

سبحان الله



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

رشته نانوفیزیک

عنوان

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختارهای سولفید مس (Cu_xS)

نگارش

هدی عنایتی تلوباغی

استاد راهنما

دکتر حسین عشقی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

پاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش ر، نمونه‌مان شد و به هم نشینی
رهروان علم و دانش مفتخر مان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزی مان ساخت.

تقدیم بہ تمام ہستی ام؛

پدرم و مادرم

و باز هم سپاس پروردگارم را
که افتخار نگردی استادی را نصیحت نمود که در مکتبشان نه تنها علم، که اخلاق را آموختم؛
استاد حسین عشقی

از همه زحمات بی دریغشان سپاسگزارم.

و

از همراهی و همدلی؛
خانواده، اساتید، دوستانم، همکلاسی‌ها، مسئولین محترم دانشکده و آزمایشگاه بوشه جناب مهندس عسکری و...
صمیمانه تشکر می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب هدی عنایتی تلوباغی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختارهای سولفید مس 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 هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ 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 تجهیزات 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.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

در این تحقیق تجربی مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی و ترموالکتریکی نانوساختارهای سولفید مس (CuS) رشد داده شده در شرایط مختلف به روش اسپری پایرولیز را مورد بررسی قرار داده ایم. در این مطالعه از دستگاه های مختلف برای مشخصه یابی فیزیکی نمونه های رشد داده شده استفاده کردیم. این دستگاه ها عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش اشعه X (XRD) و طیف سنجی UV-Vis-NIR، اندازه گیری جریان – ولتاژ و نیز آزمایش های اثر هال و اثر سیبک.

در نمونه های رشد یافته از پودر استات مس - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (به عنوان منبع تامین کننده مس) و تیوره - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - (به عنوان منبع تامین کننده گوگرد) استفاده شده است. پارامترهای مورد بررسی ما در این تحقیق عبارتند از: آهنگ لایه نشانی، تغییرات غلظت استات مس به همراه بازپخت نمونه ها در حضور گاز آرگون، تغییرات غلظت تیوره، و سرانجام بررسی تاثیر دو پیش ماده دیگر مس شامل کلرید مس (CuCl_2) و سولفات مس (CuSO_4).

کلید واژه ها: سولفید مس، اسپری پایرولیز، نانو دانه ها، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص ترمو-الکتریکی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- عنایتی، هدی، حسین، عشقی؛ (۱۳۹۲)، مطالعه اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای لایه های سولفید مس تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه بیرجند، (صفحات ۱۱۲۳-۱۱۲۰).

۲- عنایتی، هدی، حسین، عشقی؛ (۱۳۹۲)، بررسی تاثیر تراکم گوگرد بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک سولفید مس، بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه صنعتی شیراز.

3- Enayati, Hoda, Eshghi, Hosein, "Synthesis and characterizations of copper sulfide nanosturated thin films, chalcocite phase (Cu_2S)", 16Th Chemistry- Physics Conference Oct 2013, Page:1160-1162.

4- Enayati, Hoda, Eshghi, Hosein, "An investigation on the effect of copper concentration on structural, optical and electrical properties of nanostructured copper sulphide layers", Proceedings of the 5 th International Conferene on Nanostrures (ICNS5), March 2014, Kish Island, Iran (accepted).

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه‌ای بر لایه های نازک نانوساختارهای سولفید مس

۲	۱-۱- مقدمه ای بر لایه های نازک.....
۲	۱-۱-۱- معرفی لایه ی نازک و اهمیت آن
۳	۱-۱-۲- مقدمه ای بر فناوری نانو.....
۳	۱-۱-۳- نانوساختارهای لایه نازک سولفید مس.....
۵	۲-۱- مروری بر مقالات.....
۵	۱-۲-۱- بررسی اثر غلظت مس به گوگرد بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی لایه های نازک سولفید مس.....
۱۶	۲-۲-۱- بررسی اثر بازپخت بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی لایه های نازک سولفید مس.....

فصل دوم: معرفی برخی از روشهای مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختارها

۲۰	۱-۲- مقدمه
۲۰	۲-۲- ریخت شناسی (مورفولوژی سطح) از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی
۲۲	۳-۲- مشخصه یابی ساختاری به کمک طیف پراش پرتو ایکس.....
۲۴	۴-۲- مشخصه یابی اپتیکی از طریق طیف های عبور و بازتاب اپتیکی.....
۲۹	۵-۲- مشخصه یابی الکتریکی از طریق مشخصه یابی I-V و همچنین اثر هال.....

فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای Cu_xS به روش اسپری پایرولیز

۳۴	۱-۳- مقدمه
۳۵	۲-۳- روشهای ساخت لایه های نازک.....

۳۶	 ۳-۳- تهیه نانوساختار به روش اسپری پیرولیزیز
۳۶	 ۱-۳-۳- جزئیات دستگاه اسپری پیرولیزیز
۳۷	 ۲-۳-۳- آماده سازی زیرلایه
۳۸	 ۳-۳-۳- ضخامت سنجی
۴۰	 ۴-۳-۳- آزمایش اثر حال و آماده سازی نمونه
۴۰	 ۴-۳- تهیه لایه های نازک سولفید مس
۴۰	 ۱-۴-۳- تهیه محلول
۴۱	 ۲-۴-۳- پارامترهای لایه نشانی

فصل چهارم: نتایج و بحث، مطالعه تجربی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

۴۳	 ۱-۴- مقدمه
	 ۲-۴- بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس
۴۳	 ۳-۴- بررسی تاثیر تغییرات تراکم مس در محلول اولیه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختارهای سولفید مس
۵۲	 ۱-۳-۴- بررسی خواص فیزیکی لایه های تازه رشد یافته
۵۳	 ۲-۳-۴- بررسی اثر بازپخت روی خواص فیزیکی لایه های تهیه شده با تراکم مس مختلف
۶۳	 ۵-۴- بررسی اثر افزایش غلظت گوگرد در محلول اولیه
۷۰	 ۶-۴- بررسی اثر نوع پیش ماده مس روی خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس
۷۷	 نتیجه گیری
۸۴	 مراجع

فهرست جدول‌ها

۷	جدول ۱-۱: نتایج حاصل از بررسی طیف XRD نمونه های تهیه شده [۵].....
۱۰	جدول ۲-۱- پارامترهای لایه نشانی [۱۱].....
۱۲	جدول ۳-۱- شرایط لایه نشانی (فاصله نازل تا زیرلایه 30 cm^* ، 25 cm^{**} و زمان اسپری، t_{sp})، مورفولوژی (اندازه متوسط دانه ها، d) و ترکیب شیمیایی لایه های نازک Cu_xS [۷].....
۱۵	جدول ۴-۱- تاثیر پارامترهای مختلف (آهنگ لایه نشانی، دمای زیرلایه، زمان اسپری، ضخامت لایه) روی خواص فیزیکی لایه های تهیه شده.....
۴۶	جدول ۱-۴- نتایج وابسته به طیف XRD در نمونه های مورد مطالعه.....
۵۶	جدول ۲-۴- نتایج حاصل از بررسی طیف XRD لایه های نازک تهیه شده با غلظت متفاوت مس.....
۶۶	جدول ۳-۴- نتایج وابسته به طیف پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده گروه A.....
۷۹	جدول ۴-۴- نتایج وابسته به داده های ساختاری.....

فهرست شکل‌ها

۶	شکل ۱-۱- تصاویر SEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه با نسبت های Cu:S مختلف: ۰/۳۳ در نمونه های a (260°C)، b (285°C)، c (310°C) و ۰/۴۳ در نمونه های f (310°C)، e (285°C)، d (285°C)..... (۲۶۰)
۶	شکل ۲-۱- طیف XRD لایه های نازک CuS تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف برای گروه (a) و گروه (b) ...
۷	شکل ۳-۱- طیف عبور نمونه ها.....
۸	شکل ۴-۱- گاف نواری نمونه ها.....
۹	شکل ۵-۱- طیف XRD نمونه ها.....
۱۱	شکل ۶-۱- تصاویر AFM نمونه ها.....
۱۱	شکل ۷-۱- گاف نواری لایه های نازک CuS
۱۳	شکل ۸-۱- طیف XRD لایه های Cu_xS تهیه شده بر روی زیرلایه FTO.....
۱۳	شکل ۹-۱- تصاویر SEM، مربوط به لایه های Cu_xS تهیه شده در دمای 285°C
۱۵	شکل ۱۰-۱- طیف عبور لایه های سولفید مس.....
۱۶	شکل ۱۱-۱- طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک بازپخت شده در دماهای مختلف.....
۱۷	شکل ۱۲-۱- تغییرات مقاومت سطحی نمونه ها بر حسب دمای بازپخت.....
۱۸	شکل ۱۳-۱- طیف عبور و بازتاب لایه های سولفید مس بازپخت شده در دماهای مختلف.....
۲۱	شکل ۱-۲- (a) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه های تهیه شده در دانشگاه تهران (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه.....
۲۴	شکل ۲-۲- (a) دستگاه XRD مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان و (b) محل قرار گرفتن نمونه (۲۴)
۲۴	شکل ۳-۲- اشعه ایکس منعکس شده بر صفحات شبکه ای مختلف یک بلور..... (۲۴)
۲۵	شکل ۴-۲- (a) - دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه صنعتی شاهرود. (b) - جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد..... (۲۵)
	شکل ۵-۲- مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس های کپه ای و نانو ناشی از اثر محدودیت

۲۷	کوانتومی
۲۸	شکل ۲-۶- تصویر شماتیک (a) - تراز دهنده E_d (b) - تراز پذیرنده E_a
۲۹	شکل ۲-۷- نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف
۳۰	شکل ۲-۸-a- تصویر شماتیک آزمایش اثر هال b- سامانه دستگاه استفاده شده برای آزمایش اثر هال در دانشگاهشاهرود
۳۱	شکل ۲-۹ الف- جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک ب- لایه الکتروود گذاری شده
۳۲	شکل ۲-۱۰- تصویر شماتیک آزمایش بررسی اثر سیبک
۳۵	شکل ۳-۱- مراحل شکل گیری لایه نازک
۳۷	شکل ۳-۲- دستگاه اسپری پایرولیز به کارگرفته شده در دانشگاه شاهرود
۳۹	شکل ۳-۳-a) طرحی از نمونه آماده شده برای ضخامت سنجی (b) دستگاه اندازه گیری سطحی سورترونیک دردانشگاه شاهرود
۳۹	شکل ۳-۴- طرح شماتیکی از نمونه آماده شده برای اندازه گیری اثر هال
۴۱	شکل ۳-۵- تصویر محلول آماده شده برای مرحله لایه نشانی
۴۴	شکل ۴-۱ الف) تصاویر FESEM مربوط به نمونه های تهیه شده با آهنگ لایه نشانی متفاوت
۴۵	شکل ۴-۲- طیف XRD لایه های CuS تهیه شده با آهنگ های اسپری متفاوت
۴۶	شکل ۴-۳- تغییرات اندازه بلورک ها و چگالی دررفتگی در لایه های تهیه شده
۴۷	شکل ۴-۴ الف) طیف عبور، ب) طیف بازتاب نمونه ها
۴۸	شکل ۴-۵- تغییرات ضریب جذب نمونه ها
۴۹	شکل ۴-۶- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ها در نمونه های مورد مطالعه
۴۹	شکل ۴-۷: تغییرات گاف نواری لایه ها بر حسب آهنگ اسپری
۵۱	شکل ۴-۸: الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حاملها ج) تحرک حامل های نمونه های سولفید مس تهیه شده
۵۲	شکل ۴-۹- نتایج بدست آمده از آزمایش سیبک
۵۴	شکل ۴-۱۰- تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی، بامقیاس ۵۰۰ نانومتر
۵۵	شکل ۴-۱۱- طیف XRD نمونه های تهیه شده
۵۷	شکل ۴-۱۲- تغییرات اندازه بلورک ها و چگالی دررفتگی در لایه های تهیه شده
۵۸	شکل ۴-۱۳ الف) طیف عبور نمونه های تهیه شده ب) طیف بازتاب نمونه های تهیه شده
۵۹	شکل ۴-۱۴- طیف جذب نمونه ها الف) ب) گروه A و ب) گروه B
۶۰	شکل ۴-۱۵- تغییرات $(h\nu\alpha)^2$ برحسب انرژی فوتون ها الف) نمونه های گروه A، ب) نمونه های گروه B
۶۰	شکل ۴-۱۶- تغییرات گاف نواری برحسب غلظت مس
۶۲	شکل ۴-۱۷: الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حاملها ج) تحرک حاملهای نمونه های سولفید مس تهیه شده
۶۳	شکل ۴-۱۸- نتایج وابسته به آزمایش سیبک
۶۴	شکل ۴-۱۹- تصاویر FESEM نمونه های گروه A پس از بازپخت
۶۵	شکل ۴-۲۰- طیف XRD لایه های گروه A پس از بازپخت
۶۷	شکل ۴-۲۱ الف) طیف عبور ب) طیف بازتاب نمونه های بازپخت شده
۶۸	شکل ۴-۲۲ الف- طیف جذب ب- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین بزرگی گاف نواری نمونه ها
۶۹	شکل ۴-۲۳- نمودار جریان- ولتاژ نمونه ها قبل و بعد از بازپخت
۷۰	شکل ۴-۲۴- نتایج وابسته به آزمایش سیبک در نمونه های بازپخت شده
۷۱	شکل ۴-۲۵- تصاویر FESEM نمونه ها

۷۲	شکل ۴-۲۶- طیف پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های مورد بررسی.....
۷۳	شکل ۴-۲۷-الف طیف عبور ب- طیف بازتاب لایه ها. پیکان ها موقعیت تقریبی طول موج پلاسما را در این نمونه ها نشان می دهد.....
۷۴	شکل ۴-۲۸- ضریب جذب نمونه ها.....
۷۵	شکل ۴-۲۹- جزییات مربوط به نحوه تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه ها.....
۷۶	شکل ۴-۳۰- منحنی جریان- ولتاژ نمونه های تهیه شده با تراکم گوگرد مختلف.....
۷۶	شکل ۴-۳۱- نتایج وابسته به اثر سیبک در نمونه های تهیه شده.....
۷۸	شکل ۴-۳۲- تصاویر FESEM نمونه ها.....
۷۹	شکل ۴-۳۳- طیف پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده.....
۸۰	شکل ۴-۳۴-الف- طیف عبور ب- طیف بازتاب مربوط به نمونه های مورد بررسی.....
۸۱	شکل ۴-۳۵- تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج در نمونه های تهیه شده.....
۸۱	شکل ۴-۳۶- نمودار $(ahv)^2$ بر حسب hv برای تعیین گاف نواری موثر در نمونه های مورد مطالعه.....
۸۲	شکل ۴-۳۷-الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حامل ها ج) تحرک حامل های نمونه های سولفید مس تهیه شده.....
۸۳	شکل ۴-۳۸- نتایج مربوط اندازه گیری های آزمایش اثر سیبک.....

فصل ۱

مقدمه‌ای بر لایه های نازک نانو ساختارهای سولفید مس

۱-۱- مقدمه ای بر لایه های نازک

فن آوری لایه های نازک قدمتی چند هزار ساله دارد و امروزه یکی از پیچیده ترین شاخه های علمی و فنی را به خود اختصاص داده است. هنر قدیمی چکش کاری طلا در چهار هزار سال پیش برای تولید ورقه های بسیار نازک به کار می رفت. با این شیوه، لایه های زیبا و پایدار در برابر فرآیند های شیمیایی تولید می شد که کاربردهای فراوانی به همراه داشت. اما امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع پژوهشی بسیار توسعه یافته ای است به گونه ای که بخش بزرگ پیشرفت در زندگی مدرن را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می دانند.

بی شک رشد چشم گیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره سازی، صفحه های نمایش و بسیاری صنایع تزئینی، ابزار آلات نوری و عایق ها نتیجه تولید لایه های نازک بر اساس فناوری های نوین می باشد. در ساخت لایه های نازک نیز در سالهای اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته که خود ناشی از پیشرفت در فناوری خلاء، میکروسکوپ های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده شناسایی مواد است.

۱-۱-۱- معرفی لایه ی نازک و اهمیت آن

معمولا در شاخه ی حالت جامد مواد را به صورت کپه ای مورد بررسی قرار می دهند. هنگامی که ماده از حالت کپه ای به صورت اتم ها، مولکولها یا یون های مجزا درمی آیند و بر سطح یک زیرلایه رسوب گذاری می شوند پوششی ایجاد می شود که آن را لایه می نامند. چگالش ذرات اتمی ، مولکولی یا یونی برای تشکیل لایه بر روی زیرلایه به وسیله فرآیندهای مختلف فیزیکی یا شیمیایی صورت می گیرد.

معمولا اگر لایه تشکیل شده نازک (کوچکتر از ۲۰۰-۱۰۰ nm) باشد، خواص فیزیکی جدیدی را از خود بروز می دهد که با خواص همان لایه به صورت کپه ای متفاوت است. لایه ی نازک خواصی از

خود بروز می دهند که در فناوری های نوین کاربرد فراوانی پیدا می کنند. این خواص از دو ویژگی اساسی که همان نازک بودن و بزرگی فوق العاده سطح است، حاصل می شوند [۱].

۱-۱-۲- مقدمه ای بر فناوری نانو

در سالهای اخیر، نانوفناوری به یکی از مهمترین و مهیج ترین زمینه های پیشرو در علم فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست شناسی تبدیل شده است و نویدبخش آن است که در آینده ای نزدیک موفقیت های زیادی پیش روی ما قرار گیرد، به طوری که در گستره ی وسیعی از کاربردها جهتگیری پیشرفت های فنی را تغییر خواهد داد. پیشوند نانو در عبارت نانوفناوری به معنای یک میلیاردم (10^{-9}) است. نانوفناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی از مرتبه یک میلیاردم متر هستند، سروکار دارد.

وقتی اندازه یا ابعاد ماده از یک اندازه بزرگ یا ماکروسکوپی (مثلا یک متر) به اندازه خیلی کوچک (مثلا یک میکرون) کاهش می یابد، در ابتدا خواص ماده بی تغییر می ماند، سپس تغییرات کوچکی آغاز می شود تا سرانجام وقتی اندازه به کمتر از ۱۰۰ نانومتر می رسد تغییرات چشمگیری در خواص ماده به وقوع می پیوندد. اگر یک بعد تا محدوده ی نانو متری (۱۰nm) کوچک شود و ابعاد دیگر بزرگ باقی بمانند ساختاری حاصل می شود که چاه کوانتومی^۱ نامیده می شود. اگر دو بعد تا این حد کوچک شود و بعد دیگر بزرگ بماند، ساختار حاصل سیم کوانتومی^۲ نام دارد. سرانجام هنگامی که سه بعد به محدوده ی نانو متری برسد یک نقطه کوانتومی^۳ خواهیم داشت [۲].

۱-۱-۳- نانساختارهای لایه نازک سولفید مس

سولفید مس (Cu_xS) به عنوان یک نیمرسانای کالکوژنی شناخته می شود. لفظ کالکوژنی برای این ترکیب منشا زمین شناختی دارد. از دیدگاه ژئو شیمیایی عناصر به چهار دسته کالکوفیل^۴،

^۱Quantum Well.

^۲Quantum Wire

^۳Quantum Dot

^۴Chalcophile

سیدروفیل^۱، لیتوفیل^۲ و اتموفیل^۳ تقسیم می شوند [۳]. گوگرد به عنوان یکی از عناصر سازنده ترکیب سولفید مس در زمره عناصر کالکوفیل قرار دارد. به طور کلی ترکیباتی که از فلز و یک عنصر کالکوفیل (به طور عمده گروه ششم جدول تناوبی) تشکیل می شوند نیمرسانای ترکیبی کالکوفنی را تشکیل می دهد.

در سال های اخیر مطالعه و بررسی لایه های نازک نیمرسانای سولفید مس در صنعت و تکنولوژی مورد توجه زیادی قرار گرفته است از جمله این کاربرد ها سیستم های الکتریکی و الکترونیکی مانند قطعات فتوولتایی است. سولفید مس به دلیل خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی ویژه مواد مناسبی برای کاربرد در سیستم های تبدیل انرژی خورشیدی به عنوان نیمرسانای نوع p و یا لایه های جاذب نور مرئی هستند. این خواص اغلب با توجه به نسبت ترکیبات مس به گوگرد در Cu_xS تعیین می شود که به ترکیب محلول اولیه و شرایط رشد لایه ها بستگی دارد [۴]. در این نیمرسانا منشا رسانندگی لایه ها به حفره های آزاد در ترازهای شبه پذیرنده ناشی از تهی جاهای مس نسبت داده شده است [۵ و ۶].

لایه های سولفید مس در دمای اتاق دارای پنج فاز پایدار در محدوده بین دو حالت غنی از مس Cu_2S و کمبود مس CuS واقع است. این پنج فاز عبارتند از: کوولیت (CuS)، آنالیت ($Cu_{1.75}S$)، دایجنیت ($Cu_{1.8}S$)، دیجورلیت ($Cu_{1.95}S$) و کالکسیت (Cu_2S) [۶ و ۷ و ۳۶]. شکل گیری هریک از این فاز ها می تواند تابع پارامتر های مختلف نظیر دمای لایه نشانی، نوع زیرلایه، روش رشد و یا سایر پارامتر های لایه نشانی باشد.

در ادامه به مروری بر مقالات منتشر شده در زمینه کار تحقیقی ما در این پایان نامه پرداختیم.

¹Sidrophile

²Litophile

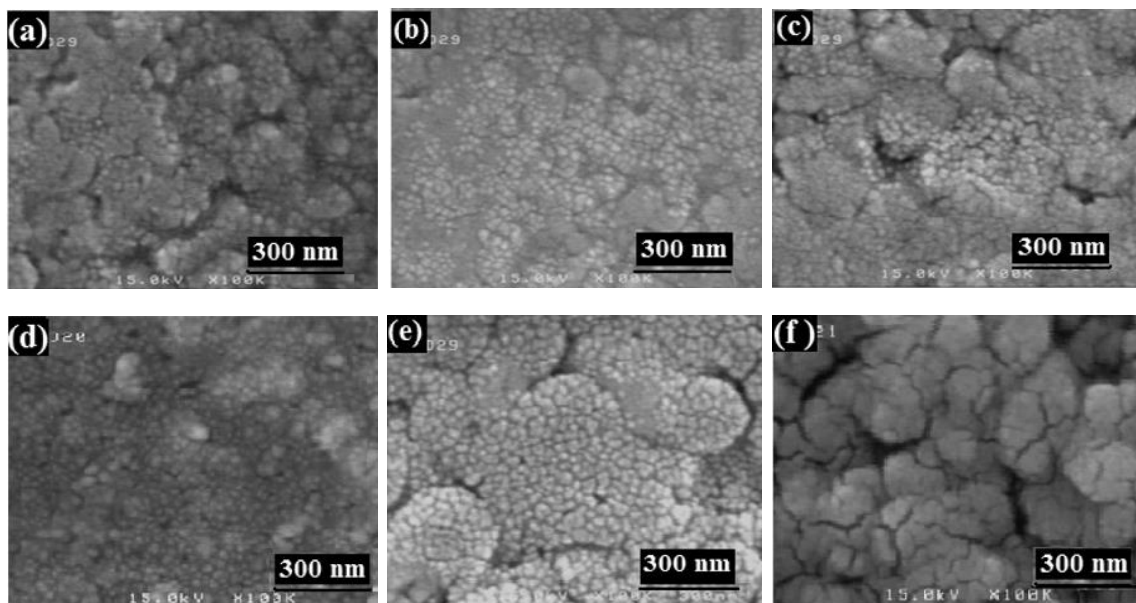
³Atmophile

۲-۱- مروری بر مقالات

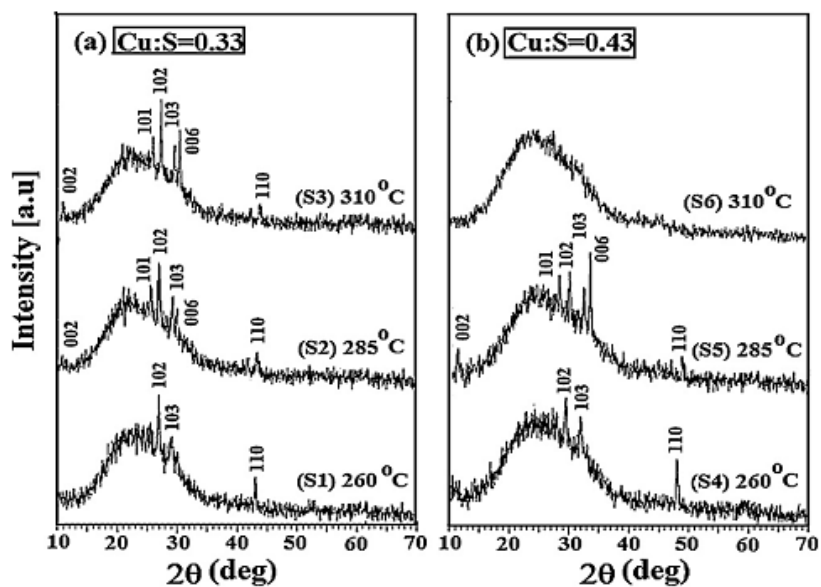
۱-۲-۱- بررسی اثر نسبت غلظت مس به گوگرد بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی لایه های نازک سولفید مس

نانو ساختارهای CuS به روش اسپری پایرولیزیز توسط عادلای فرد و همکاران [۵] از محلول آبی استات مس با نسبت های مولی ۰/۳۳ گروه (a) و ۰/۴۳ گروه (b) مس به گوگرد با استفاده از حجم ۱۰۰ ml ، آهنگ اسپری ۷ ml/min و به ازای دماهای زیرلایه ای ۲۶۰، ۲۸۵ و ۳۱۰ °C بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده اند. تصاویر SEM مربوط به نمونه ها (شکل ۱-۱) نشان دهنده حساسیت مورفولوژی لایه ها به دمای زیرلایه و همچنین نسبت مولی مس به گوگرد است. همه نمونه ها دارای سطوح نسبتاً یکنواخت با ساختارهای گلبول گونه به ابعاد حدود ۳۰۰ nm و کوچکتر هستند.

خواص ساختاری این لایه ها از طریق طیف XRD نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته اند (شکل ۲-۱). این داده ها حاکی از حضور تک فاز کوولیت با ساختار بلوری شش گوشه، با راستای ترجیحی (۱۰۲) در نمونه های S1, S2, S3 و S4 و تغییر در قله ترجیحی به (۰۰۶) در نمونه S5 است. در نمونه S6، هیچ قله ای مشاهده نشده و نمونه ماهیت آمورف دارد. تغییر در قله ترجیحی می تواند بدلیل اختلاف در پارامترهای رشد در لایه ها باشد [۵].



شکل ۱-۱- تصاویر SEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه با نسبت های Cu:S مختلف: ۰/۳۳
در نمونه های a) (۲۶۰°C)، b) (۲۸۵°C)، c) (۳۱۰°C) و ۰/۴۳ در نمونه های f) (۳۱۰°C)، e) (۲۸۵°C)، d) (۲۶۰°C).
[۵] (۲۶۰).



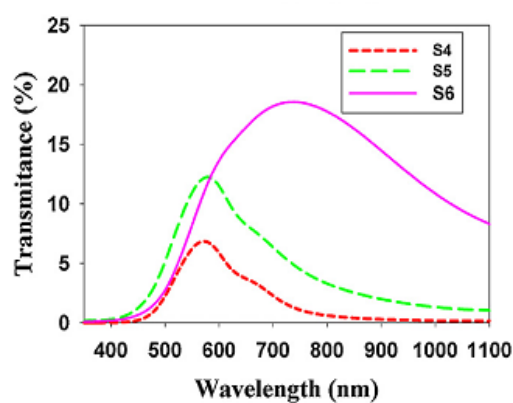
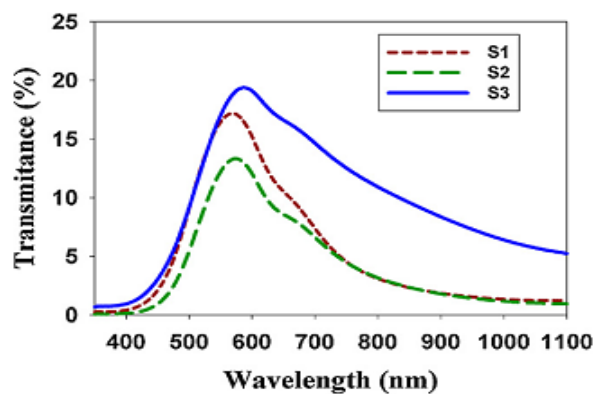
شکل ۱-۲- طیف های XRD لایه های نازک CuS تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف برای گروه (a)
و گروه (b) [۵].

در این نمونه ها اندازه دانه ها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است. نتایج این محاسبات که فاقد نظم به خصوصی می باشد در جدول ۱-۱ آمده است.

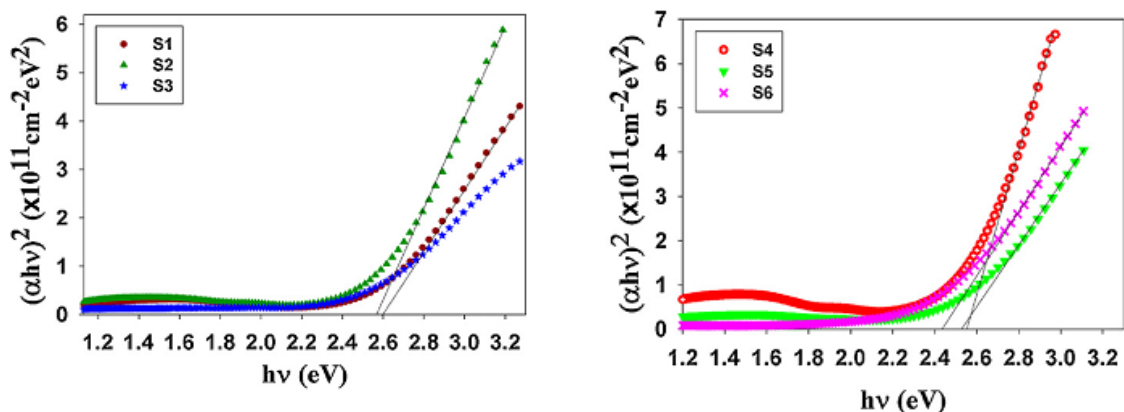
جدول ۱-۱: نتایج حاصل از بررسی طیف XRD نمونه های تهیه شده [۵].

Sample	Substrate temperature (°C)	D (nm)
Group (a) (Cu:S = 0.33)		
S1	260	29.4
S2	285	26.1
S3	310	37.5
Group (b) (Cu:S = 0.43)		
S4	260	21.6
S5	285	25.5
S6	310	-

شکل ۱-۳ طیف عبور نمونه ها را نشان می دهد. در این طیف ها نمونه ها دارای بیشینه عبوری ۱۳ تا ۲۰ درصد در طول موج حدود ۵۸۰ nm هستند، بجز نمونه S6 که قله طیف عبور آن در طول موج حدود ۷۳۵ nm رخ داده است. با توجه به قرارگیری موقعیت منحنی های عبور اپتیکی این نمونه ها ملاحظه می شود که ترتیب آنها در نمونه های S5-S1 با روند تغییر اندازه دانه ها در این نمونه ها (جدول ۱-۱) متناظر است، به طوری که نمونه با بیشترین اندازه دانه ای دارای بیشترین عبور اپتیکی و لایه با کوچکترین اندازه دانه ای از کمترین عبور برخوردار است. بزرگی اندازه دانه ها در نمونه می تواند منجر به کاهش پراکندگی فوتون های نوری به هنگام عبور از لایه و در نتیجه افزایش میزان عبور در لایه شود [۹].



شکل ۱-۳- طیف عبور لایه های نازک CuS تهیه شده در گروه (a): S3, S2, S1: گروه (b): S6, S5, S4 [۵].

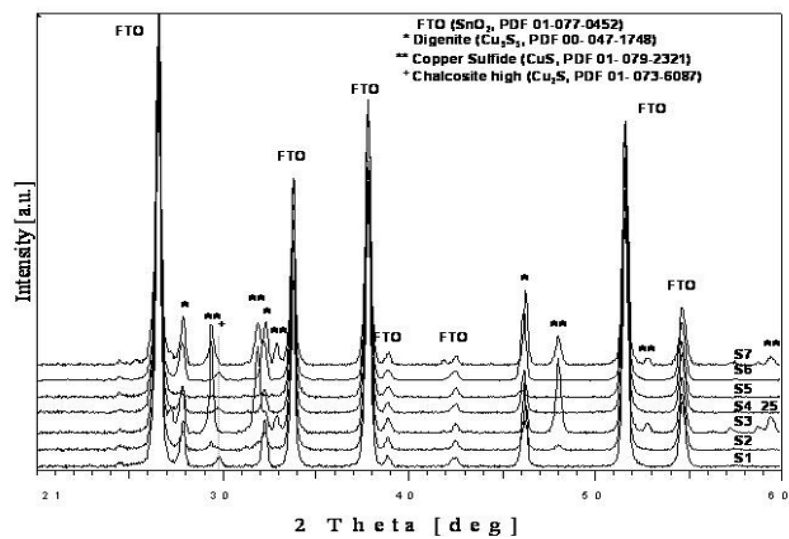


شکل ۴-۱- جزئیات مربوط به محاسبه گاف نوای اپتیکی نمونه های تهیه شده، گروه (a): S3, S2, S1 گروه (b): S6, S5, S4 [۵].

شکل ۴-۱ تغییرات گاف نواری مستقیم اپتیکی لایه ها را در نمونه های گروه (a) و (b) نشان می دهد. چنانچه پیداست با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری کاهش یافته است. این کاهش به تشکیل حالت های موضعی مرتبط به نواقص ساختاری در نتیجه تهیجاهای مس و تغییر در تناسب عنصری مواد نسبت داده شده است [۱۰]. نکته دیگر آنکه نمونه های با غلظت مس کمتر دارای گاف نواری بزرگتری در مقایسه نمونه های با غلظت مس بیشتر هستند.

علاوه بر مورد قبل، ایساک و همکاران [۱۱] لایه های نازک سولفید مس با ضخامت ۲۱۷ تا ۵۰۰ nm در دمای ۲۷۵ تا ۳۲۵ °C از محلول آبی-الکلی-گلیسرین با نسبت های ۷:۲:۱ به روش اسپری پایرولیز تهیه کرده اند. نسبت مولی Cu:Tu برابر ۵ : ۱/۲ و ۵ : ۱/۳ است. در این تحقیق لایه های نسبتا چگال و یکنواختی شامل فازهای غنی از مس (دایجنیت) با گاف نواری بین ۲/۴۱ تا ۳/۱ eV تهیه شده است. جدول ۲-۱ پارامترهای لایه نشانی و برخی از نتایج حاصل (گاف نواری، اندازه دانه و ساختار بلوری) را نشان می دهد. گاف نواری لایه های تهیه شده در محدوده ۲/۴۶ تا ۳/۱ eV محاسبه شده است.

شکل ۵-۱ طیف های XRD مربوط به این نمونه ها را نشان می دهد. نمونه های تهیه شده شامل فازهای مختلف مانند فاز دایجنیت (نمونه های S2 و S3) با ساختار لوزی رخ^۱، فاز کوولیت (نمونه های S3 و S7) و یا ترکیبی از دایجنیت و کالکوسیت (S1، S2 و S4) هستند. ترکیب فازی لایه ها متأثر از ترکیب محلول اولیه (به طور خاص نسبت مولی مس به گوگرد) و دمای لایه نشانی است.



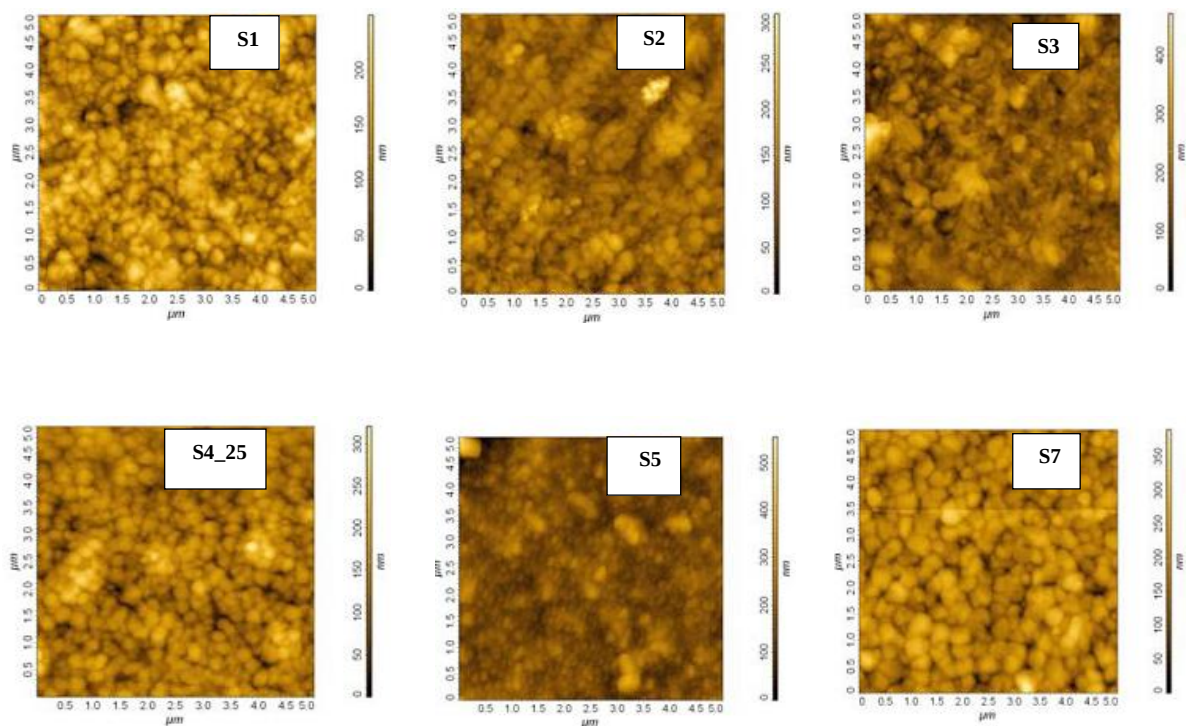
شکل ۵-۱- طیف های XRD لایه های نازک Cu_xS تهیه شده بر روی زیرلایه FTO [۱۱].

¹Rhombohedral

جدول ۱-۲- پارامترهای لایه نشانی [۱۱].

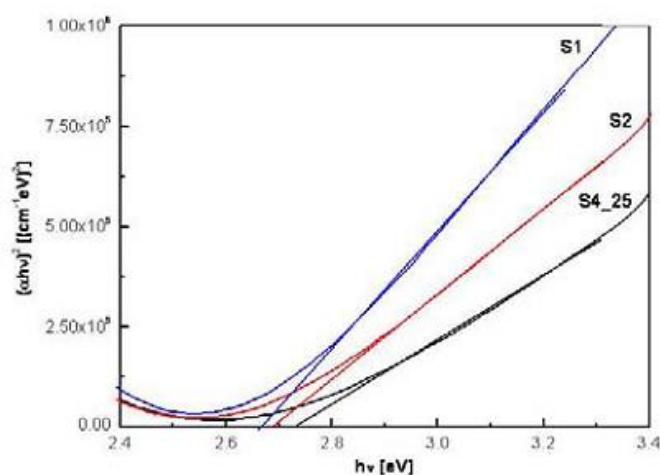
Sample	Cu:S molar ratio	Cu ²⁺ [mol/L]	T [°C]	n _{sp}	Crystalline structure	D [nm]	t [nm]	E _g [eV]
S1	1:2.5	0.3	300	25	Digenite, rhombohedral (97.03%)	30	266	2.67
					Chalcosite high, hexagonal (2.97%)	38		
S2	1:3	0.25	300	25	Digenite, rhombohedral (100%)	23	287	2.69
S3	1:3	0.3	275	25	Digenite, rhombohedral (11.79%)	19	502	2.59
					Copper sulfide, hexagonal (88.21%)	44		
S4_15	1:3	0.3	300	15	Digenite, rhombohedral (97.76%)	22	217	3.01
S4_25				25			275	2.73
S4_35				35	Chalcosite high, hexagonal (2.24%)	31	289	2.53
S5	1:3	0.3	325	25	Digenite, rhombohedral (100%)	24	258	3.1
S6	1:3	0.35	300	25	Digenite, rhombohedral (98.25%)	20	321	2.68
					Chalcosite high, hexagonal (1.75%)	37		
S7	1:3.5	0.3	300	25	Digenite, rhombohedral (34.85%)	19	483	2.46
					Copper sulfide, hexagonal (65.15%)	59		

لایه نشانی در دماهای بالا سبب ایجاد فازهای غنی از مس می شود (نمونه های S4 و S5). تغییر غلظت محلول و تغییر در تعداد دفعات اسپری تاثیر مهمی در ترکیب، ساختار و مورفولوژی نمونه ها ندارد. با افزایش تعداد دفعات اسپری لایه مدت زمان بیشتری در دمای رشد نگه داشته می شود بنابراین تاثیری روی ترکیب لایه ها ندارد، اما ممکن است تراکم نقص ها را کاهش دهد. تصاویر AFM نمونه ها (شکل ۱-۶) نشان می دهد که سطح نمونه ها نسبتاً یکنواخت و همگن است. زبری متوسط لایه ها از مقدار ۱۸۲/۵ nm در نمونه S7 به حدود ۱۱۵ nm در نمونه S2 کاهش یافته است.



شکل ۱-۶- تصاویر AFM لایه های نازک Cu_xS تهیه شده بر روی زیرلایه FTO [۱۱].

این گروه همچنین به بررسی گاف نواری لایه های تهیه شده پرداختند. شکل ۱-۶ نمودار مربوط به آن را نشان می دهد. گاف نواری لایه های سولفید مس تهیه شده در محدوده ۲/۴۶ تا ۳/۱ eV است.



شکل ۱-۷- محاسبه گاف نواری به کمک رسم $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های نازک Cu_xS [۱۱].

در کار دیگر همین گروه ایساک و همکاران [۷] لایه های سولفید مس به روش اسپری پیرولیز در دمای 285°C بر روی زیرلایه شیشه در نسبت های مختلف Cu:S تهیه شدند. جدول ۱-۳

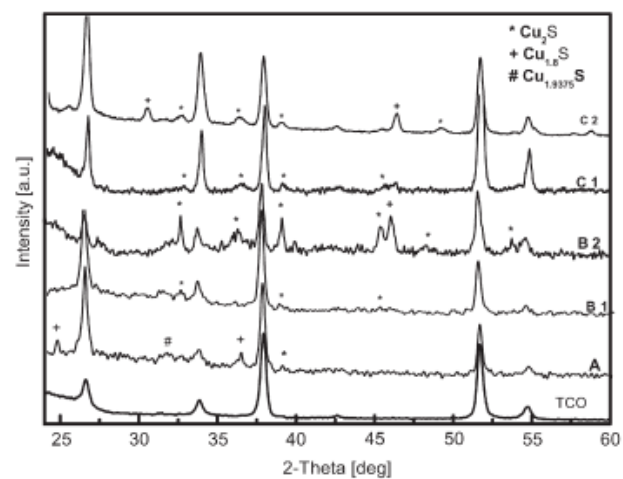
شرایط مربوط به این لایه نشانی که از محلول آبی-الکلی شامل کلرید مس و تیوره بر روی زیرلایه FTO با غلظت های مختلف Cu:S از ۰/۳۳ تا ۰/۴۳ به ازای دمای 285°C گزاش شده است ارائه می دهد.

جدول ۳-۱- شرایط لایه نشانی (فاصله نازل تا زیرلایه $30\text{ cm}^{(*)}$ ، $25\text{ cm}^{(**)}$ و زمان اسپری، t_{sp})، مورفولوژی (اندازه متوسط دانه ها، d) و ترکیب شیمیایی لایه های نازک Cu_xS [۷].

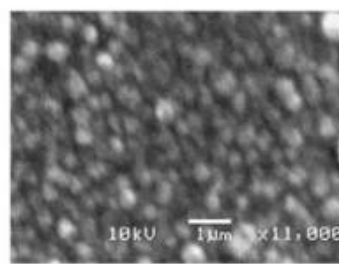
Tests	Solvent: W:Et:Gl _(v)	Cu:S	CuCl_2 [mol/L]	t_{sp} [min]	Phase composition	d [nm]
A*	1:0:0	1:2.28	0.2	15	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{1.8}\text{S} + \text{Cu}_{1.9375}\text{S}$	300-350
B1**				35	Cu_2S	200
B2**	7:2:1	1:2.93	0.25	3×35	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{1.8}\text{S}$	350-1000
C1*		1:3	0.2		Cu_2S	330
C2*	6:3:1	1:2.98	0.25	40	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_{1.8}\text{S}$	250-500

شکل ۱-۸ طیف های پراش پرتو ایکس لایه های تهیه شده را نشان می دهد. این نتایج نشان می دهد که نمونه های B1 و C1 به صورت تک فاز Cu_2S هستند و نمونه های B2 و C2 دارای ترکیبی از فازهای مختلف دایجنیت ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) و کالکسیت (Cu_2S) است که در این نمونه ها فاز کالکسیت (Cu_2S) فاز غالب می باشد. همچنین در نمونه A1، ترکیب $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ فاز غالب است. در این نمونه علاوه بر این فاز، فازهای $\text{Cu}_{1.93}\text{S}$ و Cu_2S نیز حضور دارند.

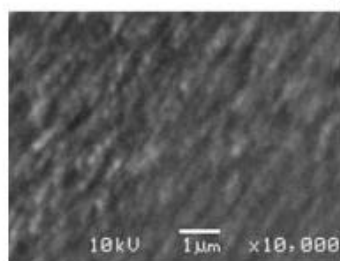
تصاویر SEM نمونه ها در شکل ۱-۹ نشان داده شده است. مطابق این تصاویر، همه لایه ها به صورت همگن و یکنواخت پوشیده از دانه هایی با اندازه متوسط بین 300 nm (نمونه A) تا 1000 nm (نمونه B2) هستند. با افزایش غلظت مس در محلول، اندازه دانه ها از حدود 330 nm در نمونه C1 به حدود 500 nm در نمونه C2 افزایش یافته و سبب تغییراتی در مورفولوژی نمونه ها شده است.



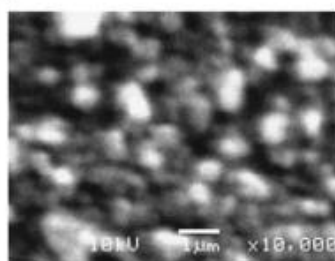
شکل ۱-۸- طیف های XRD لایه های Cu_xS تهیه شده بر روی زیر لایه FTO.[۷].



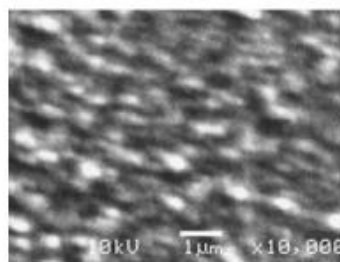
(A)



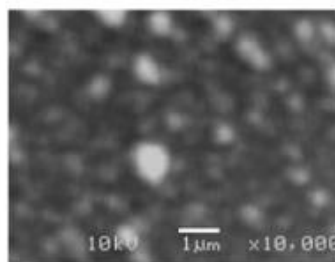
(B1)



(B2)



(C1)



(C2)

شکل ۱-۹- تصاویر SEM، مربوط به لایه های Cu_xS تهیه شده در دمای 285°C [۷].

گروه ناسکو و پپسکو [۱۲] لایه های نازک سولفید مس به روش اسپری پایرولیز در شرایط رشد مختلف بر روی زیرلایه شیشه، از ترکیب عنصری مختلف کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و تیوره ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) تهیه و مورد مطالعه قرار گرفته است. پارامتر های لایه نشانی و تاثیر آنها در جدول ۴-۱ گزارش شده است.

طبق گزارش این گروه استفاده از نمک مس مانند کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش ماده تامین کننده مس موادی مناسب در روش اسپری پایرولیز هستند که در این بین کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بهترین نتیجه را برای تهیه لایه های با یکنواختی و کیفیت بالا دارا بوده است.

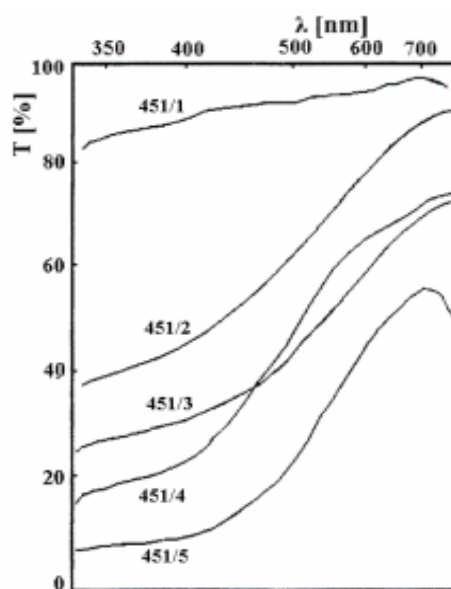
در این تحقیق نسبت های مولی مختلف Cu:Tu (۱:۱ تا ۱:۸) مورد مطالعه قرار گرفته است که در این بین مناسبترین نسبت مولی برای تهیه لایه های یکنواخت تر استفاده از محلول اسپری با نسبتهای ۱:۴ و ۱:۵ است. این گروه همچنین اثر آهنگ انباشت و زمان اسپری روی لایه ها را مورد بررسی قرار داده است. طبق گزارش آنها لایه های روشن و شفاف در آهنگ های لایه نشانی (۶-۲۰ ml/min) در زمان اسپری کوتاه (در بازه ی ۱۰ الی ۵۰ ثانیه) قابل دسترسی است. در آهنگ های بالا علاوه بر کاهش دمای زیرلایه، یکنواختی لایه ها بدلیل قطرات بزرگ محلول اسپری شده کاهش می یابد.

شکل ۱-۱۰ طیف عبور مربوط به نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. در این نمونه ها بیشترین میزان بازتاب در ناحیه فروسرخ حدود ۲۵٪ گزارش شده است.

جدول ۴-۱- تاثیر پارامترهای مختلف (آهنگ لایه نشانی، دمای زیرلایه، زمان اسپری، ضخامت لایه) روی خواص فیزیکی لایه

های تهیه شده [۱۲].

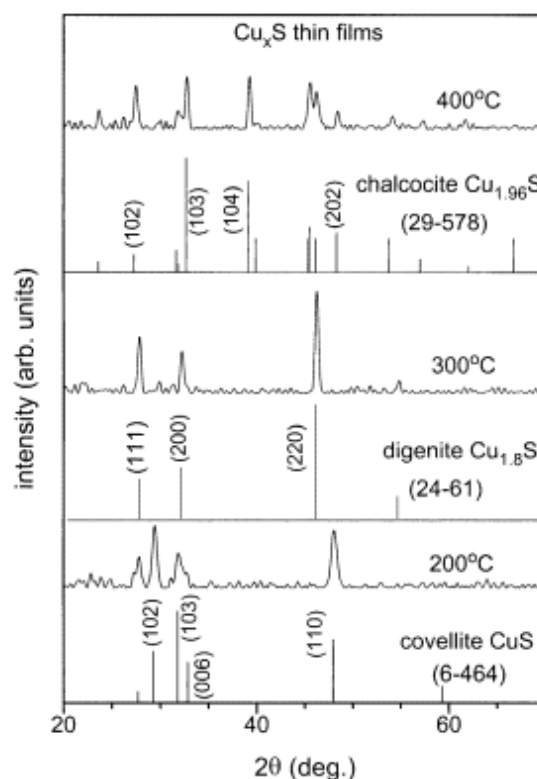
Sample No.	The composition of the solution	Cu:TU	h [nm]	Spraying conditions				T_{vis} [%]	Observations
				T [°C]	V [ml/min]	t [sec]	No. of layers		
450	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.01M TU - 0.04 M	1:4	10	200	20	10	1	76	Uniform, yellow, clear film
451	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.01M TU - 0.05 M	1:5	8	200	12	20	1	83	Uniform, yellow, clear film
452	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.01M BCP $10^{-2}\%$	1:4	17	200	20	50	5	58	Uniform, brown, clear film
472	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.01M TU - 0.01 M BCP $10^{-2}\%$	1:1	10	200	15	20	2	76	Uniform, yellow, clear film
473	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.01M TU - 0.01 M BCP $10^{-2}\%$	1:1	28	200	10	15	4	42	Uniform, brown, clear film
475	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.01M TEA - 0.02M TU - 0.01 M BCP $10^{-2}\%$	1:2	22	200	6	10	7	58	Uniform, brown, clear film



شکل ۱۰-۱- طیف عبور لایه های سولفید مس [۱۲].

۱-۲-۲- بررسی اثر بازپخت بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی لایه های نازک سولفید مس

تاثیر اثر بازپخت بر روی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده روی زیرلایه شیشه به روش شیمیایی، توسط نائیر و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۱۳]. لایه های تهیه شده در کوره با دمای بین ۱۰۰ تا ۴۰۰°C در حضور گاز نیتروژن با فشار ۱۰۰ mtorr به مدت یک ساعت برای بازپخت قرار گرفتند. شکل ۱-۱۱ طیف های XRD مربوط به لایه های بازپختی را نشان میدهد.



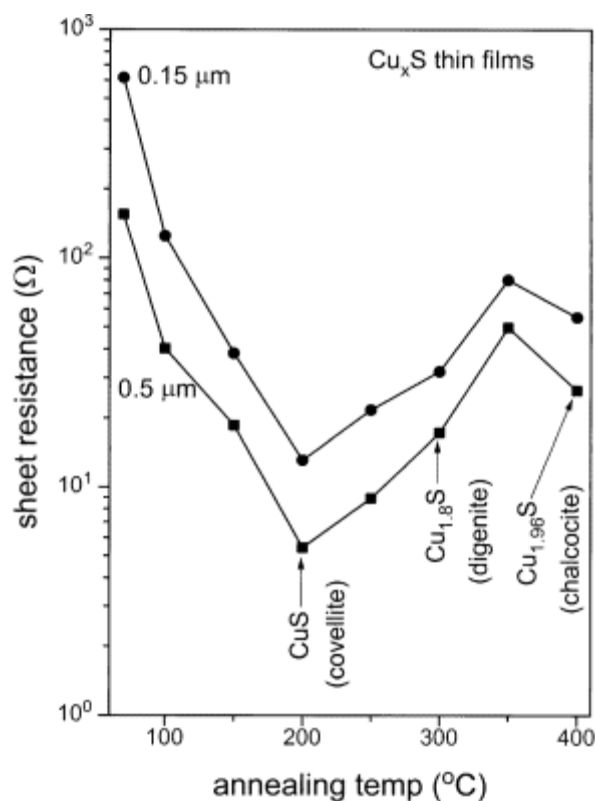
شکل ۱-۱۱- طیف پراش پرتو ایکس لایه های نازک بازپخت شده در دماهای مختلف [۱۳].

طبق گزارش این گروه طیف مربوط به لایه های اولیه دارای قله های ضعیفی در جهت (۱۰۲) و (۱۱۰) که بعد از پخت در دمای ۲۰۰°C این قله ها تقویت شده اند. در نمونه ی بازپخت شده در دمای ۳۰۰ °C علاوه بر فاز کوولیت، در زوایای بین ۲۶ تا ۵۶ درجه فاز دایجنیت نیز شکل گرفته است.

بازپخت در دمای 400°C تاثیر بیشتری روی ساختار و ترکیب لایه گذاشته است. قله ظاهر شده در طیف XRD این نمونه مطابق با فاز کالکسیت است.

شکل ۱-۱۲ تغییرات مقاومت سطحی را نسبت به دمای بازپخت نشان می دهد. بازپخت در دمای بین 100°C تا 200°C بدون ایجاد تغییر در نوع ساختار، باعث بهبود ساختار بلوری لایه ها شده است. که سبب کاهش مقاومت سطحی نمونه ها می شود.

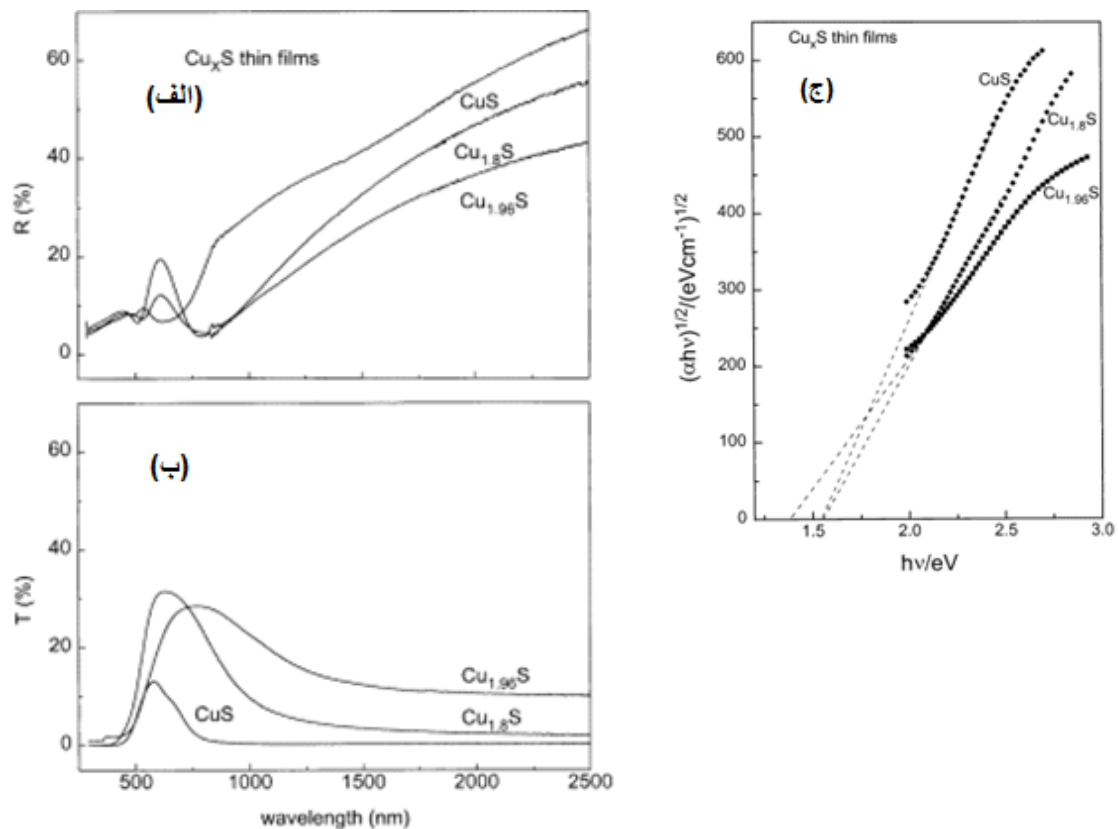
با افزایش دمای بازپخت از 200°C تا 400°C مقاومت سطحی از $20\ \Omega/\square$ برای نمونه اولیه با فاز کوولیت (CuS) به $100\ \Omega/\square$ در نمونه با فاز کالکوسیت ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) افزایش می یابد. از آنجا که رسانندگی الکتریکی در نیمرسانای سولفید مس به کمبود مس در ساختار بلوری ماده است. با توجه به شبه-پذیرندگی این ترازها رسانندگی این نیمرسانای غالباً از نوع حفره ای (p) است بنابراین انتظار می رود با افزایش مس در ترکیب ماده مقاومت سطحی نیز افزایش می یابد.



شکل ۱-۱۲- تغییرات مقاومت سطحی نمونه ها برحسب دمای بازپخت [۱۳].

شکل های ۱-۱۳-الف و ۱-۱۳-ب طیف بازتاب و عبور مربوط به نمونه ها را نشان می دهد. با افزایش دمای بازپخت اگرچه میزان بازتاب در ناحیه فروسرخ کاهش یافته لکن در مقابل به میزان عبور اپتیکی آنها افزوده شده است.

شکل ۱-۱۳-ج گاف نواری غیر مستقیم ماده را نشان می دهد که از رسم منحنی $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون و برون یابی قسمت خطی آن در ناحیه انرژی بالا بدست آمده است. مقدار گاف نواری برای لایه های با فاز CuS و $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ حدود 1.55 eV و برای فاز $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ 1.4 eV بدست آمده است.



شکل ۱-۱۳-الف) طیف بازتاب (ب) طیف عبور (ج) گاف نواری لایه های سولفید مس بازپخت شده در دماهای

مختلف [۱۳].

فصل ۲

معرفی برخی از روشهای مشخصه یابی لایه های نازک
ونانوساختارها

۲-۱- مقدمه

لایه های نازک، خواص منحصر به فردی را در مقایسه با نمونه های کپه ای از خود نشان می دهند که باعث تغییر جدی در وسایل مورد استفاده ما شده است. شکل گیری چنین ویژگی هایی نیاز به کنترل دقیق ساختار، نوع مواد، نوع ناخالصی، نوع و چگالی نقایص ساختاری در هنگام فرایند لایه نشانی دارد. برای بررسی ساختارهای لایه نازک، روش های مختلفی به کار گرفته می شود. که عمدتاً مبتنی بر اصول اپتیکی و الکترونی می باشد. متداولترین وسایل و روش های کنترل و شناسایی لایه ها عبارتند از میکروسکوپ های الکترونی روبشی (SEM)^۱، پراش پرتو ایکس (XRD)^۲، طیف نگار نوری UV-Vis، اثرهال و ...، که برخی از آنها که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته اند در ادامه به اختصار توضیح داده شده اند.

۲-۲- ریخت شناسی (مورفولوژی سطح)

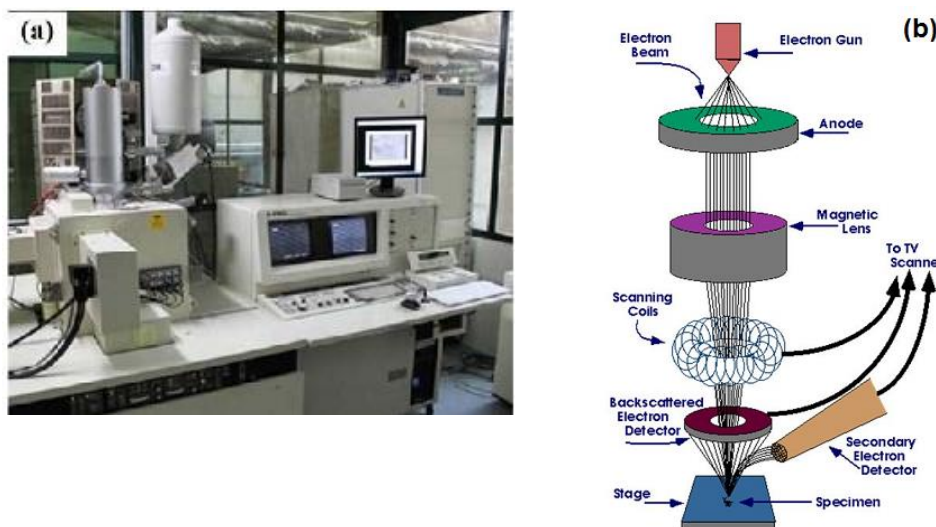
بر خلاف میکروسکوپ های الکترونی روبشی (SEM) که منبع باریکه آن الکترونها گسیلی بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)^۳ از یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون ها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترونهای ثانویه الکترونها پس

¹Scanning Electron Microscopy

²X-ray Diffraction

³Field Effect Scanning Electron Microscopy

پراکنده شده نیز وجود دارند. پرتو الکترونهاى ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه بوده، در صورتی که پرتو الکترونهاى پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشد [۱۴]. در آماده سازی نمونه مواد غیر رسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شود. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه های ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا مانند آب، محلول های پاک کننده آلی و فیلم های روغنی باقی مانده باشند. شکل ۱-۲ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitschi S-4160) به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان می دهد.



شکل ۱-۲- (a) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه های تهیه شده در دانشگاه تهران (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه. [۱۵]

۳-۲ مشخصه یابی ساختاری به کمک طیف پراش پرتو X

در صورتی الکترونیهای وابسته به اتمهای یک بلور توسط پرتو ایکس به نوسانات متناوب تحریک شوند، تعداد زیادی منابع نوری با فرکانس یکسان با پرتو فرودی شده، ایجاد میکند. موج های پراکنده شده با یکدیگر تداخل نموده و در صورتی که فاز بین دو پرتو متوالی مضرب درستی از 2π یا اختلاف راهشان مضرب درستی از طول موج باشد (رابطه ۱-۲)، بیشینه ی شدت حاصل می شود. بدین ترتیب نقاط تاریک و روشن به دست می آید. این نقاط روشن دارای شدت های مختلف می باشد که مقدار آن به عامل پراکندگی اتم ها یعنی به تعداد و توزیع الکترونی در اتم ها و به عامل ساختار که مربوط به پیکربندی یاخته اولیه است بستگی دارد [۱۶]. شکل ۲-۴ نقش پراش پرتو X از سطح یک بلور را نشان می دهد. نمونه ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می تواند با زوایای مختلف سطح را جاروب کند. به کمک الگوی پراش بدست آمده می توان پارامترهای مهمی از نانوساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد^۱ JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت. شکل ۲-۲ نمونه ای از دستگاه پراش پرتو ایکس به کار گرفته شده در این پایان نامه را نشان می دهد.

همچنین به کمک این داده ها می توان اندازه بلورکها، چگالی دررفتگی ها، کرنش ها، فاصله بین صفحات بلوری و ثابت شبکه ای ماده مورد نظر را به شرح زیر محاسبه کرد.

به منظور تعیین ثابت های شبکه ای یک بلور (بسبلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری

(d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می توان از قانون براگ به صورت [۱۷]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1-2)$$

¹Joint Committee of Powder Diffraction Society

استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl ، θ_{hkl} زاویه پراش، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو x است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر که برای ساختارهای شش گوشه [۱۸]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{4}{3} \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

و همچنین ساختار مکعبی

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3-2)$$

می توان a و c ثابتهای شبکه ای ماده مورد نظر را یافت.

علاوه بر ثابتهای شبکه ای می توان به کمک فرمول شرر [۱۸ و ۲۰]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-2)$$

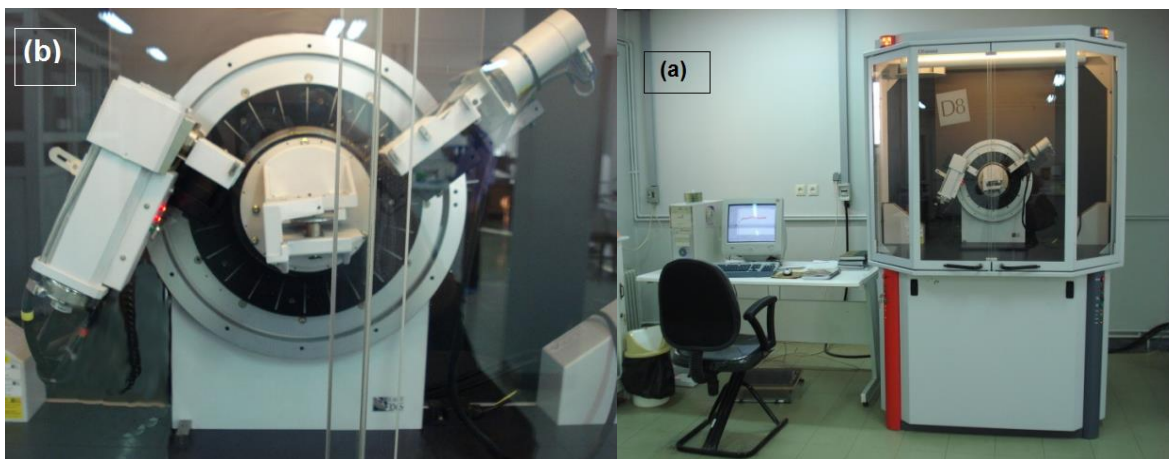
ابعاد بلورکها را به ازای هر قله پراش را پیدا کرد. در این فرمول λ طول موج پرتو x و β تمام پهنا در نیمه بیشینه ($FWHM^1$) قله پراش در زاویه 2θ است.

میزان کرنش (ϵ) لایه و چگالی دررفتگی لایه ها به ترتیب با رابطه های زیر محاسبه می شوند [۱۸ و ۱۹]:

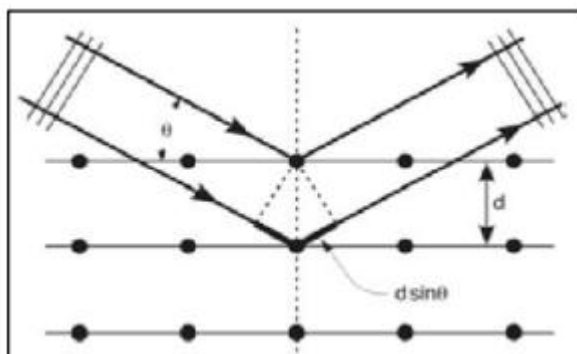
$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (5-2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6-2)$$

¹ Full Width of Half Maximum



شکل ۲-۲- (a) دستگاه پراش پرتو x مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان و (b) محل قرار گرفتن نمونه



شکل ۲-۳- اشعه ایکس منعکس شده بر صفحات شبکه ای مختلف یک بلور.

۲-۴- مشخصه یابی اپتیکی از طریق طیف های عبور و بازتاب اپتیکی

به کمک طیف عبور اپتیکی لایه های نازک و روابط فیزیکی وابسته می توان به برخی از خصوصیات ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و دنباله نواری نمونه پی برد. علاوه بر طیف عبور اپتیکی، طیف بازتابی لایه های نازک نیز می تواند اطلاعاتی از لایه مورد نظر در خصوص میزان بازتاب آنها در ناحیه طول موجی مرئی و فروسرخ ارائه نماید. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می گیرد. یک نمونه از این دستگاه در شکل ۲-۴- (a) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه قرارگیری نمونه مطابق شکل ۲-۴- (b) می باشد. در هر جایگاه،

یک مسیر برای قرار گیری نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای نمونه شاهد (زیر لایه به تنهایی برای اندازه گیری ضریب عبوری و آینه های مخصوص برای اندازه گیری ضریب بازتابی) است. پس از پردازش داده ها، دستگاه ضرایب عبوری و بازتابی نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد.



شکل ۲-۴- (a) - دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه صنعتی شاهرود. (b) - جایگاه های قرار گیری نمونه های مرجع و شاهد.

طول موج پلاسما^۱

از کمیت های دیگری که به کمک رفتار اپتیکی خصوصاً بازتاب ماده می توان تعیین نمود طول موج پلاسما (λ_p) است که به طول موجی اطلاق می شود که در آن لایه نازک از نظر اپتیکی تغییر رفتاری را از خود بروز می دهد، به این معنی که رفتار دی الکتریک - گونه (بازتاب ضعیف) ماده در زیر این طول موج، به رفتار فلز - گونه (بازتاب شدید) در بالای این طول موج تبدیل می شود. طول موج پلاسما طبق معادله [۴۲]:

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_l m_e - \gamma^2}{n e^2}} \quad (۹-۲)$$

با تراکم حامل ها رابطه دارد. در رابطه فوق C سرعت نور در خلاء، ϵ_0 گذردهی الکتریکی خلاء، ϵ_l ثابت دی الکتریک ماده، m_e جرم الکترون، e بار الکترون و $\gamma = \frac{em_e}{\mu}$ و μ تحرک حامل ها می باشد.

¹Plasma Wavelength

طبق رابطه (۲-۹) با افزایش تراکم حامل ها، طول موج پلاسما به سوی طول موج های کوتاهتر منتقل می شود.

بسامدهای پلاسما فلزات نوعاً حدود 10^{15} S^{-1} است که با ناحیه های طول موجی مرئی و فرابنفش مطابقت دارد [۴۲]. همچنین مقادیر طول موجی 770 nm برای طول موج پلاسمای نیمرساناهای ترکیبی سولفید مس توسط عادلی فرد و همکاران گزارش شده است. [۶].

به کمک داده های طیف عبوری و بازتابی و با داشتن ضخامت نمونه ها می توان ضریب جذب اپتیکی (α) نمونه ها را با استفاده از رابطه [۲۲ و ۵].

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (2-7)$$

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

با معلوم شدن ضریب جذب اپتیکی نمونه می توان بزرگی و نوع گاف نواری (E_g) آن را بدست آورد. می دانیم چنانچه نوری با فوتون هایی با انرژی $h\nu$ بر ماده ای نیمرسانا فرود می آید بسته به بزرگی انرژی آن ممکن است از نمونه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتون های فرودی بیشتر از گاف نواری باشد جذب و در صورتی که کمتر باشد عبور و یا بازتاب می شود. فرایند جذب در نیمرساناها تابع نوع گاف نواری (مستقیم و یا غیرمستقیم) ماده مورد نظر است. غالباً این پدیده توسط رابطه [۲۰، ۲۱ و ۳۹]:

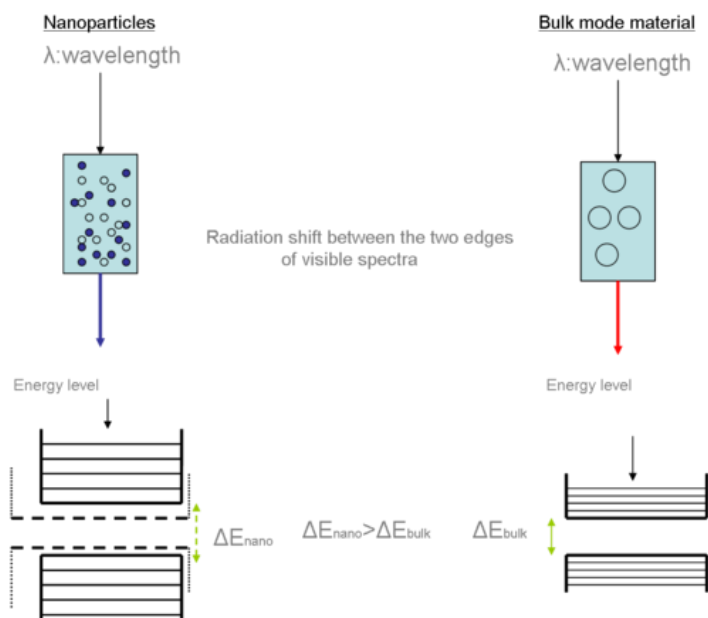
$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (2-8)$$

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

عوامل گوناگونی می تواند برگاف نواری ماده نیمرسانا تاثیر بگذارند از آن جمله می توان به پدیده های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری ناشی از ناخالصیها و ناراستیهای بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده ها پرداختیم.

الف- محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه ای دارند [۲۱]. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد (شکل ۲-۵). بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج های کوتاهتر (انتقال به سوی آبی) می گردد.

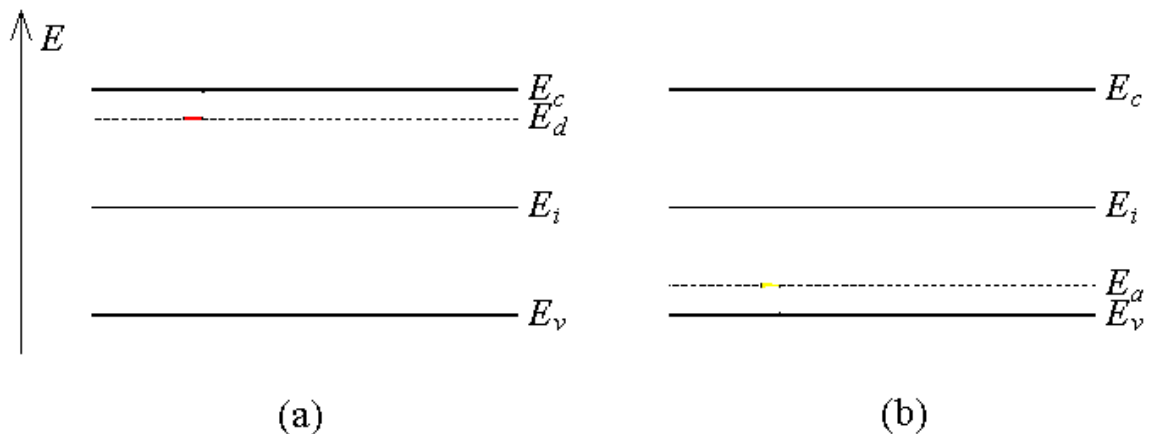


شکل ۲-۵- مقایسه ترازهای انرژی بین دو لایه نواری مواد در مقیاس های کپه ای و نانو ناشی از اثر محدودیت

کوانتومی [۲۱].

ب- ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لبه های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی هایی وجود دارد که ممکن است به صورت نواقص ذاتی (تهی جاها، نواقص پاد-نقطه ای^۱ و...) بوده و یا ناکاملی های غیرذاتی (ناخالصی های شیمیایی^۲) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود ناخالصی ها و ناکاملی ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می گردد. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند (شکل ۲-۶).



شکل ۲-۶- تصویر شماتیک (a) - تراز دهنده E_d (b) - تراز پذیرنده E_a

ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی E_d ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار E_c اندازه گیری می شود [۲۵]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم های بالا می تواند منجر به شکل گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

ج- دنباله نواری^۳ در نیمرساناهای آمورف

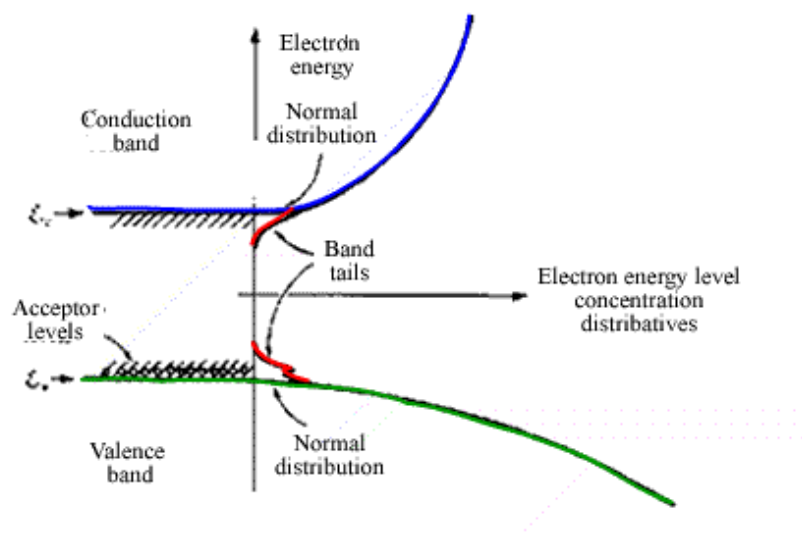
برای یک شبکه کاملاً متناوب توابع موج الکترونی در سراسر ماده پیوسته اند و انرژی های مجاز آنها در نوارهای انرژی معینی که با گاف های انرژی ممنوع از یکدیگر جدا می شوند قرار دارند. اگر

¹Anti-site Defects

²Chemical impurities

³Band tail

پتانسیل با تناوب کاتوره ای، مانند مواد آمورف، برقرار باشد تصویر نواری هنوز به قوت خود باقی می ماند، زیرا تاثیر عمده بر الکترون از نظم کوتاه برد حاصل می شود و این نظم در مواد آمورف همچنان وجود دارد. این تناوب موضعی باز هم نوارهای انرژی مجاز و ممنوع ایجاد می کند. ولی غیبت نظم بلند برد، این اثر را دارد که لبه های نوارها را پهن می کند و به صورت دنباله در می آورد (شکل ۷-۲). [۲۷]



شکل ۷-۲- نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف.

۲-۵- مشخصه یابی الکتریکی و ترموالکتریکی از طریق اثر هال، مشخصه یابی I-V و اثر سبیک

الف- اثر هال

برای بدست آوردن نوع حامل ها، تراکم و تحرک حامل ها می توان از روش وندریپا^۱ که از اتصالات در چهار گوشه ی نمونه استفاده می شود، کمک گرفت (شکل ۲-۸-ا). در این روش نمونه در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیرلایه است قرار داده می شود. در حضور این میدان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه جریان و از دو سر پایانه های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال بدست

^۱Vander pauw

می آید. با معلوم بودن میدان مغناطیسی (B) و جریان الکتریکی (I) می توان نوع قطبش بین پایانه ها و مقدار ولتاژ هال (V_H) را اندازه گیری و با جایگزینی در رابطه [۲۵]:

$$N_e = \frac{IB}{qd v_H} \quad (۱۱-۲)$$

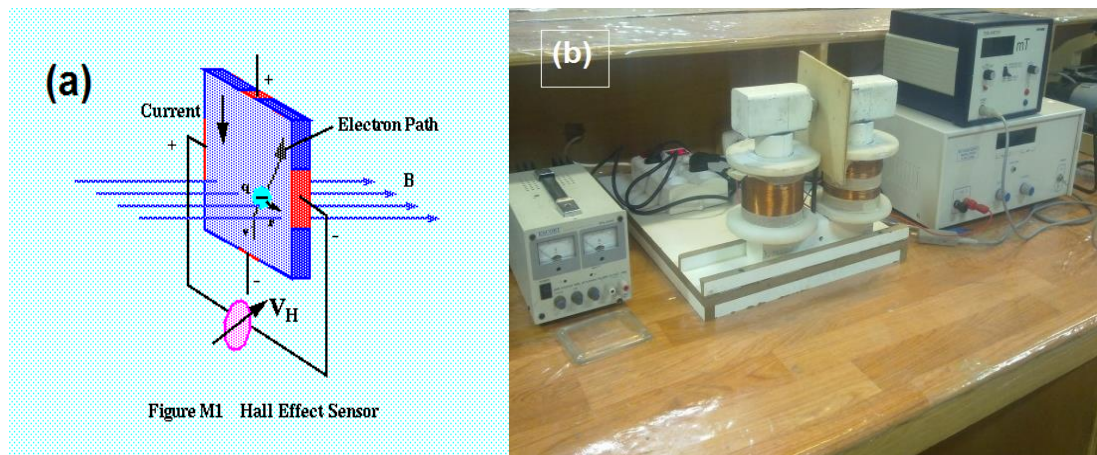
تراکم حامل های اکثریت نمونه را بدست آورد. در این رابطه d ضخامت نمونه، q بار الکتریکی حامل بار است.

با داشتن تراکم حامل های اکثریت (N_e یا N_h) و مقاومت ویژه (ρ) می توان تحرک (μ) حامل ها را از روابط زیر محاسبه کرد:

$$\mu_e = \frac{1}{N_e e \rho} \quad (۱۲-۲)$$

$$\mu_h = \frac{1}{N_h e \rho} \quad (۱۳-۲)$$

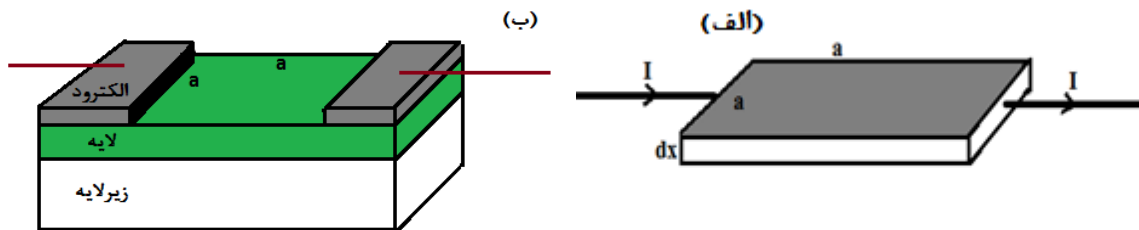
شکل ۲-۸-b این سامانه و اجزای دستگاه استفاده شده برای اندازه گیری را نشان می دهد.



شکل ۲-۸-a- تصویر شماتیک آزمایش اثر هال b- سامانه دستگاه استفاده شده برای آزمایش اثر هال در دانشگاه شاهرود.

ب- مشخصه I-V

شکل ۹-۲ الف یک لایه مربعی شکل به ضلع a و ضخامت dx را نشان می دهد که ضخامت لایه نسبت به ابعاد آن کم بوده و جریان الکتریکی I از آن عبور می کند. اگر ρ مقاومت ویژه آن باشد مقاومت الکتریکی لایه با توجه به جهت جریان عبوری برابر خواهد بود با:



شکل ۹-۲ الف- جریان الکتریکی عبوری از یک لایه نازک ب- لایه الکتروود گذاری شده

$$R_s = \rho L/A = \rho a/a \, dx = \rho/dx \quad (۱۴-۲)$$

یکی از روش های اندازه گیری مقاومت سطحی روش تعیین مشخصه جریان (I) -ولتاژ (V) لایه است. به منظور انجام این آزمایش نخست بایستی مطابق شکل ۹-۲ ب- یک قسمت مربعی شکل از لایه را ماسک گذاری کرده و سپس سطح لایه را توسط یک ماده رسانا الکتروود گذاری نمود. پس از برداشتن ماسک، می توان با استفاده از یک منبع جریان متغیر DC مقدار افت پتانسیل بین دو الکتروود را اندازه گیری نمود. شیب مشخصه $I-V$ نشانگر مقاومت سطحی است.

ج- اثر سبیک^۱

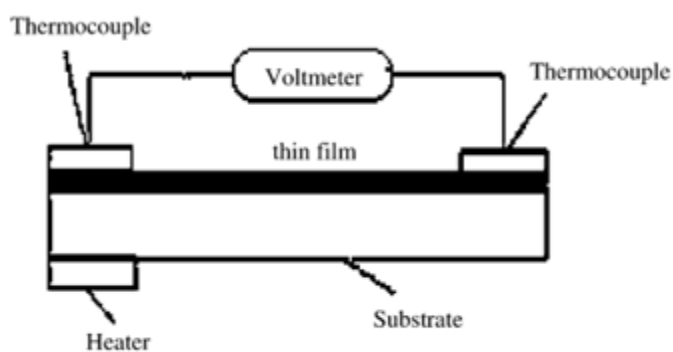
توان ترموالکتریکی مطلق Q با استفاده از میدان الکتریکی که گرادیان دما در مدار باز ایجاد می کند، تعریف می شود.

$$E = Q \nabla T \quad (۱۵-۲)$$

^۱ Seebeck Effect

در این رابطه Q به ضریب سیبک موسوم است. اندازه گیری علامت ولتاژ در دو سر یک نمونه نیمرسانا، که یک انتهایش گرم شده، راه تقریبی و آسانی است که بگوییم نمونه از نوع n و یا p است [۴۱].

شکل ۱۰-۲ طرح شماتیکی برای بررسی خواص ترموالکتریکی لایه ها را نشان می دهد.



شکل ۱۰-۲- تصویر شماتیک آزمایش بررسی اثر سیبک.

فصل ۳

مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای Cu_xS به روش
اسپری پیرولیز

الف) مراحل شکل گیری لایه

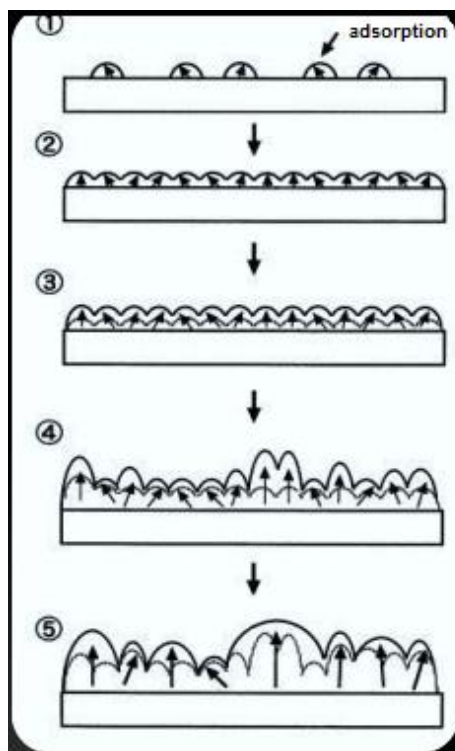
در فرآیند لایه نشانی هنگامی که ذره ای به سمت زیرلایه حرکت می کند، بسته به سرعت، انرژی و ساختار سطح زیرلایه پدیده های مختلفی ممکن است برای آن اتفاق بیفتد. که در نتیجه ی چنین پدیده هایی فرآیند شکل گیری لایه نازک تحقق می یابد. برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می کند. در مرحله اول ماده اولیه به ذره های اتمی، مولکولی یا یونی تبدیل می شوند و در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی کرده و در مرحله آخر چگالش ذرات بر روی زیرلایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می گیرد. هنگامی که ذره به سطح زیرلایه برخورد کرد، چند حالت پیش می آید:

الف) ممکن است به دلیل سرعت عمودی زیاد دوباره از سطح جدا شود. به عبارت دیگر واجذب گردد.
 ب) ذره ممکن است پس از برخورد به سطح، مولفه عمود بر سطح خود را از دست دهد و بر روی زیرلایه جذب سطحی فیزیکی یا جذب سطحی شیمیایی شود. نام این نوع جذب ها بر اساس نوع پیوندهای ایجاد شده بین ذره و سطح است که معمولاً در نوع فیزیکی پیوندها از نوع واندروالس هستند و جذب سطحی شیمیایی از نوع پیوندهای یونی و قطبی می باشند. پس از جذب سطحی ذره شروع به حرکت بر سطح می کند، این حرکت را مهاجرت یا پخش سطحی می نامند. هنگامی که این ذره ها در حال حرکتند به یکدیگر برخورد کرده و خوشه های اتمی را تشکیل می دهند.

ج) با برخورد بیشتر ذره ها، خوشه ها بزرگتر می شوند تا در یک پایداری ترمودینامیکی که اندازه ی خوشه از یک مقدار آستانه گذشت، هسته ها تشکیل می شوند. در مرحله هسته سازی خوشه سازی کاهش می یابد و عمدتاً ذره ها به هسته ها می پیوندند و باعث بزرگتر شدن آن ها می شوند. با بزرگتر شدن هسته ها و به هم پیوستن آن ها، جزایر تشکیل می شوند.

د) پس از آنکه جزایر از نظر بزرگی به حد بحرانی خود رسیدند مرحله ی به هم پیوستگی رخ می دهد که در آن جزایر به هم متصل می شوند. در این حالت، سطح قسمتی از زیرلایه که پوشیده نشده

است، کاهش می یابد و فضاهاى كوچكى بين جزاير به هم پيوسته ايجاد مى شود كه حفره و كانال ناميده مى شوند. اين نوع لايه را لايه ى شبكه اى متخلخل مى نامند كه در ادامه با پر شدن اين حفره و كانال ها، يك لايه پيوسته و يكنواخت حاصل مى شود. شكل ۳-۱ مراحل مختلف تشكيل لايه را نشان مى دهد [۲۸].



شكل ۳-۱ - مراحل شكل گيرى لايه نازك.

۳-۲- روش هاى ساخت لايه هاى نازك

ساخت لايه هاى نازك يا همان لايه نشانى را مى توان قابليت كنترل اتم ها از منبع تا سطح زيرلايه تعريف كرد. امروزه روش هاى گوناگونى براى لايه نشانى به كار مى رود كه هر کدام از اين روش ها با مزايای و معايبي همراه هستند. با استفاده از روش هاىي مانند لايه نشانى بخار شيميايى فلز آلئ (MOCVD)^۱ و روآراستى پرتوى مولكولى (MBE)^۱ مى توان لايه هاىي با كيفيت بسيار بالا توليد كرد.

¹ Metal Organic Chemical Vapor Deposition

ایراد وارد بر این روش ها پیچیدگی دستگاهی و نیز پرهزینه بودن لایه های حاصل از آن است. روش های دیگر مانند روش آبی-گرمایی، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD)^۲، لایه نشانی با لیزر پالسی (PLD)^۳، سل-ژل، الکتروانداخت^۴، اسپری پایرولیز^۵، تبخیر حرارتی و ... روش هایی ساده و اقتصادی با امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی در سطح وسیع هستند. از ایرادهای وارد بر این روش ها عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی است. به طور کلی روش های به کار گرفته شده در لایه نشانی لایه های نازک را بر اساس طبیعت فرایند لایه نشانی می توان به دو گروه روش های لایه نشانی فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد [۳۰ و ۳۱].

در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به تهیه لایه های نازک نیمرسانای کالکوژنی به روش اسپری پایرولیز، به ذکر جزئیات این روش می پردازیم.

۳-۳- تهیه نانو ساختار به روش اسپری پایرولیز

در این روش ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. محلول اسپری به گونه ای انتخاب می شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر، ترکیبی از ماده مورد نظر روی سطح زیرلایه نشانداده شود.

۳-۳-۱- جزئیات دستگاه اسپری پایرولیز

شکل ۳-۲ دستگاه اسپری پایرولیز و قسمت های مختلف آن را نشان می دهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، فاصله زیرلایه تا نازل، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش زیرلایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد. این دستگاه شامل سیستم کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه می باشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی

¹Molecular Beam Epitaxy

²Physical Vapor Deposition

³Pulse Laser Deposition

⁴Electro Deposition

⁵Spray pyrolysis

نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از سیمهای تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می توان دمای سطح صفحه داغ را غالباً تا دمای (500°C) تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می کند.



شکل ۳-۲- دستگاه اسپری پایرولیز به کار گرفته شده در دانشگاه شاهرود.

۳-۳-۲- آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیرلایه از انواع آلودگی های سطحی پاک شود. فرایند تمیز سازی برای زیرلایه های شیشه شامل چند مرحله به شرح زیر است.

۱- شستشوی زیرلایه با آب مقطر

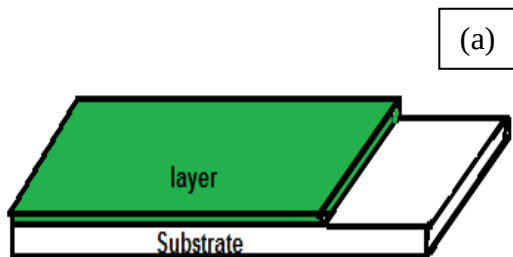
۲- قرار دادن زیرلایه در محلول آب مقطر جوشان به مدت ۱۰ دقیقه

۳- تمیز کردن زیرلایه ها در محلول استون و الکل به مدت ۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک

۴- خشک کردن زیرلایه ها با گاز نیتروژن

۳-۳-۳- ضخامت سنجی

یکی از روش های تعیین ضخامت لایه های نازک استفاده از دستگاه اندازه گیری سطحی سورترونیک می باشد. برای استفاده از این دستگاه در هر مرحله لایه نشانی به روش اسپری پایرولیزیز، یکی از زیرلایه ها (شیشه) قبل از قرار گیری بر روی صفحه داغ در دستگاه اسپری، ابتدا حدود یک چهارم سطح آن با ورقه نازک آلومینیم ماسک گذاری می شود. بنابراین پس از عملیات لایه نشانی با برداشتن این ورقه نازک، سطح نمونه شامل قسمت لایه نشانی شده و زیرلایه با یک پله تیز در سطح مشترک آنهاست (شکل ۳-۳ (a)). پس از آماده سازی نمونه ها به روش فوق و تنظیم دستگاه سورترونیک، با قرار دادن پروب بر روی زیرلایه در نزدیکی پله و تنظیمات سیستم اندازه گیری، نوک پروب به صورت تماسی از سطح زیرلایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز که مرز بین زیرلایه و لایه است اختلاف ارتفاع را اندازه گیری و سپس بر روی سطح لایه حرکت می کند. با استفاده از نرم افزار دستگاه، داده های حاصل از این اندازه گیری سطحی آنالیز می شود که می توان با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، ضخامت لایه را با دقت ۲۰ nm تعیین نمود. شکل ۳-۳ (b) دستگاه اندازه گیری سطحی سورترونیک در دانشگاه شاهرود را نشان می دهد.



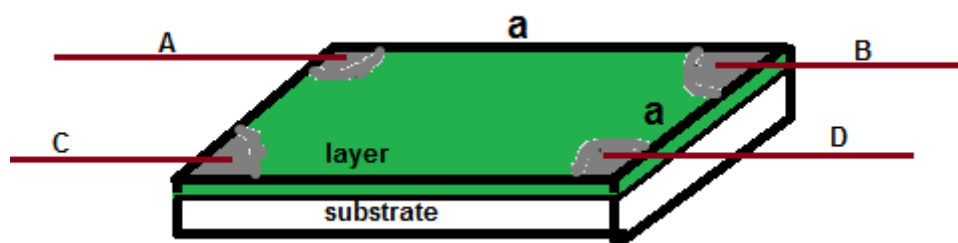
شکل ۳-۳- (a) طرحی از نمونه آماده شده برای ضخامت سنجی (b) دستگاه اندازه گیری سطحی سورترونیک در

دانشگاه شاهرود

۳-۳-۴- آزمایش اثر هال و آماده سازی نمونه.

به منظور انجام آزمایش اثر هال و تعیین نوع و چگالی حاملها، تحرک حاملها و ... ، ابتدا نمونه تهیه شده را به شکل مربعی به ابعاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ به دقت برش داده و سپس به کمک چسب نقره سیم های مسی را در چهار گوشه ی نمونه وصل کردیم. شکل ۳-۴ طرح شماتیکی از نمونه آماده شده برای انجام آزمایش را نشان می دهد.

برای اندازه گیری کمیت های مورد نظر در آزمایش اثر هال به روش واندرباو در حضور میدان مغناطیسی 300 mT (عمود بر سطح نمونه) به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه (پایانه های A و D) جریان اعمال نموده و از دو سر قطری دیگر (B و C) مقدار و علامت ولتاژ هال بدست آمد.



شکل ۳-۴- طرح شماتیکی از نمونه آماده شده برای اندازه گیری اثر هال.

۳-۴- تهیه لایه های نازک سولفید مس

۳-۴-۱- تهیه محلول

برای تهیه لایه های نازک سولفید مس از محلول اولیه استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) با جرم مولی $M = 199/65 \text{ gr/mol}$ ، تیوره $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ با جرم مولی $M = 76/11 \text{ gr/mol}$ و آب مقطر استفاده شد. غلظت استات مس در محلول اولیه $0/02 \text{ mol/l}$ یعنی $0/399 \text{ gr}$ گرم استات مس در 100 ml آب مقطر بود. برای اضافه کردن تیوره به محلول از نسبت مولی $\text{Cu:S} = 1/2/28 = 0/44$ استفاده شد. برای آماده سازی محلول اولیه با یک مولاریته معین باید ابتدا جرم پودرماده ی اولیه را بدست آورد. برای مثال جرم استات مس مورد نیاز برای تهیه 100 ml محلول اولیه $0/02$ مولار به صورت زیر محاسبه می شود:

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

مقدار تیوره مورد نیاز با توجه به نسبت مولی فوق به صورت زیر محاسبه شد:

$$[\text{Cu}(\text{Ac})/\text{tu}] = 1/2/28 \rightarrow \text{tu} = 2/28 \text{ Cu}(\text{Ac}) \rightarrow \text{tu} = 0/45 \text{ M}$$

با توجه به این مقدار با یک محاسبه ساده می توان جرم تیوره مورد نیاز در 100 ml محلول را بدست آورد:

$$100 \text{ ml} \times (0/45 \text{ mol} / 1000 \text{ ml}) \times 76/11 \text{ gr/mol} = 0/342 \text{ gr}$$

به منظور جلوگیری از رسوب در محلول باید به هنگام تهیه محلول ابتدا استات مس را با آب مقطر به وسیله همزن کاملاً حل کرده و سپس تیوره را به آرامی به آن افزود. در شکل ۳-۵ تصویر محلول آماده شده برای مرحله لایه نشانی با نسبت مولی $\text{Cu:S} = 0/43$ نشان داده شده است.



شکل ۳-۵- تصویر محلول آماده شده برای مرحله لایه نشانی.

قبل از شروع عمل اسپری باید فاصله افشانه تا صفحه داغ و آهنگ شارش محلول را تنظیم و دهانه نازل را توسط الکل تمیز کرد. با مقدار کمی اسپری الکل می توان گرفتگی دهانه افشانه را به علت رسوب محلول در اثر حرارت بر طرف کرد. همچنین تمیز کردن سطح صفحه داغ به کاهش آلودگی و ناخالصی های ناخواسته در لایه ها، کمک می کند.

۳-۴-۲- پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری می تواند تحت تاثیر پارامترهای گوناگون باشد. ما در این تحقیق برای لایه نشانی پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کرده ایم:

۱. فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۰ cm

۲. سرعت دوران صفحه داغ: ۳۰ دور بر دقیقه

۳. آهنگ اسپری: ۷ml /min

۴. فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵bar

۵. دمای زیرلایه: ۲۸۵°C

فصل ۴

نتایج و بحث

مطالعه تجربی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار

سولفید مس

۴-۱- مقدمه

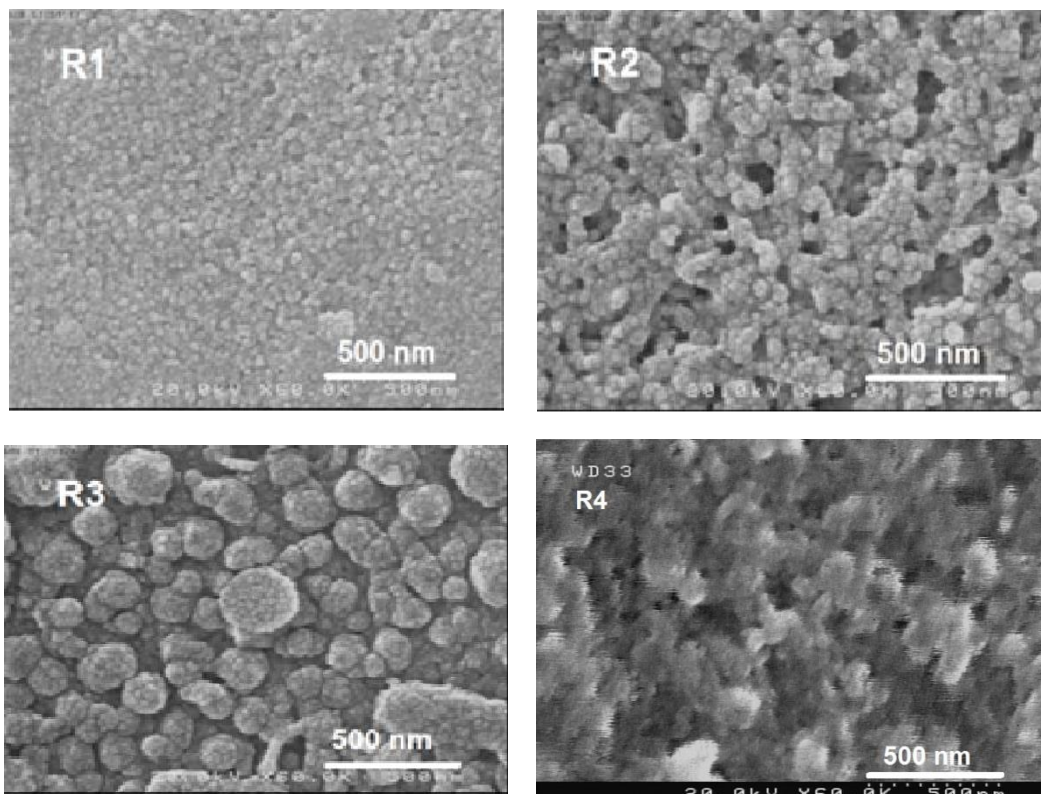
در این فصل به بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی نانو ساختارهای سولفید مس تهیه شده در شرایط رشد مختلف و به روش اسپری پیرولیز می پردازیم. در این تحقیق به بررسی تاثیر چند پارامتر لایه نشانی پرداختیم. در بخش (۴-۱) اثر آهنگ لایه نشانی، در بخش (۴-۲) اثر تراکم مس و اثر بازپخت، در بخش (۴-۳) اثر تراکم گوگرد و در بخش (۴-۴) اثر نوع پیش ماده مورد مطالعه قرار دادیم.

۴-۲- بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های سولفید مس تهیه شده به روش اسپری پیرولیز تا حد زیادی تابع پارامترهای مختلفی از قبیل ترکیب محلول اولیه، دمای زیرلایه، آهنگ اسپری و ... است. در این بخش به مطالعه اثر آهنگ لایه نشانی پرداخته ایم. برای این مقصود عملیات لایه نشانی در چهار آهنگ رشد مختلف ۲، ۳/۵، ۷ و ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه (به ترتیب متناظر با نمونه های R1, R2, R3 و R4) با نسبت مولی $\text{Cu:S} = 0.43$ و با یکسان قرار دادن بقیه پارامترهای رشد که در بخش ۳-۴ آمده است، بر روی زیرلایه شیشه انجام شده است.

مورفولوژی سطح

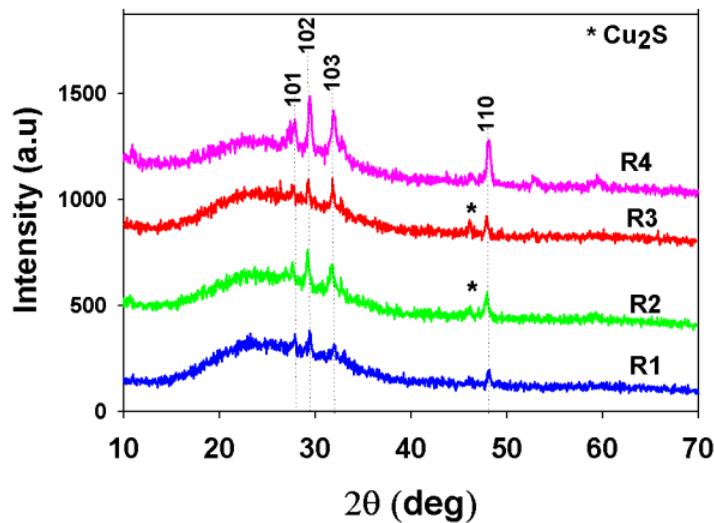
تصاویر FESEM نمونه ها (شکل ۴-۱) با ضخامت تقریباً یکسان ($t = 250 \pm 20 \text{ nm}$) نشانگر آن است که سطح لایه ها از ذراتی با ابعاد نانو متری تشکیل شده اند به طوری که نمونه R1 متشکل از سطحی نسبتاً یکنواخت با دانه های کروی شکل با ابعادی در حدود ۵۰ nm بوده و نمونه های R2 و R3 با افزایش آهنگ لایه نشانی به صورت گلبول هایی متخلخل بترتیب با ابعاد ۷۰ و ۱۲۰ nm در آمده اند. در نمونه R4 سطح دارای ساختار منسجم تر اما با تخلخل بیشتر است.



شکل ۴-۱) تصاویر FESEM مربوط به نمونه های تهیه شده با آهنگ لایه نشانی متفاوت.

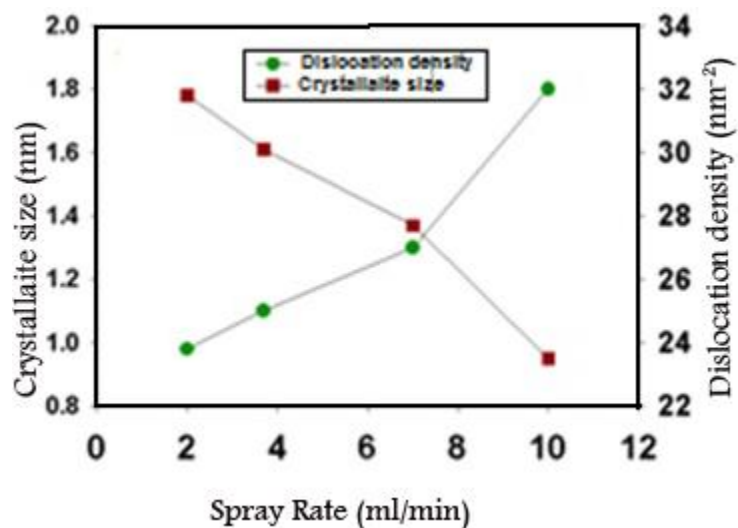
خواص ساختاری

شکل ۴-۲ طیف های پراش پرتو ایکس لایه های رشد یافته را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که اگرچه تمامی نمونه ها دارای ساختاری بس بلوری هستند اما نمونه R1 دارای ترکیب تک فاز CuS با ساختار کوولیت بوده در حالی که با افزایش آهنگ لایه نشانی نمونه های R2 و R3 علاوه بر این فاز، از فاز بلورین اضافی Cu_2S با ساختار دایجنیت نیز برخوردار شده اند و مجدداً در نمونه R4 این فاز ناپدید شده است. علاوه بر این راستای ترجیحی رشد در همه نمونه ها به صورت (۱۰۲) است.



شکل ۴-۲- طیف XRD لایه های CuS تهیه شده با آهنگ های اسپری متفاوت.

با تحلیل این داده ها می توان به اطلاعات مهم دیگری از جمله اندازه بلورک ها (D) (معادله ۲-۴)، فاصله بین صفحات بلوری (d) (معادله ۱-۲)، میزان کرنش ϵ (معادله ۵-۲) و چگالی دررفتگی σ (معادله ۶-۲) در ماده پی برد. نتیجه این محاسبات در جدول ۴-۱ ارائه گردیده است. چنانچه ملاحظه می شود با افزایش آهنگ لایه نشانی اندازه بلورک ها بمرور از $31/\text{nm}$ به $23/\text{nm}$ کاهش یافته اند. در مقابل فاصله بین صفحات بلوری $d_{(hkl)}$ در همه نمونه ها با دقت خوبی به یکدیگر نزدیک بوده است. مقادیر محاسبه شده برای کمیت های کرنش و چگالی دررفتگی نمونه ها حاکی از آن است که با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان کرنش و همچنین چگالی دررفتگی ها در نمونه ها رو به افزایش گذارده اند شکل ۴-۳- تغییرات ابعاد بلورک ها، همچنین میزان دررفتگی ها در این نمونه ها را نشان می دهد.



شکل ۴-۳- تغییرات اندازه دررفتگی ها

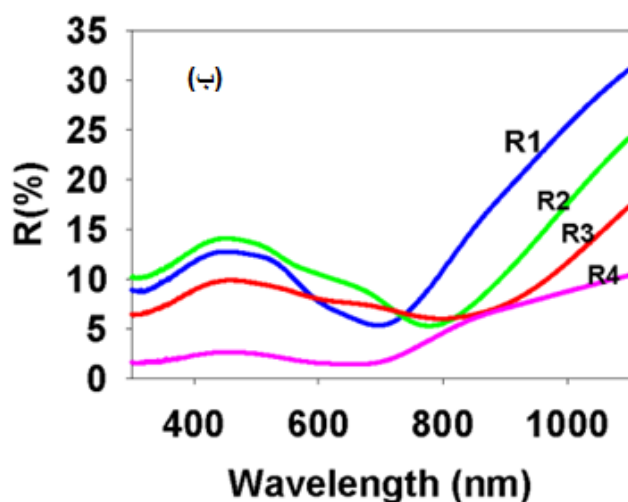
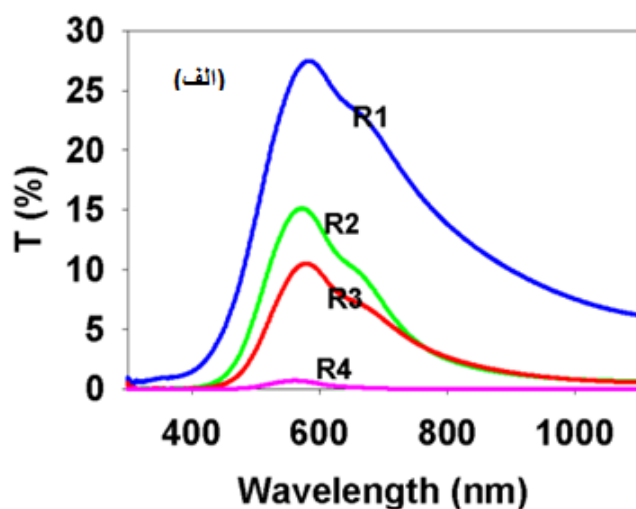
نتایج حاصل از این تحلیل ها می تواند بر دیگر خواص فیزیکی لایه ها از جمله خواص اپتیکی آنها تاثیر بگذارد که در ادامه به آن پرداخته شده است.

جدول ۴-۱- نتایج وابسته به طیف XRD در نمونه های مورد مطالعه.

نمونه	جهت گیری ترجیحی رشد	D (nm)	d (nm)	ε	$\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁰) ⁻²
R1	(۱۰۲)	۳۱/۸	۰/۳۰۵	۰/۰۰۴۳	۰/۹۸
R2	(۱۰۲)	۳۰/۱	۰/۳۰۶	۰/۰۰۴۶	۱/۱
R3	(۱۰۳)	۲۷/۷	۰/۲۸۵	۰/۰۰۴۴	۱/۳
R4	(۱۰۲)	۲۳/۵	۰/۳۰۵	۰/۰۰۵۷	۱/۸

خواص اپتیکی

شکل ۴-۴ طیف عبور و طیف بازتاب لایه های تهیه شده را نشان می دهد.

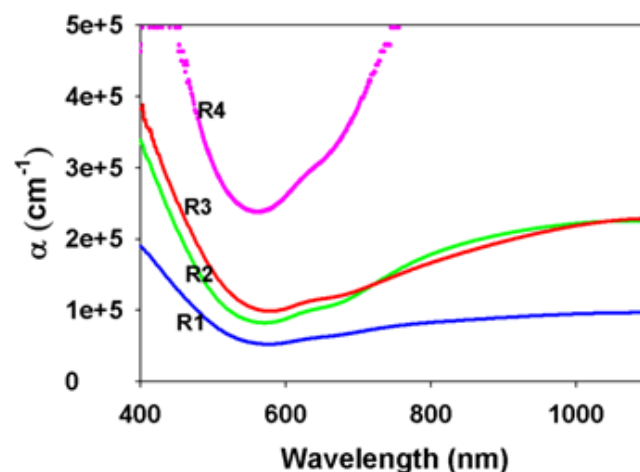


شکل ۴-۴ الف) طیف عبور، ب) طیف بازتاب نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی مختلف.

چنانچه از طیف عبور نمونه ها پیداست همگی در نواحی فرابنفش و فروسرخ از کمترین میزان عبور برخوردارند. علت این رخداد برای این دو ناحیه طول موجی می تواند ترتیب ناشی از جذب نور به علت گذارهای بین نواری و وقوع فرایند نوسانات پلاسمایی حاملهای بار در ناحیه مرئی در طول موج 570 nm از عبور بیشینه و با افزایش آهنگ لایه نشانی این شدت رو به کاهش گذارده است. روند کاهشی ضریب عبور نوری نمونه ها به خوبی با تغییرات مربوط به مورفولوژی سطح لایه ها (شکل ۴-۱ الف و ۴-۱ ب) و نیز اندازه بلورک ها در این لایه ها (جدول ۴-۱ و شکل ۴-۳) سازگار است، به

طوری که نمونه با سطوح یکنواخت و هموار و نیز با ابعاد دانه ای بزرگتر (نمونه R1) دارای بیشترین عبور اپتیکی و دیگر نمونه ها با سطوح متخلخل بیشتر و با ابعاد بلورکی کمتر بمرور تا نمونه R4 از میزان عبور کمتری برخوردارند. این موضوع با توجه به افزایش میزان پراکندگی فوتون ها به هنگام عبور از مرز دانه ها امری قابل انتظار است [۳۳ و ۴۰]. بعلاوه چنانچه از طیف بازتاب نمونه ها پیداست در گستره فروسرخ ($800-1100\text{nm}$) میزان بازتاب نمونه ها در این ناحیه با افزایش آهنگ اسپری کاهش یافته است.

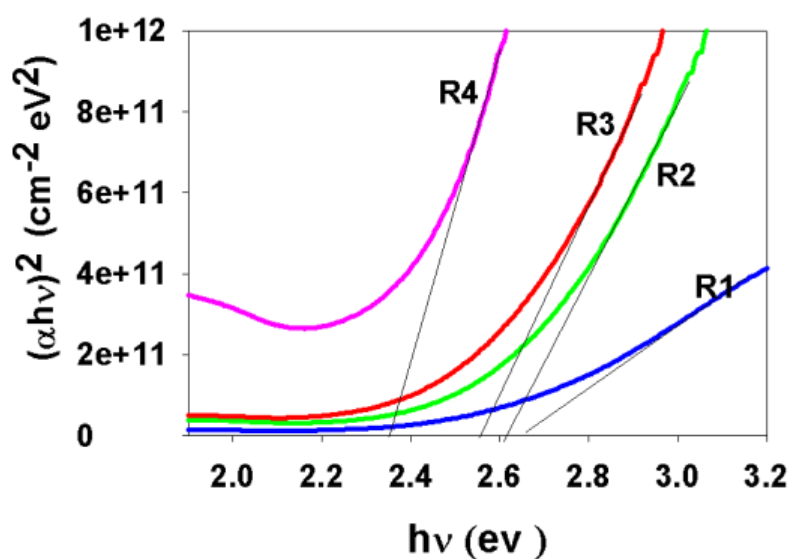
از کمیت های مهم در یک نیمرسانا میزان جذب اپتیکی آن است. این کمیت موسوم به ضریب جذب (α) از رابطه ۲-۷ قابل محاسبه است. شکل ۴-۵ تغییرات ضریب جذب لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد.



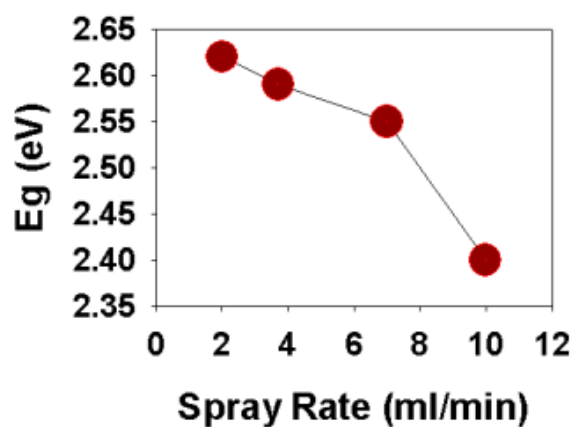
شکل ۴-۵- تغییرات ضریب جذب نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی مختلف.

این نتایج نشانگر آن است که میزان جذب لایه های مورد بررسی در گستره نور مرئی از مقدار بالایی ($\sim 10^5\text{ cm}^{-1}$) برخوردار بوده و با افزایش آهنگ لایه نشانی روندی افزایشی داشته است.

اکنون با معلوم شدن ضریب جذب لایه ها بزرگی گاف نواری آنها به کمک رابطه (۲-۸) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی های بالا با محور افقی ($\alpha h\nu=0$) قابل محاسبه است. شکل ۴-۶ جزئیات این تحلیل و شکل ۴-۷ نتایج حاصل از برونیابی داده ها را نشان می دهد.



شکل ۴-۶- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های مورد مطالعه.

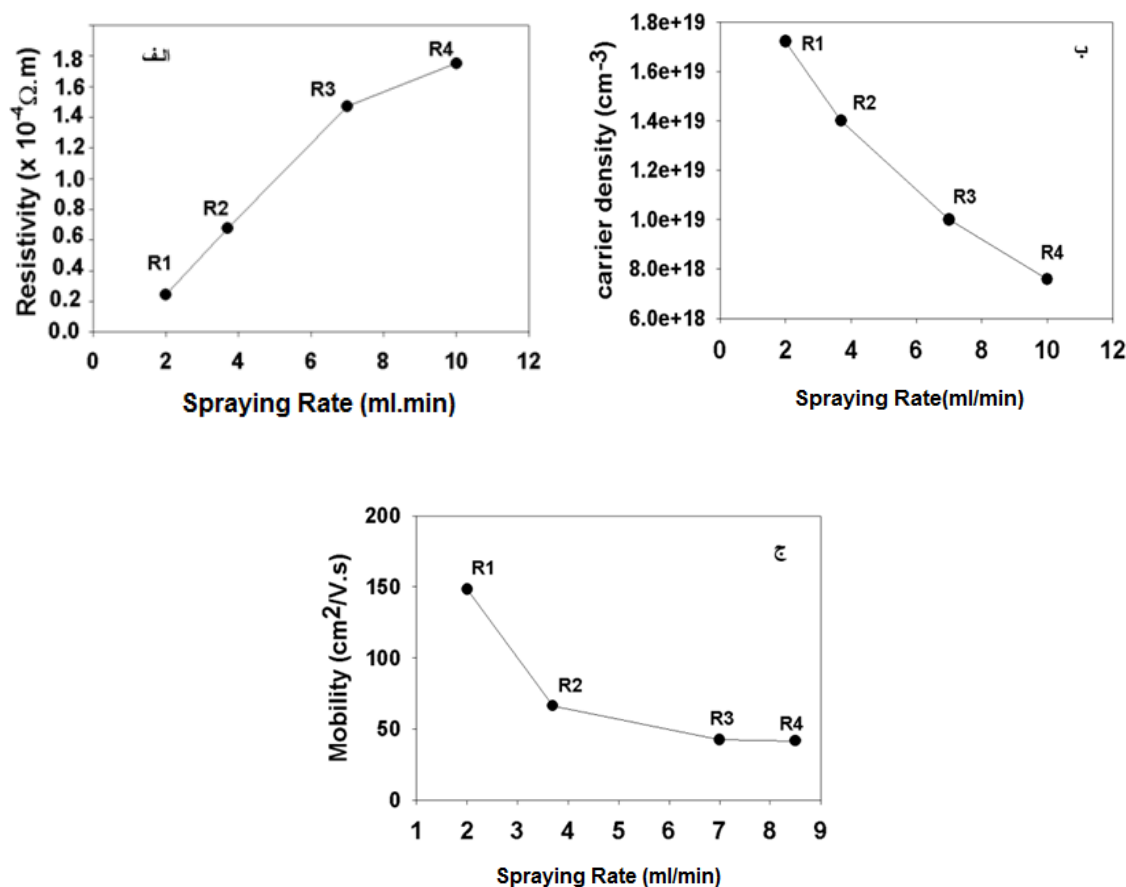


شکل ۴-۷: تغییرات گاف نواری لایه ها بر حسب آهنگ اسپری.

چنانچه پیداست با افزایش آهنگ لایه نشانی بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بمرور از 2.63 eV در نمونه R1 به 2.60 eV در نمونه R2 و 2.55 eV در نمونه R3 و سرانجام به 2.40 eV در نمونه R4 رو به کاهش گذارده اند. این تغییرات بخوبی با توجه به افزایش میزان نارآستی های بلوری در نمونه ها (شکل ۳-۳) و در نتیجه افزایش توزیع تراز های شبه - ناخالصی عمدتا وابسته به تهی جاهای مس در گستره گاف نواری ماده موسوم به دنباله نواری قابل توصیف می باشد [۸ و ۶].

خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

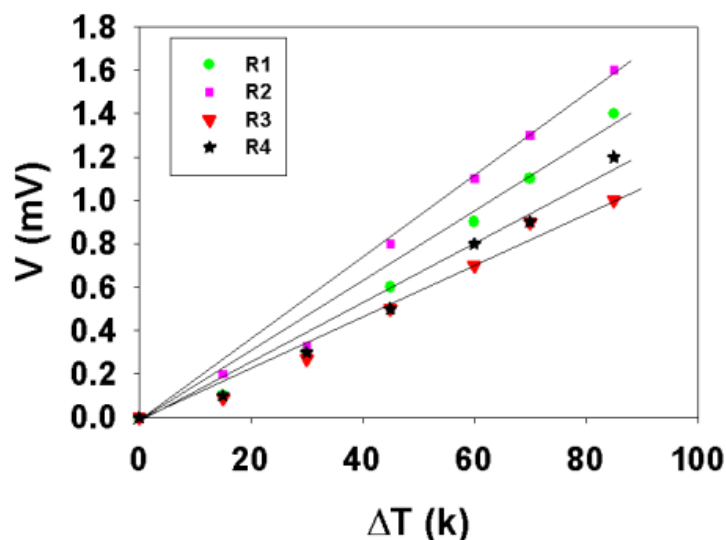
برای بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی رفتار الکتریکی نمونه ها از اندازه گیری آزمایش اثرهال استفاده کرده ایم. شکل ۴-۸ تغییرات تحرک حامل ها (μ)، چگالی حامل های حفره ای (P) و مقاومت ویژه (ρ) را برحسب آهنگ لایه نشانی نشان می دهد. چنانچه پیداست با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان چگالی حفره ها در نمونه ها به تدریج از حدود $1/72 \times 10^{19}$ به $7/58 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ کاهش یافته است که متناظر با تغییر رفتار از حالت فلزگونی به حالت عایق گونی می باشد. تغییرات چگالی حفره ها در این نمونه ها با میزان بازتاب آنها در نواحی بزرگتر از طول موج پلاسما (بخش ۲-۴-۶) سازگار است. به طوری که با افزایش چگالی حامل ها، بازتاب در نواحی بالاتر از طول موج پلاسما ($50 \pm 750 \text{ nm}$) افزایش یافته است [۳۳]. همچنین روند کاهشی تحرک حفره ها با افزایش میزان ناآراستی های بلوری و کاهش اندازه بلورک ها که به افزایش احتمال پراکندگی حامل ها می انجامد، سازگار می باشد.



شکل ۴-۸- الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حاملها ج) تحرک حاملهای نمونه های سولفید مس تهیه شده.

به منظور تحقیق در نوع رسانندگی (n و یا p) لایه های مورد مطالعه از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سیبک نیز استفاده کرده ایم (معادله ۲-۱۵)

نتایج حاصل از اندازه گیری ولتاژ الکتریکی ایجاد شده در دو سر نمونه بر اثر تغییرات دمای اعمال شده، در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. چنانچه پیداست با افزایش دما ضریب سیبک نمونه ها افزایش یافته است. شیب مثبت نمودار موید آن است که حامل ها در نمونه ها از نوع حفره است.



شکل ۴-۹- نتایج بدست آمده از آزمایش سیبک.

۳-۴ - بررسی تاثیر تغییرات تراکم مس در محلول اولیه بر خواص فیزیکی لایه های

نازک نانوساختارهای سولفید مس قبل و بعد از بازپخت

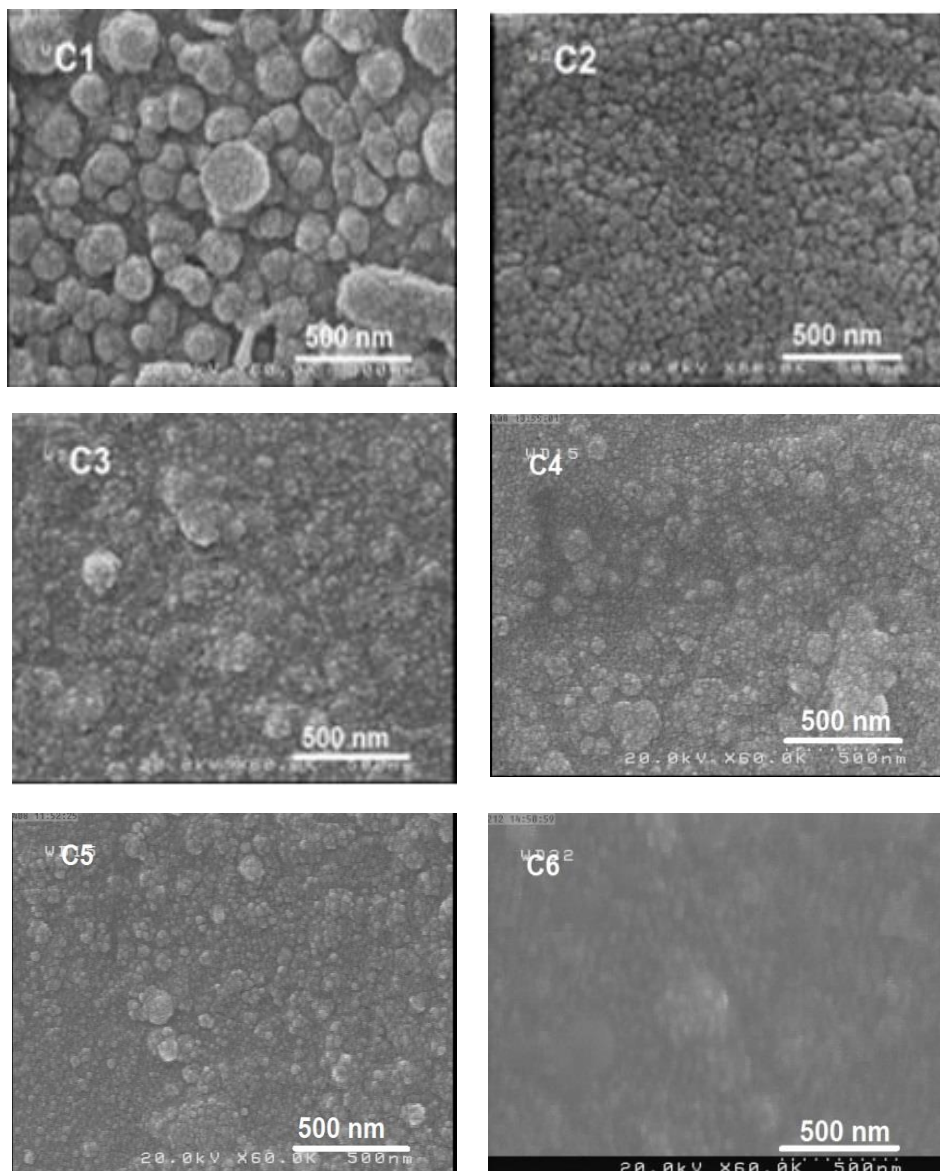
همانگونه که گفته شد (بخش ۱-۱-۳) نانوساختارهای سولفید مس بدلیل خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی بخصوص دارای کاربردهای الکتریکی و اپتیکی متعدد به ویژه مانند قطعات فتوولتایی است. این خواص اغلب با توجه به نسبت ترکیبات مس به گوگرد در ترکیب Cu_xS تعیین می شود که به ترکیب محلول اولیه و شرایط رشد لایه ها بستگی دارد. در این نیمرسانا منشا رسانندگی لایه ها به حفره های آزاد در ترازهای شبه پذیرنده ناشی از تهی جاهای مس نسبت داده شده است. به منظور بررسی اثر افزایش غلظت مس در محلول اولیه بر این خواص در این آزمایش لایه هایی با شرایط رشد یکسان و با غلظت های مس مختلف ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴۵، ۰/۰۶، ۰/۰۷ و ۰/۰۸۵ M به ترتیب مربوط به نمونه های C1، C2، C3، C4، C5 و C6 تهیه و خواص فیزیکی آن ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

طی تحلیل نتایج بدلیل تغییر رفتار قابل توجه نمونه های تهیه شده با غلظت ۰/۰۲ تا ۰/۰۴۵M در مقایسه با نمونه های با غلظت ۰/۰۶ تا ۰/۰۸۵ M آن ها را به ترتیب در دو گروه A و B دسته بندی نمودیم. در ادامه نخست خواص فیزیکی نمونه ها را در شرایط قبل از بازپخت (بخش ۴-۳-۱) و سپس تاثیر بازپخت (بخش ۴-۳-۲) را مورد بررسی قرار داده ایم.

۴-۳-۱- بررسی خواص فیزیکی لایه های تازه رشد یافته

مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۰ تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده را با مقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد. همانطور که پیداست نمونه ی C1 از گلبول هایی متخلخل با ابعاد ۵۰ nm تشکیل شده و با افزایش غلظت مس بمرور در نمونه C2 از شکل گیری گلبول ها کاسته شده و لایه ای با تخلخل کمتر با دانه هایی در حدود ۲۰ nm تشکیل شده است و سرانجام در نمونه C3 سطح کاملاً به صورت یکنواخت و با پستی و بلندی بسیار کم پوشیده شده است. همچنین در نمونه های C4 تا C6 سطح بمرور یکنواخت تر شده است. به طوری که سطح از حالت گلبول شکل در C4 به صورت منسجم و صاف در C6 در آمده است.

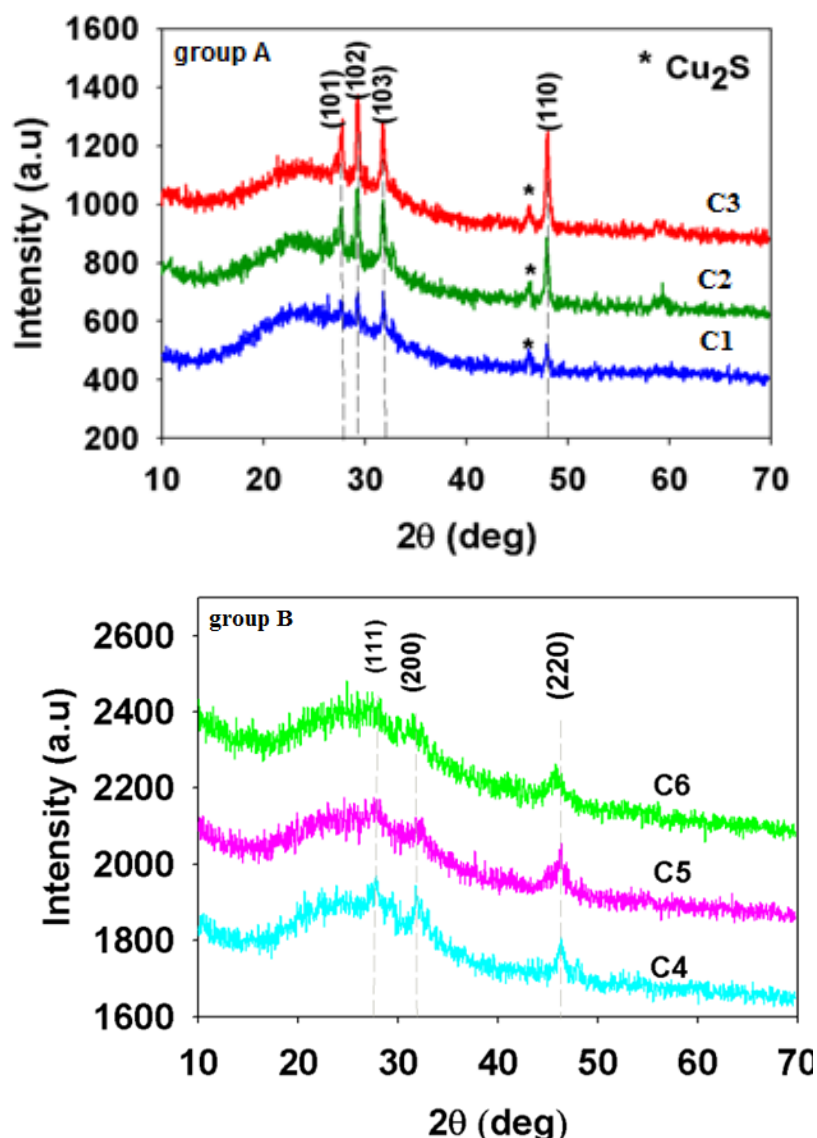


شکل ۴-۱۰- تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی، با مقیاس ۵۰۰ نانومتر.

خواص ساختاری

شکل ۴-۱۱ نقش پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که کلیه نمونه های گروه A به صورت بسبیلوری در فاز غالب کوولیت (CuS) با ساختار هگزاگونال با جهت گیری ترجیحی (۱۰۲) به همراه سهم ناچیزی از فاز دایجنیت (Cu₂S) رشد یافته اند. با افزایش غلظت مس به میزان ۰/۰۴۵ M به ۰/۰۶ M (نمونه های گروه B) شاهد تغییر ساختار ماده

از ساختار هگزاگونال کوولیت به ساختار Cu_2S مکعبی دایجنیت با جهت گیری ترجیحی (۲۲۰) هستیم.



شکل ۴-۱۱- طیف های XRD نمونه های تهیه شده با غلظت های محلول استات مس مختلف : C1(۰/۰۲M), C2(۰/۰۳M), C3(۰/۰۴۵M), C4(۰/۰۶M), C5(۰/۰۷M), C6(۰/۰۸۵M).

برخی از کمیت های ساختاری مانند ابعاد بلورک ها، فاصله بین صفحات بلوری، تعداد کرنش و چگالی دررفتگی مربوط به فاز غالب را می توان به کمک روابط ۲-۱ تا ۲-۶ محاسبه کرد. نتایج بدست آمده از این تحلیل ها در جدول ۴-۲ گزارش شده است.

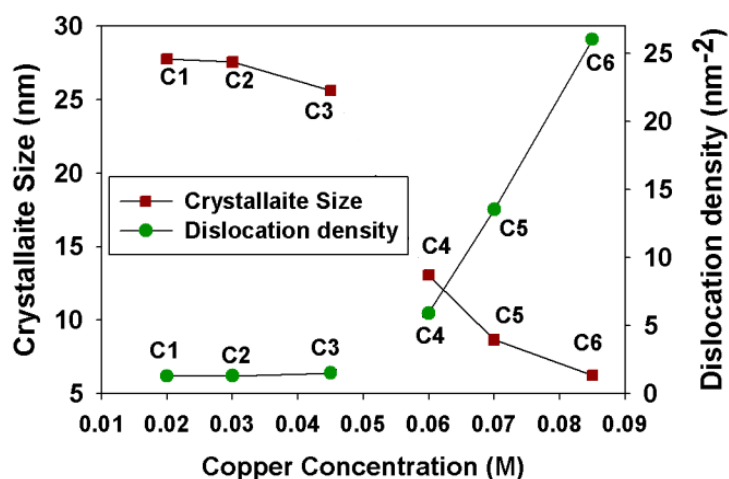
با توجه به این نتایج مقدار فاصله بین صفحات بلوری (hkl) که از رابطه (۲-۱) محاسبه شده است در هر گروه با تقریب خوبی با یکدیگر برابر و مستقل از غلظت مس در نمونه هاست.

به کمک روابط ۲-۵ و ۲-۶، تعداد کرنش و چگالی دررفتگی های نمونه ها محاسبه و مقادیر مربوط به آنها در جدول گزارش شده است. چنانچه پیداست در هر گروه ساختاری، با افزایش غلظت مس در محلول اسپری این مقادیر رو به افزایش گذارده اند. شکل ۴-۱۲ تغییرات اندازه بلورک هاو چگالی دررفتگی در لایه ها را بر حسب غلظت مس نشان می دهد. چنانچه از شکل پیداست کمیت چگالی دررفتگی با اندازه بلورک ها رابطه معکوس دارند به طوری که با افزایش ابعاد بلورک ها ساختار لایه بهبود یافته و میزان کرنش کم شده است.

مقادیر محاسبه شده برای ثوابت شبکه ای در نمونه های ما به کمک روابط ۲-۲ و ۲-۳ قابل مقایسه با دیگر گزارشات [۳۴] می باشد.

جدول ۴-۲: نتایج حاصل از بررسی طیف های XRD لایه های نازک تهیه شده با غلظت های متفاوت مس.

نمونه		جهت گیری ترجیحی	D (nm)	d_{hkl} (nm)	ε	$\delta \times 10^{-3}$ (nm) ⁻²	نوع ساختار	(A°) ثابت شبکه		t (nm)
								a	C	
گروه A	C1	(۱۰۲)	۲۸/۸۱	۰/۳۰۵	۰/۰۰۴۸	۱/۲۱	شش گوشه (کوولیت)	۳/۱۱	۱۱/۵	۲۵۰
	C2	(۱۰۲)	۲۷/۵۵	۰/۳۰۵	۰/۰۰۵۲	۱/۳۱		۳/۰۹	۱۱/۲	۳۰۰
	C3	(۱۰۲)	۲۵/۶۱	۰/۳۰۵	۰/۰۰۵۷	۱/۵۲		۳/۰۸	۱۱/۱	۳۵۰
گروه B	C4	(۲۲۰)	۱۳/۰۷	۰/۱۹۶	۰/۰۰۶۷	۵/۹۱	مکعبی (دایجنیت)	۵/۵۴	-	۴۰۰
	C5	(۲۲۰)	۸/۶۶	۰/۱۹۵	۰/۰۱۰۳	۱۳/۵۲		۵/۵۴	-	۵۵۰
	C6	(۲۲۰)	۶/۲۵	۰/۱۹۶	۰/۰۱۴۱	۲۶/۰۱		۵/۵۴	-	۶۰۰

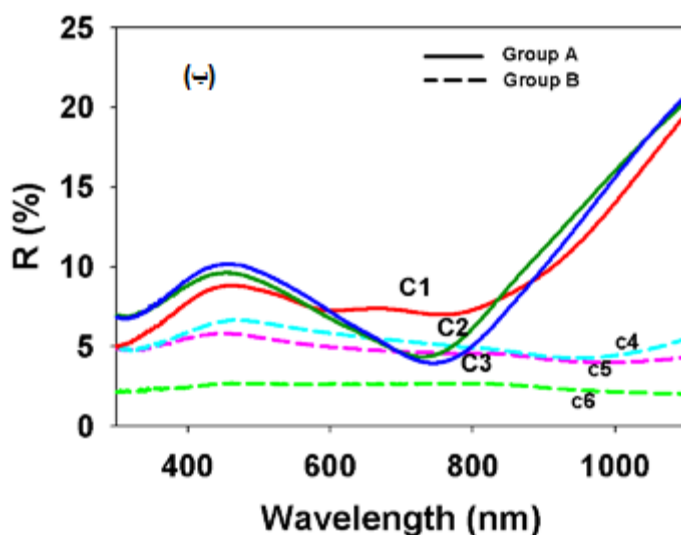
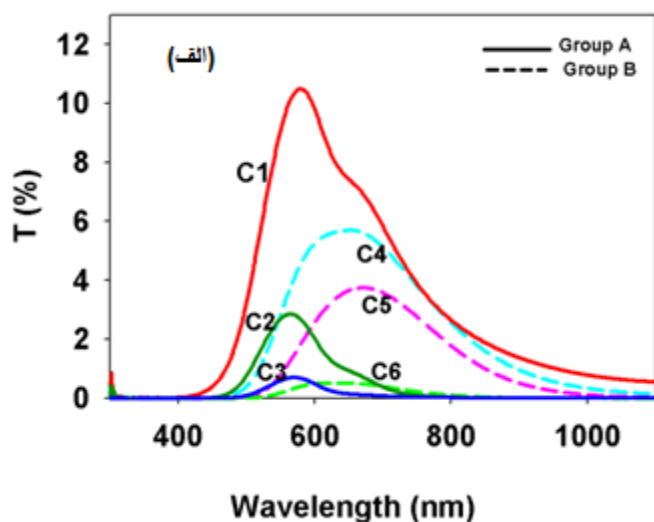


شکل ۴-۱۲- تغییرات ابعاد بلورک و کرنش در لایه های تهیه شده.

خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۳- الف طیف عبور نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. چنانچه پیداست نمونه های گروه A از طیف عبور گوسی شکل با قله ای در طول موج حدود ۵۵۰ nm برخوردار بوده به طوری که همگی در نواحی فروسرخ و فرابنفش از عبور نزدیک به صفر و در ناحیه مرئی برای نمونه C1 بیشینه عبور در حدود ۱۱ در صد و در نمونه های با غلظت مس بیشتر بمرور کاهش یافته و به ترتیب به حدود ۳ و ۱ درصد رسیده است. این روند کاهشی عبور اپتیکی نمونه ها با توجه به ضخامت (t) آنها (به ترتیب ۲۵۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ nm) و همچنین کاهش ابعاد بلورک ها (از ۲۸/۸۱ به ۲۵/۶۱ nm) در نمونه ها که به پراکندگی بیشتر فوتون های نوری می انجامد امری قابل انتظار است.

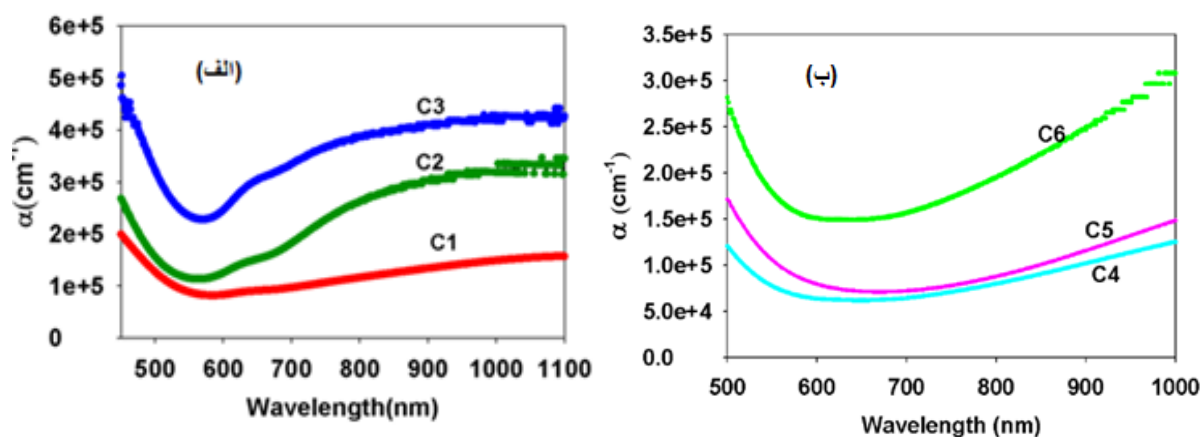
در گروه B نیز طیف عبور در نمونه ها گوسی شکل بوده اما قله طیف ها به حدود ۶۵۰ nm تغییر یافته است. همچنین در این لایه ها با افزایش غلظت مس میزان عبور کاهش یافته است که این روند با توجه به افزایش ضخامت در لایه ها و نیز کاهش اندازه بلورک ها که سبب افزایش پراکندگی نور در نمونه می شود قابل انتظار است.



شکل ۴-۱۳-الف- طیف های عبور ب- طیف های بازتاب نمونه های تهیه شده.

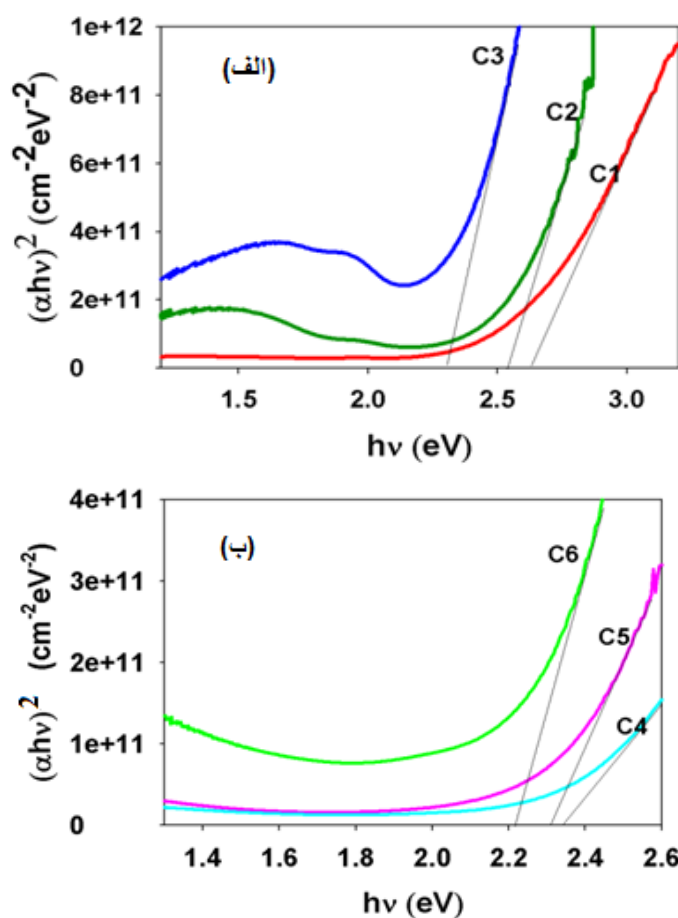
طیف بازتاب نمونه ها (شکل ۴-۱۳-ب) نشان می دهد که در ناحیه مرئی با افزایش غلظت مس میزان بازتاب در همه نمونه ها کاهش یافته است. در گروه A در ناحیه مادون قرمز، نمونه ها از میزان بازتاب بالاتری نسبت به سایر نواحی برخوردار هستند که این قابلیت در نمونه های گروه B مشاهده نمی شود. چنانچه پیداست نمونه های گروه B در همه نواحی طول موجی میزان بازتاب پایین تری در مقایسه با نمونه های گروه A داشته و از طرف دیگر با افزایش غلظت مس از حدود ۶ درصد در نمونه C4 به حدود ۲ درصد در نمونه C6 کاهش یافته است.

با استفاده از اطلاعات وابسته به طیف های عبور و بازتاب و به کمک رابطه لامبرت (رابطه ۲-۷) می توان ضریب جذب لایه ها (α) را بدست آورد. نتایج مربوط به این تحلیل در شکل ۴-۱۴ ارائه گردیده است. این نتایج حاکی از ضریب جذب بالا در گستره نور مرئی تا فروسرخ به میزان 10^5 cm^{-1} است که با افزایش غلظت مس در محلول افزایش یافته است.

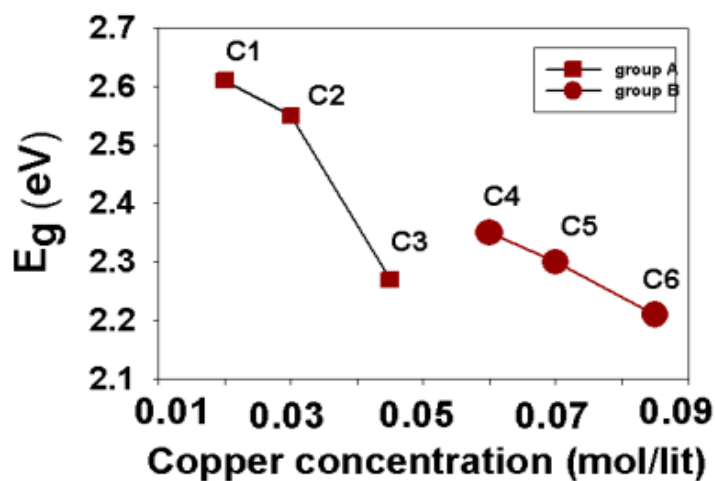


شکل ۴-۱۴- طیف های جذب نمونه ها (الف): گروه A و (ب): گروه B.

با استفاده از طیف جذبی در هر نمونه و با کمک رابطه (۲-۸) گاف نوای مستقیم نمونه ها محاسبه شد. نتایج این محاسبات در شکل ۴-۱۵ و ۴-۱۶ ارائه شده است.



شکل ۴-۱۵- تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب انرژی فوتون.



شکل ۴-۱۶- تغییرات گاف نواری بر حسب غلظت مس در گروه های A و B.

نتایج ما نشانگر آن است که با افزایش غلظت مس گاف نواری نمونه ها از ۲/۶۱eV در نمونه C1

به ۲/۵۵eV در نمونه C2 و سرانجام به ۲/۲۷eV در نمونه C3 کاهش یافته است. همچنین این روند

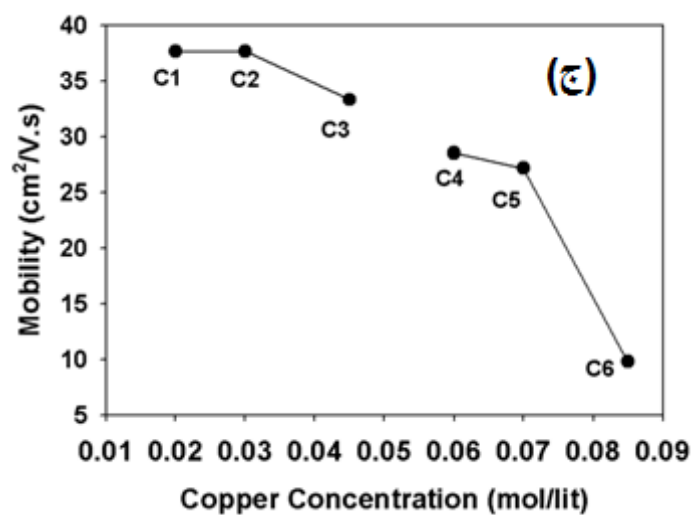
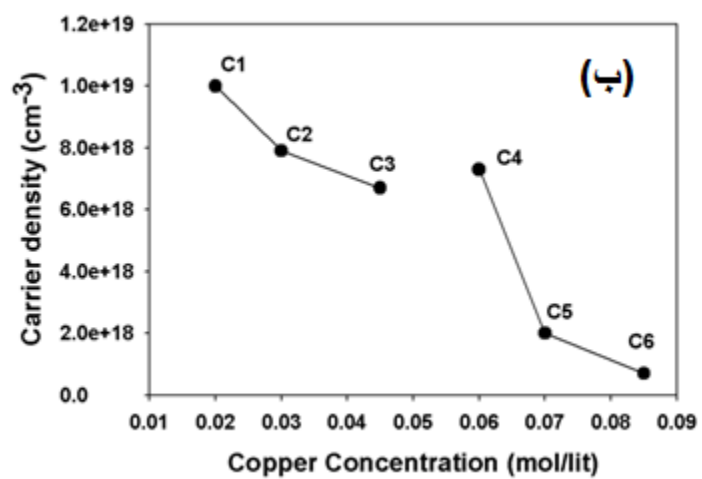
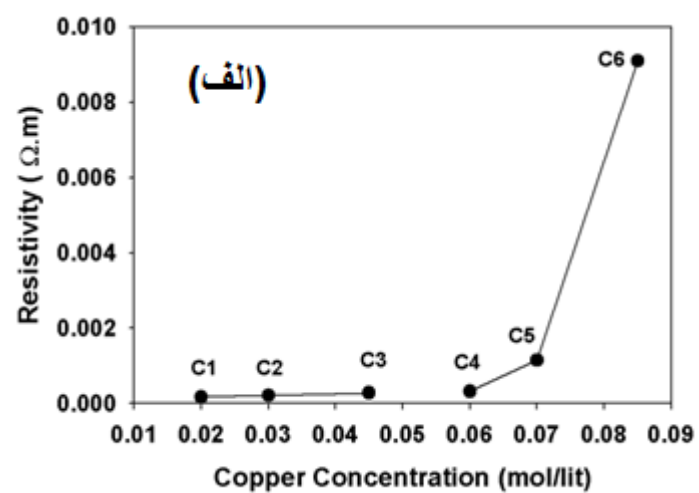
کاهشی در نمونه های گروه B نیز وجود دارد بطوری که گاف نواری از ۲/۳۵eV در نمونه C4 به ۲/۳۰ eV در C5 و سپس به ۲/۲۲ eV کاهش یافته است. این تغییرات به خوبی با توجه به افزایش میزان ناآراستی های بلوری در نمونه ها (جدول ۴-۲) و در نتیجه افزایش پهنای توزیع تراز های شبه - ناخالصی وابسته در گستره گاف نواری در نزدیکی لبه نواری ظرفیت قابل توصیف است.

خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

به منظور بررسی اثر غلظت مس روی خواص الکتریکی لایه های تهیه شده به انجام آزمایش اثرهال روی نمونه ها پرداختیم. شکل ۴-۱۷ تغییرات تحرک حاملها (μ)، چگالی حامل ها (p) و مقاومت ویژه (ρ) را نشان می دهد.

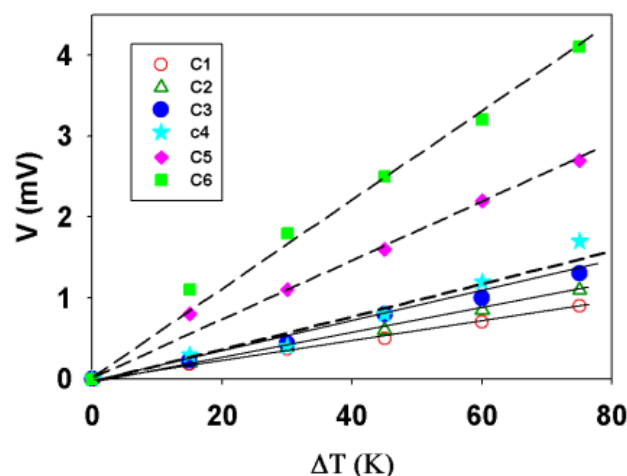
نتایج حاصل از اندازه گیری در نمونه های تهیه شده حاکی از آن است که با افزایش آهنگ لایه نشانی در نمونه های گروه A مقاومت ویژه به تدریج از مقداری در حدود $10^{-4} \times 66 \text{ } \Omega/\text{cm}$ در نمونه C1 به $10^{-3} \times 2/81 \text{ } \Omega/\text{cm}$ در نمونه C3 افزایش یافته است در حالی که در گروه B این کمیت از $10^{-4} \times 3/2 \text{ } \Omega/\text{cm}$ در نمونه C4 به $10^{-3} \times 9/1 \text{ } \Omega/\text{cm}$ در نمونه C6 افزایش یافته است. همچنین چگالی حفره ها در گروه A به تدریج از 10^{-19} cm^{-3} به $10^{-18} \times 6/7 \text{ cm}^{-3}$ و در گروه B از مقدار $10^{-18} \times 7/3 \text{ cm}^{-3}$ در نمونه C3 به $10^{-17} \times 7/1 \text{ cm}^{-3}$ در نمونه C6 کاهش یافته است. این اندازه گیری ها می تواند موید کاهش تهی جاهای اتم های مس (عامل ایجاد حاملهای حفره ای) در شبکه بلوری ماده با افزایش غلظت مس در محلول به کار گرفته شده باشد.

همانطور که ملاحظه می شود بزرگی تحرک حفره ها برای نمونه های هر دو گروه با توجه به تغییرات اندازه دانه ها و تراکم ناراستی های بلوری کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۷- الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حاملها ج) تحرک حاملهای نمونه های سولفید مس تهیه شده.

بر اساس نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سیبک (شکل ۴-۱۸) ملاحظه می شود که ضریب S در این نمونه ها دارای علامت مثبت بوده و مقدار آن برای نمونه های مورد مطالعه C1، C2، C3، C4، C5 و C6 به ترتیب عبارتند از: ۰/۰۱۱، ۰/۰۱۳، ۰/۰۱۷، ۰/۰۱۹، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ mV/K. از آنجا که بزرگی ضریب سیبک با رسانندگی الکتریکی در نمونه رابطه معکوس دارد [۳۷ و ۳۸]، این مقادیر با توجه به داده های بدست آمده از آزمایش اثر هال برای مقاومت و چگالی حاملها به خوبی با انتظار پیش بینی شده ما در توافق می باشد. این اندازه گیری ها می تواند موید کاهش تهی جاهای اتم های مس در شبکه بلوری ماده با افزایش غلظت محلول به کار گرفته شده باشد.



شکل ۴-۱۸- نتایج وابسته به آزمایش سیبک.

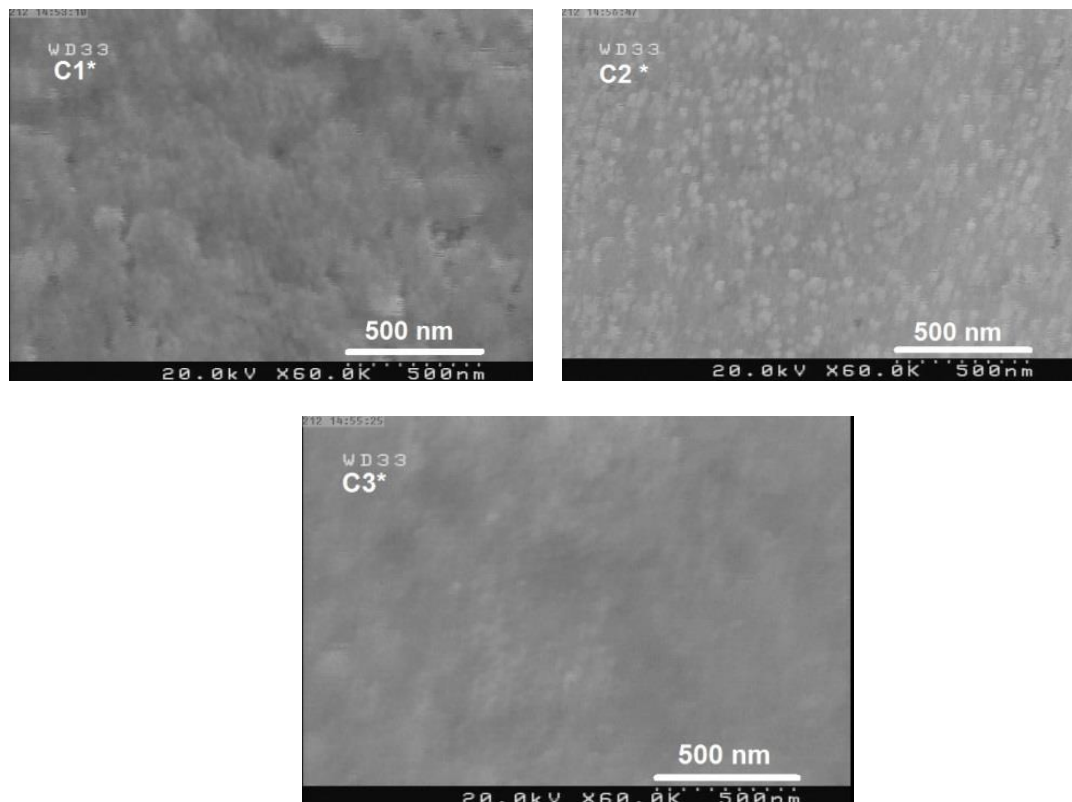
۴-۳-۲- بررسی اثر بازپخت روی خواص فیزیکی لایه های تهیه شده با تراکم مس مختلف

در ادامه به منظور بررسی اثر بازپخت روی خواص فیزیکی لایه های نازک تهیه شده با غلظت مس مختلف، گروه A از نمونه ها را تحت شرایط یکسان در دمای ۳۸۵ °C و تحت گاز آرگون با فشار ۲mtorr مورد بازپخت قرار داده و خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی آنها مورد بررسی قرار دادیم.

در اینجا نامگذاری نمونه ها پس از بازپخت به صورت C1*، C2* و C3* به ترتیب وابسته به نمونه های C1، C2 و C3 می باشد.

مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۹ تصاویر FESEM نمونه ها گروه A پس از بازپخت را نشان می دهد.

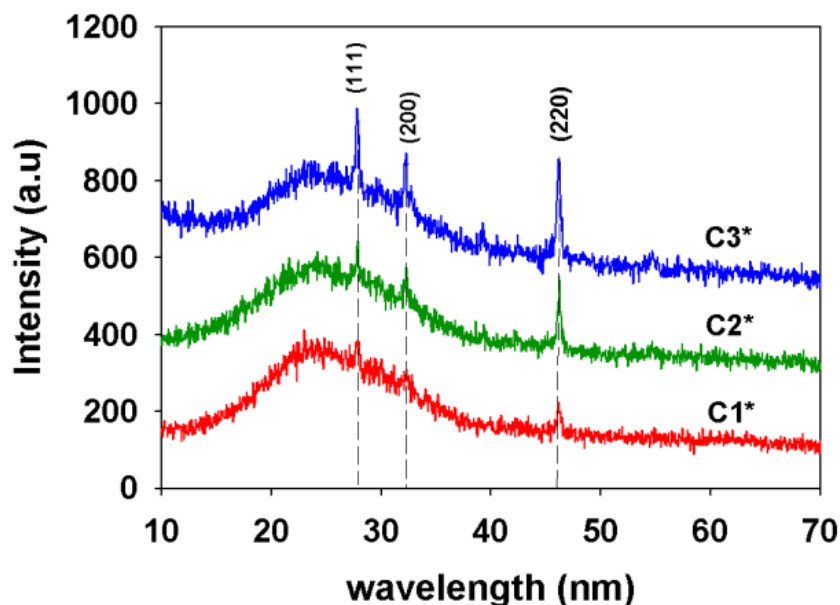


شکل ۴-۱۹- تصاویر FESEM نمونه های گروه A پس از بازپخت.

همانگونه که از شکل پیداست سطح لایه ها پس از بازپخت از یکنواختی بیشتری برخوردار شده اند. به طوری که در نمونه C1 گلبول های موجود در سطح پس از بازپخت به شکل بهم پیوسته درآمده است. در نمونه های C2 و C3 نیز بازپخت سبب کاهش تخلخل و ناهمواری سطح شده است.

خواص ساختاری

شکل ۴-۲۰ طیف پراش پرتو ایکس مربوط به لایه های نازک گروه A پس از بازپخت را نشان می دهد.



شکل ۴-۲۰- طیف های XRD لایه های گروه A پس از بازپخت.

چنانچه پیداست پس از بازپخت همه نمونه ها ماهیت بسببوری خود را حفظ نموده اما فاز بلوری ماده از ساختار شش گوشه با فاز کوولیت به ساختار مکعبی با فاز دایجنیت تغییر یافته است که با نتایج نائیر و همکاران [۱۳] هماهنگی دارد. چنانچه ملاحظه می شود در مقایسه با شرایط قبل از بازپخت، جهتگیری بلوری نمونه ها تغییر یافته و جهت های دیگر شامل (۲۲۰)، (۲۰۰)، (۱۱۱) ظاهر شده است که در این بین جهت (۲۲۰) به عنوان جهت رشد ترجیحی می باشد. اندازه بلورک ها (معادله ۲-۴). همچنین دیگر کمیت ها نظیر فاصله صفحات بلوری، چگالی دررفتگی ها، کرنش و ثابت شبکه (به کمک روابط ۱-۲ تا ۶-۲) محاسبه شد که نتایج آن در جدول شماره ۴-۳ گزارش شده است.

جدول ۴-۳- نتایج وابسته به طیف پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده گروه A

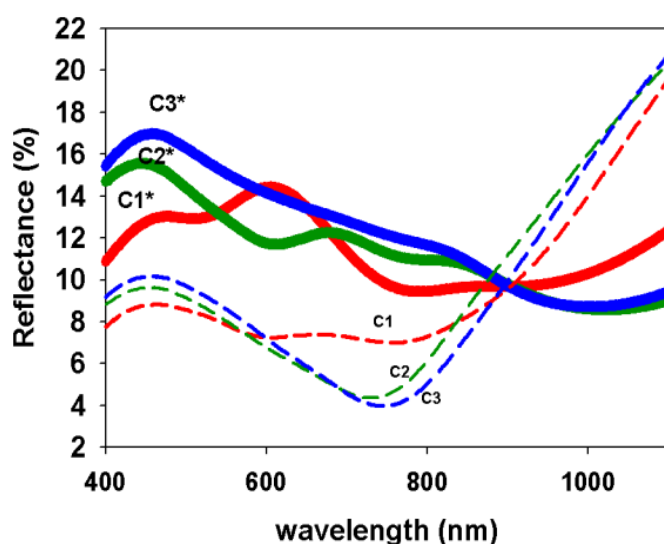
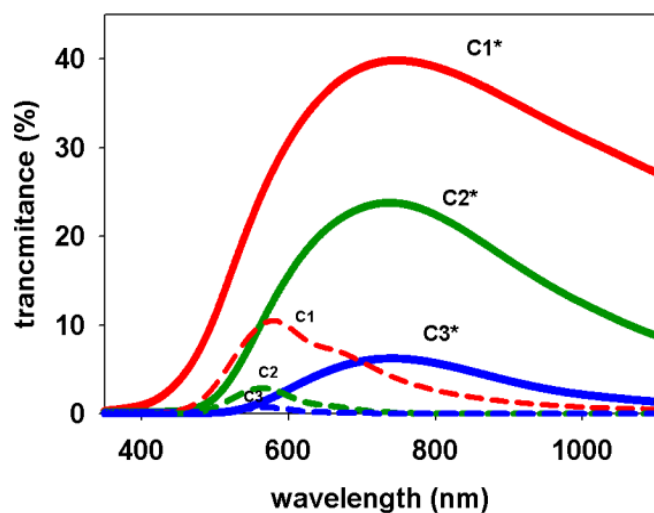
نمونه	جهت ترجیحی رشد	D (nm)	d_{hkl} (nm)	ε (%)	$\delta \times 10^{-2}$ (nm) ⁻²	نوع ساختار	ثابت شبهه (Å ^۰)
C1*	(۲۲۰)	۲۷/۷۲	۰/۱۹۷	۰/۰۰۳۱	۱/۳	مکعبی	۵/۵۷
C2*	(۲۲۰)	۲۶/۶۵	۰/۱۹۷	۰/۰۰۳۳	۱/۴	مکعبی	۵/۵۷
C3*	(۲۲۰)	۲۳/۱۱	۰/۱۹۷	۰/۰۰۳۸	۱/۸	مکعبی	۵/۵۷

همان گونه که دیده می شود، پس از بازپخت، اندازه دانه ها در جهتگیری ترجیحی (۲۲۰) در لایه ها ی با غلظت مس بالاتر از حدود ۲۷/۷۲ تا ۲۳/۱۱ nm کاهش یافته است. بزرگی ابعاد بلورک ها می تواند روی دیگر خواص از جمله خواص اپتیکی نمونه ها تاثیرگذار باشد که در ادامه به آن پرداختیم.

بررسی خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۱ (الف) و (ب) طیف های عبور و بازتاب نمونه های مورد بررسی را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. در این اشکال منحنی های خط چین نمایشگر طیف عبور و بازتاب نمونه ها قبل از بازپخت است. چنانچه ملاحظه می شود پس از بازپخت ضمن افزایش حدود ۴ برابری در میزان بیشینه ضریب عبور موقعیت طول موجی وابسته نیز از حدود ۵۵۰ nm به حدود ۷۳۰ nm تغییر یافته است. که با موقعیت قله نمونه های گروه B با فاز بلوری دایجنیت مطابقت دارد.

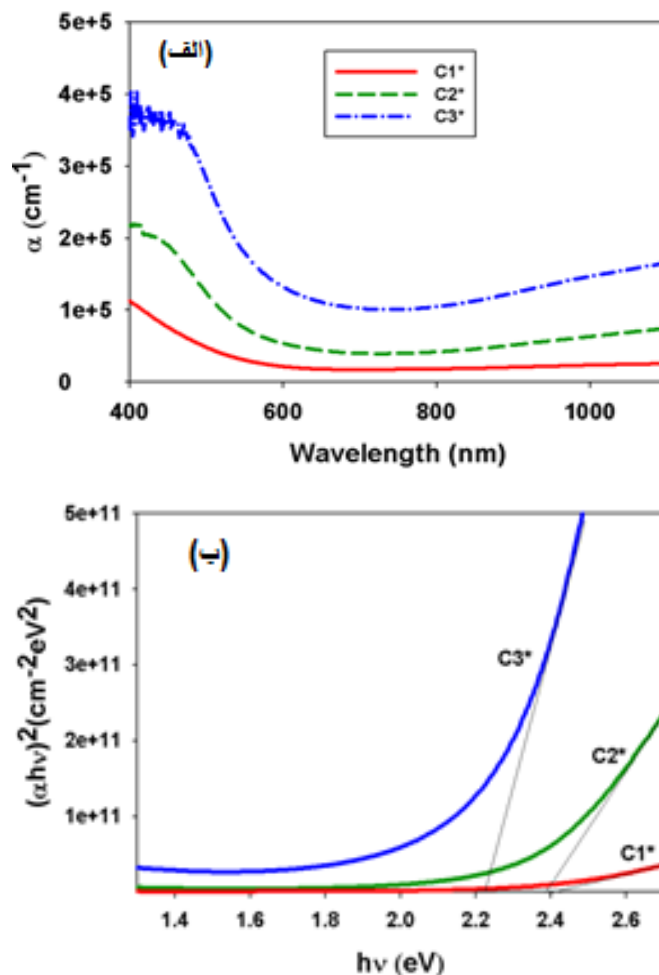
در این نمونه ها نیز با افزایش اندازه دانه ها به دلیل کاهش پراکندگی فوتون های نوری به هنگام عبور از لایه، میزان عبور افزایش یافته است. مطابق طیف بازتابی در همه نمونه ها پس از بازپخت در طول موج های بزرگتر از ۹۰۰ nm میزان بازتاب کاهش و برای گستره موجی کوچکتر از آن افزایش یافته است.



شکل ۴-۲۱- الف) طیف عبور ب) طیف بازتاب نمونه های بازپخت شده.

شکل ۴-۲۲ الف طیف جذب نمونه ها را نشان می دهد. چنانچه پیداست از میزان جذب نسبتاً بالایی در ناحیه مرئی برخوردارند اما این میزان جذب در مقایسه با حالت قبل بازپخت کوچکتر است. با استفاده از داده های مربوط به جذب و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی قسمت خطی نمودار با محور افقی، گاف نواری مستقیم نمونه ها محاسبه شد. نتایج حاکی از آن است که گاف نواری از ۲/۴۱ در نمونه C1* به حدود ۲/۳۸ در نمونه C2* و سپس به ۲/۲۱ در نمونه C3* کاهش یافته است (شکل ۴-۲۲ ب). این تغییرات به خوبی با توجه به افزایش میزان ناآراستی های بلوری در نمونه

ها (جدول ۴-۳) و در نتیجه افزایش پهنای توزیع تراز های شبه - ناخالصی وابسته در گستره گاف نواری در نزدیکی لبه نواری ظرفیت قابل توصیف است.



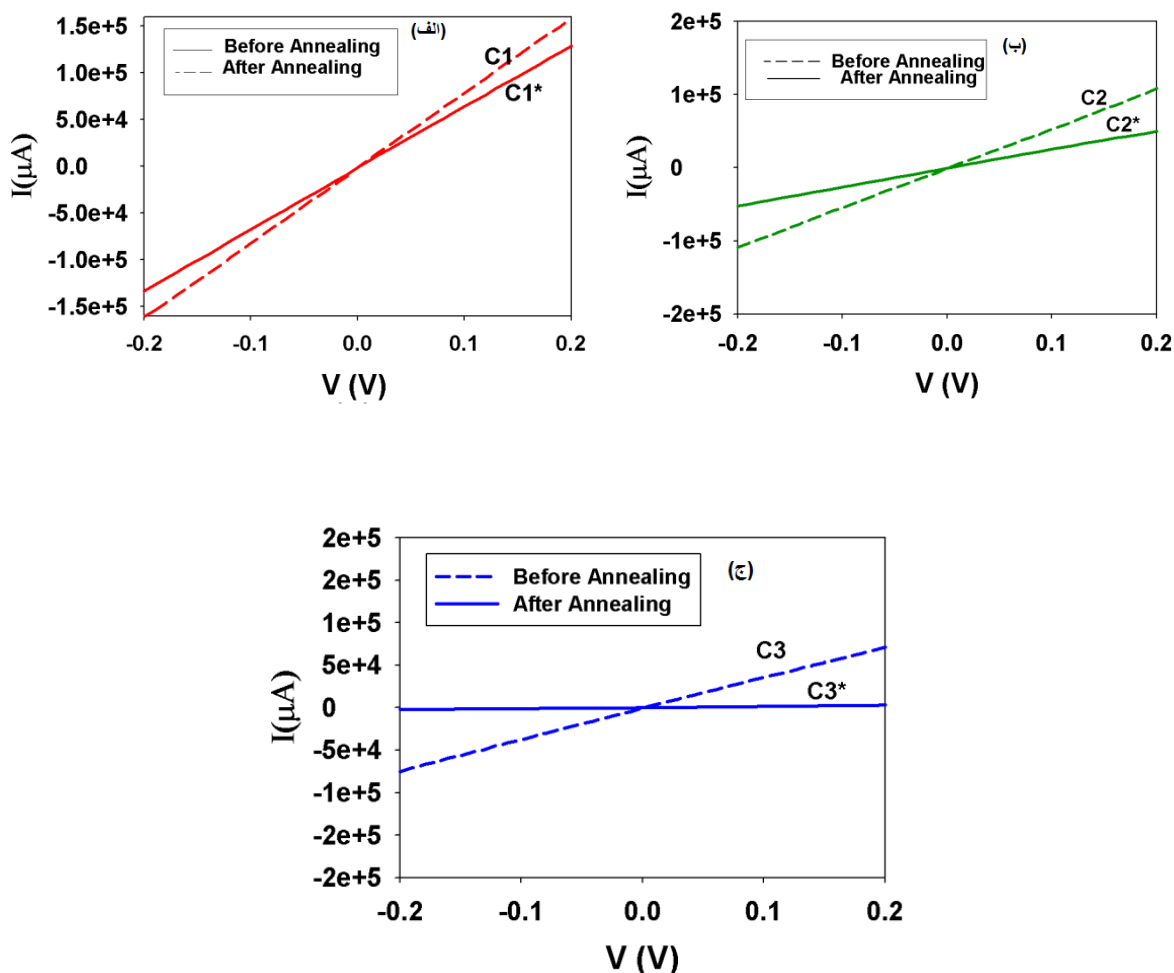
شکل ۴-۲۲- الف-طیف جذب ب- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین بزرگی گاف نواری نمونه ها.

بررسی خواص ترموالکتریکی

برای بررسی تاثیر بازپخت بر روی خواص و رفتار الکتریکی نمونه ها از اندازه گیری جریان- ولتاژ استفاده شد. نمودار مربوط به این اندازه گیری ها در شکل ۴-۲۳ آمده است.

همان گونه که از شکل پیداست رفتار خطی تغییر جریان بر حسب ولتاژ اعمالی (۰/۲- تا ۰/۲ ولت) به خوبی در این نمونه ها مشاهده می شود. همچنین مشاهده می شود که رسانندگی الکتریکی (شیب نمودار I-V) در همه نمونه ها پس از بازپخت کاهش یافته است. این تغییرات با توجه به کاهش ابعاد

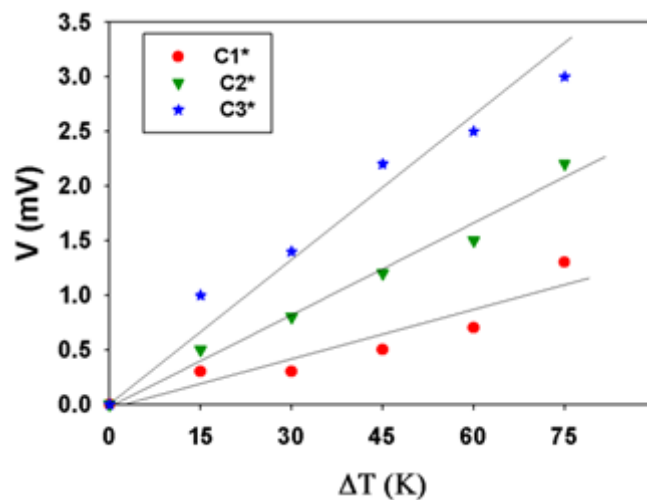
بلورک ها در نمونه های بازپخت شده نسبت به نمونه های بازپخت شده در جدول ۴-۲ (گروه A) امري قابل انتظار است.



شکل ۴-۲۳- نمودار جریان- ولتاژ نمونه ها قبل و بعد از بازپخت (الف) نمونه C1* (ب) نمونه C2* و (ج) نمونه C3*.

به منظور بررسی اثر بازپخت بر روی خواص ترموالکتریکی نمونه ها از آزمایش اثر سبیک استفاده شد. نتایج آن در شکل ۴-۲۴ آمده است. چنانچه پیداست در همه نمونه ها ضریب سبیک (شیب نمودار) مثبت بوده و مقدار آن در این نمونه ها به ترتیب ۰/۰۱۱، ۰/۰۲۶ و ۰/۰۴۴ برای نمونه های C1*، C2* و C3* و همچنین بیانگر آن است که حاملهای بار از نوع حفره ای است. از مقایسه این مقادیر با ضرایب سبیک نمونه ها قبل از بازپخت مشاهده می شود که این کمیت پس از بازپخت

افزایش یافته است. این موضوع با توجه به کاهش میزان رسانندگی الکتریکی نمونه ها پس از بازپخت امری قابل انتظار است.



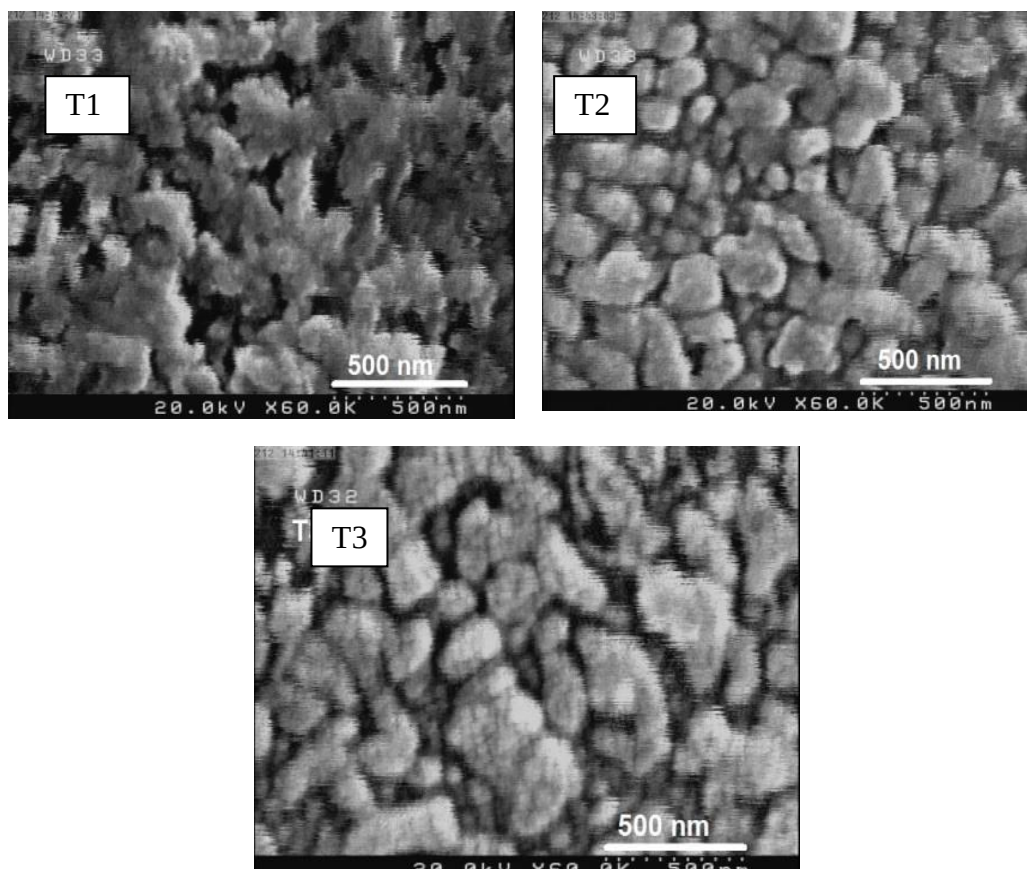
شکل ۴-۲۴- نتایج وابسته به آزمایش سبک در نمونه های بازپخت شده.

۴-۴- بررسی اثر افزایش غلظت گوگرد در محلول اولیه

از دیگر پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق بررسی اثر تراکم گوگرد روی خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس است. برای این منظور سه محلول اولیه با حجم ۵۰ ml شامل حلال آب دوبار تقطیر شده ، سولفات مس ۰/۰۲ مولار و با غلظت های متفاوت تیوره (منبع تامین گوگرد) ۰/۰۶، ۰/۰۷ و M ۰/۰۸ تهیه شده و در شرایط یکسان (بخش ۳-۴-۲) بر روی زیرلایه شیشه اسپری شده اند. نمونه های تهیه شده در این بخش با نام های T1، T2 و T3 به ترتیب وابسته به غلظت های تیوره ۰/۰۶، ۰/۰۷ و M ۰/۰۸ نامگذاری شده اند. در ادامه به بررسی برخی از خواص فیزیکی آنها پرداختیم.

مورفولوژی نمونه ها

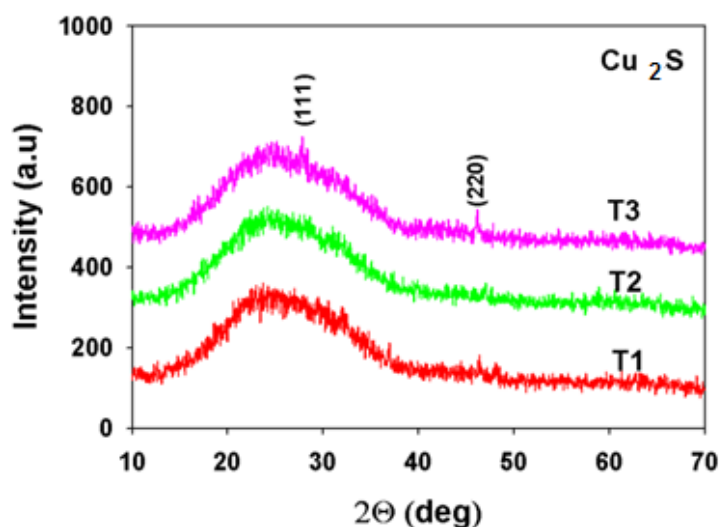
شکل ۴-۲۵ تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. چنانچه از شکل پیداست همه نمونه ها از ساختاری کلوخه ای شکل تشکیل شده است که به تدریج اندازه این کلوخه ها از افزایش یافته است.



شکل ۴-۲۵- تصاویر FESEM نمونه ها با غلظت های تیوره ای مختلف.

خواص ساختاری

شکل ۴-۲۶ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. چنانچه پیداست نمونه های T1 و T2 دارای ساختار آمورف و نمونه T3 ساختار بسبیلوری ضعیفی در فاز دایجنیت دارد.



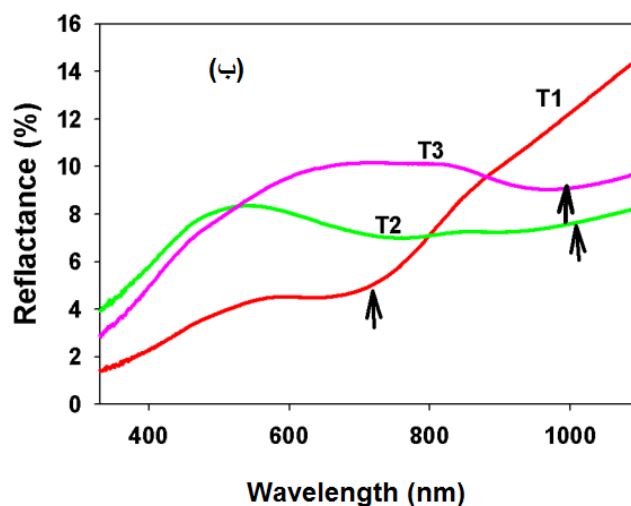
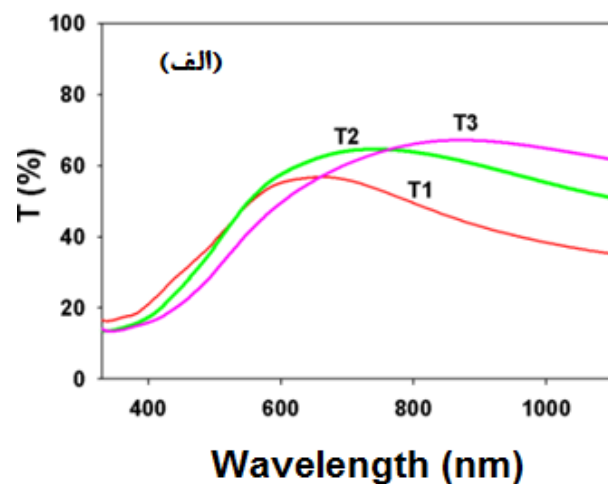
شکل ۴-۲۶- طیف پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های مورد بررسی.

بررسی خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۷ طیف عبور نمونه های تهیه شده با ضخامت ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ nm (به ترتیب برای نمونه های T1، T2 و T3) را نشان می دهد. چنانچه پیداست با افزایش غلظت گوگرد بیشینه عبور در نمونه ها افزایش یافته است. با توجه به دیگر گزارشات [۳۲ و ۳۳] این نمونه ها از عبور نسبتاً بالایی در مقایسه با نمونه های با تراکم گوگرد پایین، برخوردارند.

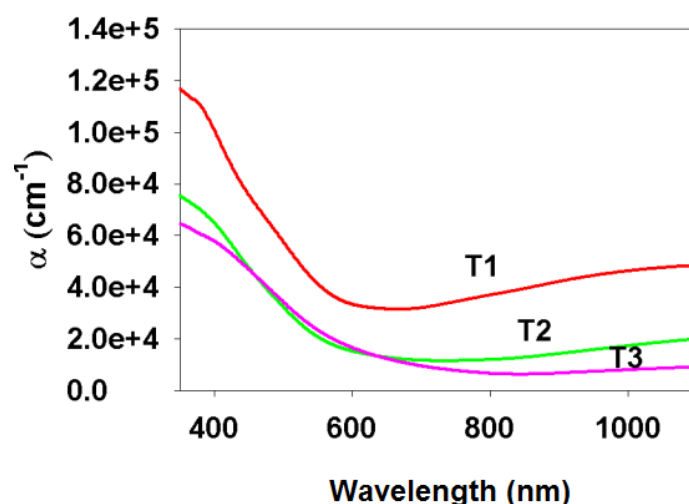
این داده ها همچنین حاکی از افت میزان عبور اپتیکی نه تنها در طول موج های پایین ($\lambda < 500 \text{ nm}$) بلکه در طول موج های بالا نیز می باشد. تقلیل عبور اپتیکی در طول موج های پایین با توجه به جذب فوتون ها در بین نوار های انرژی ماده نیمرسانا وابسته به بزرگی گاف نواری نمونه ها که در ادامه بدان پرداخته ایم امری قابل انتظار است. در طول موج های بالا این افت می تواند متأثر از وقوع پدیده نوسانات بار های آزاد در ورای طول موج پلاسما (λ_p) باشد. در واقع موقعیت این طول موج متناظر با طول موجی است که به ازای آن ضریب بازتاب لایه رو به فزونی گرفته است (شکل ۴-۲۲-ب). چنانچه در بخش های قبل نیز بدان اشاره شد موقعیت این طول موج با تراکم حامل های آزاد (متناظر با

رسانندگی لایه) به طور معکوس مرتبط است. نتایج مربوط به مقاومت الکتریکی لایه ها در بخش بعدی مورد بررسی قرار گرفته است.



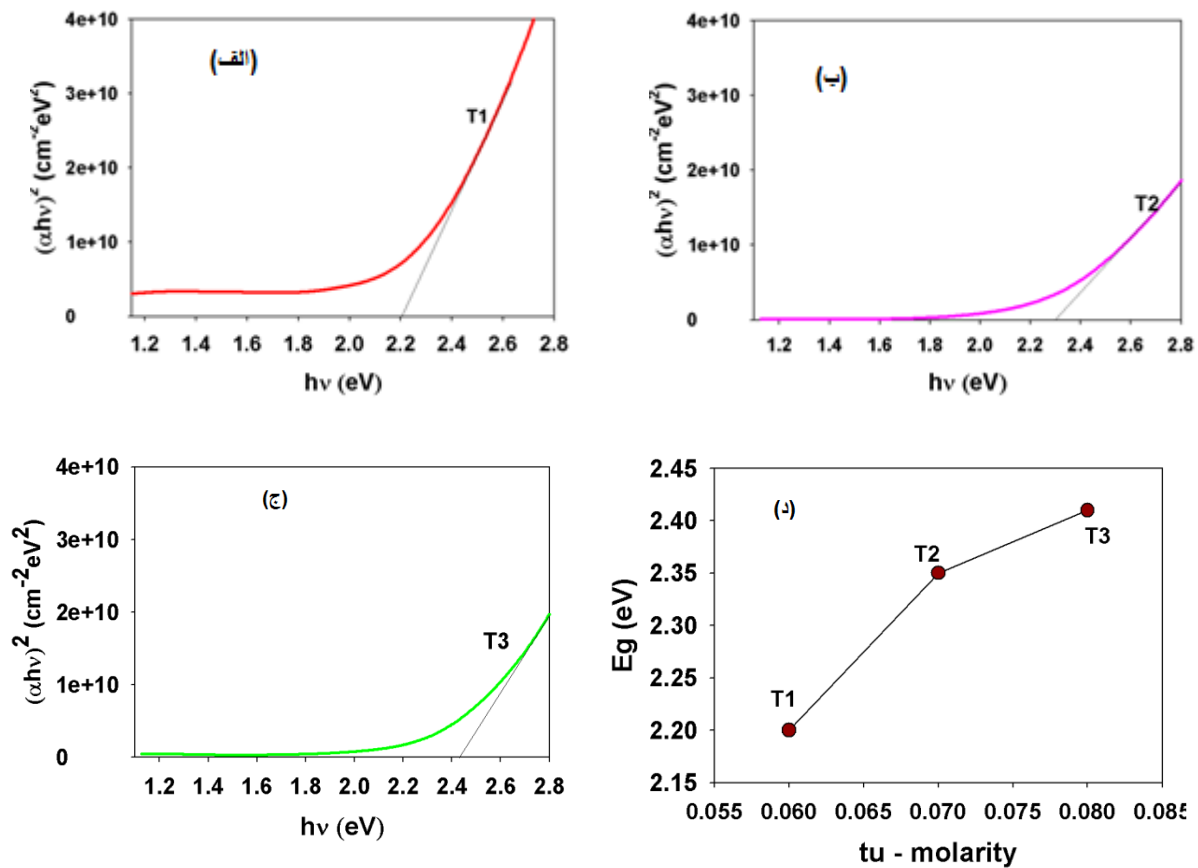
شکل ۴-۲۷-الف طیف عبور ب- طیف بازتاب لایه ها. پیکان ها موقعیت تقریبی طول موج پلاسما را در این نمونه ها نشان می دهد.

به کمک داده های مربوط به ضریب عبور و ضریب بازتاب و با استفاده از رابطه لامبرت رابطه (۷-۲) می توان تغییرات ضریب جذب نمونه ها را بر حسب طول موج محاسبه نمود. نتایج این تحلیل در شکل ۴-۲۸ ارایه شده است. همانطور که پیداست نمونه T1 از ضریب جذب بالاتری در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می باشد.



شکل ۴-۲۸- ضریب جذب نمونه ها.

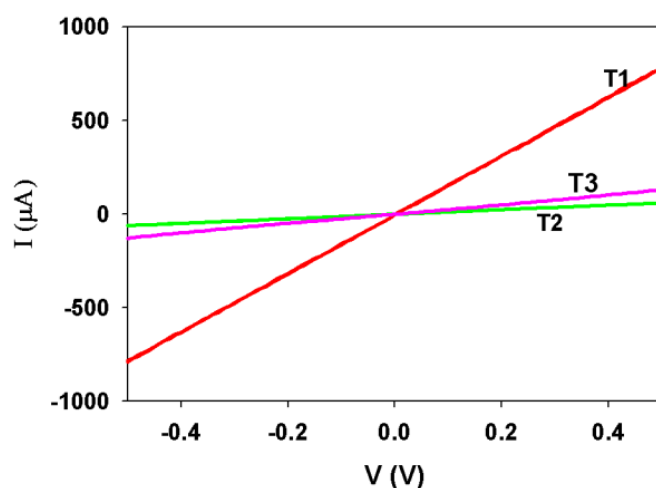
به منظور محاسبه گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه ها از رابطه (۲-۸) استفاده شده است. نتایج (شکل ۴-۲۹) نشان می دهد که با کاهش میزان گوگرد در محلول اولیه گاف نواری ماده از حدود ۲/۲eV به حدود ۲/۳۹eV افزایش یافته است. علت این کاهش را می توان به وجود دنباله های نواری در ساختار نوار های الکترونی مواد نسبت داد (بخش ۲-۴-۴). چنانچه انتظار می رود این پهنای در ساختارهای آمورف بدلیل فقدان نظم بلند برد، پهن تر از شرایط بسیلوری باشد.



شکل ۴-۲۹- جزییات مربوط به نحوه تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه ها الف-نمونه T1 ($tu: 0.06M$) ب-نمونه T2 ($tu: 0.07M$) ج-نمونه T3 ($tu: 0.08M$) د-تغییرات گاف نواری برحسب غلظت تیوره.

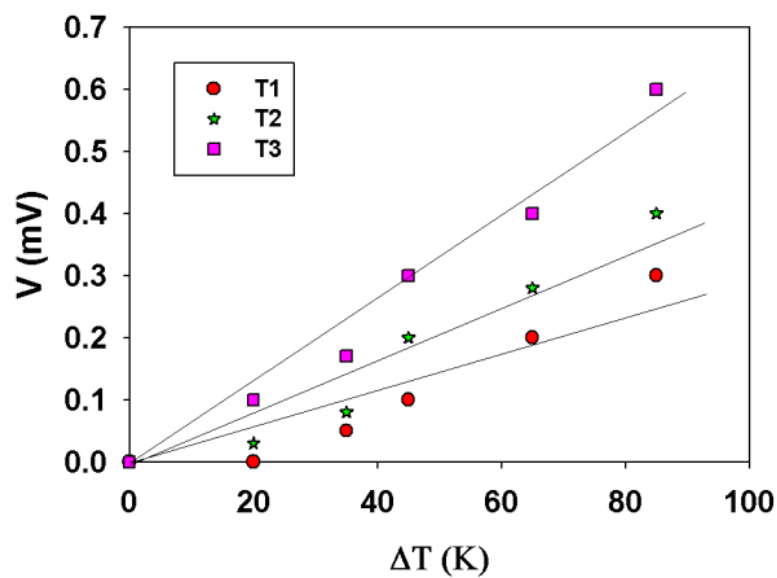
خواص الکتریکی

به منظور اندازه گیری مقاومت ویژه و بررسی رفتار الکتریکی لایه ها با اعمال ولتاژ اولیه در محدوده -0.5 تا $+0.5$ ولت، جریان عبوری نمونه ها اندازه گیری شدند. شکل ۴-۳۰ تغییرات جریان - ولتاژ نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. با افزایش تراکم گوگرد در محلول اولیه مقاومت ورقه ای در نمونه T2 افزایش و در نمونه T3 مجدداً کاهش یافته است. این کاهش مقاومت می تواند ناشی از تغییر ساختار این لایه که به صورت بسپلوری رشد یافته در مقایسه با نمونه T2 با ساختار آمورف باشد.



شکل ۳۰-۴- منحنی جریان- ولتاژ نمونه های تهیه شده با تراکم گوگرد مختلف.

همچنین به منظور تحقیق در نوع رسانندگی نمونه ها به انجام آزمایش اثر سیبک پرداختیم. نتایج حاکی از آن است که در همه نمونه ها با افزایش دما میزان ولتاژ افزایش یافته بنابراین رسانندگی از نوع از حفره است. شکل ۳۱-۴ نمودار ولتاژ ایجاد شده ناشی از گرادیان دمایی را در نمونه ها نشان می دهد.



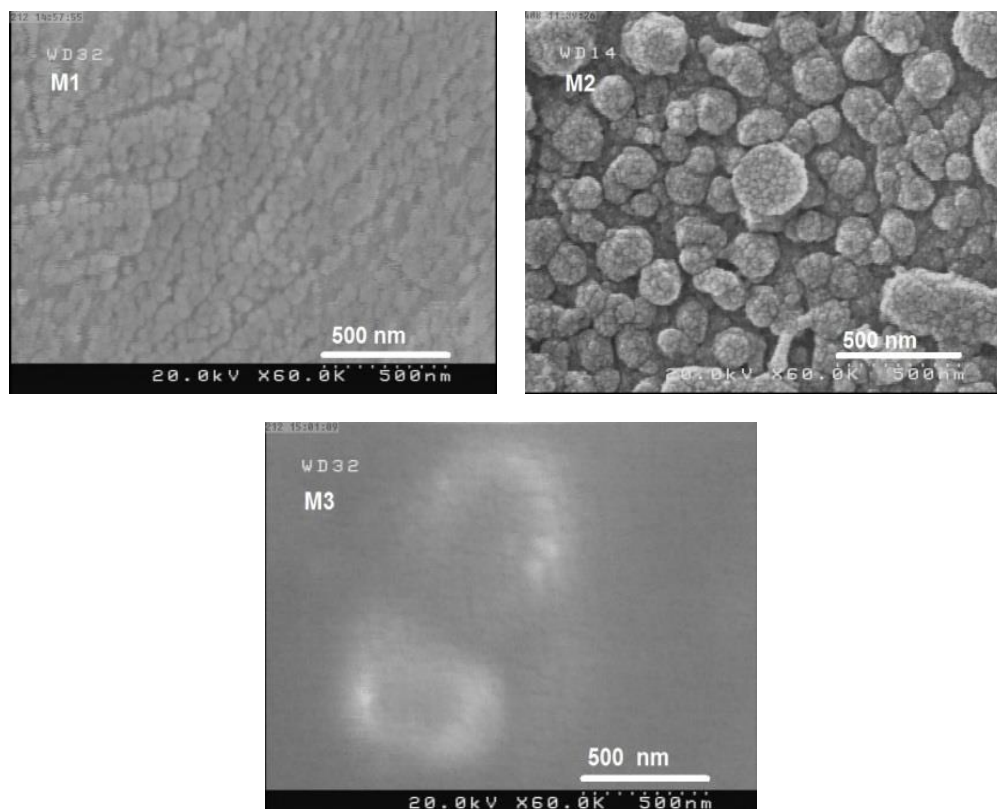
شکل ۳۱-۴- نتایج وابسته به اثر سیبک در نمونه های تهیه شده.

۴-۵- بررسی اثر نوع پیش ماده مس روی خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس.

به منظور بررسی اثر نوع پیش ماده مس بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس، سه نوع نمک مس دار با ترکیبات کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) و سولفات مس ($\text{Cu}(\text{SO}_4)$) با غلظت مولی یکسان ($M=0.02$) انتخاب شده و در شرایط یکسان (بخش ۳-۴-۲) به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی شدند. در اینجا نمونه های تهیه شده با پیش ماده سولفات مس، استات مس و کلرید مس به ترتیب به صورت M1، M2 و M3 نامگذاری شدند. در ادامه به بررسی برخی از خواص لایه های تهیه شده پرداختیم.

مورفولوژی سطح

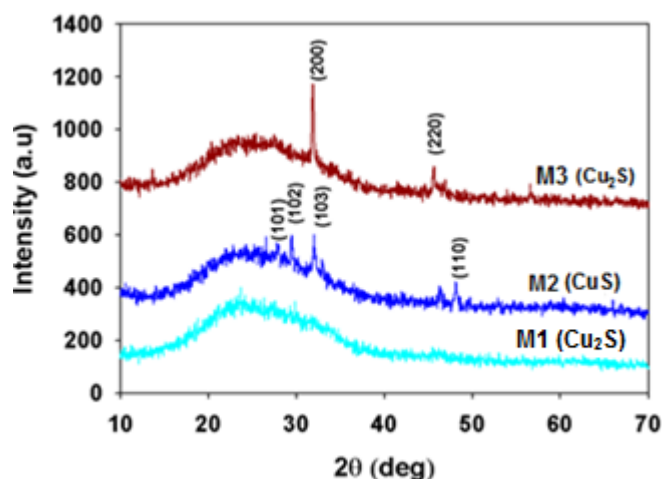
شکل ۴-۳۲ تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. در نمونه M1 سطح نسبتاً هموار بدون پیوستگی تشکیل شده است. سطح نمونه M2 از ساختار گلبول گونه با ابعاد حدود ۱۲۰ nm متشکل از دانه های کروی پوشیده شده است. و نمونه M3 دارای سطحی کاملاً یکنواخت و بهم پیوسته است.



شکل ۴-۳۲- تصاویر FESEM نمونه ها.

خواص ساختاری

شکل ۴-۳۳ طیف پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. همانگونه که پیداست میزان بلوری شدن از نمونه M1 به نمونه M3 تغییر یافته است. به طوری که نمونه اول با پیش ماده سولفات مس هیچگونه ساختار بلوری تشکیل نشده و به صورت آمورف است، در نمونه دوم با پیش ماده استات مس لایه به صورت بسیلوری در فاز غالب کولیت با جهت ترجیحی (۱۰۳) رشد یافته است. در نمونه M3 با پیش ماده کلرید مس شاهد افزایش میزان بلورینگی و تشکیل فازهای غنی از مس (دایجنیت) با جهت گیری ترجیحی رشد (۲۰۰) هستیم. جزئیات تحلیل های وابسته به این داده ها در جدول ۴-۴ ارائه شده است.



شکل ۴-۳۳- طیف پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده.

جدول ۴-۴- نتایج حاصل از داده های ساختاری

نمونه	جهت ترجیحی رشد	D (nm)	d_{hkl} (nm)	ϵ (%)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm) ⁻²	نوع ساختار	ثابت شبکه (Å ^o)		t (nm)
							a	C	
M1	-	-	-	-	-	آمورف	-	-	۱۵۰۰
M2	(۱۰۲)	۲۸/۸۱	۰/۳۰۵	۰/۰۰۴۸	۱/۲۱	شش گوشه (کوولیت)	۳/۱۱	۱۱/۵	۲۵۰
M3	(۲۰۰)	۳۲/۲۳	۰/۱۹۷	۰/۰۰۳۸	۰/۹۶	مکعبی (دایجنیت)	۵/۵۷	-	۱۹۰۰

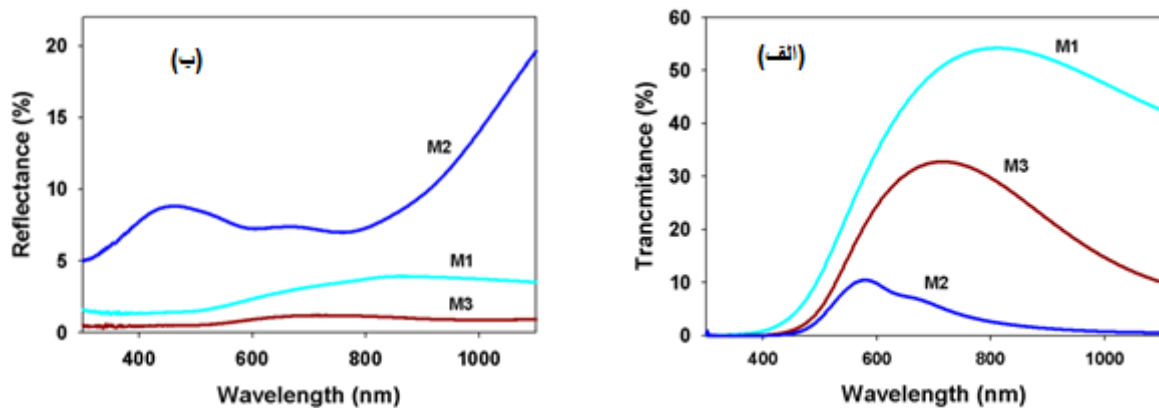
خواص اپتیکی

طیف های عبور و بازتاب نمونه های تهیه شده به ترتیب در شکل های ۴-۳۴ نشان داده شده است. چنانچه از طیف عبوری نمونه ها پیداست بیشترین میزان عبور مربوط به نمونه M1 با ساختار آمورف می باشد.

از مقایسه طیف نمونه های M2 و M3 ملاحظه می شود که میزان عبور M3 با ساختار مکعبی دایجنیت بیشتر از نمونه M2 با ساختار ششگوشی کوولیت است. این تغییرات می تواند ناشی از

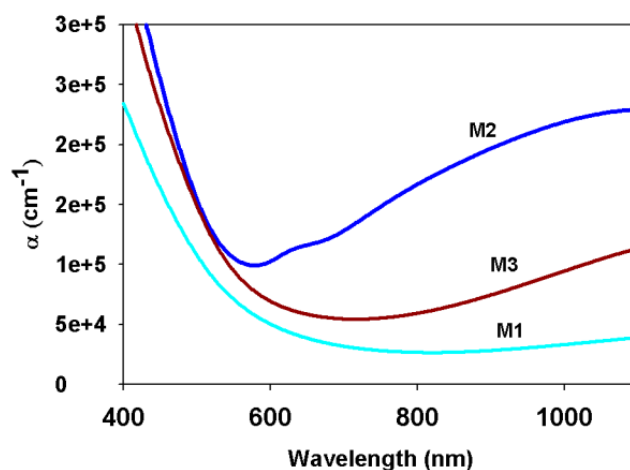
کوچک بودن ابعاد بلورکها در نمونه M2 و افزایش میزان پراکندگی فوتونها در مرزهای بلورکها و همچنین وابسته به ضخامت نمونه ها باشد.

با توجه به شکل ۴-۳۴ ب میزان بازتاب در نمونه های M1 و M3 در سرتاسر ناحیه طول موجی مورد بررسی بسیار ناچیز (به ترتیب حدود ۳ و ۱ درصد) است، اما در نمونه M2 میزان بازتاب، خصوصاً در ناحیه فروسرخ افزایش یافته است. این روند بازتاب سبب شده تا لایه های نازک سولفید مس برای کاربرد بازتابنده نور فروسرخ مناسب تر از دیگر لایه ها باشد.



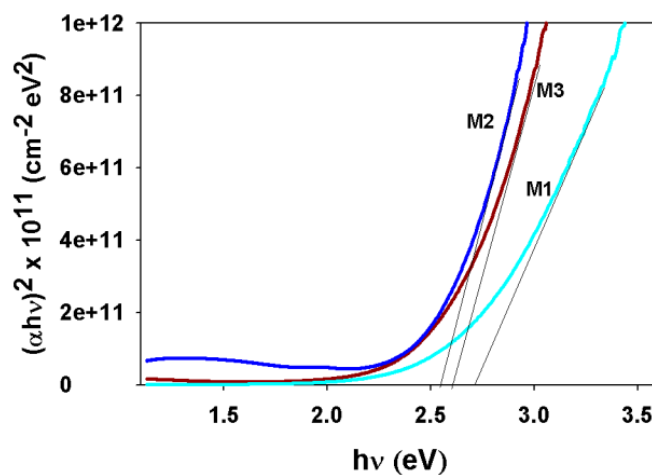
شکل ۴-۳۴- الف- طیف عبور ب- طیف بازتاب مربوط به نمونه های مورد بررسی.

با استفاده از طیف های عبور و بازتاب لایه ها می توان ضریب جذب (α) نمونه ها را به کمک رابطه ۲-۷ محاسبه کرد. شکل ۴-۳۵ نتیجه این محاسبات را نشان می دهد. چنانچه پیداست نمونه ها M1 از کمترین مقدار جذب و نمونه M2 از بیشترین مقدار در تمامی گستره طول موجی برخوردار بوده اند. همچنین چنانچه ملاحظه می شود در همه نمونه ها تغییرات نسبتاً تیزی در حدود طول موج ۵۰۰ nm وجود دارد. این رفتار در توافق با بزرگی گاف نواری نمونه هاست.



شکل ۳۵-۴- تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج در نمونه های تهیه شده.

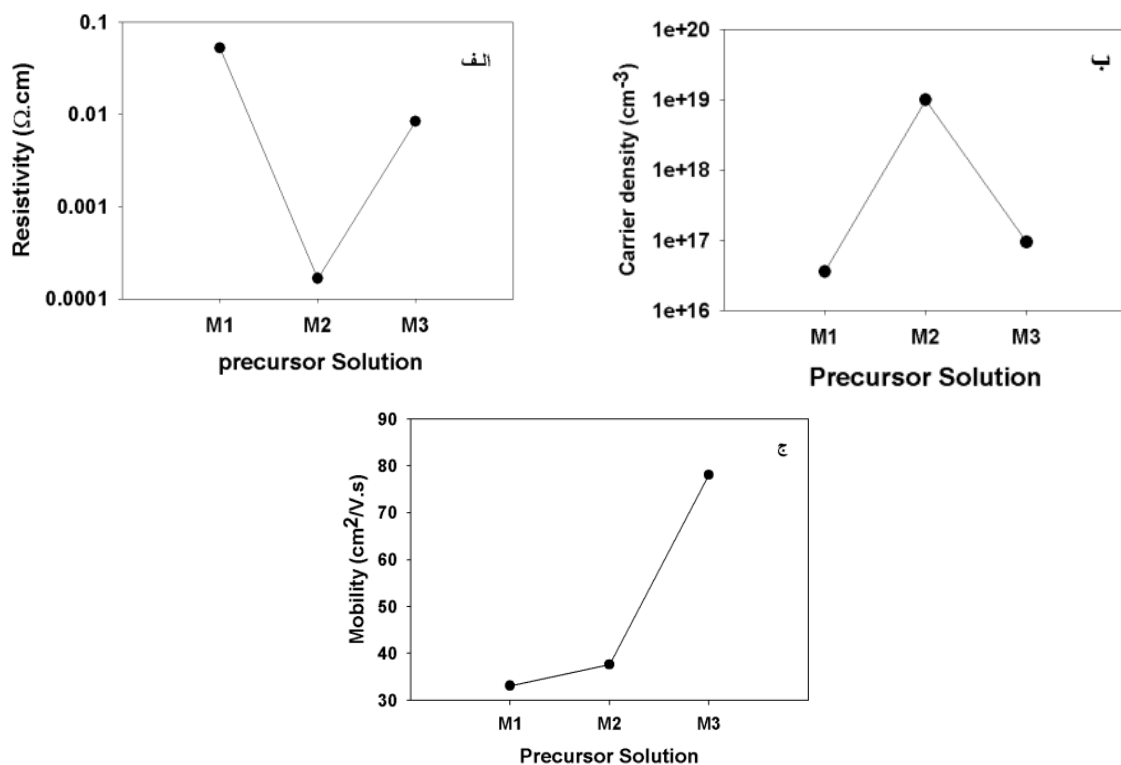
برای تعیین گاف نواری نمونه ها از رابطه ۲-۸ و با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی قسمت خطی نمودار با محور افقی استفاده شده است (شکل ۳۶-۴). نتایج حاصل نشان می دهد که گاف نواری بدست آمده برای نمونه های M1، M2 و M3 به ترتیب برابر با ۲/۷۱، ۲/۵۲ و ۲/۶۰ eV است.



شکل ۳۶-۴- نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری موثر در نمونه های مورد مطالعه.

خواص الکتریکی

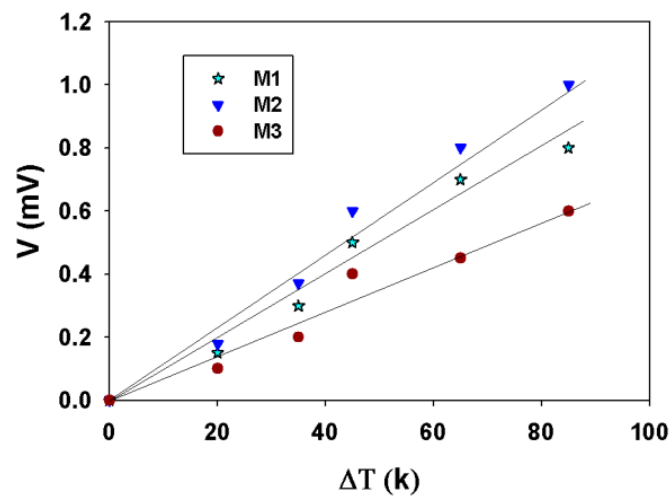
به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها از اندازه گیری مقاومت ویژه و آزمایش اثر هال در دمای اتاق استفاده شد. شکل ۴-۳۷ تغییرات تحرک (μ) حامل ها، چگالی (P) و مقاومت ویژه (ρ) را بر حسب نسبت انواع پیش ماده تامین کننده مس نشان می دهد.



شکل ۴-۳۷- الف) مقاومت ویژه ب) چگالی حاملها ج) تحرک حاملهای نمونه های سولفید مس تهیه شده

همانگونه که ملاحظه می شود، مقادیر چگالی حفره ها از حدود 1×10^{19} در نمونه M2 تا $9/6 \times 10^{16}$ در M3 و سپس به $3/6 \times 10^{16}$ در نمونه M1 کاهش یافته است. تغییرات چگالی حفره ها در این نمونه ها با میزان بازتاب لایه ها سازگار است. به طوری که نمونه های با میزان بازتاب بالاتر دارای چگالی حامل بالاتر است. چنانچه از شکل ۴-۳۷-ج پیداست میزان تحرک نمونه ها مطابق با اندازه دانه هاست به طوری که نمونه با اندازه دانه ای بزرگتر به دلیل کاهش میزان پراکندگی از مرزدانه ها دارای تحرک بالاتری نسبت به نمونه با ابعاد دانه ای کوچکتر است.

به منظور بررسی خواص ترموالکتریکی و تعیین نوع رسانندگی در این نمونه ها از آزمایش اثر سبیک استفاده نمودیم. نتایج حاصل از آن در شکل ۴-۳۸ آمده است. شیب مثبت نمودار موید رسانندگی از نوع حفره برای همه نمونه هاست.



شکل ۴-۳۸- نتایج مربوط اندازه گیری های آزمایش اثر سبیک.

نتیجه گیری:

الف: بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک ساختار سولفید مس

مطالعه مورفولوژی و نیز خواص ساختاری لایه های CuS تهیه شده به روش اسپری پیرولیز با آهنگ های رشد متفاوت بیانگر شکل گیری ساختارهای بسبلوری نانومتری با جهت گیری ترجیحی (۱۰۲) است که با افزایش آهنگ لایه نشانی بمرور آثار شکل گیری فاز Cu₂S در آنها ظاهر می شود. تحلیل داده ها بیانگر افزایش میزان ناراستی های بلوری با افزایش آهنگ رشد در ماده است. این تغییرات در تراکم ناراستی ها بخوبی با ضریب جذب اپتیکی بالا ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) در این لایه ها در ناحیه مرئی و نیز نحوه تغییرات گاف نواری مستقیم در آنها سازگار است. چگالی حفره ها در نمونه ها به تدریج از حدود $10^{19} \times 1/72$ به $10^{18} \times 7/58$ کاهش یافته است. بررسی اثر سیبک نشان دهنده افزایش ولتاژ با افزایش دما است که حاکی از آن است که رسانندگی از نوع P است.

ب: بررسی تاثیر تغییرات تراکم مس در محلول اولیه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختارهای سولفید مس

در آزمایش دیگری لایه های نازک سولفید مس با غلظت های مختلف مس ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴۵، ۰/۰۶، ۰/۰۷ و ۰/۰۸۵ M به ترتیب وابسته به نمونه های C1، C2، C3، C4، C5 و C6 با استفاده از محلول آبی استات مس و تیوره تهیه شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشانگر حضور دانه بندی های نانو متری و بررسی های ساختاری حاکی از آن است که نمونه های C1، C2 و C3 به صورت بس بلوری با جهت گیری ترجیحی (۱۰۲) در فاز کوولیت رشد یافته اند. در این نمونه ها با افزایش غلظت مس میزان عبور اپتیکی کاهش یافته است. با افزایش بیشتر غلظت مس از ۰/۰۶ تا ۰/۰۸۵ M شاهد تغییر فاز ماده از نانوساختار بسبلوری کوولیت باجهت ترجیحی رشد (۱۰۲) به فاز کالکوسیت با جهت

ترجیحی رشد (۲۲۰) بوده که در این نمونه ها خلاف حالت قبل با افزایش غلظت مس شاهد افزایش عبور اپتیکی هستیم. همچنین گاف نواری مستقیم نمونه ها در محدوده ۲/۲ تا ۲/۶۵ eV محاسبه شده است. چگالی حفره ها به تدریج از $1/1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ در نمونه C1 به $7/1 \times 10^{17}$ در نمونه C6 کاهش یافته است. بر اساس نتایج بدست آمده از آزمایش اثر سبک ملاحظه شد که ضریب S در این نمونه ها دارای علامت مثبت بوده که موید رسانندگی نوع P در همه نمونه هاست.

پ: بررسی اثر بازپخت روی خواص فیزیکی لایه های تهیه شده با تراکم مس مختلف

در اثر بازپخت نمونه ها ی تهیه شده با غلظت مس ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۰۴ M، این نمونه ها از فاز کوولیت به فاز کالکسیت با جهت ترجیحی (۲۲۰) تغییر ساختار داده و سطح نمونه ها یکنواخت تر و میزان عبور اپتیکی نمونه های بازپختی نسبت به حالت قبل از باز پخت افزایش یافته است. گاف نواری نمونه ها در محدوده ۲/۱ تا ۲/۳۵ eV بدست آمده است. از مقایسه مقادیر ضرایب سبک نمونه قبل از بازپخت مشاهده می شود که این کمیت پس از بازپخت افزایش یافته است

ت: بررسی اثر افزایش غلظت گوگرد در محلول اولیه

تاثیر تراکم گوگرد روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های سولفید مس تهیه شده به روش اسپری پائرولیزیز، مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی ساختاری بیانگر ساختار آمورف در نمونه های با تراکم گوگرد پایین تر بوده به طوری که با افزایش گوگرد نمونه به صورت بسبلوری در می آید. داده های اپتیکی نشانگر افزایش بیشینه عبور در حدود ۶۰ تا ۸۰ درصد می باشد و تغییرات جذب آنها با وقوع نوسانات پلاسما در طول موج های بلند سازگار می باشد. گاف نواری لایه ها در محدوده ۲-۲/۳۵ eV بوده که حاکی از کاهش گاف نواری با کاهش میزان گوگرد در ترکیب لایه است. این تغییرات با توجه به تشکیل دنباله نواری در این نمونه ها سازگار و قابل انتظار است. در بررسی اثر سبک شیب مثبت نمودار موید رسانندگی از نوع حفره برای همه نمونه هاست.

ث: بررسی اثر نوع پیش ماده مس روی خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

همچنین به منظور بررسی اثر نوع پیش ماده مس روی خواص فیزیکی لایه ها، از سه نمک مس (کلرید مس، سولفات مس و استات مس) به عنوان منابع تامین کننده مس استفاده شد. نتایج حاصل از این آزمایش حاکی است که نمونه تهیه شده از کلرید مس و استات مس دارای ساختاری بلوری کوولیت به ترتیب با جهتگیری ترجیحی رشد (۲۰۰) و (۱۰۲) رشد یافته اند. اما نمونه تهیه شده با سولفات مس دارای ساختاری آمورف است. همه نمونه ها از میزان جذب نسبتا بالا از مرتبه 10^{-5} برخوردارند. از آزمایش اثر حال نوع رسانندگی از نوع حفره برای همه نمونه ها بدست آمده است که بیشترین چگالی حفره حدود $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ برای نمونه با پیش ماده استات مس بدست آمده است. نتایج حاصل از بررسی ترموالکتریکی نمونه ها حاکی از آن است که در همه نمونه ها رسانندگی از نوع از حفره است.

پیشنهادهای جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه که در این پایان نامه میسر نشد در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می شود.

- ۱- مطالعه و ساخت لایه نازک سولفید مس تهیه شده با فازهای دیگر و بررسی خواص فیزیکی آن.
- ۲- مطالعه بر روی شرایط رشد لایه های نازک سولفید مس با رسانندگی نوع n و تهیه پیوندگاه p-n همگن از این نیمرسانا و بررسی خواص فتوولتایی آنها.
- ۳- بررسی اثر بازپخت در حضور گازهای دیگر و همچنین خلاء بر خواص مختلف لایه های سولفید مس.
- ۴- مطالعه و ساخت لایه های نازک سولفید مس با آلایش های مختلف از جمله Al، In و ... و آلایش های مغناطیسی از جمله Mg، Mn و ... و بررسی خواص فیزیکی آنها.
- ۵- بررسی و مطالعه برای دستیابی به دیگر شرایط بهینه (علاوه بر کاهش آهنگ لایه نشانی) برای کاربرد های اپتیکی از جمله کنترل کننده های نور خورشید (افزایش میزان عبور در ناحیه مرئی و کاهش عبور در نواحی فرابنفش و مادون قرمز).
- ۶- بررسی خواص حسگری گازی لایه های نازک سولفید مس و بررسی اثر افزایش آهنگ لایه نشانی و همچنین اثر روش رشد لایه ها بر روی آن.

- [۱] عالی، ح؛ پوشش های لایه نازک، کاربرد، خواص مکانیکی و روش های اندازه گیری، تهران: انتشارات جام جم، ۱۳۸۱.
- [2] Charles P. Poole, Jr., FrnkJ.Owens,(2003), **Introduction to Nanotechnology**, John Wiley & Sons, INC.
- [3] Francis Alberade, (2003), *Geochemistry An Introduction*, United Kingdom at The University Press, Cambridge, First Publiished,
- [4] JibanPodder, Ryohei Kobayashi, Masaya Ichimura, (2005)," Photochemical deposition of Cu x S thin films from aqueous solutions" **Thin Solide Films** 475, 71-75.
- [5] Mehdi Adelifard, HoseinEshghi, Mohamad Mehdi Bagheri, (2012)," Aninvestigation 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.
- [۶] عادلای فرد، مهدی، ۱۳۹۱، رساله دکتری، بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختارها در نیم رساناهای ترکیبی کالکوژنی، دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود.
- [7] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, S. Manolache, M.Nanu., (2007), **ThinSolide Films**, " Copper sulfides obtained by spray pyrolysis — Possible absorbers in solid-state solar cells", 515, PP 5755-5758.
- [8] H. M. Pathan, J.D. Desai. C.D. Lokhande, (2002)," Spray pyrolytic deposition of polycrystalline Cu 2 S thin films" **Applied Surface Science**, 202, PP 47-56.
- [9] P.K Manoj, B. Joseph, V.K. Vaidyan, D. Sumangala Devi Amma, (2007), **Ceram. Int**, 33, 273.
- [10] Y. Rodriguez-Lazcano, H. Martinez, M. Calixto-Rpdriguez, A.Nunez Rodriguez, (2009) Properties of CuS thin films treated in air plasma" **Thin Solid Films**, 517, PP 5951-5955
- [11] L.Isac, I. Popovici, A. Enesca, A. Duta, (2010)," Electrical Conductivity in Copper Sulfide – Influence of Thin Deposition Paramiters and Precursop's Concentration", **Energy Procedia**, 2, PP 71-78.
- [12] Horea Iustin Nascu, Violeta Popescu, (2004)," CuS Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis ", **Leonardo Electronic Journal of Practicesand Technologies**, 4, PP 22-29.
- [13] M. T. S. Nair, Laura Guerrero, P. K. Nair, (1998)," Conversion of chemically deposited CuS thin films Cu_{1.8}S to Cu_{1.96}S and by annealing", **Semicond. Sci. Technol**, 13, PP 1164-1169.
- [14] Elton N.Kaufmann, (2003), **Charactrization of Maerial**, John Wiley & Sons, INC.
- [15] [http:// infohost.nmt.edu/mtls/instrument/fesem/FESEMrinciple. htm](http://infohost.nmt.edu/mtls/instrument/fesem/FESEMrinciple.htm).
- [۱۶] کریشنر. هه، ۱۳۷۰، شناسایی مواد به کمک اشعه ایکس، عباس طائب، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، تهران.
- [17] Brent fultz, James Howe, (2007), **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**, Springer.
- [18] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, T. Kucukomeroglu, S. Nezir, I.H. Mutlu, F. Aslan, (2007), **Thin solid Films**, 515, PP 3448-3451.
- [19] Abhay A. Sagade, Ramplal Sharma, (2008)," Copper sulphide (Cu x S) as an ammonia gas sensor working at room temperature" **Sensors and Actuators B** 133, PP 135-143.

- [۲۰] ارجمند، ی، ۱۳۹۰، پایان نامه ارشد، رشد نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش اسپری پایرولیز-تبخیر حرارتی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [21] I. Puspitasari, T. P. Gujar, (2007)," Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers ", **Matt. Sci. EngB**,140, PP 199-202.
- [22] M. Xin, K.W. Li, H. Wang, (2009)," Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition ", **Appl. Surf.Science**, 256, PP 1436-1442.
- [23] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, (2009), **Applied Surface Science**,255, PP4579-4584.
- [۲۴] دی.ای. فراسر، ۱۳۷۹، فیزیک قطعات نیمه رسانا، محمد علی صالحی، انتشارات دانشگاه یزد، یزد، ۶۵-۶۳.
- [25] S. M. Sze, **Physics of Semiconductor Devices**, (1981) John Wiley and Sons, New York.
- [26] Yinhui Li, Jiwen Hu, Guojun Liu, "Amylose-directed synthesis of CuS composite nanowires and microspheres" (2013), **Carbohydrate Polymers**,92, PP 555-563.
- [۲۷] اچ. ام. روزنبرگ، ۱۳۷۶، فیزیک حالت جامد، حسین عشقی، حسن عزیزی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۳۰۸-۳۱۰.
- [28] M.Ohring, **Matterial Science of Thin Films Deposition and Stracure**, 2002, Second Edition, Academic press.
- [۲۹] سوالانی، هادی، ۱۳۸۳، مبانی علم سطح در نانو فناوری، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، ۳۰۰-۳۰۳.
- [30] Perednis.D,(2003),PhD. Thesis, "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells", Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [31] A. Boller, M. Grossberg, B. Asenjo, M. T. Gutierrez, (2009)" CuS-based thin films for architectural glazing applications produced byco-evaporation: Morphology, optical and electrical properties" **Surf. Coat.Tech.**(204) 503.
- [32] H. Iustin Nascu, V. Popescu, (2004)," CuS Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis ", **Leonardo Electronic Journal of Practicesand Technologies**,4,PP 22-29.
- [33] Mehdi Adelifard, HoseinEshghi, Mohammad MehdiBagheriMohagheghi, (2012)," Synthesis and characterization of nanostructural CuS–ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis" **Optic Communications**,285,PP 4400-4404.
- [34] S. Wang, J.Ning, L. Zhao, B. Liu, B. Z ou, (2010)," Facile synthesis and assembly of CuS nano-flakes to novel hexagonal prism structures", **Journal of Crystal Growth**,312, PP 2060- 2064.
- [35] F. I. Ezema,(2013)," Effects of Deposition Time on the Absorbance of Chemical Bath deposited CuS Thin Films"**Research Journal of Engineering Sciences**,2,1,PP 1-4
- [36] N. Mukherjee, A. Sinha, G. G. Khn, D. Chandra, A. Bhamik, A. Mondal, (2011)," A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique" **Material Research Bulletin**,46, PP 6-11.

Abstract

In this experimental research work we have studied morphological, structural, optical and electrical and thermoelectrical properties of nanostructured thin layers of pure copper sulfide (CuS) in various conditions by spray pyrolysis method. In this study we have used various apparatus for the physical characterization of the grown samples. These are including: we have used field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray Diffraction (XRD), UV-Vis.-NIR spectroscopy, I-V measurement, and also Hall effect and Seebeck effect experiments.

In fabrication of CuS samples we have used copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) powder (as the copper source) and thiourea - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - (as the sulphur source). Through this investigation various parameters were investigated. These parameters are including: the precursor spray rate, variations of copper acetate concentrations plus annealing the samples in the presence of Ar-gas atmosphere, variations of thiourea concentrations, and finally the effect of two other copper source material including: copper chloride (CuCl_2) and copper sulphat (CuSO_4).

Key Words: Copper sulfide (CuS), Spray pyrolysis, Nano-grains, morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, thermo-electrical properties.



Shahrood University of Technology
Faculty of physics

Master of Science Thesis

**synthesis and characterization of thin film and
nanostructures of copper sulfide (Cu_xS)**

By:

Hoda Enayati Taloobaghi

Supervisor:

Dr.Hosein Eshghi

Feb 2014

