های فوق را نشان می دهد [36].



شکل ۹-۱ : طیف رامان لایه های نازک CdS آماده شده بر روی زیرلایه شیشه و ITO [36]

همانطور که مشاهده می شود، طیف رامان اطلاعات مفیدی درباره بلوری بودن لایه ها توسط آنالیز موقعیت قله و تمام پهنا در نصف بیشینه (FWHM) می دهد. طیف پراکندگی لایه های نازک CdS بر روی دو نوع زیرلایه در شکل فوق نمایش داده شده است. قله طیف نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و ITO به ترتیب در $297/6 \text{ cm}^{-1}$ و $299/5 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارند، که متناظر با اولین مرتبه پراکندگی فونون های LO^1 برای لایه نازک CdS است [۳۸]. در اینجا، حالت های LO^1 لایه ها به سمت مقادیر پایین تر در مقایسه با حالت تک بلوری LO (305 cm^{-1}) جابه جا می شوند، که می تواند به کرنش، اثرات تنش، نواقص، محدودیت فونون ها، ناپایداری در واهلش فونون ها با اندازه دانه و تغییرات پارامترهای شبکه با اندازه دانه ها را نشان دهد [۳۹-۴۱].

شکل ۱-۱۰ تصاویر AFM لایه های نازک CdS را روی دو نوع زیرلایه نشان می دهد.



شکل ۱-۱۰ : تصاویر AFM لایه های نازک CdS (روی دو نوع زیرلایه الف) شیشه، ب) ITO [۳۶]

با توجه به نتایج، اندازه ذرات CdS که بر روی زیرلایه های شیشه ای و ITO سنتز شده اند به ترتیب در حدود $90 - 110 \text{ nm}$ و $20 - 35 \text{ nm}$ می باشد. ریشه میانگین مربعات متوسط ناهمواری های سطح لایه های نازک CdS روی زیرلایه شیشه و ITO به ترتیب $32/9 \text{ nm}$ و $7/8 \text{ nm}$ می باشد. ظاهراً CdS انباشته شده بر روی زیرلایه ITO بسیار فشرده و یکنواخت است.

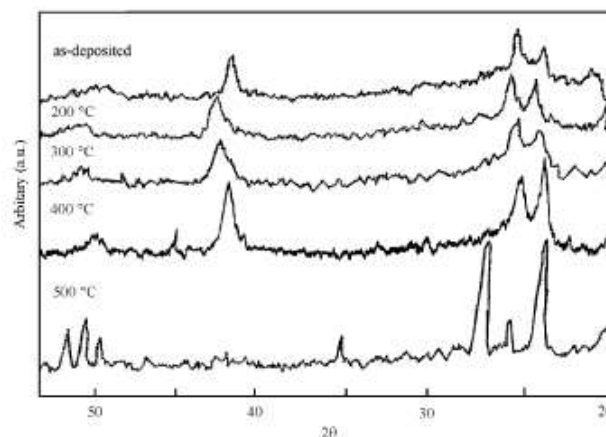
بر اساس این نتایج، لایه های نازک بس بلوری سولفید کادمیم بر روی زیرلایه های شیشه و ITO دارای ساختار شش گوشه (هگزاگونال) بوده و قله ی طیف رامان لایه های نازک بس بلوری سولفید کادمیم روی زیرلایه ITO بهبود یافته است. همچنین تصاویر AFM نشانگر این است که لایه های نازک سولفید کادمیم روی زیرلایه ITO دارای سطح کاملاً به هم پیوسته و یکنواختی می باشد.

۱-۵-۴ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیم

متین^۱ و همکارش [۱۱] تاثیر اثر بازپخت را بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیم، که به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تهیه شده اند، مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده شامل CdSO_4 (۱ M)، تیوره $(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)$ (۱/۴ M)، هیدرازین (۲/۲۵ M) و آمونیاک (NH_3) (۰.۲۵٪ می- باشد. دمای ثابت محلول در 60°C تنظیم شده است. در این تحقیق از شیشه معمولی به عنوان زیرلایه استفاده شده است. در این لایه نشانی ها، لایه ها در مدت های متغیر بین ۱ تا ۱۸ min آماده شده اند. محلول تهیه شده کاملاً شفاف و بدون رسوب می باشد. لایه های CdS که با ضخامت μm ۰/۷۰ تهیه شده اند در محیط نیتروژن، در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و 600°C به مدت ۱ ساعت بازپخت شده اند.

شکل ۱-۱۱ الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه های فوق را، هنگامی که در دمای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و 500°C بازپخت شده اند، نشان می دهد. در این شکل بالاترین الگو متعلق به CdS تازه رشد یافته می باشد. با افزایش دمای بازپخت قله ها بلندتر می شوند و بلندترین قله در $2\theta = 26/5^\circ$ مشاهده می شود. این نتایج انتظار ما از بازپخت را تایید می کند که اندازه بلورک ها افزایش می یابد و لایه ها منظم تر می شوند. قله واقع در $2\theta = 43/3^\circ$ که متعلق به (۱۱۰) است، در دمای 400°C بیشترین شدت را نشان داده و در دمای 500°C به طور کامل ناپدید می شود. شدت قله سه گانه در محدوده $50^\circ-52^\circ$ با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد. این ساختار در نمونه ی تازه رشد یافته قابل مشاهده

نمی‌باشد. با بررسی الگوهای XRD نتیجه می‌شود که ساختار لایه‌ها شامل مخلوطی از فازهای شش گوشه (هگزاگونال) و مکعبی می‌باشند. از آنجا که با افزایش دمای بازپخت، الگو در $52/5^\circ$ تیزتر و بلندتر می‌شود، می‌توان گفت که درصد ساختار شش گوشه (هگزاگونال) بلورها در لایه، وقتی که در دمای بالاتر از 500°C بازپخت می‌شود، افزایش می‌یابد. اندازه بلورک‌ها برای نمونه تازه رشد یافته $75-100\text{ nm}$ و برای نمونه بازپخت شده در دمای 500°C به 180 nm می‌رسد.



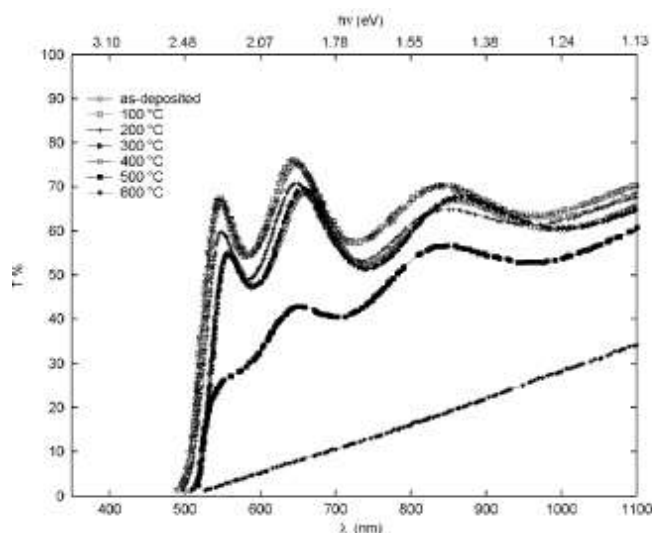
شکل ۱-۱۱: الگوهای پراش XRD لایه‌های CdS بازپخت شده در محیط نیتروژن. دمای بازپخت در شکل نشان داده شده است [۱۱].

شکل ۱-۱۲ و ۱-۱۳ به ترتیب طیف عبور اپتیکی و α^2 بر حسب گاف انرژی نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج، عبور و مقادیر α^2 بر حسب گاف انرژی لایه CdS بازپخت شده در دمای 100°C ، 200°C ، 300°C ، 400°C ، 500°C و 600°C نشان داده می‌شود. با توجه به این عوامل، مقدار شیب تغییرات داده در لایه جذب (B) در طی فرایند بازپخت در دماهای گوناگون، متفاوت است. همانطور که در جدول ۱-۲ مشاهده می‌کنیم، زمانی که در 100°C بازپخت می‌شود، مقدار B کاهش می‌یابد، زمانی که در 200°C و 300°C بازپخت می‌شود، مقدار B افزایش می‌یابد و زمانی که دمای بازپخت به بالای 400°C و 500°C می‌رسد، مقدار B به طور پیوسته کاهش می‌یابد. در دمای 600°C به نظر می‌رسد که لایه در شرایط جذب اپتیکی در منطقه ممنوعه کاملاً تخریب شده است. گاف انرژی و میزان شدت لایه‌ی نوار برای نمونه‌ها در جدول ۱-۲ آمده است.

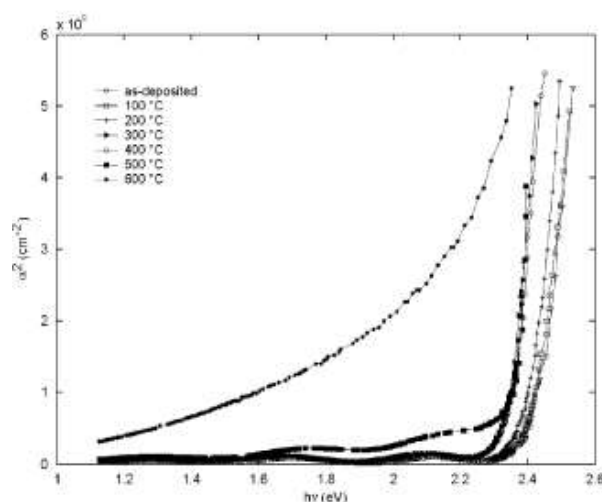
جدول ۱-۲: تاثیر بازپخت بر گاف انرژی و میزان شدت لبه‌ی نوار جذب برای لایه‌ای با ضخامت $0.70 \mu\text{m}$ [۱۱]

Annealing temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Band edge sharpness, B (cm^{-2}/eV)	Energy gap, E_g (eV)
As-deposited	4.00×10^{10}	2.42
100	3.38×10^{10}	2.40
200	4.25×10^{10}	2.38
300	5.75×10^{10}	2.33
400	4.70×10^{10}	2.34
500	4.50×10^{10}	2.36
600	4.00×10^9	1.90

یک نتیجه‌ی واضح این است که گاف انرژی لایه CdS بعد از بازپخت، از $2/42$ به $1/90$ eV، برای لایه‌ای با ضخامت $0.70 \mu\text{m}$ ، کاهش می‌یابد. یک واقعیت شناخته شده این است که گوگرد لایه را در دمای بالاتر از 375°C ، ترک می‌کند [۱۱]. به نظر می‌رسد میزان شدت لبه نوار جذب اپتیکی (مقدار B) توسط دو فرایند رقابتی انجام می‌شود. اولین فرایند، اثر بهبود دهنده‌ی بازپخت است که نشان می‌دهد با پر کردن تهیجاها در لایه‌ها و توسط تغییر لایه‌ها، یک حالت مرتب‌تر مشاهده می‌شود. دومین فرایند ممکن است تبخیر آب جذب شده از لایه باشد. این فرایند ممکن است فضاهای خالی در لایه ایجاد کند.



شکل ۱-۱۲: طیف عبور اپتیکی از لایه‌های CdS با ضخامت $0.70 \mu\text{m}$ بازپخت نشده و بازپخت شده در محیط نیتروژن و دماهای متفاوت [۱۱]



شکل ۱-۱۳: α^2 بر حسب $h\nu$ (eV) لایه های CdS با ضخامت $0.70 \mu\text{m}$ بازپخت نشده و بازپخت شده در محیط نیتروژن در دماهای متفاوت [۱۱]

بر اساس این نتایج، لایه نازک سولفید کادمیم سنتز شده دارای مخلوطی از ساختارهای شش گوشه (هگزاگونال) و مکعبی می باشد که بعد از بازپخت درصد ساختار شش گوشه (هگزاگونال) بلورها در لایه ها افزایش یافته اند [۱۱]. همچنین با توجه به خواص اپتیکی در جدول ۱-۲، میزان شیب لبه ی نوار (B) بعد از بازپخت دنباله نوسانی کاهنده - افزایشنده - کاهنده خواهد داشت و گاف انرژی بعد از بازپخت کاهش می یابد.

۱-۵-۵ بررسی خواص فوتو رسانش در لایه های نازک سولفید کادمیم

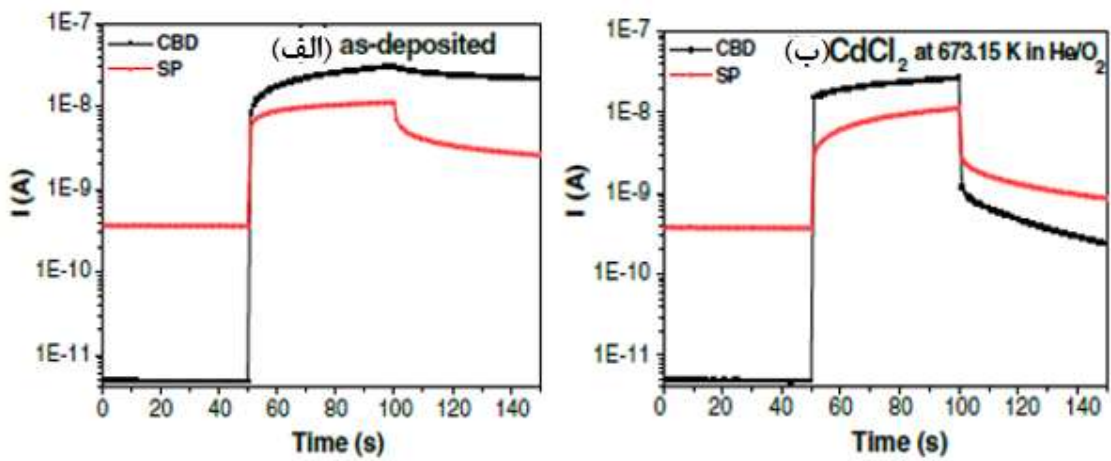
پرز^۱ و همکاران [۴۲] لایه های نازک سولفید کادمیم را که به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تهیه شده اند، مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده شامل کادمیم استات $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (۰/۰۳۳ M)، استات آمونیوم $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ (۱ M)، تیوره $(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)$ (۰/۰۶۷ M) و ۱۳ ml آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) (۲۸-۳۰٪) و ۶۵ ml آب می باشد. دمای ثابت محلول در $263/15 \text{ K}$ تنظیم شده است و لایه ها تقریباً در مدت ۱۸۰۰s آماده شده اند. مجموعه دیگری از لایه ها به روش کندوپاش مگنترون RF (۱۳/۵۶ MHz) از یک هدف CdS خالص (۹۹/۹۹٪) تهیه شده اند. فشار کار محفظه را در $2/4 \text{ Pa}$ نگه داشته، و دمای زیرلایه در K

1.Perez

۴۲۳/۱۵ تنظیم شده است. برای مطالعه خواص فیزیکی، مجموعه ای از لایه‌های CdS تهیه شده به روش های فوق در دمای ۶۷۳/۱۵ K و در محیط He/O₂ بازپخت می‌شوند. مجموعه دیگری در دمای مشابه و در محیط He/O₂، در حضور بخار CdCl₂ بازپخت می‌شوند. ضخامت لایه‌ها در هر دو روش m^{-۹} × ۱۵۰ × ۱۰^{-۹} و نرخ رشد برای روش های CBD و SP^۱ به ترتیب ۳/۵ و ۵ m/s می‌باشد. به منظور اندازه-گیری فوتو رسانایی، جریان در تاریکی و روشنایی با استفاده از یک پیکو آمپرسنج HP4140B و یک منبع ولتاژ DC، با استفاده از یک ولتاژ ثابت اندازه گیری شد. نمونه‌ها برای اندازه‌گیری در شرایط روشنایی توسط لامپ هالوژن تنگستن با توان خروجی ۶۰۰ W^۲/m^۲ روشن شده‌اند. نمونه های تهیه شده از ویژگی فوتو رسانایی زیر برخوردار هستند :

شکل ۱-۱۴ نمودار جریان - زمان نمونه های فوق را نشان می‌دهد. دو تفاوت عمده بین فوتو رسانایی روش‌های CBD و SP وجود دارد. الف) برای لایه های نازک آماده شده توسط روش CBD، جریان تحت شرایط تاریکی دو مرتبه بزرگی کمتر است که نشان‌دهنده مقاومت بالا می‌باشد. ب) جریان پس از دوره روشنایی، هنگامی که لامپ خاموش می‌شود، به صورت آهسته کاهش می‌یابد که برای لایه های نازک آماده شده توسط روش CBD بسیار کم است [۴۲]. مقاومت بالا در لایه‌های تهیه شده به روش CBD می‌تواند ناشی از مقدار زیاد مرزخانه‌ها باشد. همچنین این امکان وجود دارد که عدم تناسب عنصری در ترکیب مولکول‌های CdS در حمام شیمیایی باعث بالا رفتن مقاومت شود. پس از بازپخت، تفاوت رسانندگی در شرایط تاریکی ثابت می‌کند که بلورینگی کافی نیست و یا ذرات بهم پیوسته در تشکیل حمام CBD به طور کامل حذف نشده‌اند. با این حال کاهش یافتن جریان پس از دوره روشنایی به طور قابل توجهی افزایش یافته است که نشان می‌دهد تغییرات مربوط به سطح ناخالصی می‌باشد. مقاومت لایه ها در شرایط روشنایی برای روش های CBD و SP به ترتیب ۲/۲ و ۲/۶۴ Ω-m می‌باشد. حساسیت نوری با توجه به رابطه $S = (I_{\text{Light}} - I_{\text{dark}}) / I_{\text{dark}}$ برای روش‌های CBD و SP به ترتیب $۱/۱۶ \times ۱۰^۴$ و $۳/۰۶ \times ۱۰^۳$ است [۴۳].

1. Sputtering (SP)



شکل ۱-۱۴: منحنی های نورتابی لایه های نازک CdS آماده شده توسط روش های CBD و SP (الف): تازه رشد

یافته، (ب) بازپخت شده در دمای 673.15 K و در محیط He/O_2 ، در حضور بخار $[\text{CdCl}_2]$

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک

نویسندگان: سولفید کادمیم

۲-۱ مقدمه

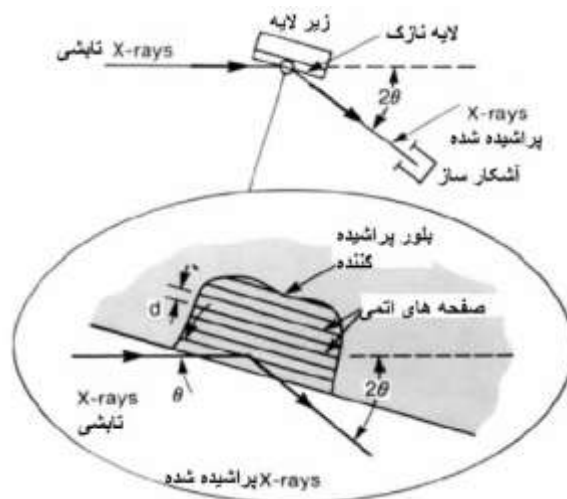
امروزه دستگاه‌ها و روش‌های گوناگونی جهت آنالیز مواد، مورد استفاده قرار می‌گیرند. تصاویر بدست آمده از سطح و ساختار داخلی نمونه‌ها اطلاعات مهمی نظیر فازها و ساختار کلی تشکیل دهنده ماده، توپوگرافی، توزیع عناصر در ماده و ... را به ما می‌دهد. در ادامه به معرفی آنالیزها، دستگاه‌ها و روش‌هایی که در این پروژه جهت مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم به کار گرفته شده‌اند، می‌پردازیم.

۲-۲ مشخصه‌یابی ساختاری (پراش پرتو ایکس): (XRD)

XRD یا همان پراش پرتو ایکس تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها و مطالعه ساختار مواد بلوری می‌باشد که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لاهه کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ برای بررسی بلورها بکار گرفته شد. پرتوهای ایکسی که برای پراش استفاده می‌شوند، معمولاً طول موجی در حدود 0.5 الی 2.5 آنگستروم دارند. در این روش از پراش پرتو ایکس توسط نمونه جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد.

شکل ۲-۱ طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس را نمایش می‌دهد. پیکربندی و اجزا XRD متنوع می‌باشد و بسته به کاربرد تفاوت می‌کند. در حالت کلی اجزا یک دستگاه XRD شامل منبع پرتو ایکس، نمونه، آشکارساز و اپتیک پرتو ایکس (فیلترهای پرتو ایکس) می‌باشد. در XRD معمولاً به یک منبع پرتو ایکس تکفام نیاز است که در شیوه‌های متداول از لوله پرتو ایکس استفاده می‌شود. پرتو ایکس توسط برخورد الکترون‌های پرانرژی که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته‌اند، با هدفی معین تولید می‌شود. اطلاعات بدست آمده از پراش یک کریستال شامل زاویه قله بیشینه، شدت نسبی

بیشینه ها و همچنین پهنای هر قله می باشد. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می دهند و اساس عملکرد این دستگاه مطابق قانون براگ است.



شکل ۱-۲ : طرح کلی دستگاه پرتو ایکس

XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه می باشد. اطلاعات به دست آمده از پرتو ایکس که شامل زاویه ماکسیمم شدت پرتو پراشیده شده، شدت پرتو پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم می باشد، وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال ها می باشد. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می باشد که باعث کاهش هزینه ساخت می شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک های الکترونی قرار می دهد. همچنین XRD تکنیکی غیرتماسی و غیرمخرب می باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می توان به تفکیک پایین و شدت کم پرتو پراشیده شده نسبت به پرتو الکترونی نام برد. شدت پرتو الکترونی پراشیده شده در حدود ۱۰۸ بار بزرگتر از پرتو XRD می باشد. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگ تر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD می باشد.

شدت پرتو پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می‌باشد. برای عناصر سبک‌تر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می‌کند. به عنوان مثال هنگامی که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل می‌باشد. اگرچه XRD برای عناصر سنگین‌تر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

در شکل ۲-۲ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance Bruker که از آن برای مشخصه یابی ساختاری استفاده کرده ایم، نمایش داده می‌شود. این دستگاه از پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج \AA $1/5406$ در محدوده‌ی زاویه‌ی $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ استفاده می‌کند.



شکل ۲-۲: تصویر دستگاه پراش اشعه ایکس مدل D8-Advance Bruker در دانشگاه دامغان

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه اندازه بلورک (D)، چگالی در رفتگی (δ) و کرنش بلوری (ϵ) در نمونه S1-400 با توجه به روابط زیر پرداخته ایم [۵۵]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1-2)$$

$$\delta = 1 / D^2 \quad (2-2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (3-2)$$

که در آن λ طول موج پرتو X، θ زاویه براگ و β تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه^۱ می باشد.

۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲

میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM که از گروه میکروسکوپ های الکترونی است، از معروف ترین روش های میکروسکوپی به شمار می رود که علاوه بر تهیه ی تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می تواند برای آنالیز شیمیایی و دیگر بررسی ها نیز به کار گرفته شود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم کنش پرتوی الکترونی با ماده است. پرتوهای گسیل شده از این برهم کنش می تواند جهت بررسی ها مورد استفاده قرار گیرد.

امروزه میکروسکوپ الکترونی کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. نخستین تلاش ها در زمینه ی توسعه ی میکروسکوپ های روبشی به سال ۱۹۳۵ باز می گردد که ماکس نول^۳ در آلمان پژوهش هایی در زمینه ی پدیده های الکترونیک نوری انجام داد. سپس مانفرد وان آردن^۴ تحقیقات بیشتری را بر روی اصول فیزیکی SEM و برهمکنش آن با نمونه انجام داد و توانست در سال ۱۹۳۸ با اضافه کردن سیم پیچ های روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری - روبشی (TEM) بسازد. با این حال دستگاه او از نظر عملی مورد استقبال قرار نگرفت. استفاده از SEM برای مطالعه ی نمونه های ضخیم غیرشفاف اولین بار توسط ژورکین^۵ و همکاران در سال ۱۹۴۲ در ایالات متحده ی آمریکا انجام شد. توسعه ی بیشتر SEM توسط پروفیسور چارلز آتلی^۶ و همکارش گری استوارت^۷ در دانشگاه کمبریج بریتانیا به انجام رسید و در سال ۱۹۶۵ برای اولین بار به صورت تجاری روانه بازار شد [۴۸،۴۷].

-
1. full-width at half-maximum (FWHM)
 2. Scanning Electron Microscope (SEM)
 3. Max Knoll
 4. Manfred von Ardenne
 5. Zworykin
 6. Charles Oatley
 7. Gary Stewart

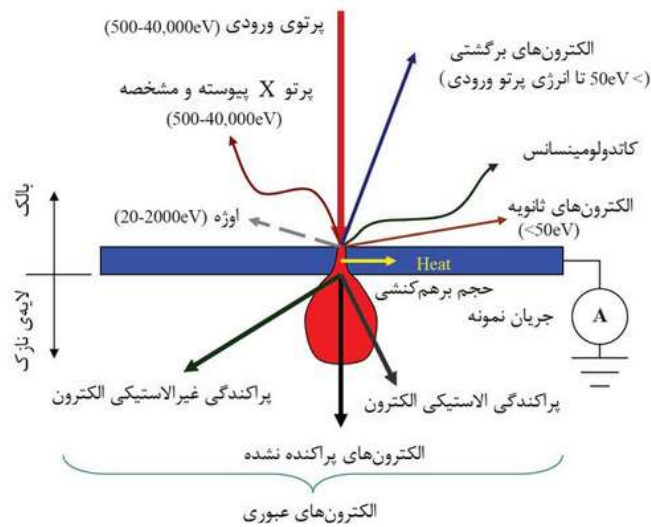
ساخت دستگاه SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه‌ها را به سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند. اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار با هم در ارتباط هستند [۴۵]:

۱- برهم کنش پرتو الکترونی با نمونه؛

۲- امکان تولید و کنترل مشخصه‌های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی؛

۳- امکان آشکارسازی پرتوهای گسیل شده از سوی نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی.

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می‌کند، بین آنها برهمکنش روی می‌دهد. نتیجه آن، گسیل شدن پرتوهای است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می‌شوند و مشخصات ماده را آشکار می‌سازند. شکل ۲-۳ شماتیکی از پرتوهای که از نمونه گسیل می‌شود را نشان می‌دهد [۴۵]. نوع اطلاعاتی که از این طریق به دست می‌آید به برهمکنش پرتو و نمونه بستگی دارد. به همین دلیل لازم است جزئیات این برهمکنش را بررسی کنیم. در SEM، پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولاً حاوی الکترون‌هایی با انرژی ۱ تا ۵۰ eV هستند. شکل ۲-۴ تصویری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد استفاده را نشان می‌دهد که نیازمند سطحی رسانا برای تصویر برداری است و معمولاً با لایه نازکی از طلا پوشش داده می‌شود.



شکل ۲-۳: برهم‌کنش پرتوی الکترونی و نمونه [۴۷]



شکل ۲-۴: تصویری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\\TESCAN-XMU در پژوهشگاه رازی

۲-۴ آنالیز شیمیایی (مشخصه یابی EDX)

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری و خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود. این روش به بررسی برهم‌کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و نمونه مورد نظر متکی است. قابلیت‌های توصیفی این روش به

طور کلی بر اساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه‌ی منحصر به فردی از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد [۴۴]. برای برانگیختن انتشار پرتو ایکس مشخصه از یک نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی از ذرات باردار مانند الکترون یا پروتون، و یا یک دسته پرتو ایکس به نمونه‌ی در حال مطالعه متمرکز می‌شود. یک اتم در درون نمونه در حالت پایه، شامل الکترون‌هایی در ترازهای گسسته‌ی انرژی یا لایه‌های الکترون متصل به هسته است. پرتو تابیده ممکن است یک الکترون در پوسته‌ی درونی را تحریک کرده و آن را از پوسته خارج سازد. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از یک لایه‌ی بیرونی، جای خالی الکترون را پر می‌کند. در طی این فرایند می‌تواند یک پرتو X آزاد شود. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس گسیل شده از نمونه را می‌توان به کمک یک طیف سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن گسیل شده‌اند، امکان تشخیص ترکیب عناصر نمونه را فراهم می‌سازد [۴۴].

چهار عضو اصلی مجموعه‌ی EDX عبارتند از: منبع برانگیختگی (دسته الکترون یا دسته پرتو ایکس)، آشکارساز پرتو ایکس، پردازنده‌ی پالس و تحلیل‌گر

۲-۵ اثر سیبک

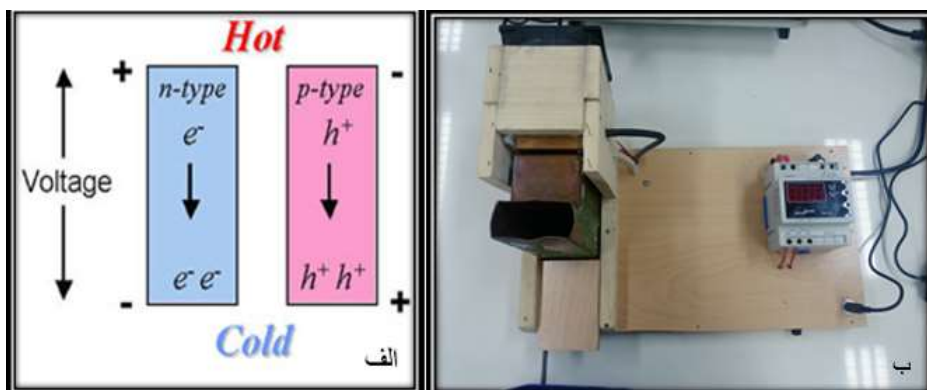
بر اساس آزمایش سیبک، نوع حامل‌های اکثریت در نیمرسانا و در نتیجه نوع رسانندگی الکتریکی آن تعیین می‌شود. طبق پدیده سیبک، هرگاه دو طرف یک نیمرسانا در دو دمای متفاوت قرار داشته باشند، اختلاف دما باعث بوجود آمدن اختلاف پتانسیل در دو طرف آن می‌شود. در نیمرساناهای نوع P حفره‌ها حامل‌های اکثریت و الکترون‌ها حامل‌های اقلیت هستند و به طور عمده، جریان الکتریکی توسط سوق حفره‌ها ایجاد می‌شود. هنگامی که نمونه در معرض تغییرات دما قرار می‌گیرد، حفره‌ها در قسمت گرم تر با سرعت بیشتری به سمت قسمت سرد تر حرکت می‌کنند، در نتیجه در طرف گرم نیمرسانا پتانسیل منفی و در طرف سرد پتانسیل مثبت بوجود می‌آید. در نیمرساناهای نوع

n، الکترون ها حامل های اکثریت و حفره ها حامل های اقلیت هستند، به همین علت جریان الکتریکی توسط حرکت الکترون های آزاد ایجاد می شود. هنگامی که نمونه در معرض تغییرات دما قرار می گیرد، الکترون های آزاد در قسمت گرم تر با سرعت بیشتری به سمت قسمت سرد تر حرکت می کنند، در نتیجه در طرف گرم نیمرسانا پتانسیل مثبت و در طرف سرد پتانسیل منفی بوجود می آید.

اختلاف پتانسیل الکتریکی (ΔV) بوجود آمده با اختلاف دما (ΔT) از رابطه ی زیر پیروی می کند [۴۸]:

$$\Delta V = S \Delta T \quad (۴-۲)$$

شکل ۲-۵ - (الف) طرح شماتیکی از سامانه اثر سیبک. (ب) تصویر دستگاه اثر سیبک مورد استفاده در تعیین نوع رسانندگی نمونه ها، در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۲-۵: (الف) طرح شماتیکی از ساز و کار اثر سیبک در نیمرساناهای نوع n و p (ب) تصویر دستگاه اثر سیبک مورد استفاده در تعیین نوع رسانندگی نمونه ها، در دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۶ مشخصه یابی الکتریکی

برای بررسی مشخصه جریان - ولتاژ (I-V) لایه های سنتز شده در ابتدا نمونه ها را در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ برش می دهیم و با استفاده از چسب نقره، دو سیم مسی را به لایه ها متصل می کنیم. در این حالت یک اتصال فلز - نیمرسانا ایجاد می شود. بعد از آماده سازی نمونه ها، پایانه های خروجی دستگاه

اندازه گیری جریان - ولتاژ را به سیم های مسی نمونه مورد نظر متصل کرده و در یک بازه مشخص ولتاژ میزان جریان الکتریکی عبوری از نمونه را اندازه گیری می کنیم. اتصال فلز - نیم رسانا ممکن است یکسو کننده یا اهمی باشد، که از روی تغییرات I بر حسب V به این رفتار الکتریکی می توان پی برد. هرگاه تغییرات فوق غیر خطی باشد، اتصال یکسو و هرگاه تغییرات خطی باشد، اتصال اهمی می باشد [۴۹]. هنگامی که یک اتصال اهمی ایجاد می شود، با استفاده از قانون اهم، مقدار مقاومت الکتریکی سطحی لایه های سنتز شده محاسبه می شود [۵۰]:

$$R_s = V/I \quad (۵-۲)$$

شکل ۶-۲ تصویری از دستگاه اندازه گیری مشخصه الکتریکی را که از آن جهت بررسی رسانندگی سطحی نمونه ها استفاده کرده ایم نشان می دهد.



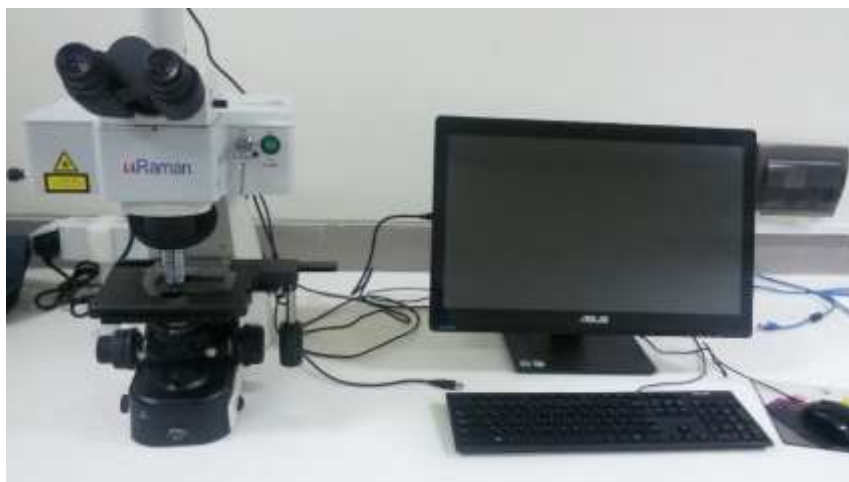
شکل ۶-۲: تصویری از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065، در دانشگاه صنعتی شاهرود جهت بررسی رسانندگی سطحی نمونه ها

۷-۲ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک می شود. در آزمایش های طیف سنجی رامان، فوتون های تک طول موج (عموما لیزر) به عنوان چشمه با شدت بالا بکار می رود. فوتون ها با مولکول ها برهمکنش می کنند و بازتابیده، جذب یا

پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند، به طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیرالاستیک پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موج‌های بیشتر یا کمتر جابجا می‌شود. جابجایی به طول موج‌های بیشتر غالب بوده و این فرایند به پراکندگی رامان استوکس موسوم است. اتفاقی که در اینجا می‌افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروه‌های عاملی برهمکنش کرده و الکترون را به یک حالت شبه پایدار برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت شبه پایدار به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌یابد. این باعث می‌شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست داده و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکارسازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتمهای مولکول و محیط آن دارد. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد [۵۱ و ۵۲].

شکل ۲-۷ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷: تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۸-۲ طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)

با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)، در بازه‌ی طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰، رفتار جذبی و عبوری نمونه‌ها بررسی می‌شود. در ابتدا باید دستگاه را کالیبره کنیم. برای این کار در دو جایگاهی که در دستگاه تعبیه شده است، دو قطعه از زیرلایه مورد استفاده را قرار می‌دهیم و صفر دستگاه را تنظیم می‌کنیم. بعد از کالیبره کردن دستگاه، عبور یا جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج‌های مختلف را می‌توان اندازه‌گیری کرد. برای این کار در یک جایگاه نمونه‌ی مورد نظر و در جایگاه دیگر زیرلایه مورد استفاده را قرار می‌دهیم. هنگامی که نور از نمونه عبور می‌کند، دستگاه شدت نور عبوری را بر حسب تابعی از طول موج به ما می‌دهد. به نسبت شدت نور عبوری (I) به شدت نور اولیه (I_0)، عبور (T) گفته می‌شود.

شکل ۸-۲ تصویری از دستگاه اسپکتروفوتومتر را که از آن جهت مشخصه‌یابی اپتیکی نمونه‌ها استفاده کرده ایم، نشان می‌دهد.



شکل ۸-۲: تصویری از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu - 1800، در دانشگاه صنعتی شاهرود جهت مشخصه‌یابی اپتیکی نمونه‌ها

با استفاده از داده‌های این دستگاه، گاف نواری ماده را می‌توان محاسبه کرد.

۲-۸-۱ گاف نواری

گاف انرژی به ناحیه‌ای از طیف انرژی در ساختار نواری یک جامد گفته می‌شود که در آن ناحیه هیچ حالت الکترونیکی نمی‌تواند وجود داشته باشد. به طور کلی به حد فاصل بین انرژی «لبه بالای نوار ظرفیت» و «لبه پایین نوار رسانش» گاف انرژی گفته می‌شود. این انرژی در حقیقت انرژی لازم برای آزاد کردن یک الکترون است که در خارجی‌ترین لایه‌ی الکترونی قرار دارد. با استفاده از طیف عبور و یا جذب می‌توان گاف نواری ماده را تعیین کرد.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (α) می‌توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه (۶-۲) تعیین کرد:

$$\alpha = 2.304 a/l \quad (6-2)$$

که در آن l ضخامت لایه است. آنگاه برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) بر اساس رابطه تاک^۱:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (7-2)$$

که در آن A مقداری ثابت است. با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون‌یابی داده‌ها با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ عمل کرد. هرگاه گاف نواری ماده مورد نظر، مستقیم باشد، مقدار $m=2$ و هرگاه گاف نواری غیر مستقیم باشد، مقدار $m=0.5$ خواهد بود [۵۳ و ۵۴].

۲-۹ مشخصه‌یابی فوتورسانایی

برای بررسی خواص فوتورسانایی نمونه‌ها از لامپ هالوژن با توان $W = 50$ به عنوان منبع نور استفاده کرده ایم. شکل ۲-۹ طیف نور تولیدی این لامپ را نشان می‌دهد که مقدار شدت آن در حدود $klux$ ۷/۶ است. به جهت حذف تاثیرات عوامل خارجی بر جریان فوتورسانایی نمونه‌ها را به مدت ۲۴ ساعت

1. Tauc

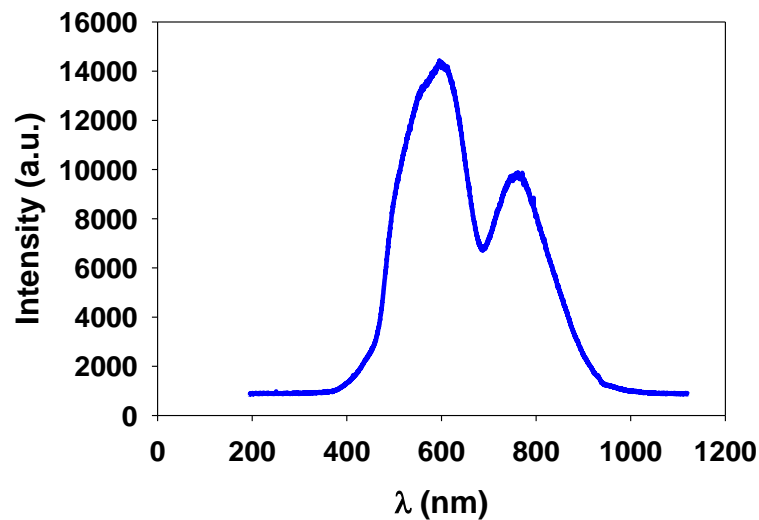
در تاریکی قرار می‌دهیم. برای ثبت تغییرات جریان الکتریکی ناشی از تابش نور از ولت متر دیجیتالی استفاده می‌کنیم. زمانی که نور جذب ماده نیمرسانا می‌شود، مقدار الکترون‌ها و حفره‌های آزاد آن تغییر کرده و یک جریان نوری (I_{ph}) در نمونه ایجاد می‌گردد.

$$I_L = I_{ph} + I_d \quad (۸-۲)$$

در این رابطه I_d جریان در شرایط تاریکی و I_{ph} جریان در شرایط تابش نور می‌باشد.

انتظار می‌رود با تابش نور به نمونه افزایش جریان الکتریکی و با قطع آن و بازترکیب الکترون-حفره‌های ایجاد شده کاهش جریان را مشاهده کنیم. حساسیت نمونه با توجه به رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$S(\%) = (I_L - I_d / I_d) \times 100 \quad (۹-۲)$$



شکل ۹-۲: طیف نور گسیلی از لامپ هالوژن مورد استفاده

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه

لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم

در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، لایه‌های نازک رشد قابل ملاحظه‌ای را در اصلاح خواص سطحی مواد داشته‌اند. خواص لایه‌های نازک وابسته به ساختار و مورفولوژی آنها طی فرایند رشد و جوانه‌زنی است. از پارامترهای وابسته به روش رشد می‌توان به دمای لایه نشانی، سرعت لایه نشانی، میزان خلا و... اشاره کرد. در این بخش ابتدا به معرفی روش‌های لایه نشانی می‌پردازیم و سپس روش رسوب گذاری حمام شیمیایی، که در این تحقیق برای رشد لایه‌ها از آن استفاده کرده ایم، و جزئیات مراحل رشد و آماده سازی نمونه‌ها را بیان می‌کنیم.

۳-۲ روش‌های رشد و سنتز لایه‌های نازک

اساس روش‌های ساخت لایه‌های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است که روش‌های عمده لایه نشانی، بر پایه این روش‌ها دسته بندی می‌شوند. در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت است که بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. از روش‌های فیزیکی می‌توان به رسوب گذاری بخار فیزیکی (PVD)، کندوپاش^۱، تبخیر حرارتی^۲، رو آراستی پرتو مولکولی (MBE)^۳ و... اشاره کرد. از روش‌های شیمیایی می‌توان رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)، اسپری پیرولیز^۴، الکتروانباش^۵ و رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) را نام برد. در ادامه به معرفی روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) که در این تحقیق برای رشد نمونه‌ها از آن استفاده کرده ایم، می‌پردازیم.

-
1. Sputtering
 2. Thermal Evaporation
 3. Molecular Beam Epitaxy (MBE)
 4. Spray Pyrolysis
 5. Electro Deposition

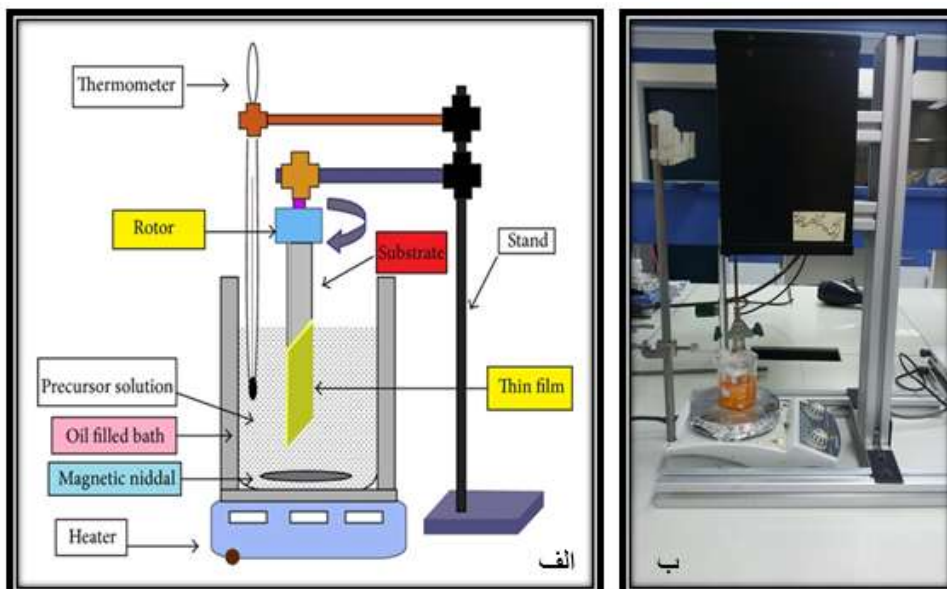
۳-۳ روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)

روش رسوب گذاری حمام شیمیایی به دلیل مزیت های بسیار از جمله سادگی فرایند ساخت، عدم نیاز به تجهیزات و شرایط خاص مانند خلاء، بازده بالا، سهولت در کنترل پارامترهای موثر بر فرایند ساخت و پایین بودن دمای لایه نشانی که موجب کاهش انرژی مصرفی و آسیب نرسیدن به زیرلایه می شود توجه زیادی را بخود جلب کرده است [۵۶، ۵۷]. اساس این روش به این صورت است که زیرلایه ها به طور افقی یا عمودی و یا زاویه دار در ظرف حاوی محلول فرو برده می شوند و با گذشت زمان مشخص، ماده مورد نظر روی زیرلایه رسوب گذاری می شود.

رشد لایه ها بر روی زیرلایه در روش رسوب گذاری حمام شیمیایی عمدتاً به دو صورت انجام می شود که عبارتند از : ۱- یون به یون^۱ و ۲- خوشه به خوشه^۲. شکل گیری لایه نازک در فرایند یون به یون با تغلیظ یون ها در واکنش همراه است. در فرایند خوشه به خوشه، ابتدا ذرات کولوئیدی تشکیل شده و سپس در صورت مساعد بودن شرایط عمل جذب بر روی سطح زیرلایه صورت گرفته و لایه نازک تشکیل می شود. در عمل، ممکن است هر دو فرایند به طور همزمان انجام شود و لایه ی نازکی حاوی مواد کولوئیدی تشکیل گردد. از میان این دو ساز و کار، لایه نشانی خوشه به خوشه به علت ایجاد لایه های پودری شکل و فاقد چسبندگی لازم بر روی زیرلایه، فرایندی غیر مطلوب است. برای بهبود کیفیت لایه های رشد یافته، سعی می شود با کنترل پارامتر های مهم مانند دما، غلظت مواد واکنش گر، زمان حضور زیرلایه در محلول واکنش و pH محیط واکنش لایه نشانی از طریق واکنش های منتهی به نشست یون به یون بر سطح زیرلایه صورت گیرد [۵۸-۶۱].

در شکل ۳-۱(الف) طرح شماتیک دستگاه رسوب گذاری حمام شیمیایی و (ب) تصویر دستگاه به کار رفته برای رشد و سنتز نمونه ها، نشان داده شده است.

-
1. Ion by Ion
 2. Cluster by Cluster



شکل ۳-۱: (الف) طرح شماتیک دستگاه حمام شیمیایی و (ب) تصویر دستگاه حمام شیمیایی به کار رفته برای سنتز نمونه ها، در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۴ رشد و سنتز لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم

۳-۴-۱ معرفی و آماده سازی زیرلایه ها

در این تحقیق، از شیشه با ابعاد $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ و نیز از شیشه ی با ابعاد $20 \times 20 \times 3/3 \text{ mm}^3$ پوشش داده شده با FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) با ضخامت 380 nm و مقدار مقاومت سطحی در حدود Ω/sq و 15 که به طور تجاری تهیه شده اند، به عنوان زیرلایه استفاده شده است.

نکته ی مهم این است که زیرلایه ها در زمان استفاده باید عاری از هرگونه آلودگی و ناخالصی باشند تا اتصال لایه سنتز شده روی زیرلایه به خوبی صورت گیرد. به همین علت قبل از لایه نشانی ابتدا لایه ها کاملاً تمیز می شوند. به همین منظور ابتدا زیرلایه ها با مایع ظرفشویی و آب شهری و آب مقطر شسته می شوند. سپس شیشه های شسته شده درون یک بشر پر شده از آب مقطر، استون و اتانول قرار داده شده و به مدت 22 دقیقه در دستگاه آلتراسونیک با دمای 40°C قرار گرفتند. بعد از اتمام این مرحله زیرلایه ها با آب مقطر شسته شده و با فشار هوا خشک می شوند [۶۲].

۳-۴-۲ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه لایه ها

برای تهیه ی لایه های نازک نانوساختار سولفیدکادمیم (CdS) از محلول آبی شامل ۲۵ ml استات کادمیم ۰/۰۰۲۴ مولار ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cd^{2+} ، ۲۵ ml تیوره ۰/۰۰۶ مولار (H_2NCSNH_2) به عنوان منبع یون های S^{2-} ، و ۲۵ ml آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) استفاده شد. انتظار می رود فرآیند تشکیل لایه نازک طی واکنش های زیر صورت گیرد [۵۵]:



۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم (CdS) تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)، بحث و مورد مطالعه قرار می گیرد که عبارتند از:

۱- زمان لایه نشانی به ازای مقادیر: ۵، ۳/۵ و ۲/۵ h

۲- نوع زیرلایه: شیشه و FTO

۳- تغییرات pH به ازای مقادیر: ۱۰/۲، ۱۰/۵ و ۱۱

۴- تاثیر بازپخت به ازای دمای 400°C ، به مدت ۱ h درون کوره

در ادامه جزئیات تهیه و سنتز هر گروه از نمونه ها به صورت جدول ارائه می گردد.

گروه اول: مطالعه زمان لایه نشانی

جدول ۱-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول برای سنتز لایه ی نازک سولفید کادمیم بر روی زیرلایه شیشه ای در زمان های مختلف لایه نشانی را نشان می دهد.

جدول ۱-۳ : جزئیات نمونه های سنتز شده در زمان های مختلف لایه نشانی

نام نمونه	دمای حمام شیمیایی (°C)	pH حمام شیمیایی	مدت زمان لایه نشانی (h)
S ₁	۶۰	۱۱	۲/۵
S ₂	۶۰	۱۱	۳/۵
S ₃	۶۰	۱۱	۵

گروه دوم: مطالعه نوع زیرلایه

جدول ۲-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول برای سنتز لایه ی نازک سولفید کادمیم بر روی زیرلایه های مختلف شیشه و FTO را نشان می دهد.

جدول ۲-۳ : جزئیات نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه های متفاوت

نام نمونه	دمای حمام شیمیایی (°C)	pH حمام شیمیایی	مدت زمان لایه نشانی (h)
Glass(G) = S ₁	۶۰	۱۱	۲/۵
FTO(F)	۶۰	۱۱	۲/۵

گروه سوم: مطالعه pH محلول

جدول ۳-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول برای سنتز لایه ی نازک سولفید کادمیم بر روی زیرلایه شیشه ای در pH های مختلف محلول را نشان می دهد.

جدول ۳-۳: جزئیات نمونه های سنتز شده در pH های مختلف محلول

نام نمونه	دمای حمام شیمیایی (°C)	pH حمام شیمیایی	مدت زمان لایه نشانی (h)
Sp1	۶۰	۱۰/۲	۲/۵
Sp2	۶۰	۱۰/۵	۲/۵
Sp3	۶۰	۱۱	۲/۵

گروه چهارم: مطالعه در اثر بازپخت

جدول ۴-۳ جزئیات مربوط به شرایط بازپخت لایه های نازک سولفید کادمیم بر روی زیرلایه شیشه ای را نشان می دهد.

جدول ۴-۳: جزئیات نمونه های بازپخت شده بر روی زیرلایه شیشه

نام نمونه	دمای حمام شیمیایی (°C)	pH حمام شیمیایی	مدت زمان لایه نشانی (h)	دمای بازپخت (°C)	زمان بازپخت (h)
S1	۶۰	۱۱	۲/۵	as-grown	as-grown
S1-400	۶۰	۱۱	۲/۵	۴۰۰	۱

شکل ۲-۳ تصویر کوره ی جعبه‌ای 1200°C موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد، که از آن برای انجام عملیات بازپخت نمونه‌ها استفاده کرده ایم.



شکل ۲-۳: تصویر کوره ی باکس 1200°C درجه در دانشگاه صنعتی شاهرود، برای بازپخت نمونه‌ها

فصل چهارم

نتیج و بحث وابسته به سنترالیه های نازک

نوساختر سولفید کادمیم

۴-۱ مقدمه

در این تحقیق تاثیر پارامتر های مختلف لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید کادمیم سنتز شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی، مورد مطالعه و بحث قرار می گیرد. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل تاثیر زمان لایه نشانی و همچنین تاثیر بازپخت نمونه ها در بخش ۴-۲، تاثیر نوع زیرلایه در بخش ۴-۳ و در نهایت تاثیر pH محلول در بخش ۴-۴ می باشد. مشخصه یابی های به کار رفته در این پژوهش عبارتند از: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز شیمیایی (مشخصه یابی EDX)، طیف نگاری های نوری (UV-Vis)، طیف سنجی رامان و بررسی خواص الکتریکی و ترموالکتریکی لایه های نازک سولفید کادمیم. در ادامه به بحث در مورد نتایج بدست آمده در این پژوهش می پردازیم.

۴-۲ بررسی تاثیر زمان لایه نشانی و همچنین بازپخت نمونه ها بر خواص

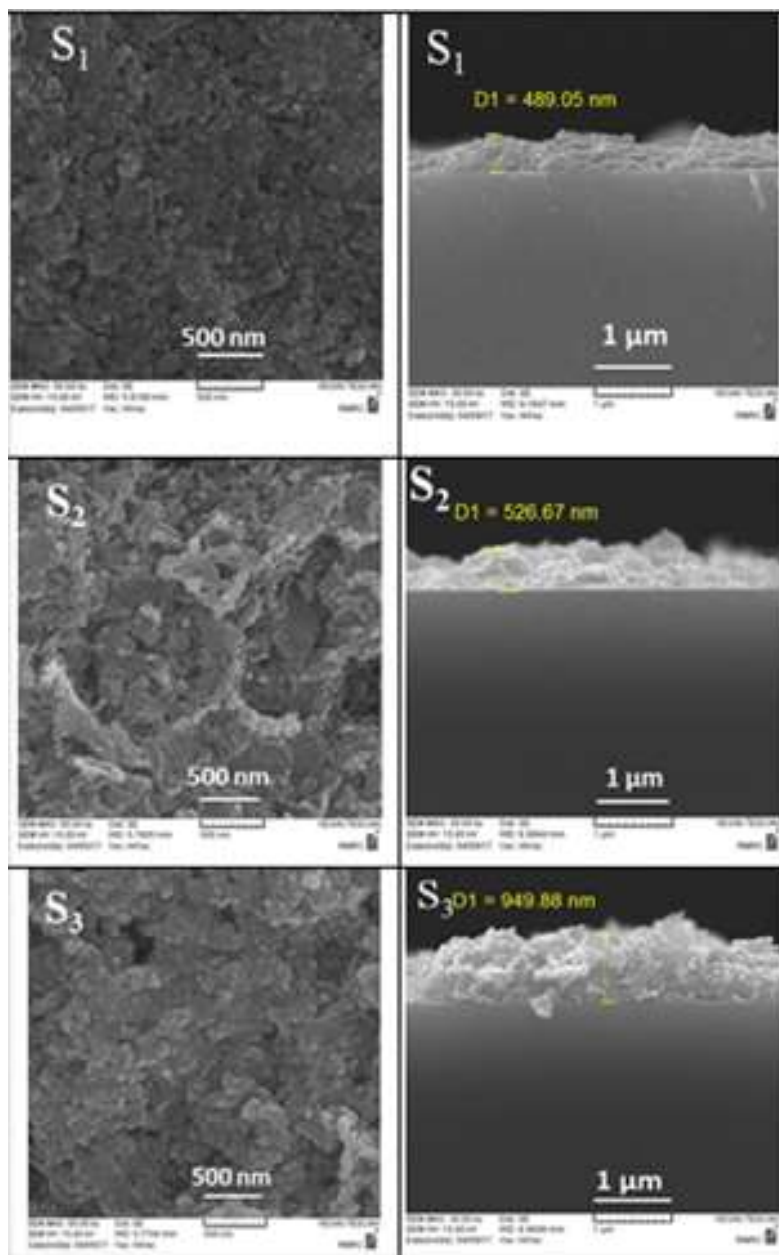
فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم

۴-۲-۱ بررسی تاثیر زمان لایه نشانی

در این بخش به بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم پرداخته ایم. بدین منظور لایه ها در بازه های زمانی مختلف ۲/۵، ۳/۵ و ۵ h (به ترتیب نمونه های S₁، S₂ و S₃)، در دمای ۶۰°C و pH=۱۱، مطابق جدول ۳-۱، بر روی زیرلایه شیشه ای لایه-نشانی می شوند. در ادامه به ارائه و بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، ترموالکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی می-پردازیم.

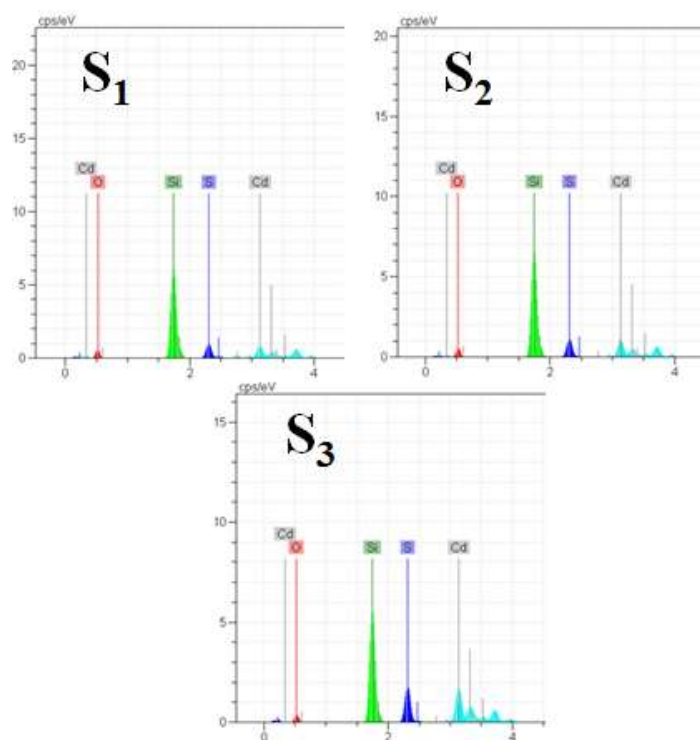
مطالعه مورفولوژی سطح

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها، تصاویر SEM نمونه ها در مقیاس های ۵۰۰ nm (از بالا) و ۱ μm (از مقطع عرضی) تهیه شده است (شکل ۴-۱). این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها از ذراتی با ابعاد نانومتری تشکیل شده اند به طوری که در نمونه های S_1 و S_2 و S_3 با افزایش مدت زمان لایه نشانی نه تنها اندازه دانه ها به ترتیب از حدود ۴۵ به ۵۴ و ۸۱ nm افزایش یافته، بلکه همچنین ضخامت لایه ها نیز روندی افزایشی داشته است: به ترتیب در حدود ۴۹۰ و ۵۲۷ و ۹۵۰ nm.



شکل ۴-۱: تصاویر SEM نمونه های مورد بررسی از بالا و مقطع عرضی

شکل ۲-۴ تصاویر EDX لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. جدول ۱-۴ نتایج طیف EDX مقادیر درصد های اتمی (at.%) عناصر موجود در لایه ها و نیز نسبت اتم های S و Cd در ترکیب لایه های نازک CdS تهیه شده را نشان می دهد. با توجه به کمبود نسبت اتم های گوگرد به کادمیوم ملاحظه می شود این لایه ها در مقایسه با شرایط تناسب عنصری ایده ال (نسبت ۱ به ۱) تفاوت داشته و لایه ها کمبود عنصر گوگرد را نشان می دهند [۶۶].



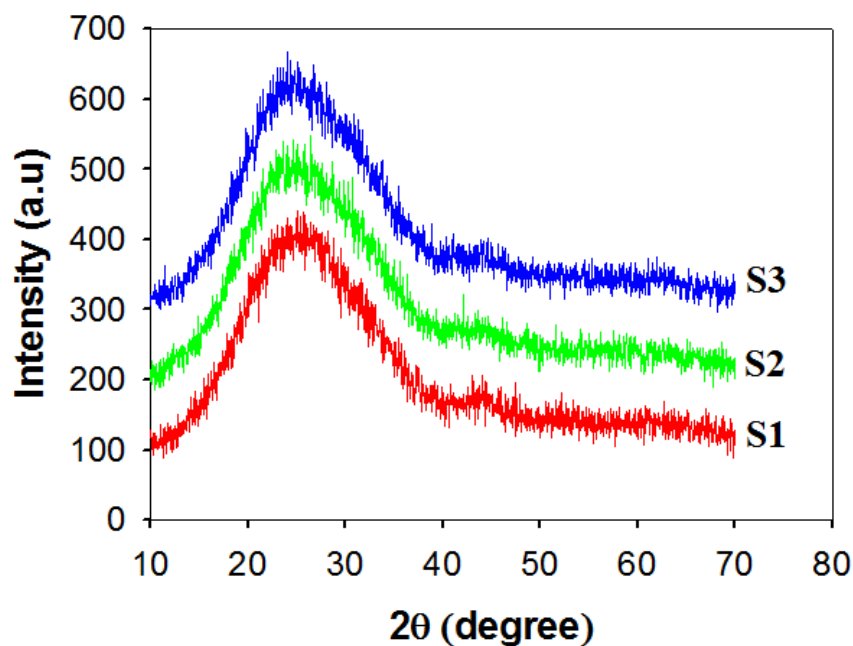
شکل ۲-۴: تصاویر EDX لایه های مورد بررسی

جدول ۱-۴: نتایج مربوط به طیف EDX نمونه ها.

نمونه EDX(at%)	S1	S2	S3
[S:Cd] at%	۵/۹۲: ۶/۶۰	۴/۳۴: ۵/۱۹	۹/۴۲: ۱۰/۸۳
[S:Cd] at%	۰/۹: ۱	۰/۸۴: ۱	۰/۸۷: ۱
میزان انحراف از تناسب عنصری	کمینه	بیشینه	متوسط

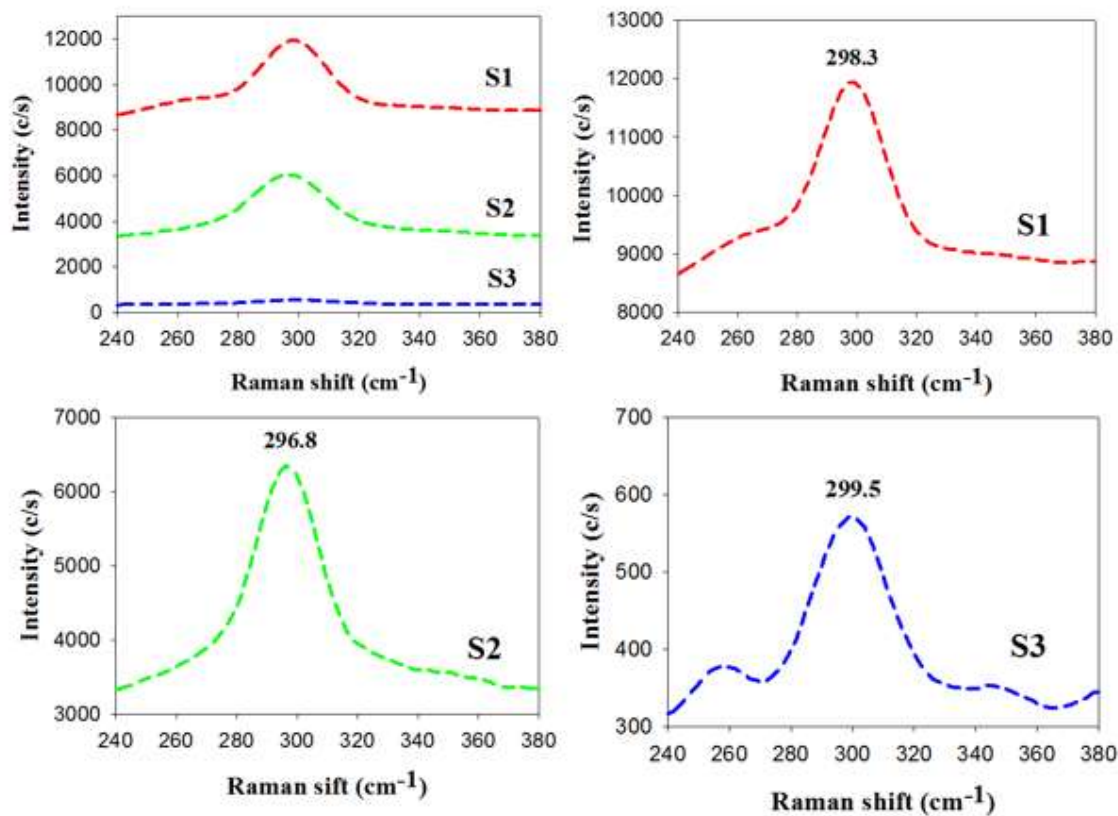
مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۳-۴ طیف XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این الگوها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند [۶۳]. این امر می تواند ناشی از شرایط لایه نشانی و نیز ماده اولیه به کار گرفته شده (استات کادمیم) و دمای رشد در این تحقیق باشد.



شکل ۳-۴: طیف XRD نمونه های تحت بررسی.

شکل ۴-۴ طیف رامان نمونه های فوق را نشان می دهد. طیف پراکندگی نمونه های مورد بررسی دارای قله ای است که موقعیت آن در این نمونه ها به ترتیب در $\sim 298/3 \text{ cm}^{-1}$ ، $\sim 296/8 \text{ cm}^{-1}$ و $\sim 299/5 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارند، که مربوط به برهمکنش نور با فونون های مد اپتیکی طولی (ILO) در لایه نازک CdS است و تنش ها و کرنش های بلوری اتم های Cd و S را نشان می دهد [۶۷].

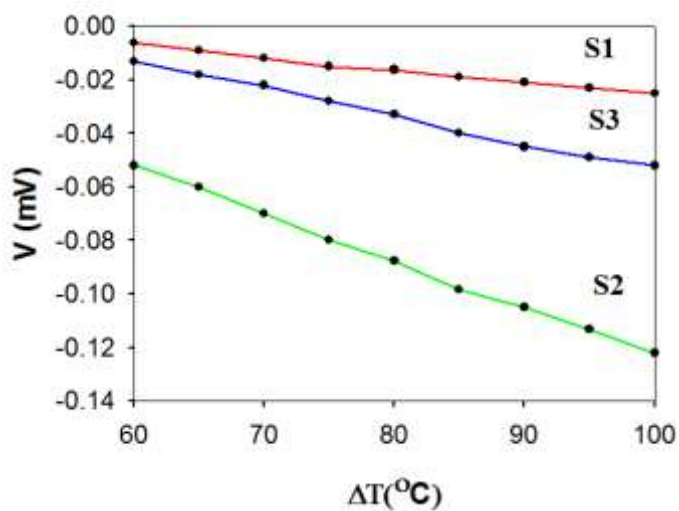


شکل ۴-۴: طیف رامان نمونه های تحت بررسی.

مطالعه خواص ترموالکتریکی

شکل ۴-۵ نمودار تغییرات ولتاژ-دما حاصل از داده های اثر سیبک در لایه های مورد بررسی را نشان

می دهد.

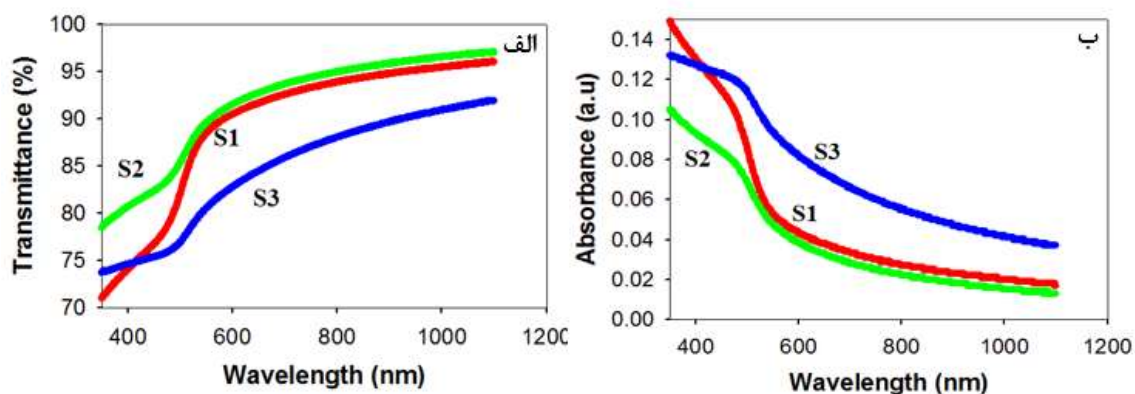


شکل ۴-۵: مشخصه ولتاژ-دما در نمونه های رشد داده شده.

این داده ها گویای آن است که نمونه های فوق همگی دارای رسانندگی الکتریکی نوع n هستند. منشاء این رسانندگی می تواند ناشی از تهیج‌های گوگرد و نیز اتم های بینابینی کادمیم در نمونه های رشد داده شده باشد که به نوبه خود می توانند به ایجاد ترازهای ناراستی و در نتیجه تشکیل ترازهای شبه بخشنده در ساختار نواری عمل کرده و منشاء وجود حامل های آزاد الکترونی در ماده شوند [۶۴ و ۶۵].

مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۶ - (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات عبور و جذب لایه ها عمدتاً تحت تاثیر ضخامت لایه ها بوده به طوری که نمونه S_3 با بیشترین ضخامت از کمترین عبور نوری و بالاترین جذب اپتیکی برخوردار می باشد. بر این اساس اگرچه انتظار می رود نمونه S_1 عبور نوری بیشتری نسبت به نمونه S_2 داشته باشد لکن تاثیر تشکیل دانه های کوچکتر در لایه S_1 می تواند به پراکندگی بیشتری از فوتون ها در حین عبور از لایه انجامیده و از میزان عبور در آن کاسته باشد.

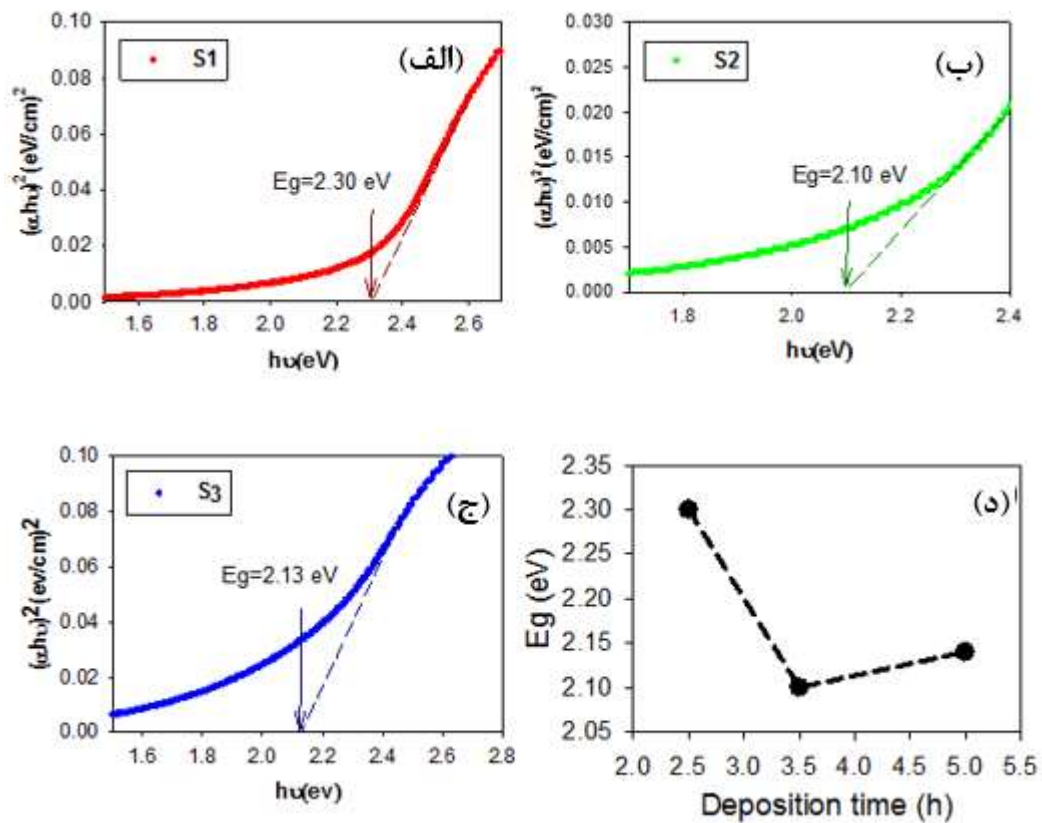


شکل ۴-۶: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی.

با استفاده از داده های طیف جذب (a) می توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه (۲-۶) بدست آورد. آنگاه برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) بر اساس رابطه (۲-۷) و با رسم

منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برونیابی داده ها با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ عمل کرد (شکل ۷-۴).

نتایج بدست آمده نشانگر آن است که مقدار گاف نواری نمونه ها بترتیب برابر $2/30$ ، $2/10$ و $2/13$ eV (با دقت $0/02$ eV) می باشد (شکل ۷-۴). این تغییرات بخوبی بر پایه پهنای دنباله نواری ناشی از ترازهای شبه بخشنده وابسته به تهیج‌های گوگرد مستخرج از طیف EDX نمونه ها (جدول ۴-۱) مطابقت دارد، به طوری که S_1 با کمترین تهیج‌های گوگرد دارای بیشترین گاف نواری و S_2 با بیشترین تهیج‌های گوگرد دارای کمترین گاف نواری است.



شکل ۷-۴: (الف)، (ب) و (ج) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های مورد بررسی؛ (د) نمودار تغییرات گاف نواری در این سه نمونه بر حسب زمان لایه نشانی.

نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه های نانوساختار CdS را بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی با زمان های متفاوت لایه نشانی کردیم. تصاویر SEM نشانگر شکل گیری نانوذرات بر روی سطح نمونه-ها بوده که با افزایش زمان لایه نشانی اندازه دانه ها افزایش یافته است. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترموالکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع n در این نمونه هاست. تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از طیف EDX آنها نشانگر تاثیر پهنای دنباله نواری در مقدار گاف ممنوع انرژی در گستره eV ۲/۱۰ - ۲/۳۰ است.

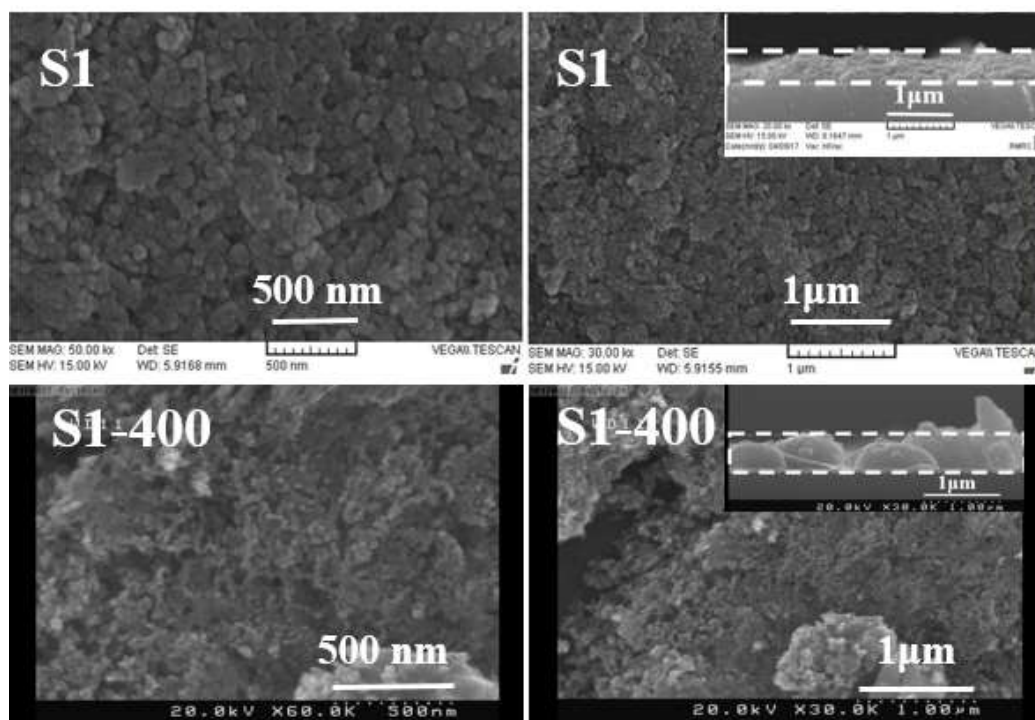
با توجه به نتایج بالا دریافتیم که نمونه S₁ از سطح یکنواخت و بهم پیوسته ای برخوردار بوده و همچنین به شرایط تناسب عنصری ایده آل (نسبت ۱ به ۱) نزدیکتر است، لذا در ادامه به بررسی بازپخت این نمونه پرداخته ایم.

۲-۲-۴ بررسی تاثیر بازپخت

در این بخش به بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه S₁ در بخش قبل پرداخته ایم. شرایط بازپخت در این نمونه به ازای دمای ۴۰۰ °C به مدت یک ساعت در محیط هوا (نمونه ی S₁-400)، مطابق با جدول ۳-۴ می باشد.

مطالعه مورفولوژی سطح

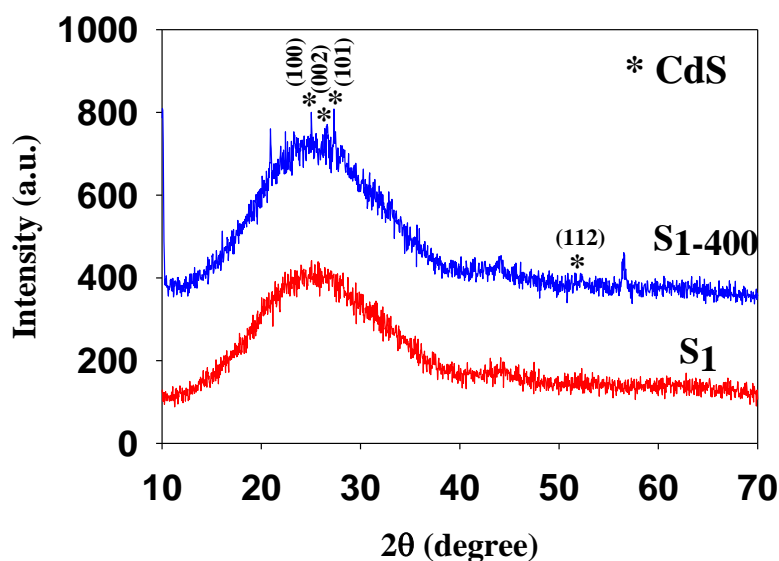
شکل ۴-۸ تصاویر FESEM لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها از دانه هایی متشکل از ریز-دانه هایی کوچکتر می باشد به طوری که ابعاد دانه ها در نمونه های S₁ و S₁-400 به ترتیب در حدود ۴۵ nm و ۵۵ nm است. این افزایش اندازه دانه ها بر اثر بازپخت با گزارش دیگر محققین مطابقت دارد [۱۱ و ۳۲]. همچنین تصاویر مقطع عرضی حاکی از آن است که بازپخت تاثیر چندانی بر ضخامت لایه ها نداشته و مقدار آن در حدود ۵۰۰ nm می باشد.



شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا در دو مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$. تصاویر ضمیمه، مقطع عرضی نمونه ها را نشان می دهند.

مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۴-۹ طیف های XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این الگوها نشانگر آن است نمونه تازه رشد یافته (S_1) دارای ساختار آمورف است، که مشابه با گزارش [۶۳] که به همین روش در دمای پایین رشد داده شده اند می باشد. اما پس از بازپخت (S_{1-400}) داده های الگوی پراش نشان دهنده شکل گیری ساختار بس بلوری CdS در فاز هگزاگونال است. صفحات (100) ، (002) ، (101) و (112) به ترتیب مربوط به موقعیت زاویه ای $24/83^\circ$ ، $26/45^\circ$ ، $28/218^\circ$ و $51/879^\circ$ می باشد که با گزارش [۳۲] مطابقت دارد.



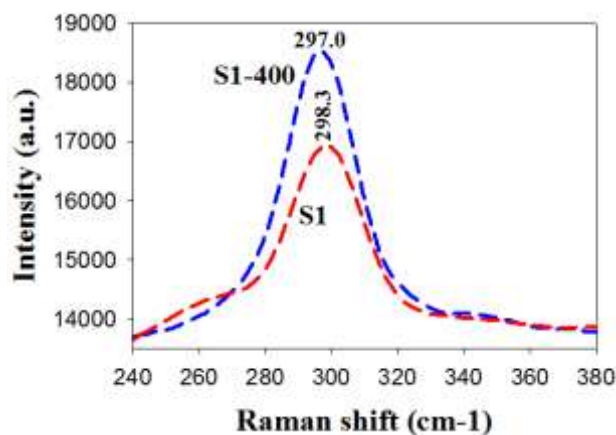
شکل ۴-۹: طیف XRD نمونه های تحت بررسی.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه اندازه بلورک (D)، چگالی در رفتگی (δ) و کرنش بلوری (ϵ) در نمونه S1-400 با توجه به روابط (۱-۲)، (۲-۲) و (۳-۲) پرداخته ایم، که در جدول ۲-۴ ارائه شده است.

جدول ۲-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده نمونه S1-400، وابسته به قله (۱۰۰).

نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (10^{-3})$
S1-400	۵۴/۹۱	۰/۳۳۱	۳۶/۱۴

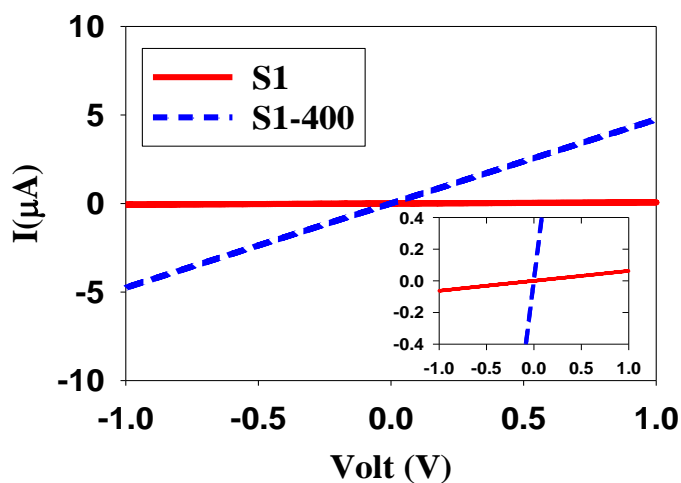
شکل ۴-۱۰ طیف رامان نمونه های فوق را نشان می دهد. طیف پراکندگی نمونه های مورد بررسی دارای قله ای است که به ترتیب در $\sim 298/3 \text{ cm}^{-1}$ و $\sim 297/0 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارند، که مربوط به اولین مد اپتیکی طولی (1LO) فونون برای لایه نازک CdS است و تنش ها و کرنش های بلوری اتم های Cd و S را نشان می دهد [۶۷].



شکل ۴-۱۰: طیف رامان نمونه های تحت بررسی.

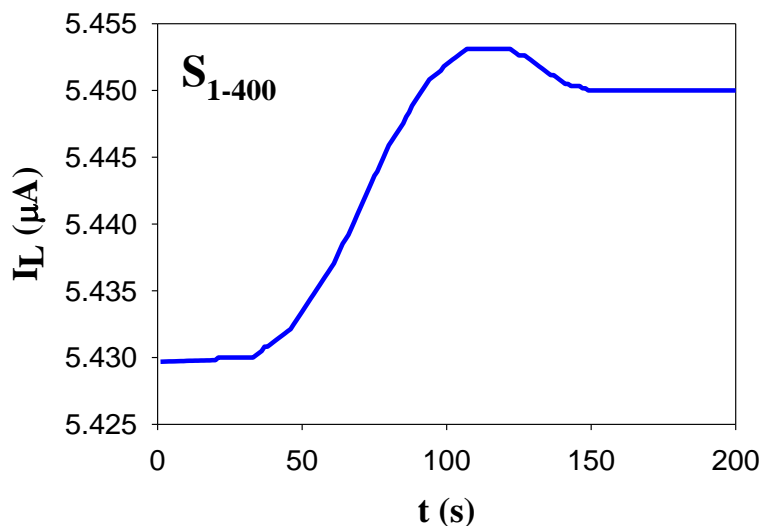
مطالعه خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که مقاومت الکتریکی نمونه S₁ از بیشترین مقدار (۱۶ MΩ) و نمونه S₁₋₄₀₀ از کمترین مقدار (۰/۲ MΩ) برخوردار است. این تغییرات می تواند علاوه بر بهبود حاصل شده در بلورینگی نمونه، ناشی از افزایش تراکم حامل های بار آزاد در نمونه ناشی از افزایش تراکم ترازهای ناکاملی های شبه بخشنده ذاتی (عمدتا تهی جاهای گوگرد) در لایه سنتز شده در نزدیکی لبه نوار رسانش در این لایه ها باشد [۶۶].



شکل ۴-۱۱: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه سنتز شده، قبل و بعد از بازپخت. تصویر ضمیمه داده های بدست آمده را در بازه ی جریان ۰/۴ تا -۰/۴ μA را نشان می دهد.

جهت مطالعه خواص اپتوالکتریکی با استفاده از لامپ هالوژن (بخش ۲-۹) نمونه‌های S_1 و S_{1-400} را تحت تابش قرار می‌دهیم. در نمونه S_1 به علت مقاومت الکتریکی بالا ($16\text{ M}\Omega$) نتیجه‌ای حاصل نمی‌شود. در نمونه‌ی S_{1-400} پس از اعمال ولتاژ 1V ، نمونه 70 s تحت تابش نور قرار می‌گیرد و سپس به مدت 100 s منبع نور را خاموش کرده تا نمونه در تاریکی قرار گرفته و به یک حالت پایدار برسد. نتایج حاصل از این بررسی را می‌توان در شکل ۴-۱۲ مشاهده کرد، همانطور که از نمودار نیز مشخص است، در اثر تابش نور و جذب، حامل‌های بار در لایه مورد نظر ایجاد شده و با جمع‌آوری آن‌ها توسط الکترودهای طلا شاهد عبور جریان نوری (I_{ph}) از نمونه S_{1-400} می‌باشیم.



شکل ۴-۱۲: نمودار جریان نوری-زمان (I_L-t) نمونه S_{1-400} تحت تابش نور هالوژن

چنانچه ملاحظه می‌شود، از بین این دو نمونه تنها نمونه‌ی S_{1-400} در مقابل تابش نور جریان نوری قابل اندازه‌گیری از خود نشان می‌دهد. در این نمونه اگرچه انتظار می‌رود پس از خاموشی، جریان نور به جریان تاریکی اولیه برسد لکن پس از گذشت 100 s مقدار جریان نوری $0.02\text{ }\mu\text{A}$ بالاتر از جریان تاریکی اولیه می‌رسد. علت این تفاوت در جریان می‌تواند ناشی از عدم بازترکیب سریع زوج الکترون-حفره‌های ایجاد شده در این بازه زمانی باشد. جدول ۳-۴ نتایج وابسته اندازه‌گیری مربوط به جریان نوری (I_{ph}) رابطه (۲-۸) و همچنین میزان حساسیت نوری نمونه S_{1-400} را نشان می‌دهد. بدیهی است

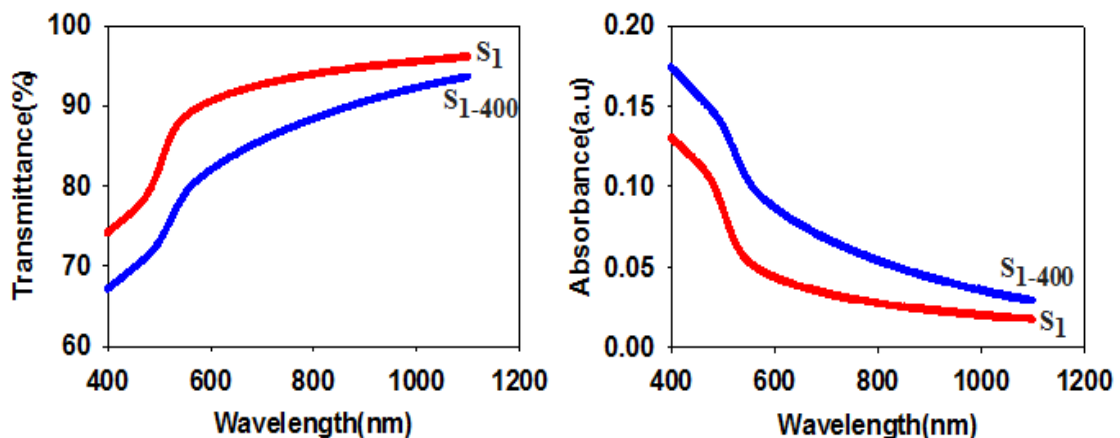
برای دستیابی به میزان حساسیت بیشتر در این نمونه نیاز به بررسی بیشتر می‌باشد.

جدول ۳-۴: نتایج وابسته به اندازه گیری مربوط به جریان نوری (I_{ph}) و حساسیت نوری نمونه S1-400

نمونه	I_{ph} (μA)	S%
S1-400	+۰.۲۳۶	+۰.۴۲

مطالعه خواص اپتیکی

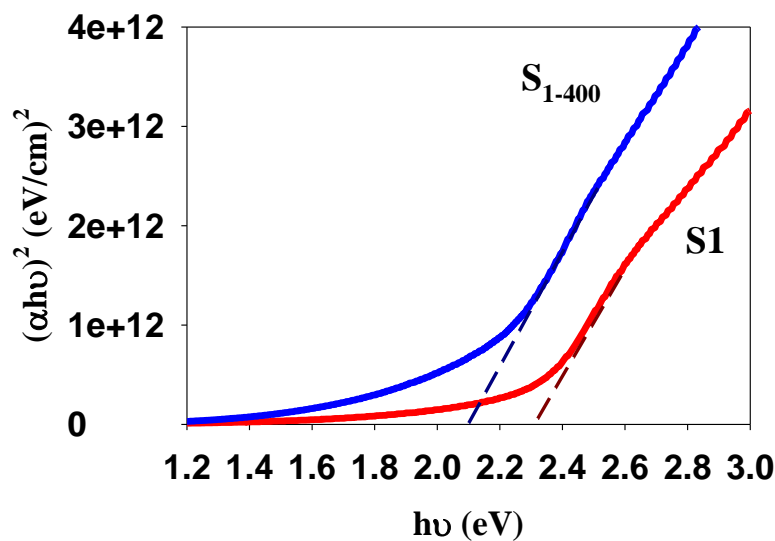
شکل ۴-۱۳ طیف عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می‌دهد. نمونه S1، با کمترین ضخامت (۴۹۰ nm)، از بیشترین عبور نوری و همچنین کمترین جذب اپتیکی برخوردار می‌باشد. این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییرات ضریب شکست ماده بر اثر افزایش میزان رسانندگی الکتریکی لایه پس از بازیخت و همچنین جذب حامل های آزاد ایجاد شده باشد.



شکل ۴-۱۳: طیف های عبور و جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی.

با استفاده از داده های طیف جذب (a) می توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه: (۲-۶) که در آن l ضخامت لایه است بدست آورد. آنگاه برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) بر اساس رابطه (۲-۷) و با رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv و تعیین محل برونمایی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ عمل کرد (شکل ۴-۱۴). نتایج بدست آمده نشانگر آن است که

مقدار گاف نواری نمونه ها بترتیب برابر $2/30$ و $2/10$ eV (با دقت $0/02$ eV) می باشد.



شکل ۴-۱۴: الف) تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های مورد بررسی.

چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه پس از بازپخت به مقداری در حدود $0/2$ eV کاهش یافته است. این تغییرات خوبی بر پایه افزایش پهنای دنباله نواری ترازهای شبه بخشنده وابسته به تهیج‌های گوگرد مستخرج از داده های جریان-ولتاژ نمونه ها مطابقت دارد، به طوری که S_1 با کمترین میزان تهیج‌های گوگرد (نمونه ی با بیشترین مقاومت سطحی) دارای بیشترین گاف نواری و S_{1-400} با بیشترین تهیج‌های گوگرد (کمترین مقاومت سطحی) دارای کمترین گاف نواری می باشد.

نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر بازپخت لایه نانوساختار CdS در دمای 400°C به مدت یک ساعت، در محیط هوا مورد بررسی قرار دادیم. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانوذرات به روی سطح نمونه‌ها بوده که پس از بازپخت اندازه دانه ها افزایش یافته است. طیف های XRD نمونه ها بیانگر ساختار آمورف در نمونه اولیه ی (S_1) و ساختار هگزاگونال در نمونه ی بازپخت شده (S_{1-400}) است. تغییرات کاهش گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از داده های جریان-ولتاژ،

که نشانگر افزایش پهنای دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری ناشی از تهی‌جای‌های گوگرد در لایه است، مطابقت دارد.

همانطور که در بخش ۴-۲-۱ گفته شد، نمونه S_1 از سطح یکنواخت و بهم پیوسته‌ای برخوردار می‌باشد و همچنین با توجه به داده‌ها ملاحظه می‌شود که این نمونه به تناسب عنصری ایده‌آل (نسبت ۱ به ۱) نزدیکتر است، لذا در بخش بعدی به بررسی تاثیر زیرلایه بر خواص فیزیکی این نمونه می‌پردازیم.

۴-۳ بررسی تاثیر زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار سولفید

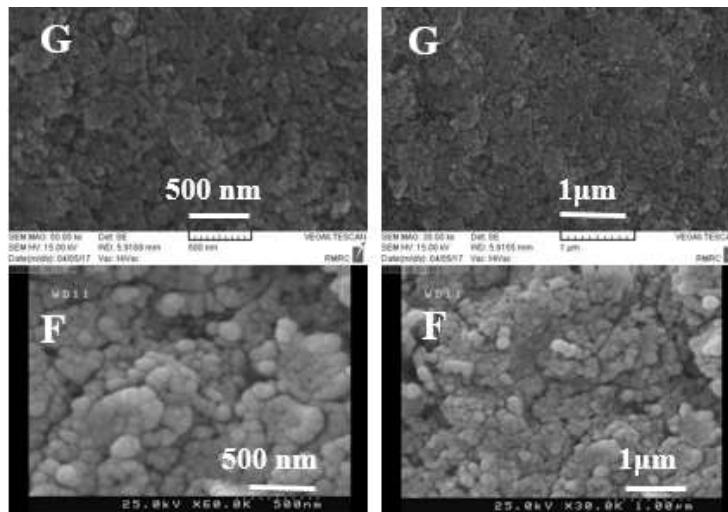
کادمیم

در این بخش به بررسی تاثیر زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم پرداخته‌ایم. بدین منظور لایه‌ها در مدت ۲/۵ h در دمای 60°C و $\text{pH}=11$ ، مطابق جدول ۳-۲، بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ی معمولی و شیشه پوشش داده شده با لایه‌ی نازکی از $\text{FTO} (\text{SnO}_2:\text{F})$ (به ترتیب نمونه‌های G و F)، لایه‌نشانی می‌شوند. در ادامه به ارائه و بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، و اپتیکی لایه‌های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی می‌پردازیم.

مطالعه مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۵ تصاویر FESEM لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه‌ها از دانه‌هایی متشکل از ریز-دانه‌هایی کوچکتر می‌باشد به طوری که ابعاد دانه‌ها در نمونه‌های G و F به ترتیب در حدود ۵۰ nm و ۸۰ nm و ابعاد ریز-دانه‌های زیرمجموعه آنها در حدود ۲۰ تا ۳۰ nm است. علت افزایش ابعاد ریز-دانه‌ها در نمونه‌ی F می‌تواند ناشی از وجود یک زیرلایه بلورین در این نمونه در مقایسه با زیرلایه شیشه با ساختار آمورف باشد. علاوه بر این چنانچه پیداست

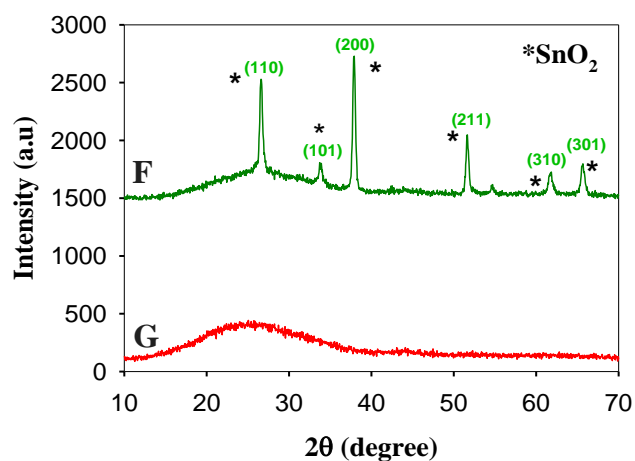
سطح نمونه ی F از تخلخل و زبری بیشتری در مقایسه با نمونه ی G برخوردار است. این ناصافی ها در سطح لایه، چنانچه در بخش "خواص اپتیکی" نمونه ها مورد بحث قرار گرفته است، می تواند در پراکندگی نور و در نتیجه میزان عبور نور از لایه ها تاثیر گذار باشد.



شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی در دو مقیاس ۱ μm و ۵۰۰ nm.

مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۴-۱۶ طیف های XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد.

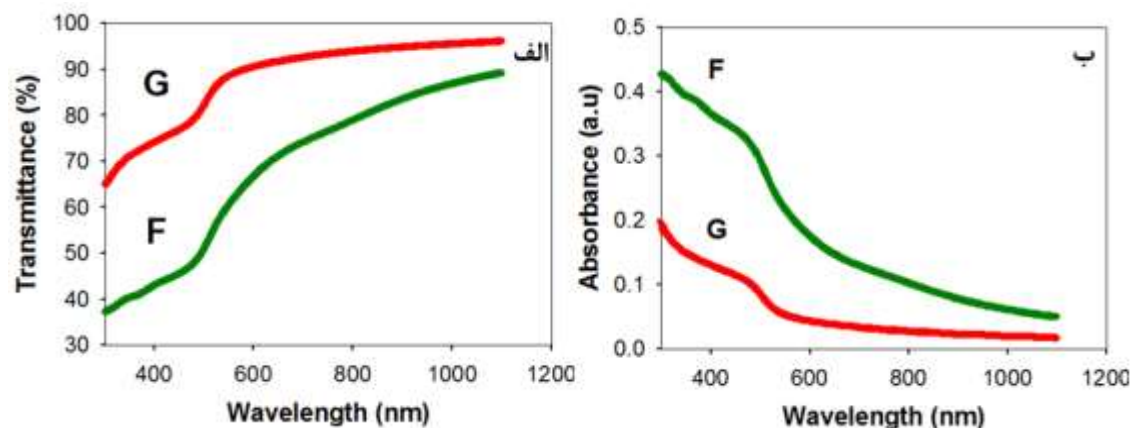


شکل ۴-۱۶: طیف های XRD نمونه های تحت بررسی.

نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که نه تنها لایه رسوب گذاری شده بر روی شیشه (نمونه G) دارای ساختار بی شکل (آمورف) است، بلکه همچنین نمونه F نیز از ساختار آمورف برخوردار می باشد. علت این امر ناشی از این واقعیت است که کلیه قله های تشکیل شده که در الگوی پراش این نمونه در شکل ۴-۱۶ مشاهده می شود متعلق به قله های منتسب به زیرلایه FTO با فاز بلورین چهار گوشه (تتراگونال) است. شکل گیری فاز آمورف از لایه سولفید کادمیم در این دو نمونه می تواند ناشی از شرایط لایه نشانی و نیز ماده اولیه به کار گرفته شده (استات کادمیم) و دمای رشد در این تحقیق باشد.

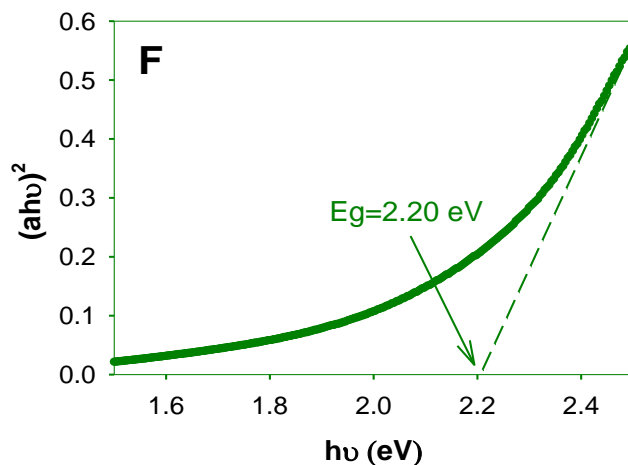
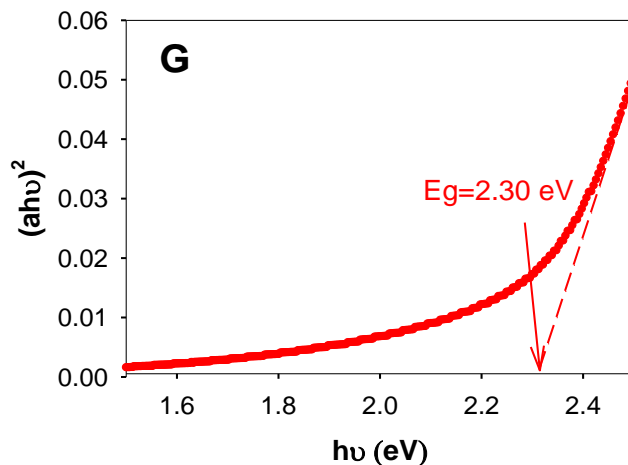
مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۷ طیف های عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که میزان عبور اپتیکی در نمونه ی F در مقایسه با نمونه ی G کاهش یافته و در مقابل میزان جذب F بیشتر از G است. این تغییرات همانطور که در بخش "مورفولوژی سطح" نمونه ها اشاره شد می تواند ناشی از پراکندگی بیشتر فوتون ها بر اثر تخلخل بیشتر در نمونه ی لایه نشانی شده بر روی زیرلایه FTO نسبت به لایه رسوب گذاری شده بر روی شیشه باشد.



شکل ۴-۱۷: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی

با استفاده از طیف جذب لایه ها می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه ها بر اساس رابطه ی $(ahv)^2 = A(hv - E_g)$ و با رسم منحنی $(ahv)^2$ بر حسب hv و تعیین محل برونمایی داده ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. در این عبارت a ضریب جذب، hv انرژی فوتون های فرودی می باشد. این تحلیل در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۸: الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و FTO

چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با تغییر زیرلایه تغییر یافته و از حدود ۲/۳۰ eV در نمونه ی G به حدود ۲/۲۰ eV (با دقت ۰/۰۵ eV) در نمونه ی F تنزل یافته است. این تغییرات با توجه به تغییر ابعاد ریز-دانه های تشکیل شده در نمونه های مورد بحث می تواند ناشی از "اثر

اندازه^۱ موسوم به اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد. بنا بر این اثر، هر چه ابعاد ریز-دانه ها در یک نمونه کوچکتر باشد گاف نواری موثر آن ماده بیشتر از نمونه ای است که ابعاد آنها درشت تر باشند.

نتیجه گیری

در این بخش به مطالعه تاثیر نوع زیرلایه (شیشه و FTO) بر خواص فیزیکی لایه های نانو ساختار CdS پرداختیم. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانوذرات در گستره ۲۰ تا ۳۰ nm بر روی سطح نمونه ها بوده است. طیف های XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر دو نمونه دارای ساختار آمورف بوده و تغییر زیرلایه تاثیری بر ساختار لایه های سولفید کادمیم نداشته است. تحلیل داده های نوری نمونه ها نشان داد که مقدار گاف نواری آنها تحت تاثیر نوع زیرلایه قرار گرفته به طوری که با تغییر مورفولوژی و بزرگی ریز-دانه های تشکیل شده، گاف انرژی نمونه ها تحت تاثیر محدودیت کوانتومی تغییر یافته است.

همانطور که در بخش ۴-۲-۱ گفته شد، نمونه S₁ از سطح یکنواخت و بهم پیوسته ای برخوردار می باشد و همچنین با توجه به داده ها ملاحظه می شود که این نمونه به تناسب عنصری ایده آل (نسبت ۱ به ۱) نزدیکتر است، لذا در بخش بعدی به بررسی تاثیر pH با دیگر شرایط رشد این نمونه پرداخته ایم.

۴-۴ بررسی تاثیر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار

سولفید کادمیم

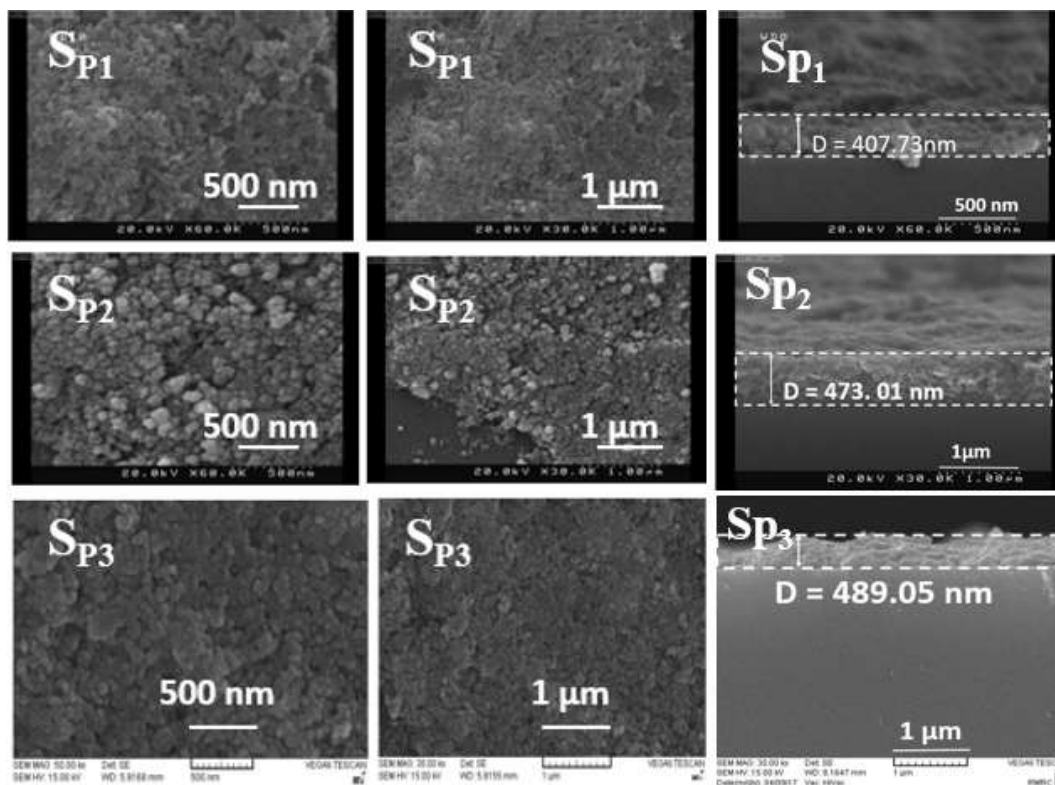
در این بخش به بررسی اثر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید کادمیم پرداخته ایم. بدین منظور لایه ها در مدت ۲/۵ h، در دمای ۶۰°C و pH های مختلف ۱۰/۲، ۱۰/۵ و ۱۱ (بترتیب نمونه های SP₁، SP₂ و SP₃) مطابق جدول ۳-۳، بر روی زیرلایه شیشه ای لایه نشانی می-

1.size effect

شوند. در ادامه به ارائه و بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی می پردازیم.

مطالعه مورفولوژی سطح

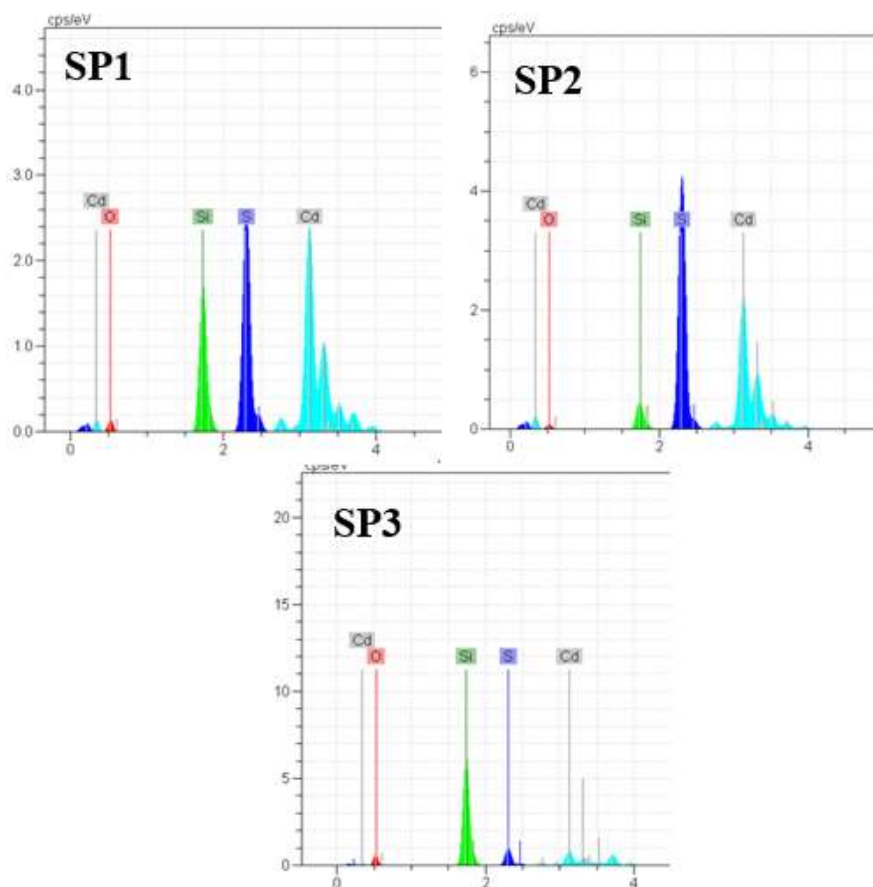
شکل ۴-۱۹ تصاویر FESEM لایه های مورد بررسی را نشان می دهد.



شکل ۴-۱۹ : تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی در دو مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ از بالا (تصاویر سمت چپ و وسط) و مقطع عرضی (تصاویر سمت راست).

این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها متشکل از دانه هایی است که خود از ریز-دانه هایی کوچکتر تشکیل شده، به طوری که ابعاد دانه ها در نمونه های Sp_1 ، Sp_2 و Sp_3 به ترتیب در حدود ۲۷، ۳۱ و $45\ \text{nm}$ ، دارای روندی افزایشی است. این نحوه تغییرات با گزارش ژان و همکاران [۳۲] مطابقت دارد. این نحوه تغییرات می تواند در میزان پراکندگی نور و در نتیجه عبور نور از لایه ها تاثیر گذار باشد. همچنین با توجه به تصاویر مقطعی نمونه ها می توان دریافت که با افزایش pH ضخامت لایه ها

نیز روندی افزایشی دارد: به ترتیب در حدود ۴۰۸ و ۴۷۳ و ۴۸۹nm. شکل ۴-۲۰ تصاویر EDX لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. جدول ۴-۴ نتایج طیف EDX مقادیر درصد های اتمی (at.%) عناصر موجود در لایه ها و نیز نسبت اتم های S و Cd در ترکیب لایه های نازک CdS تهیه شده را نشان می دهد. با توجه به این داده ها ملاحظه می شود که نمونه Sp₁ به تناسب عنصری ایده آل (نسبت ۱ به ۱) نزدیکتر است. در بین نمونه ها تنها نمونه ی Sp₃ دارای کمبود (تهی جاهای) گوگرد بوده و نمونه های Sp₁ و Sp₂ به صورت غنی از گوگرد رشد پیدا کرده است. وضعیت نمونه های اخیر می تواند ناشی از حضور اتم های اضافی گوگرد علاوه بر موقعیت های جایگاهی به صورت بین جایگاهی نیز در شبکه بلوری این لایه ها باشد.



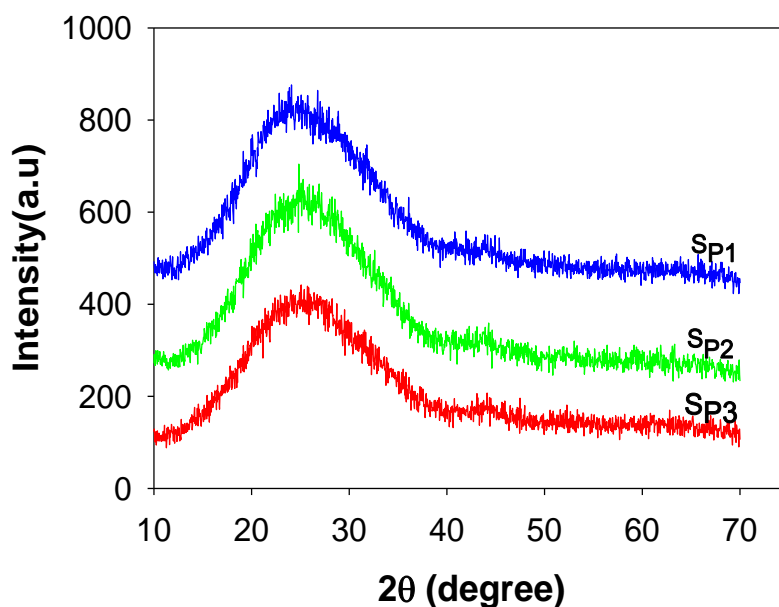
شکل ۴-۲۰: تصاویر EDX برای نمونه های مورد بررسی.

جدول ۴-۴ : نتایج مربوط به طیف EDX نمونه ها.

نمونه EDX(at%)	Sp1	Sp2	Sp3
[S:Cd] at%	۳۲/۶۱:۳۱/۳۳	۴۷/۲۳:۲۶/۲۳	۵/۹۲:۶/۶۰
[S:Cd] at%	۱/۰۴:۱	۱/۸۰:۱	۰/۹۰:۱

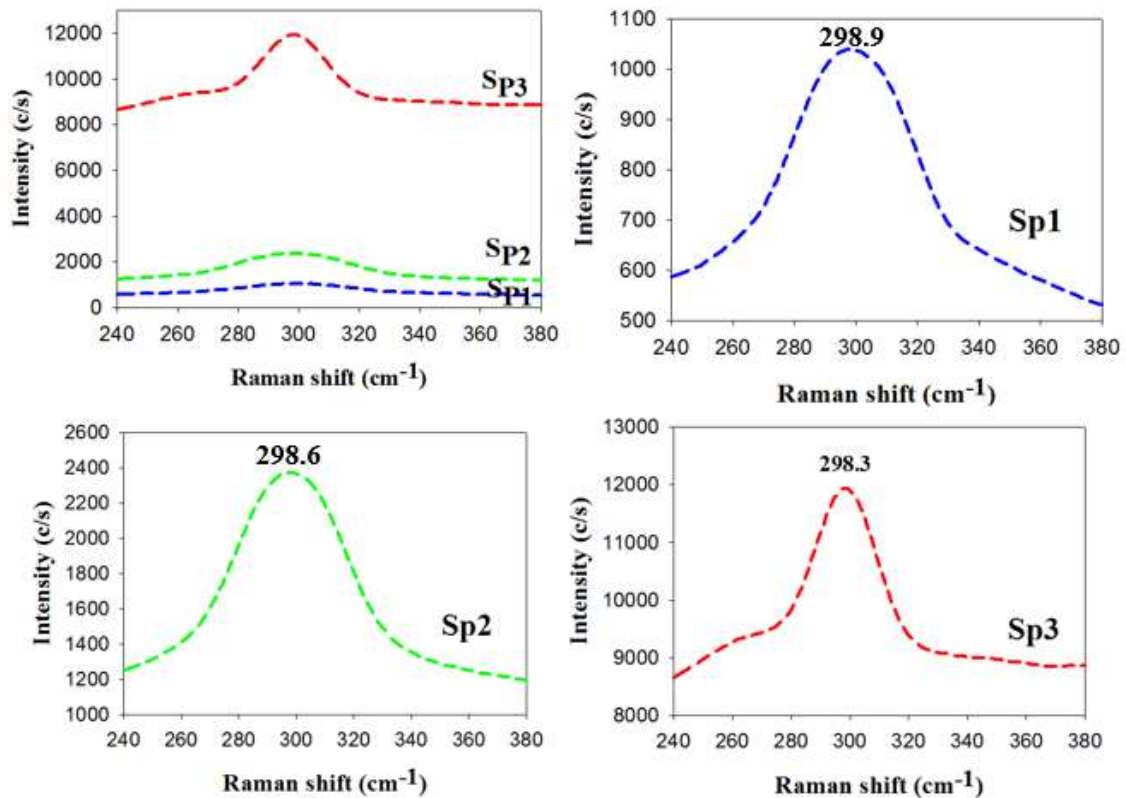
مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۴-۲۱ طیف های XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این الگوها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند [۶۳]. این امر می تواند ناشی از شرایط لایه نشانی و نیز ماده اولیه به کار گرفته شده (استات کادمیم) و دمای رشد در این تحقیق باشد.



شکل ۴-۲۱: طیف های XRD نمونه های تحت بررسی.

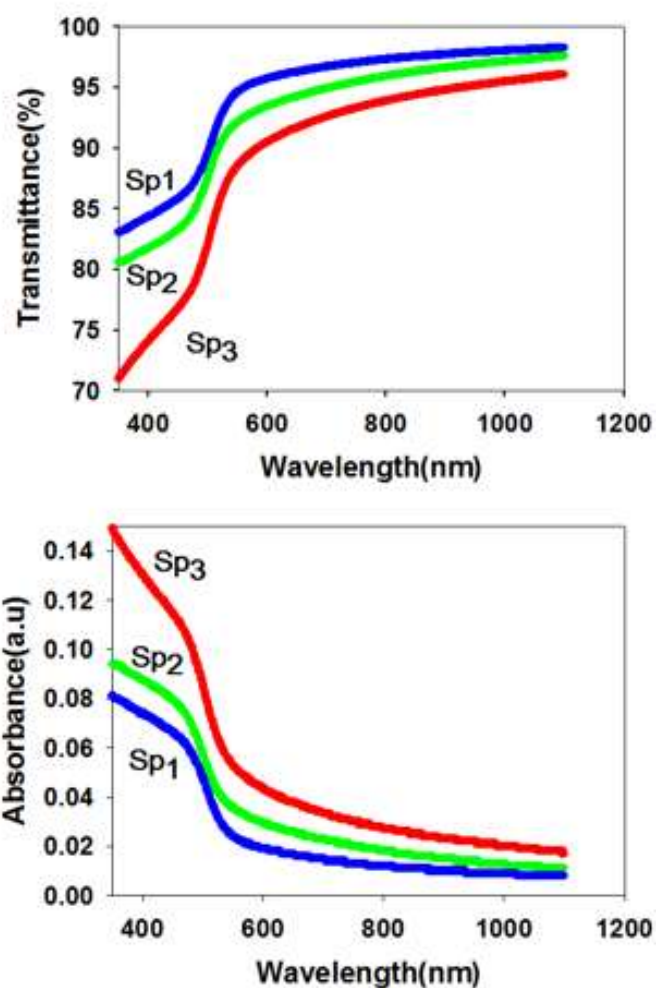
شکل ۴-۲۲ طیف رامان نمونه‌های فوق را نشان می‌دهد. طیف پراکندگی نمونه‌های مورد بررسی دارای قله‌ای است که به ترتیب در $\sim 298/9 \text{ cm}^{-1}$ ، $\sim 298/6 \text{ cm}^{-1}$ و $\sim 298/3 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارند، که مربوط به اولین مد اپتیکی طولی (ILO) فونون برای لایه نازک CdS است و تنش‌ها و کرنش‌های بلوری اتم‌های Cd و S را نشان می‌دهد [۶۷].



شکل ۴-۲۲: طیف رامان نمونه‌های تحت بررسی.

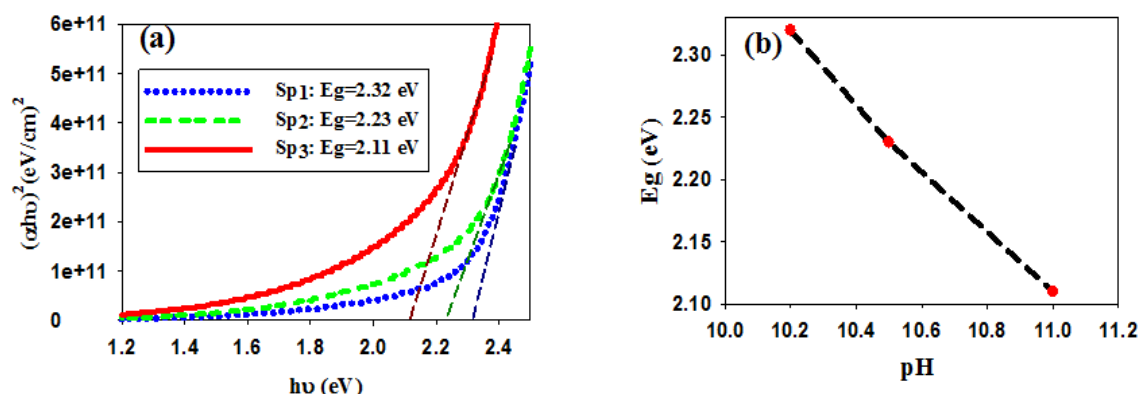
مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۳ طیف عبور و جذب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات عبور و جذب لایه‌ها عمدتاً تحت تاثیر ضخامت لایه‌ها بوده به طوری که نمونه Sp_{P1} با کمترین ضخامت (۴۰۸ nm) و همچنین نزدیکی به شرایط تناسب عنصری ایده‌آل، از بیشترین عبور نوری و پایین‌ترین جذب اپتیکی برخوردار می‌باشد.



شکل ۴-۲۳ : طیف های عبور و جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی.

با استفاده از داده های طیف جذب (a) می توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه (۲-۶) بدست آورد. آنگاه برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) بر اساس رابطه (۲-۷) و با رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv و تعیین محل برونمایی داده ها با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ عمل کرد (شکل ۴-۲۴). نتایج بدست آمده نشانگر آن است که مقدار گاف نواری نمونه ها بترتیب برابر ۲/۳۲، ۲/۲۳ و ۲/۱۱ eV (با دقت ۰/۰۲ eV) می باشد (شکل ۴-۲۴).



شکل ۴-۲۴: (a) تحلیل تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها (b) نمودار تغییرات E_g در نمونه های مورد بررسی.

چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با تغییر pH سیری نزولی داشته و از حدود ۲/۳۲ eV در نمونه ی Sp1 به حدود ۲/۱۱ eV (با دقت ۰/۰۲ eV) در نمونه ی Sp3 کاهش یافته است. این تغییرات با توجه به تاثیر عدم تناسب عنصری نمونه ها و همچنین تفاوت در ابعاد ریز دانه های تشکیل شده در لایه های مورد بحث می تواند ناشی از "اثر اندازه" موسوم به اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد. بنا بر این اثر، هر چه ابعاد ریز-دانه ها در یک نمونه کوچکتر باشد گاف نواری موثر آن ماده بیشتر از نمونه ای است که ابعاد آنها درشت تر باشند.

نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی تغییرات pH محلول در سنتز لایه های نانوساختار CdS بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی پرداخته ایم. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانوذرات به روی سطح نمونه ها بوده که با افزایش مقدار pH اندازه دانه ها افزایش یافته است. طیف های XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. تحلیل داده های نوری نمونه ها نشان داد که مقدار گاف نواری آنها تحت تاثیر مقدار pH قرار گرفته به طوری که با تغییر مورفولوژی و بزرگ شدن ریز-دانه های تشکیل شده، گاف انرژی نمونه ها تحت تاثیر محدودیت کوانتومی تغییر یافته است.

مراجعة

[۱] ع. رازقی زاده، (۱۳۸۸)، فیزیک لایه های نازک ، دانشگاه پیام نور، تهران.

- [2] Y.R. Reddy, (2010), **An Introduction to Thin Films**.
- [3] M. Ohring, (1992), **The Materials Science of thin Films**, Academic press.
- [4] J.Vossen & W. Ker, (1991), **Thin film processes**, Academic press.
- [5] A. Wagendristel & Y. Wang, (1994), **An Introduction of Physics and Technology of Thin Films**.
- [6] R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris, (1968), **Thin film Technology**, Van Nostrand Company.
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_sulfide
- [8] K. Sentil, D. Mangalarja, Sa.K. Narayandass, (2001), Structural and optical properties of CdS thin films, **Applied Surface Science**, 169, 170, 476-479.
- [9] H. Oumous, H. Hadiri, (2001), **Thin Solid Films**, 386, 87.
- [10] K.G.U. Wijayanthaa, L. M. Peterra, L.C. Otley, (2004), Solar Energy Materials & Solar Cells, 83, 363-369.
- [11] H. Metin, R. Esen, (2003), Annealing studies on CBD grown CdS thin films, **Journal of Crystal Growth**, 258, 141-148.
- [12] J.K. Dongre, M. Ramrakhiani, (2009), **Journal of Alloys and Compounds**, 08, 031.
- [13] L. Maserati, I. Moreels, M. Prato, R. Krahne, L. Manna, & Y. Zhang, (2014), Oxygen Sensitivity of Atomically Passivated CdS Nanocrystal Films, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6, 9517-9523.
- [14] U.Pal, R.Silva-Gonzalez, G.Martinez-Montes, M.Gracia-Jimenez, M.A. Vidal, Sh. Torres, (1997), **Thin Solid Films**, 305, 345.
- [15] J.H. Schon, O.Schenker, B.Batlogg, (2001), **Thin Solid Films**, 385, 271.
- [16] J.Levinson, F. R. Shepherd, P. J. Scanlon, W. D. Westwood, G. Este, M. Rider, (1982), **J. Appl. Phys**, 53, 2, 1193.
- [17] M.E. Calixto, P.J.Sebastian, (1999), Sol.EnergyMater, **Sol.Cells**, 59, 65.
- [18] U.Pal, R.Silva-Gonzalez, G.Martinez-Montes, M.Gracia-Jimenez, M.A.Vidal, Sh.Torres, (1997), **Thin Solid Films**, 305, 345.
- [19] C.T.Tsai, D.S.Chuu, G.L.Chen, S.L.Yang, (1996), Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films, **J.Appl.Phys**, 79, 12, 9105-9109.
- [20] C. Pijolat, J.P. Viricelle, G. Tournier, P. Montmeat, (2005), Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements, **Thin Solid Films**, 490, 7 - 16.
- [21] A.E.Rakhshani, Y.Makdisi, H.A.Ramazaniyan, (1998), Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, **J.Appl.Phys**, 83, 2, 1049-1057.
- [22] S.J.Ikhamyies, (2002), Production and characterization of CdS/CdTe thin film photovoltaic solar cells of potential industrial use, Ph.D.Thesis, University of Jordan.
- [23] G.Gordillo, L.C.Moreno, W.delaCruz, P.Teheran, (1994), Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors, **Thin Solid Films**, 252, 61-66.
- [24] I.K.Battisha, H.H.Afify, G.AbdElFattah, Y.Badr, (2002), Raman and photoluminescence studies of pure and Sn-enriched thin films of CdS prepared by spray pyrolysis, **Fizika**, A11, 1, 31, 42.

- [25] R.N. Ahmed-Bitar, (2000), Effect of doping and heat treatment on the photoluminescence of CdS films deposited by spray pyrolysis, **Renew. Energy**, 19, 579–586.
- [26] L. Wonjoo, K. Sun, D. Vivek, (2009), Chemical bath deposition of CdS quantum dots on vertically aligned ZnO nanorods for quantum dots-sensitized solar cells, **Electrochem. Commun**, 11, 1, 103–106.
- [27] S. Mahanty, D. Basak, F. Rueda, (1999), Optical properties of chemical bath deposited CdS thin films, **Electron. Mater**, 28, 5, 559–562.
- [28] T.D. Dzhafarov, M. Altunbas, A.I. Kopya, (1999), Formation of p-type CdS thinfilms by laser-stimulated copper diffusion, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 32, 24, 125–132.
- [29] H. Oumous, H. Hadiri, (2001), **Thin Solid Films**, 386, 87.
- [30] J. Hiie, K. Muska, V. Valdn, V. Mikli, A. Taklaja, (2008), Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films, **Thin Solid Films**, 516, 7008-7012.
- [31] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, (2009), **Thin Solid Films**, doi:10.1016/j.tsf.2009.04.067.
- [32] H. Zhan, J. k. Lib, Y. f. Cheng, (2015), Preparation and properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition, **Optik**, 126, 1411–1414.
- [33] O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, (2000), **Phys. Rev. B** 62, 13064.
- [34] Y. Liu, T. Tan, B. Wang, R. Zhai, X. Song, E. Li, H. Wang, H. Yan, (2008), **Journal of Colloid and Interface Science**, 320, 540–547.
- [35] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, (2000), The effect of sulphur concentration on the properties of chemical bath deposited CdS thin films, **Mater Electron**, 11, 3, 269–277.
- [36] L. Ma, X. Ai, X. Wu, (2017), Effect of substrate and Zn doping on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films prepared by CBD method, **Journal of Alloys and Compounds**, 691, 399-406.
- [37] T. Hua, Z. Ying-Jie, (2006), Synthesis of CdS nanocrystals based on low-temperature thermolysis of one single-source organometallic precursor, **Nanotechnology**, 17, 845.
- [38] L.G. Ma, Y.H. Chen, Z.L. Wei, H.L. Cai, F.M. Zhang, X.S. Wu, (2015), Facile method to prepare CdS nanostructure based on the CdTe films, **Appl. Surf. Sci.**, 349, 740-745.
- [39] P.Q. Zhao, L.Z. Liu, H.T. Xue, X.L. Wu, J.C. Shen, P.K. Chu, (2013), Resonant Raman scattering from CdS nanocrystals enhanced by interstitial Mn, **Appl. Phys. Lett.**, 102, 061910.
- [40] H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczyk, C. Delisle, R. Tremblay, (1988), CdS microcrystallites-doped thin-film glass waveguides, **J. Appl. Phys.**, 63, 957-959.
- [41] S. Aksay, M. Polat, T. Özer, S. Köse, G. Gürbüz, (2011), Investigations on structural, vibrational, morphological and optical properties of CdS and CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis, **Appl. Surf. Sci.**, 257, 10072-10077.
- [42] G. Pérez-Hernández, J. Pantoja-Enríquez, B. Escobar-Morales, D. Martínez-Hernández, L.L. Díaz-Flores, C. Ricardez-Jiménez, N.R. Mathews, X. Mathew, (2013), A comparative study of CdS thin films deposited by different techniques, **Thin Solid Films**, 535, 154–157.
- [43] M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, (1978), **J. Electrochem. Soc.**, 125, 4, 567.

[۴۴] ی. خرازی و ا. ش. غفور، ابزار شناسایی ساختار مواد، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۰).

[۴۵] م. کرباسی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸).

[46] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.

[47] <http://academic.uprm.edu/pcaceres/Courses/CHAMINA/HO5.pdf>

[48] C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis, (1996), A new planar device based on Seebeck effect for gas sensing applications, **Sensors and Actuators**, B 34, 524-527.

[۴۹] اس. ام. زی. (۱۹۸۵)، فیزیک و تکنولوژی قطعات نیم‌رسانا، غلامحسین سدیر عابدی، چاپ چهارم، دانشگاه امام رضا(ع)، مشهد.

[۵۰] ر. رزنیکی، د. هالیدی، ک. ا. کرین، (۱۹۹۲)، فیزیک، جلد سوم، جلال الدین پاشایی راد، چاپ پنجم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

[51] C. V. Raman, K. S. Krishnan, (1928), **Nature**, 122, 12.

[52] C. V. Raman, K. S. Krishnan, (1928), The Optical Analogue of the Compton Effect, **Nature**, 121, 711.

[53] M. Adelifard, H. Eshghi, M. M. Bagheri Mohagheghi, (2012), 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, 5733–5738.

[54] S. Dabbous, T. Ben Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk, S. Belgacem, (2009), Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES), **Journal of Alloys and Compounds**, 487, 286–292.

[55] H. O. Abd-Elkader, A. A. Shaltout, (2015), Characterization and antibacterial capabilities of nanocrystalline CdS thin films prepared by chemical bath deposition, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 35, 132–138.

[56] H. Oumous, H. Hadiri, (2001), **Thin Solid Films**, 386, 87.

[57] J. Hiie, K. Muska, V. Valdn, V. Mikli, A. Taklaja, (2008), Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films, **Thin Solid Films**, 516, 7008-7012.

[58] H. M. Pathan & C.D. Lokhande, (2004), Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, **Bull. Mater.**, Vol. 27, No.2, 85–111.

[59] Y.S.Lo, R.K.Choubey, W.C. Yu, W.T.Hsu & C.W.Lan, (2011), Shallow bath chemical deposition of CdS thin film, **Thin Solid Films**.

[60] F.I. Ezema & R.U.Osuji, (2007), Band gap shift and optical characterization of chemical bath deposited CdSSe thin films on annealing, **Chalcogenide Letters**, Vol. 4, No. 6, 2007, p. 69 – 75.

[۶۱]

م. صرافی، ا.ع. یوزباشی، م.ج. اشراقی، م.ع. بهرهور، ب. جمالی نیک، تاثیر دمای حمام شیمیائی بر تهیه شده به روش تغییرات نانوساختار لایه نازک CdS نشست شیمیایی در حمام، مجله مواد و فناوری های پیشرفته، ۱۳۹۳، شماره ۲.

- [۶۲] کاظم جمشیدی قلعه، زیبا سلطان زاده، توکل توحیدی (۱۳۹۲)، تهیه و بررسی خواص لایه های نانوساختاری سولفید مس و مشاهده رفتار فیلتری آنها، سومین همایش ملی مهندسی اپتیک و لیزر ایران، ۵۲۴-۵۲۰.
- [63] R.A. Samanta, D. Debajyoti, 2011, Changes in Optical and Electrical Phenomena Correlated to Structural Configuration in Nanocrystalline Silicon Network, **J. Electrochem. Soc.**, 158, H1138.
- [64] A. Graf, N. Maticiuc, N. Spalatu, V. Mikli, A. Mere, A. Gavrilov, J. Hiie, (2015), **Thin Solid Films**, 582, 351–355.
- [65] S. Yilmaz, (2015), **Appl. Surf. Sci.**, 357, 873–879.
- [66] M. Shaban, M. Mustafa, A.M. El Sayed, (2016), Structural, optical, and photocatalytic properties of the spray deposited nanoporous CdS thin films; influence of copper doping, annealing, and deposition parameters, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 56, 329–343.
- [67] L.G. Ma, Y.H. Chen, Z.L. Wei, H.L. Cai, F.M. Zhang, X.S. Wu, (2015), Facile method to prepare CdS nanostructure based on the CdTe films, **Appl. Surf. Sci.**, 349, 740-745.

Abstract

In this experimental research, we have studied the surface morphology, structural, thermo-electrical, electrical and optical properties of cadmium sulfide (CdS) nanostructure thin films prepared in different conditions by chemical bath deposition (CBD) method. For characterization of samples we have used: Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Seebeck effect, current-voltage (I-V) measurement, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy, and photoconduction measurement of samples.

In order to prepare CdS nanostructure thin films an aqueous solution including cadmium acetate ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as the source of Cd^{2+} ions, thiourea (H_2NCSNH_2) as the source of S^{2-} ions, and ammonia solution (NH_4OH) were used. In this research, in order to study the photoconduction property in CdS thin films the following quantities were considered as the variable parameters: time deposition and also annealing effect (Section 4-2), type of the substrate (glass and FTO) (Section 4-3), and finally pH variations (Section 4-4).

Depending on the growth conditions, the SEM images of the samples indicated the formation of nano-grains with average sizes less than 100 nm. The X-ray diffraction patterns and also the thermo-electrical properties in all samples show the formation of amorphous and crystalline structure and n-type conductivity, respectively. Also it is found that annealing process lead to improve the structural properties together with the increment of donor-like defect concentration of the sample. These items in turn affect the electrical and optical properties of the sample including their band gap and also its photoconduction sensitivity.

Keyword: Cadmium sulfide (CdS), chemical bath deposition (CBD), nano-grains, thin film, structural properties, morphology, electrical properties, thermo-electrical properties, optical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nano Physics

**Synthesis and study of physical properties of cadmium sulfide
nanostructured thin films for industrial application**

By:
Niloofer Fekri

Supervisor:
Dr Hosein Eshghi

January 2018