

سورة



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

سنتر و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک ZnS آلاینده با

عناصر گروه IIIA

مرضیه آکده

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۳

پروردگارا!

نه میتوانم موبایلمان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای پینه بسته‌شان که شمره تلاش برای افتخار من است،

مرهی دارم. پس توفیق ده که هر لحظه سکر گزاشان باشم و نایه‌های عمرم را در عصای دست بودشان بگذرانم.

تقدیرم به پدرم

کوبی استوار و حامی من در طول تمام زندگی

تقدیرم به مادرم

سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت

تقدیرم به همسرم

او که مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود

## خالق یسکرلم المخلوق، یسکرلم من

حمد و سپاس یکتای بی‌همتار که لطفش بر ما عیان است، ادای شکرش را بیچ زبان و دریا می‌فصلش را بیچ کران نیست و اگر در این وادی هستیم، همه محبت اوست. الهی ای مهربانتر از ما به ما، از تومی خواهیم همه کسانی را که حتی ذره‌ای در انجام این امر مریاری نموده‌اند، در سایه لطف و محبت بی‌کرانت، سلامت، شادکام و موفق بداری.

بر خود لازم می‌دانم که از اساتید گرانقدرم دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد که مرا در طی مراحل انجام کار راهنمایی نمودند، شکر و قدر دانی نمایم. همچنین از تمامی دوستان و بھکلاسی‌های گرامیم در آزمایشگاه که بخطاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند بسیار سپاسگزار می‌باشم.



## چکیده

در این پایان نامه ریخت شناسی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک ZnS رشد داده شده به روش های سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای را بر روی زیرلایه شیشه مورد بررسی قرار داده ایم. در این مطالعه از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش اشعه X (XRD) و طیف سنجی (UV-VIS) استفاده کرده ایم.

در نمونه های رشد یافته به روش سل-ژل اثر دمای خشک سازی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک ZnS مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی طیف XRD ثبت شده برای نمونه های تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی نشان داد که ساختار همه نمونه ها آمورف است. طیف تراگسیل، عبور متوسط ۹۰٪ از این نمونه ها را نشان می دهد.

در نمونه های رشد یافته به روش تجزیه گرمایی افشانه ای اثر دمای زیرلایه، آهنگ شارش محلول و اثر ناخالصی آلومینیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک ZnS مورد بررسی قرار گرفته است. طیف های XRD ثبت شده از همه ی نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای، تشکیل ساختار مکعبی سولفید روی با راستای ترجیحی (۱۱۱) را تایید نمودند. تصاویر FESEM نمونه ها نشان دادند که سطح زیرلایه با لایه ی یکنواختی از سولفید روی که دارای ساختار دانه ای است پوشیده شده است. بررسی اثر دمای زیرلایه نشان داد که نمونه تهیه شده در دمای  $^{\circ}C$  ۵۰۰ نسبت به سایر نمونه ها دارای ساختار بلوری بهتر و اندازه دانه ی بزرگتری است. با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری نمونه ها از  $3/8 \text{ eV}$  به  $3/5 \text{ eV}$  کاهش می یابد.

بررسی اثر آهنگ شارش محلول نشان داد که این پارامتر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها تاثیر قابل ملاحظه ای دارد. با افزایش آهنگ شارش محلول، عبور متوسط نمونه ها به طور محسوسی کاهش و گاف نواری مستقیم نمونه ها نیز حدود  $200 \text{ meV}$  کاهش می یابد. بررسی اثر آلایش Al نشان داد که با افزایش آلایش Al تا ۵٪ وزنی، عبور در نمونه ها افزایش و با افزایش بیشتر از این مقدار (تا ۹٪) عبور کاهش می یابد.

کلید واژه ها: سولفید روی، لایه نازک، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، تجزیه گرمایی افشانه ای.

### لیست مقالات مستخرج از این پایان نامه

- ۱- آکده ، مرضیه ؛ قاضی ، محمد ابراهیم ؛ ایزدی فرد ، مرتضی؛ (۱۳۹۳)، "اثر دمای خشک سازی روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل"، انجمن فیزیک ایران دانشگاه سیستان و بلوچستان.
- ۲- آکده ، مرضیه ؛ ایزدی فرد ، مرتضی؛ قاضی ، محمد ابراهیم ؛ (۱۳۹۳)، "مطالعه اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک zns تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای"، دوازدهمین کنفرانس ماده چگال، دانشگاه صنعتی اصفهان.

## فهرست مطالب

### فصل اول

مقدمه	۲
۱-۱ لایه نازک	۲
۲-۱ مروری بر فیزیک مواد نیمرسانا	۳
۳-۱ معرفی سولفید روی و کاربردهای آن	۴
۱-۳-۱ ساختار ZnS	۵
۴-۱ مروری بر کارهای انجام شده روی لایه های نازک سولفید روی	۷
۵-۱ مروری بر کارهای انجام شده روی لایه های نازک سولفید روی آلومینیوم ۱۸	۱۸

### فصل دوم : مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک ZnS

#### به روش سل ژل و تجزیه گرمایی

مقدمه	۲۶
۱-۲ روش های رشد لایه نازک	۲۶
۲-۲ روش سل-ژل	۲۷
۱-۲-۲ پارامترهای شیمیایی موثر در روش سل-ژل	۲۸
۲-۲-۲ پارامترهای فیزیکی موثر در روش سل-ژل	۲۹
۳-۲-۲ دستگاه لایه نشانی چرخشی	۳۰
۴-۲-۲ آماده سازی سل	۳۱
۵-۲-۲ مرحله انباشت و عملیات بازپخت	۳۲



---

۳۲	..... دستگاه تجزیه گرمایی افشانه ای
۳۳	..... ۱-۳-۲ تهیه محلول
۳۴	..... ۴-۲ شستشوی زیرلایه
۳۴	..... ۵-۲ پارامتر های لایه نشانی به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

## فصل سوم

### برخی از روش های مشخصه یابی لایه های نازک رسانای شفاف

۳۶	..... مقدمه
۳۶	..... ۱-۳ مشخصه یابی ساختاری
۳۶	..... ۱-۱-۳ پراش پرتو X
۳۸	..... ۲-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۳۹	..... ۲-۳ مشخصه یابی اپتیکی
۳۹	..... ۱-۲-۳ طیف سنجی
۴۰	..... ۲-۲-۳ ضریب شکست
۴۱	..... ۳-۲-۳ تعیین ضخامت
۴۵	..... ۴-۲-۳ ضریب جذب
۴۶	..... ۵-۲-۳ ضریب خاموشی
۴۶	..... ۶-۲-۳ گاف نواری اپتیکی

## فصل چهارم

- مقدمه ..... ۴۸
- ۱-۴ بررسی اثر سرعت چرخش بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی ..... ۴۸
- ۱-۱-۴ خواص ساختاری ..... ۴۸
- ۲-۱-۴ خواص اپتیکی ..... ۴۹
- ۲-۴ بررسی اثر مدت زمان خشک سازی با لامپ IR بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی ..... ۵۲
- ۱-۲-۴ خواص ساختاری ..... ۵۳
- ۲-۲-۴ خواص اپتیکی ..... ۵۳
- ۴-۳ بررسی اثر عملیات خشک سازی با کوره الکتریکی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی ..... ۵۸
- ۱-۳-۴ خواص ساختاری ..... ۵۸
- ۲-۳-۴ خواص اپتیکی ..... ۵۹
- ۴-۴ بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی ..... ۶۴
- ۱-۴-۴ خواص ساختاری ..... ۶۵
- ۲-۴-۴ خواص اپتیکی ..... ۶۵
- ۵-۴ بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای ..... ۷۰

- ۷۰ ..... ۱-۵-۴ خواص ساختاری
- ۷۳ ..... ۲-۵-۴ خواص اپتیکی
- ۶-۴ بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  
سولفید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای ..... ۷۷
- ۷۸ ..... ۱-۶-۴ خواص ساختاری
- ۸۰ ..... ۲-۶-۴ خواص اپتیکی
- ۷-۴ تاثیر آلایش آلومینیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی  
تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای ..... ۸۴
- ۸۵ ..... ۱-۷-۴ خواص ساختاری
- ۸۷ ..... ۲-۷-۴ خواص اپتیکی

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴.....	شکل ۱-۱: طرح واره ای از نوارهای رسانش و ظرفیت در نیمرسانای آلاییده.....
۶.....	شکل ۲-۱: ساختار زینک بلند سولفید روی [۱۳].....
۷.....	شکل ۳-۱: ساختار ورتسایت سولفید روی [۱۳].....
.....	شکل ۴-۱: طیف های XRD لایه های نازک ZnS با نسبت Zn:S=۱:۴ در دماهای مختلف زیرلایه [۲۴].....
۱۰.....	.....
۱۱.....	شکل ۵-۱: طیف های عبور لایه های نازک ZnS در دماهای مختلف [۲۴].....
.....	شکل ۶-۱: تصاویر SEM لایه های نازک ZnS در دماهای الف) $400^{\circ}C$ ، ب) $450^{\circ}C$ ، ج) $500^{\circ}C$ [۲۴].....
۱۲.....	.....
.....	شکل ۷-۱: طیف های XRD لایه های نازک سولفید روی در دمای زیرلایه $450^{\circ}C$ با نسبت های مختلف Zn:S [۲۴].....
۱۳.....	.....
.....	شکل ۸-۱: الف) طیف های تراگیسیل لایه های ZnS تهیه شده در دمای زیرلایه $450^{\circ}C$ با نسبت های مختلف Zn:S، ب) طیف های جذب لایه های ZnS [۲۴].....
۱۳.....	.....
.....	شکل ۹-۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی [۲۴].....
۱۴.....	.....
.....	شکل ۱۰-۱: تصاویر SEM لایه سولفید روی الف) بدون بازپخت ب) بازپخت شده [۲۰].....
.....	شکل ۱۱-۱: تصاویر SEM لایه های نازک ZnS بازپخت شده و تهیه شده در دماهای مختلف الف) $75^{\circ}C$ ، ب) $80^{\circ}C$ ، ج) $85^{\circ}C$ ، د) $90^{\circ}C$ [۲۰].....
۱۶.....	.....

- شکل ۱-۱۲: طیف های پراش پرتو X لایه های نازک ZnS تهیه شده در دماهای  $80^{\circ}C$ ،  $85^{\circ}C$ ،  
 $90^{\circ}C$  بعد از بازپخت [۲۰]..... ۱۶
- شکل ۱-۱۳: طیف های تراگسیل لایه نازک ZnS قبل و بعد از بازپخت [۲۰]..... ۱۷
- شکل ۱-۱۴: طیف های تراگسیل لایه های نازک ZnS بازپخت شده [۲۰]..... ۱۷
- شکل ۱-۱۵: طیف های پراش پرتو X لایه های نازک ZnS آلائیده با درصد های مختلف Al  
 [۲۸]..... ۱۹
- شکل ۱-۱۶: تغییرات ثابت شبکه با درصد آلائش مختلف Al [۲۸]..... ۲۰
- شکل ۱-۱۷: طیف های تراگسیل لایه ها ZnS:Al با درصدهای مختلف Al [۲۸]..... ۲۰
- شکل ۱-۱۸: طیف های XRD لایه های نازک ZnS آلائش یافته با درصد های مختلف Al، الف) ۰.۲٪،  
 ب) ۰.۴٪، ج) ۰.۶٪، د) ۰.۸٪ [۲۹]..... ۲۱
- شکل ۱-۱۹: تصویر SEM لایه نازک ZnS:Al با غلظت ۰.۶٪ [۲۹]..... ۲۲
- شکل ۱-۲۰: الف) طیف های تراگسیل لایه های نازک آلائش شده با درصد های مختلف آلومینیوم  
 ب) نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی [۲۹]..... ۲۳
- شکل ۲-۱: تقسیم بندی روش های رشد لایه های نازک [۳۰]..... ۲۷
- شکل ۲-۲: دستگاه سل-ژل استفاده شده در این تحقیق مستقر در آزمایشگاه دانشگاه  
 شاهرود..... ۳۱
- شکل ۲-۳: دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه  
 شاهرود..... ۳۳

- شکل ۱-۳: (الف) دستگاه پراش پرتو x مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان و (ب) محل قرار گرفتن نمونه..... ۳۸
- شکل ۲-۳: طرحواره ای شامل اجزاء تشکیل دهنده یک میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۹
- شکل ۳-۳: (الف) یک دستگاه اسپکتروفوتومتر. (ب) جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد..... ۴۰
- شکل ۴-۳: نمونه ای از یک طیف عبور نوسانی اندازه گیری شده مربوط به لایه های نازک ZnS تهیه شده به روش سل-ژل در این پایان نامه..... ۴۱
- شکل ۱-۴: طیف های پراش پرتو X نمونه های ۷۱۵۰۰، ۷۲۰۰۰ و ۷۲..... ۴۹
- شکل ۲-۴: طیف های عبور لایه های نازک ZnS تهیه شده با سرعت چرخش متفاوت..... ۵۰
- شکل ۳-۴: تغییرات ضریب جذب لایه های نازک ZnS تهیه شده با سرعت چرخش مختلف بر حسب طول موج..... ۵۱
- شکل ۴-۴: تغییرات گاف نواری لایه های نازک سولفید روی بر حسب انرژی فوتون فرودی..... ۵۱
- شکل ۵-۴: نمودار ضریب شکست نمونه های ۷۱۵۰۰، ۷۲۰۰۰ و ۷۲۵۰۰..... ۵۲
- شکل ۶-۴: طیف های پراش پرتو X نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰..... ۵۳

- شکل ۴-۷: طیف های عبور لایه های خشک شده در مدت زمان های مختلف توسط لامپ IR  
 ۵۴.....
- شکل ۴-۸: نمودار ضریب جذب لایه های نازک ZnS بر حسب طول موج.....  
 ۵۵.....
- شکل ۴-۹: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه های نازک ZnS.....  
 ۵۶.....
- شکل ۴-۱۰: نمودار ضریب شکست نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰.....  
 ۵۷.....
- شکل ۴-۱۱: تغییرات ضریب خاموشی لایه های نازک سولفید روی بر حسب طول  
 موج.....  
 ۵۸.....
- شکل ۴-۱۲: طیف های XRD نمونه های S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>.....  
 ۵۹.....
- شکل ۴-۱۳: طیف های عبور اندازه گیری شده لایه های نازک سولفید روی در دماهای خشک سازی  
 مختلف.....  
 ۶۰.....
- شکل ۴-۱۴: نمودار ضریب جذب لایه های نازک ZnS بر حسب طول موج.....  
 ۶۱.....
- شکل ۴-۱۵: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>.....  
 ۶۲.....
- شکل ۴-۱۶: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>.  
 S<sub>3</sub>.....  
 ۶۳.....
- شکل ۴-۱۷: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>.  
 S<sub>3</sub>.....  
 ۶۴.....
- شکل ۴-۱۸: طیف های پراش پرتو X نمونه های S<sub>1</sub>، b۳۰۰ و b۴۰۰.....  
 ۶۵.....
- شکل ۴-۱۹: طیف های عبور بدون بازپخت و بازپخت شده نمونه S<sub>1</sub>.....  
 ۶۶.....



شکل ۴-۲۰: تغییرات ضریب جذب نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده.....۶۷

شکل ۴-۲۱: تغییرات گاف نواری نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>۳۰۰</sub> و b<sub>۴۰۰</sub>.....۶۸

شکل ۴-۲۲: نمودار تغییرات ضریب شکست نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>۳۰۰</sub> و b<sub>۴۰۰</sub> بر حسب طول موج

فوتون فرودی.....۶۹

شکل ۴-۲۳: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>۳۰۰</sub> و

b<sub>۴۰۰</sub>.....۶۹

شکل ۴-۲۴: طیف های XRD لایه های نازک سولفید روی رشد داده شده در دماهای زیرلایه

متفاوت.....۷۱

شکل ۴-۲۵: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای مورد

مطالعه.....۷۲

شکل ۴-۲۶: (الف) طیف های عبور، (ب) طیف های جذب نمونه های تهیه شده در دماهای زیرلایه

متفاوت.....۷۴

شکل ۴-۲۷: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه های رشد یافته در دماهای زیرلایه ای

مختلف.....۷۵

شکل ۴-۲۸: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه ها.....۷۶

شکل ۴-۲۹: نمودار تغییرات ضریب خاموشی نمونه های T<sub>۴۰۰</sub>، T<sub>۴۵۰</sub>، T<sub>۵۰۰</sub> بر حسب طول

موج.....۷۶

شکل ۴-۳۰: طیف های پراش پرتو X نمونه های ZnS تهیه شده با آهنگ های شارش R<sub>۱</sub>، R<sub>۲</sub>، R<sub>۳</sub> و

R<sub>۴</sub>.....۷۸

- شکل ۴-۳۱: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های  $R_1$ ،  $R_2$  و  $R_3$ ..... ۸۰
- شکل ۴-۳۲: طیف های عبور نمونه های تهیه شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه..... ۸۱
- شکل ۴-۳۳: نمودار ضریب جذب نمونه های مورد مطالعه بر حسب طول موج..... ۸۱
- شکل ۴-۳۴: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه های نازک سولفید روی رشد داده شده با آهنگ های شارش متفاوت..... ۸۲
- شکل ۴-۳۵: منحنی ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه..... ۸۳
- شکل ۴-۳۶: منحنی ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه..... ۸۴
- شکل ۴-۳۷: طیف های XRD لایه های نازک ZnS آرایش یافته با درصد های مختلف Al..... ۸۶
- شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM نمونه های مورد مطالعه..... ۸۷
- شکل ۴-۳۹: طیف های عبور لایه های ZnS:Al با درصد های مختلف Al..... ۸۸
- شکل ۴-۴۰: طیف های جذب لایه های ZnS:Al با غلظت های مختلف Al..... ۸۹
- شکل ۴-۴۱: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه های نازک ZnS آلائیده با درصد های مختلف Al..... ۹۰

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: برخی از ویژگی های ZnS.....	۵
جدول ۱-۲: ساختار سولفید روی گزارش شده توسط گروه های مختلف.....	۸
جدول ۱-۳: مقادیر ضریب شکست سولفید روی گزارش شده توسط گروه های مختلف.....	۹
جدول ۱-۴: مقادیر گاف نواری سولفید روی گزارش شده توسط گروه های مختلف.....	۹
جدول ۱-۵: تغییرات ترکیب شیمیایی، اندازه متوسط بلورک (D) و گاف نواری اپتیکی ( $E_g$ ) لایه های ZnS تهیه شده در دماهای زیرلایه متفاوت (S.T) [۲۴].....	۱۱
جدول ۱-۶: ضخامت لایه ها ZnS [۲۰].....	۱۴
جدول ۴-۱: ضخامت محاسبه شده نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰.....	۵۵
جدول ۴-۲: نتایج مربوط به محاسبه ضخامت نمونه ها.....	۶۱
جدول ۴-۳: نتایج مربوط به محاسبه گاف نواری نمونه ها.....	۶۲
جدول ۴-۴: پارامتر های بدست آمده از طیف های پراش پرتو X از نمونه ها.....	۷۱
جدول ۴-۵: مقادیر گاف نواری مستقیم نمونه های تهیه شده در دمای زیرلایه متفاوت.....	۷۵
جدول ۴-۶: نتایج حاصل از بررسی طیف های XRD در نمونه های مورد مطالعه.....	۷۹
جدول ۴-۷: مقادیر گاف نواری لایه های نازک سولفید روی تهیه شده با آهنک های شارش متفاوت.....	۸۲

جدول ۴-۸: نتایج حاصل از بررسی طیف های XRD در نمونه های مورد مطالعه..... ۸۶

جدول ۴-۹: مقادیر گاف نواری لایه های نازک آرایش شده با درصد های مختلف

آلومینیوم..... ۸۹





# فصل اول 1

مقدمه‌ای بر لایه‌های نازک

سولفید روی و مروری بر کارهای انجام شده

## مقدمه

دنیای مدرن امروزه خواستار استفاده از قابلیت های متعدد مواد است. در تولیدات مهندسی، اساس طراحی قطعات بر مبنای استفاده از دو بخش سطح و عمق صورت می گیرد. بار مکانیکی توسط کل قطعه تحمل می شود و سطح قطعه وظیفه حفاظت از آن را در برابر پدیده های سطحی بر عهده دارد. طبیعی است که یک ماده واحد به تنهایی قادر به پاسخگویی به چنین نیازهایی نیست و لذا بایستی از مواد مرکبی که شامل آلیاژهای خاص با پوشش های مناسب است، استفاده نمود. مفید بودن خصوصیات لایه های نازک و جالب توجه بودن مطالعه بر روی رفتار جامدهای دو بعدی باعث شده که چه از نظر علمی و چه از نظر تکنولوژی به لایه های نازک توجه ویژه ای شود. تاریخچه استفاده از لایه های نازک به عهد باستان و در حدود ۳۴۰۰ سال پیش برمی گردد که این روند تا به امروز ادامه داشته است. احتمالاً اولین لایه های نازک مدرن و امروزی در سال ۱۸۳۸ میلادی و به روش الکترولیز بدست آمده است. امروزه تکنولوژی ساخت لایه های نازک بسیار گسترده شده است و هم اکنون ساخت نانو لایه های نازک در حال تکوین می باشد. لایه های نازک در ساخت وسایل نوری، الکترونیکی و اپتوالکترونیک، آینه های لیزر و قطعات اکوستیکی نقش اساسی دارد و سالانه مبالغ زیادی صرف تحقیقات و سرمایه گذاری در این زمینه می شود [۱].

### ۱-۱ لایه نازک

یک لایه نازک از انباشت ماده مورد نظر روی یک سطح (زیرلایه) ایجاد می شود. این وضعیت می تواند باعث ایجاد خواص الکترونیکی، فیزیکی و مکانیکی جدیدی شود، که نه الزاماً خصوصیات ماده ی مجزای تشکیل دهنده لایه را داشته باشد و نه خصوصیات سطحی که لایه بر روی آن انباشت شده است [۲].



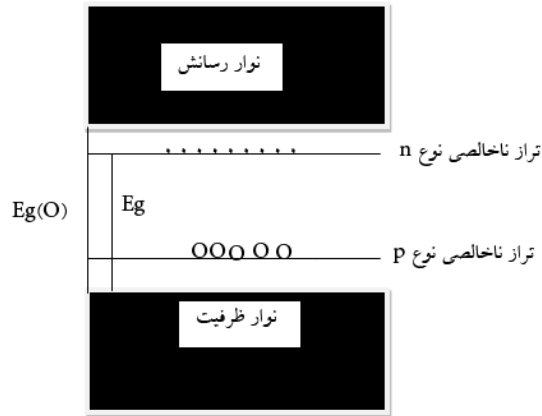
لایه های نازک و بسیار نازک، از دو ویژگی مهم برخوردار هستند. اولین ویژگی، ضخامت زیرمیکرونی آن ها است که هر چه به ابعاد نانو نزدیک تر شود، ویژگی های متفاوت تری را برای لایه بوجود می آورد. دومین ویژگی آن است که نسبت سطح به ضخامت لایه بسیار بزرگ باشد. این دو ویژگی باعث پدید آمدن خواص متفاوت و کاربردی می شوند [۳].

## ۲-۱ مروری بر فیزیک مواد نیمرسانا

مواد جامد را از نظر رسانای الکتریکی می توان به سه گروه کلی رسانا، نیمرسانا و عایق تقسیم بندی نمود. نیمرساناها دارای رسانندگی بین رسانندگی نارساناها و رساناها هستند. رسانندگی یک نیمرسانا بطور کلی نسبت به دما، میدان مغناطیسی و مقدار دقیق اتم های ناخالصی حساسیت دارد. این حساسیت در رسانندگی، نیمرساناها را به یکی از مهمترین مواد برای کاربردهای الکترونیکی تبدیل می کند [۴]. در مواد رسانا نوار رسانش نیمه پر است و در بعضی مواقع نوار ظرفیت و نوار رسانش همپوشانی دارند اما در مواد عایق و نیمرسانا نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی است. در مواد نیمرسانا گاف نواری کوچک است و با بالا بردن دما، اعمال میدان الکتریکی و یا با آرایش نمونه می توان شرایط گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش را فراهم نمود.

یکی از مهمترین مباحث در فیزیک نیمرسانا آرایش نیمرسانا می باشد. وجود مقدار کم و کنترل شده ناخالصی های معین در یک نیمرسانا بر خواص الکتریکی تاثیر بسزایی خواهد داشت. اگر یک نیمرسانا با عناصری که در لایه ظرفیت آن الکترون های بیشتری نسبت به عناصر ماده اصلی (میزبان) وجود دارد آرایش شود، در این صورت حامل های بار الکترون ها بوده و یک نیمرسانای نوع n خواهیم داشت، تراز های ناخالصی در این حالت پایین نوار رسانش قرار می گیرند. اگر نیمرساناها با عناصری که در لایه ظرفیت آن ها الکترون های کمتری نسبت به عناصر ماده اصلی وجود دارد آرایش شود، حامل های بار حفره ها بوده و این نیمرسانا را نیمرسانای نوع p می نامند. تراز های ناخالصی

در این ماده بالای نوار ظرفیت قرار می گیرد [۵]. شکل (۱-۱) طرح واره ای از نوارهای رسانش و ظرفیت را در نیمرسانای آلایش یافته با ناخالصی را نشان می دهد.



شکل ۱-۱: طرح واره ای از نوارهای رسانش و ظرفیت در نیمرسانای آلایش یافته.

### ۳-۱ معرفی سولفید روی و کاربردهای آن

سولفید روی یک نیمرسانای مهم از ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI می باشد. که در آن اتم Zn و S به ترتیب در گروه VI و II جدول تناوبی قرار دارند. اتم Zn دارای عدد اتمی ۳۰، شعاع اتمی ۱۳۳/۰ نانومتر و شعاع یونی ۰۷۴/۰ نانومتر است درحالیکه اتم S دارای عدد اتمی ۱۶، شعاع اتمی ۱۰۱/۰ نانومتر و شعاع یونی ۱۸۴/۰ نانومتر است. سولفید روی ویژگی های برجسته ای از جمله گاف نواری پهن (در دمای اتاق)، ضریب شکست (۳/۲) و ثابت دی الکتریک بالایی دارد [۶]. همچنین ZnS به عنوان ترکیبی شناخته می شود که دارای خواص فوتولومینسانس (PL) و الکترولومینسانس (EL) است [۷]. نیمرساناهایی مانند ZnS به دلیل داشتن گاف نواری بزرگ کاربردهای زیادی در محدوده ی طول موج نور آبی دارند. به همین علت ویژگی های اپتیکی و الکترونیکی آن ها مهم هستند. از جمله کاربردهای این نیمرسانا می توان به استفاده در ساخت صفحات نمایش، کلید زنی وسایل نوری، حسگرهای نوری، فیلتر های دی الکتریک، سلول های خورشیدی، پنجره های اپتیکی، قطعات لیزر حالت جامد، بازتابنده ها، حافظه های اپتیکی اشاره کرد [۸]. برخی دیگر از ویژگی های سولفید روی

در جدول ۱-۱ گزارش شده است.

جدول ۱-۱: برخی از ویژگی های سولفید روی [۹].

۵/۴۰۹ Å	ثابت شبکه
۹۷/۴۷۴ g/mol	جرم مولی
۴/۰۸ g/cm <sup>3</sup>	چگالی
۱۱۸۵°C	نقطه ذوب
۰/۴۶۹ J/gk	گرمای ویژه
۱۰ <sup>۷</sup> Ωcm	مقاومت ویژه

### ۱-۳-۱ ساختار سولفید روی

سولفید روی می تواند با دو ساختار مکعبی (زینک بلند)<sup>۱</sup> و شش گوشه<sup>۲</sup> (ورتسایت) متبلور شود که ساختار زینک بلند آن گاف نواری کوچکتری نسبت به ساختار ورتسایت دارد [۱۰]. ساختار زینک بلند از نظر اپتیکی همسانگرد است در حالی که فاز دیگر یعنی ورتسایت ناهمسانگرد با محور قطبی (C) می باشد [۱۱]. سولفید روی در دمای ۳۰۰ K در ساختار زینک بلند و در دمای ۱۲۹۶ K در ساختار ورتسایت متبلور می شود. به دلیل اینکه ساختار زینک بلند در دمای اتاق شکل می گیرد لذا این ساختار در مقایسه با ساختار ورتسایت پایدارتر است [۱۲].

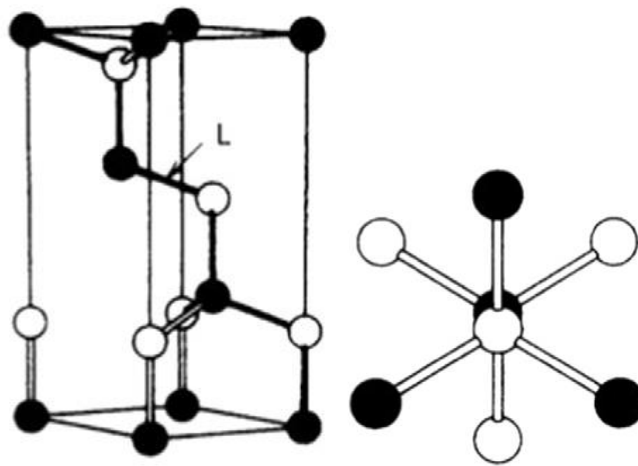
ساختار زینک بلند شامل دو شبکه مکعبی مرکز سطحی<sup>۳</sup> (fcc) است که یک شبکه به اندازه یک چهارم فاصله در راستای قطر اصلی مکعب (یعنی تغییر مکانی به اندازه  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ ) نسبت به شبکه

<sup>۱</sup>Zinc blende

<sup>۲</sup>Wurtzite

<sup>۳</sup>Face Centred Cubic

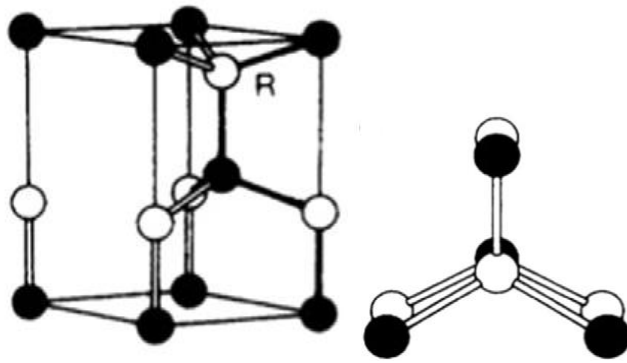
دیگر جا به جا شده است. در این ساختار هر اتم Zn در مرکز یک چهار وجهی از اتم های S قرار گرفته و هر اتم S دارای چهار نزدیکترین همسایه Zn در محل های مشابه است. این ساختار به گونه ای است که اگر Zn و S با هم جا به جا شوند، باز همان ساختار بدست می آید. سولفید روی در این ساختار، دارای پارامترهای شبکه  $a=b=c=41/5\text{\AA}$  و گاف نواری آن بین  $3/7\text{ eV}$  تا  $3/5\text{ eV}$  می باشد [۱۳]. ساختار زینک بلند سولفید روی در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل ۲-۱: ساختار زینک بلند سولفید روی [۱۳].

سولفید روی در ساختار ورتسایت از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوشه<sup>۱</sup> (hcp) تشکیل شده که به اندازه  $\frac{3}{8}$  در امتداد محور C جا به جا شده است. این ساختار دارای تقارن چهار وجهی است به این صورت که هر اتم Zn توسط چهار اتم S احاطه شده است. سولفید روی در این ساختار دارای پارامترهای شبکه  $a=b=3/82\text{\AA}$ ،  $c=6/26\text{\AA}$  و گاف نواری آن بین  $3/7\text{ eV}$  تا  $3/9\text{ eV}$  می باشد [۱۳]. ساختار ورتسایت سولفید روی در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.

<sup>۱</sup>Hexagonal Close Packing



شکل ۱-۳: ساختار ورتسایت سولفید روی [۱۳].

#### ۴-۱ مروری بر کارهای انجام شده روی لایه‌های نازک سولفید روی

در طی سالیان متمادی، تلاش‌های بسیاری به منظور کشف و بررسی خواص اپتیکی و ساختاری لایه‌های نازک ZnS رشد داده شده با به کارگیری روش‌های مختلف، انجام شده است. برخی از این خواص عبارتند از: گاف نواری اپتیکی، میزان عبور و جذب در نواحی مختلف طیف الکترومغناطیسی، ضریب شکست و ساختار. در جدول‌های (۱-۲) تا (۱-۴) خلاصه‌ای از نتایج بدست آمده توسط گروه‌های مختلف گزارش شده است.

جدول ۱-۲: ساختار سولفید روی گزارش شده توسط گروه های مختلف.

مرجع	ساختار	روش	نویسندگان
[۱۴]	مکعبی	هیدروترمال	Zhulai Li et al.[2011]
[۱۵]	شش گوشه	تجزیه گرمایی افشانه ای	Evren Turan et al.[2007]
[۱۶]	بس بلور	سل-ژل (غوطه وری)	Abdullah Goktas et al.[2011]
[۱۷]	مکعبی	تجزیه گرمایی افشانه ای	Tayfur Kucukomeroglu et al.[2007]
[۱۸]	مکعبی	رسوب شیمیایی	Arup Kanti Kole et al.[2012]
[۱۹]	مکعبی	رسوب شیمیایی	R. P. Pawar et al. [2013]
[۲۰]	آمورف	حمام شیمیایی	Limei Zhou et al.[2012]
[۲۱]	آمورف	سیلار	Lindroos et al.[1994]

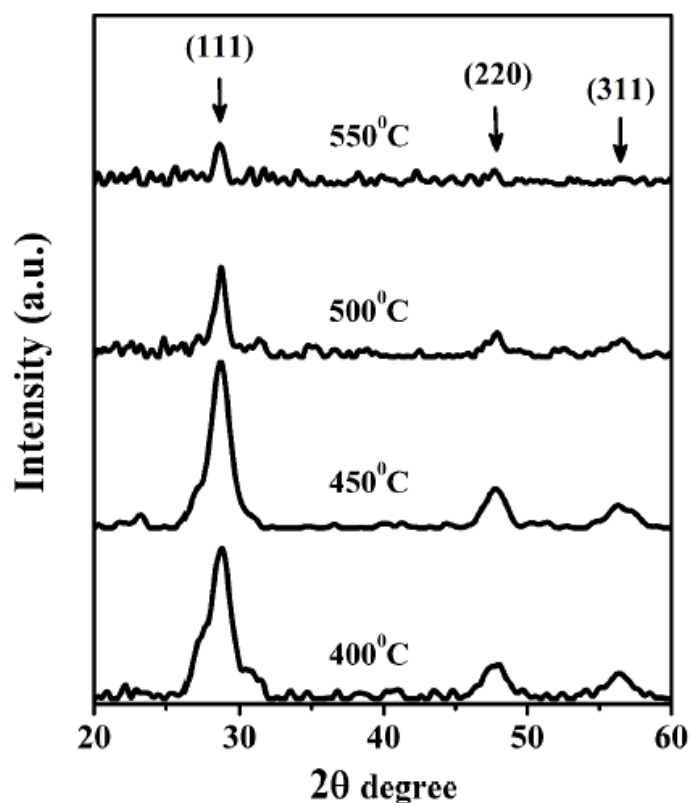
جدول ۱-۳: مقادیر ضریب شکست سولفید روی گزارش شده توسط گروه های مختلف

مرجع	ضریب شکست	روش	نویسندگان
[۲۲]	(۱/۸-۲/۲) با افزایش دمای بازپخت ضریب شکست افزایش یافته است.	سل- ژل (چرخشی)	B. Bhattacharje et al.[2002]
[۲۳]	۲/۲-۲/۳ با افزایش دمای زیرلایه ضریب شکست کاهش یافته است.	close-space sublimation	M. Ashraf et al.[2010]
[۱۶]	۲/۲۵۴-۲/۲۹۸ با افزایش ضخامت ضریب شکست افزایش یافته است.	سل- ژل (غوطه وری)	Abdullah Goktas et al.[2011]
[۲۴]	۲/۹-۲/۵ با افزایش نسبت اتمی Zn:S ضریب شکست افزایش یافته است	تجزیه گرمایی افشانه ای	Rangnath V.Zaware et al.[2014]

جدول ۱-۴: مقادیر گاف نواری سولفید روی گزارش شده توسط گروه های مختلف.

مرجع	گاف نواری اپتیکی eV	روش	نویسندگان
[۲۲]	۳/۹۶-۴/۲۷ با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد	سل- ژل (چرخشی)	B.Bhattacharje et al.[2001]
[۲۵]	۳/۷۵-۴/۱ با افزایش PH محلول کاهش می یابد.	PVA	Jyoti P.Borah et al.[2008]
[۲۶]	۳/۵۳-۳/۶۴ با افزایش دمای زیرلایه افزایش می یابد.	تجزیه گرمایی افشانه ای	A.Ashour et al.[1994]
[۲۷]	۳/۸۴-۳/۹ با افزایش مدت زمان لایه نشانی افزایش می یابد.	حمام شیمیایی	S. Kalyanasundaram et al[2013]

لایه های نازک ZnS در سال ۲۰۱۴ توسط رنگناد و همکارانش<sup>۱</sup> به روش تجزیه گرمایی افشانه ای از محلول آبی مخلوط کلرید روی و تیواوره روی زیرلایه شیشه معمولی لایه نشانی شدند [۲۴]. در این تحقیق آن ها اثر دمای زیرلایه و نسبت پیش ماده (Zn:S) را روی ویژگی های ساختاری و اپتیکی این نمونه ها مورد بررسی قرار دادند. شکل (۴-۱) طیف پراش پرتو X لایه های نازک ZnS تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ °C با نسبت Zn:S=۱:۴ را نشان می دهد. ساختار نمونه ها در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ °C مکعبی بس بلوری با راستای ترجیحی (۱۱۱) می باشد. با افزایش دمای زیرلایه از ۴۰۰ تا ۵۰۰ °C اندازه بلورک ها از ۷/۴ nm به ۷/۸ nm افزایش می یابد.



شکل ۴-۱: طیف های XRD لایه های نازک ZnS با نسبت Zn:S=۱:۴ در دماهای مختلف زیرلایه [۲۴].

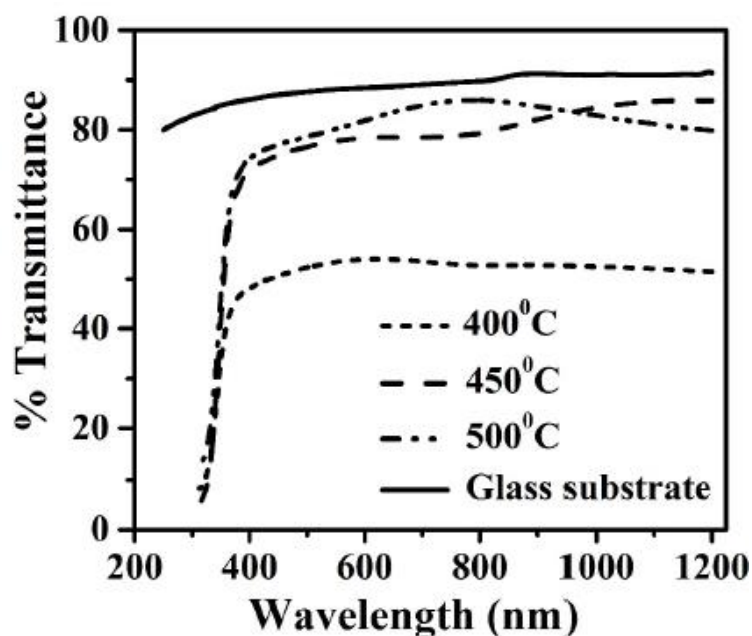
<sup>1</sup>Rangnathet al.



طیف های عبور اپتیکی لایه های نازک ZnS تهیه شده در دماهای مختلف ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ °C با نسبت Zn:S=۱:۴ در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. مقدار عبور اپتیکی برای لایه های تهیه شده در دماهای ۴۵۰ و ۵۰۰ °C در ناحیه مرئی و فرورسرخ نزدیک ۸۰٪ است و برای نمونه در دمای ۴۰۰ °C حدود ۴۵٪ است. گاف نواری اپتیکی گزارش شده برای لایه تهیه شده در دمای ۴۵۰ °C (۴۵ eV) از بقیه نمونه ها بزرگتر است (جدول ۵-۱).

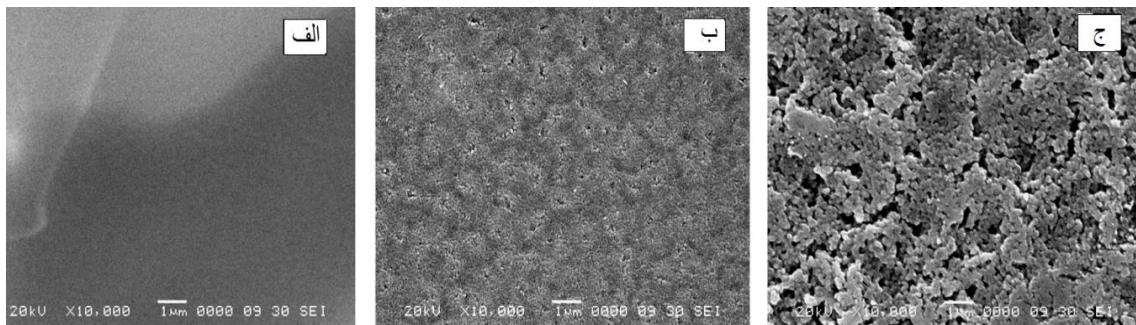
جدول ۵-۱: تغییرات ترکیب شیمیایی، اندازه متوسط بلورک (D) و گاف نواری اپتیکی ( $E_g$ ) لایه های ZnS تهیه شده در دماهای زیرلایه متفاوت (S.T) [۲۴].

S. T	C	O	Cl	S	Zn	(O/Zn)	(S/Zn)	D	$E_g$
(°C)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	ratio	ratio	(nm)	(eV)
400	1.12	3.95	10.01	43.01	41.91	0.094	1.02	4.7	2.80
450	1.20	2.29	5.35	43.23	47.93	0.048	0.90	5.0	3.61
500	1.89	5.31	4.74	41.52	46.54	0.114	0.892	8.7	3.52



شکل ۵-۱: طیف های عبور لایه های نازک ZnS در دماهای مختلف [۲۴].

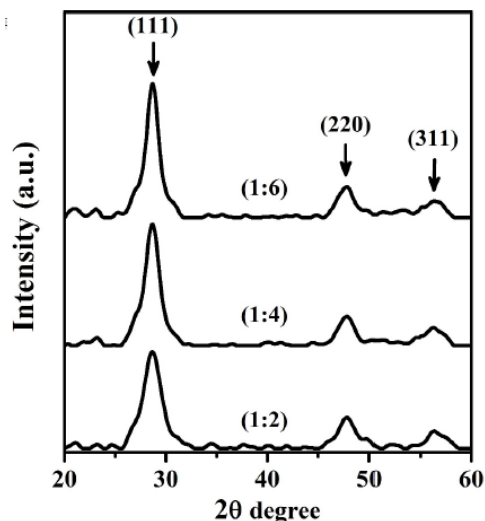
تصاویر SEM (شکل ۱-۶) نشان می دهد که سطح لایه نازک ZnS تشکیل شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  صاف نیست و به شکل یک تکه است و دانه هایش دیده نمی شوند. سطح لایه های تشکیل شده در دماهای  $450^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  به دلیل رشد غیر یکنواخت دانه ها در جهت های مختلف زبرتر است. تصاویر SEM همچنین نشان می دهد که اندازه دانه ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بزرگتر از دمای  $450^{\circ}\text{C}$  است. در این لایه ها دانه ها متراکم هستند.



شکل ۱-۶: تصاویر SEM لایه های نازک ZnS در دماهای الف)  $400^{\circ}\text{C}$ ، ب)  $450^{\circ}\text{C}$ ، ج)  $500^{\circ}\text{C}$  [۲۴].

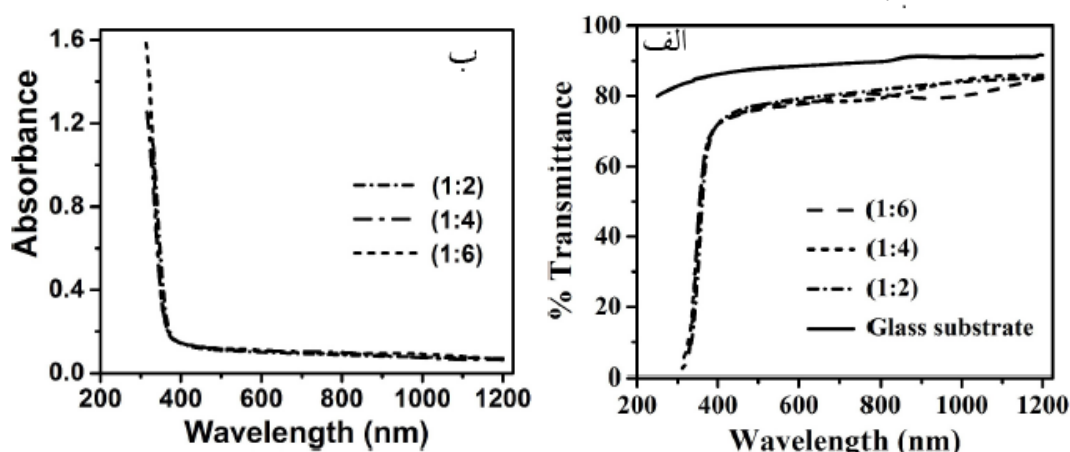
مطالعه ساختار، ریخت شناسی سطح و ویژگی های اپتیکی توسط این گروه نشان داد که لایه نازک ZnS تهیه شده با نسبت Zn:S=۱:۴ و در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  بلوری است و گاف نواری بزرگتری دارد و مقدار ZnO آن کمتر است. بنابراین دمای زیر لایه  $450^{\circ}\text{C}$  برای تهیه لایه های نازک ZnS به روش تجزیه گرمایی افشانه ای با استفاده از محلول کلرید روی و تیواوره مناسب است.

طیف های XRD (شکل ۱-۷) لایه های نازک ZnS تهیه شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  با نسبت های Zn:S=(۱:۲)، (۱:۴)، (۱:۶) نشان می دهد که همه لایه ها ساختار مکعبی بس بلوری با راستای ترجیحی (۱۱۱) دارند. با افزایش نسبت Zn:S شدت قله (۱۱۱) افزایش و باریکتر می شود در نتیجه بلورینگی لایه ها بهتر می شود. همچنین اندازه بلورک ها با افزایش نسبت Zn:S، از ۴ nm به ۵/۶ nm تغییر می کند که این افزایش را به کاهش تدریجی نقص های شبکه با افزایش نسبت پیش ماده های محلول نسبت داده اند.



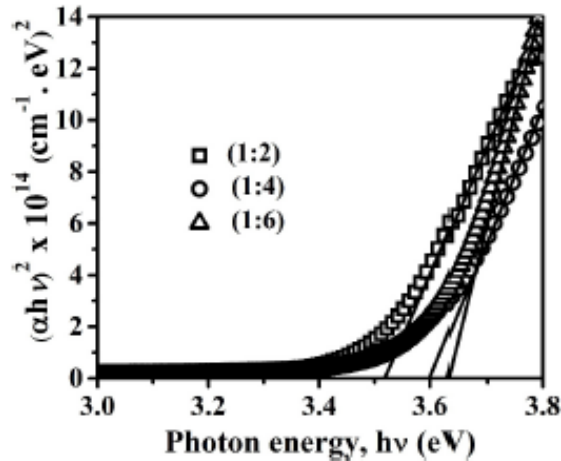
شکل ۱-۷: طیف های XRD لایه های نازک سولفید روی در دمای زیرلایه  $450^{\circ}C$  با نسبت های مختلف Zn:S [۲۴].

مطالعات اپتیکی این نمونه ها با استفاده از اندازه گیری های طیف های تراگسیل و جذب اپتیکی آن ها انجام شد. عبور اپتیکی (شکل ۱-۸ الف) همه نمونه ها در ناحیه مرئی و فرورسرخ حدود ۸۰٪ است. لبه جذب اپتیکی (شکل ۱-۸ ب) برای لایه های نازک تقریباً است که نشان دهنده ی این واقعیت است که لایه های نازک تهیه شده با روش تجزیه گرمایی افشانه ای تقریباً در شکل، اندازه بلورک ها و توزیع پیش ماده ها همگن بوده اند. ضخامت همه لایه ها تقریباً ۲۸۰ nm بود.



شکل ۱-۸: الف) طیف های تراگسیل لایه های ZnS تهیه شده در دمای زیرلایه  $450^{\circ}C$  با نسبت های مختلف Zn:S. ب) طیف های جذب لایه های ZnS [۲۴].

محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با استفاده از برون‌یابی خطی نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی نشان داد که با افزایش نسبت Zn:S گاف نواری از ۳/۵۳۴ eV به ۳/۶۳۴ eV افزایش می‌یابد (شکل ۹-۱).



شکل ۹-۱: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی [۲۴].

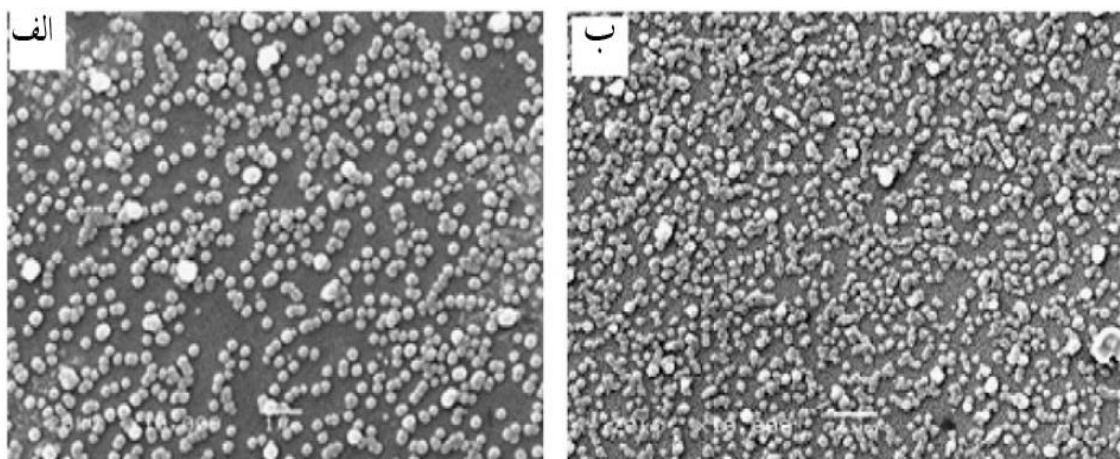
لیمی زو و همکارانش<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۲ با استفاده از پیش ماده های سولفات روی (ZnSO<sub>4</sub>), آمونیاک (NH<sub>4</sub>OH), تیوره SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> و آب دوبار تقطیر لایه های نازک سولفید روی را روی زیرلایه شیشه و در دماهای رشد مختلف (۷۵ °C, ۸۰ °C, ۸۵ °C, ۹۰ °C, ۹۵ °C) به روش CBD تهیه کردند [۲۰]. همه نمونه ها را در دمای ۲۰۰ °C بازپخت دادند. در این تحقیق آن ها اثر دمای رشد را روی ویژگی های ساختاری و اپتیکی این نمونه ها مورد بررسی قرار دادند. ضخامت لایه های ZnS تهیه شده (جدول ۶-۱) به طور نامنظم با افزایش دمای رشد تغییر می کند

<sup>1</sup>Limei Zhou et al.

جدول ۱-۶: ضخامت لایه ها ZnS [۲۰].

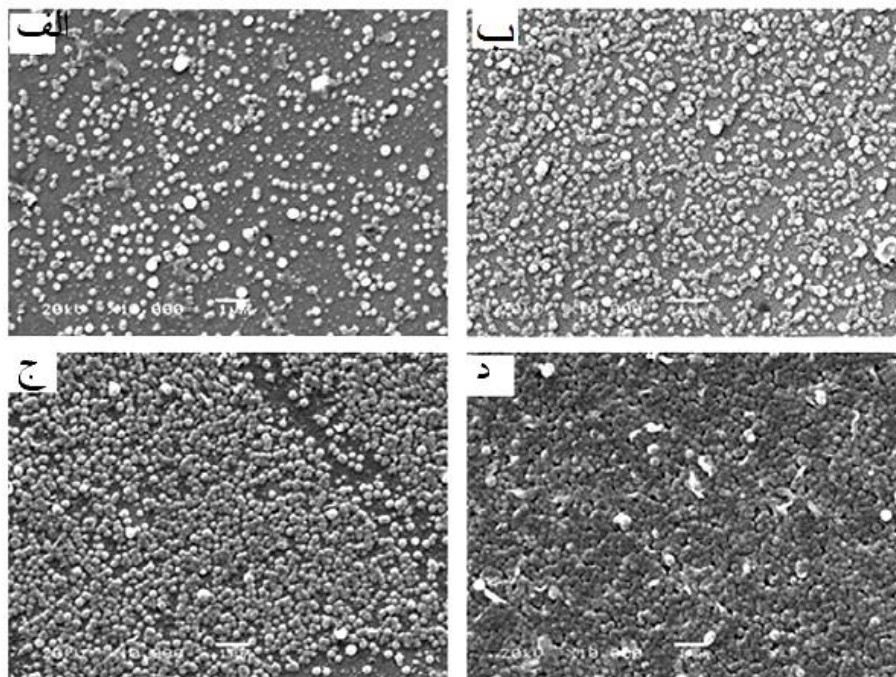
Deposition temperature	Deposited thickness (nm)	Annealed thickness (nm)
75 °C	79	73
80 °C	102	145
85 °C	155	111
90 °C	119	200
95 °C	96	156

ریخت شناسی سطح نمونه ها با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۱-۱) تصاویر SEM لایه نازک ZnS بدون بازپخت و بازپخت شده را نشان می دهد. سطح لایه بازپخت شده همگن تر و توزیع دانه ها یکنواخت تر از لایه بدون بازپخت است.



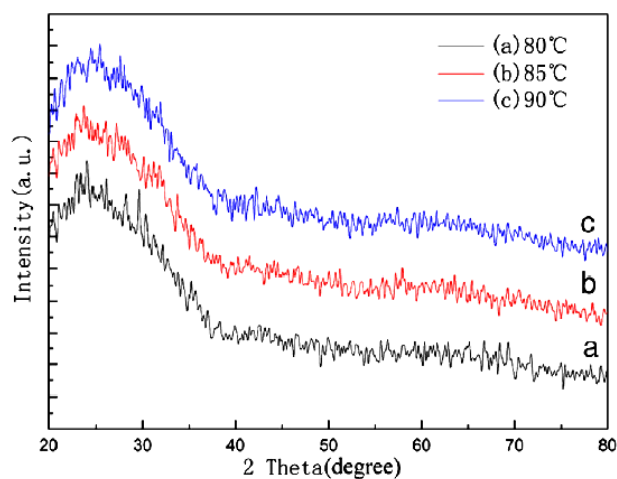
شکل ۱-۱: تصاویر SEM لایه سولفید روی الف) بدون بازپخت ب) بازپخت شده [۲۰].

تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های رشد داده شده در دماهای مختلف  $75^{\circ}\text{C}$ ،  $80^{\circ}\text{C}$ ،  $85^{\circ}\text{C}$ ،  $90^{\circ}\text{C}$  بعد از بازپخت در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. تصاویر نشان می دهد که در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  چندین دانه بزرگ روی سطح وجود دارد. در دماهای بالاتر لایه ها کاملاً با دانه های بزرگ تر پوشیده شده است. اندازه متوسط دانه ها با افزایش دمای رشد، افزایش یافته است. این نشان می دهد که دمای بالاتر رشد تاثیر بسزایی در همگن بودن لایه های ZnS در زمان رشد یکسان دارد.



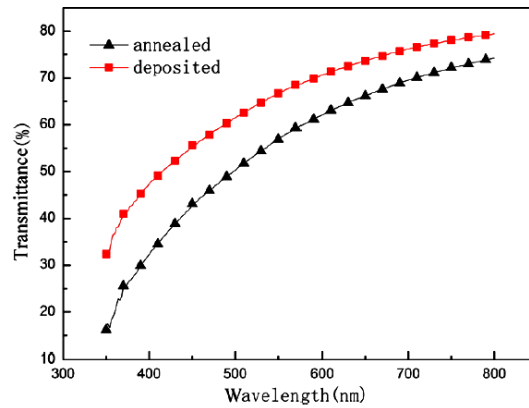
شکل ۱-۱۱: تصاویر SEM لایه های نازک ZnS بازپخت شده و تهیه شده در دماهای مختلف الف)  $75^{\circ}\text{C}$ ، ب)  $80^{\circ}\text{C}$ ، ج)  $85^{\circ}\text{C}$ ، د)  $90^{\circ}\text{C}$  [۲۰].

شکل (۱-۱۲) طیف های پراش پرتو X لایه های نازک ZnS تهیه شده در دماهای مختلف  $80^{\circ}\text{C}$ ،  $85^{\circ}\text{C}$ ،  $90^{\circ}\text{C}$  را بعد از بازپخت نشان می دهد. همانطور که از شکل ملاحظه می شود ساختار همه نمونه ها آمورف است.



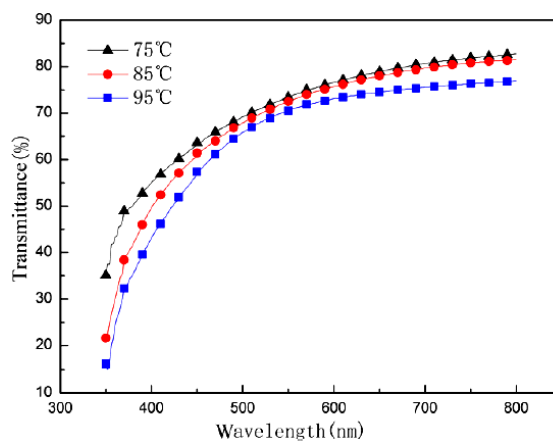
شکل ۱-۱۲: طیف های پراش پرتو X لایه های نازک ZnS تهیه شده در دماهای  $80^{\circ}\text{C}$ ،  $85^{\circ}\text{C}$ ،  $90^{\circ}\text{C}$  بعد از بازپخت [۲۰].

طیف های تراگیسیل لایه ZnS تهیه شده در دمای  $80^{\circ}C$  و بعد از بازپخت در شکل (۱۳-۱) نشان داده شده است. عبور اپتیکی لایه بازپخت داده شده در طول موج  $350-800$  nm کمتر از لایه بدون بازپخت است. این کاهش به این دلیل است که بعد از بازپخت سطح لایه همگن و چگالی نقص ها کمتر می شود.



شکل ۱۳-۱: طیف های تراگیسیل لایه نازک ZnS قبل و بعد از بازپخت [۲۰].

شکل (۱۴-۱) طیف های تراگیسیل لایه های نازک سولفید روی تهیه شده در دماهای  $75^{\circ}C$ ،  $85^{\circ}C$ ،  $95^{\circ}C$  را که به مدت ۲ ساعت در دمای  $200^{\circ}C$  بازپخت داده شده اند را نشان می دهد. عبور اپتیکی برای طول موج های بیشتر از  $600$  nm حدود ۷۵٪ است. عبور با افزایش دمای رشد کاهش پیدا می کند که ممکن است به دلیل ضخامت های متفاوت لایه ها باشد.



شکل ۱۴-۱: طیف های تراگیسیل لایه های نازک ZnS بازپخت شده [۲۰].

## ۵-۱ مروری بر کارهای انجام شده روی لایه‌های نازک سولفید روی آلاییده با

### آلومینیوم

پرتاپ و همکارانش<sup>۱</sup> در سال ۲۰۰۸ لایه‌های سولفید روی آلاییده با آلومینیوم را به روش تبخیر روی زیرلایه شیشه در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  با درصد آرایش مختلف آلومینیوم (۰-۱۰٪) رشد دادند [۲۸]. پودر ZnS:Al مورد نیاز برای تبخیر در آزمایشگاه را با روش رسوب شیمیایی آماده کردند. در این تحقیق آن‌ها اثر آرایش آلومینیوم را روی ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و اپتیکی این نمونه‌ها مورد بررسی قرار دادند. الگوی پراش پرتو X نمونه‌های بدست آمده توسط این گروه (شکل ۱-۱۵) نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی (زینک بلند) بوده و راستای ترجیحی تشکیل بلور راستای (۱۱۱) است. تفاوت چندانی بین طیف پراش پرتو X لایه‌های سولفید روی خالص با لایه‌های آرایش یافته با آلومینیوم تا آرایش ۶٪ اتمی مشاهده نمی‌شود. برای درصد آرایش بیشتر از این مقدار (تا ۱۰٪ اتمی) در طیف‌های XRD نمونه‌ها فاز ثانوی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نیز مشاهده شد. همچنین موقعیت قله (۱۱۱) با افزایش آرایش تا میزان ۶٪ به سمت زوایای بزرگتر و برای آرایش بیشتر از ۶٪ به سمت زاویه‌های کوچکتر جا به جا می‌شود.

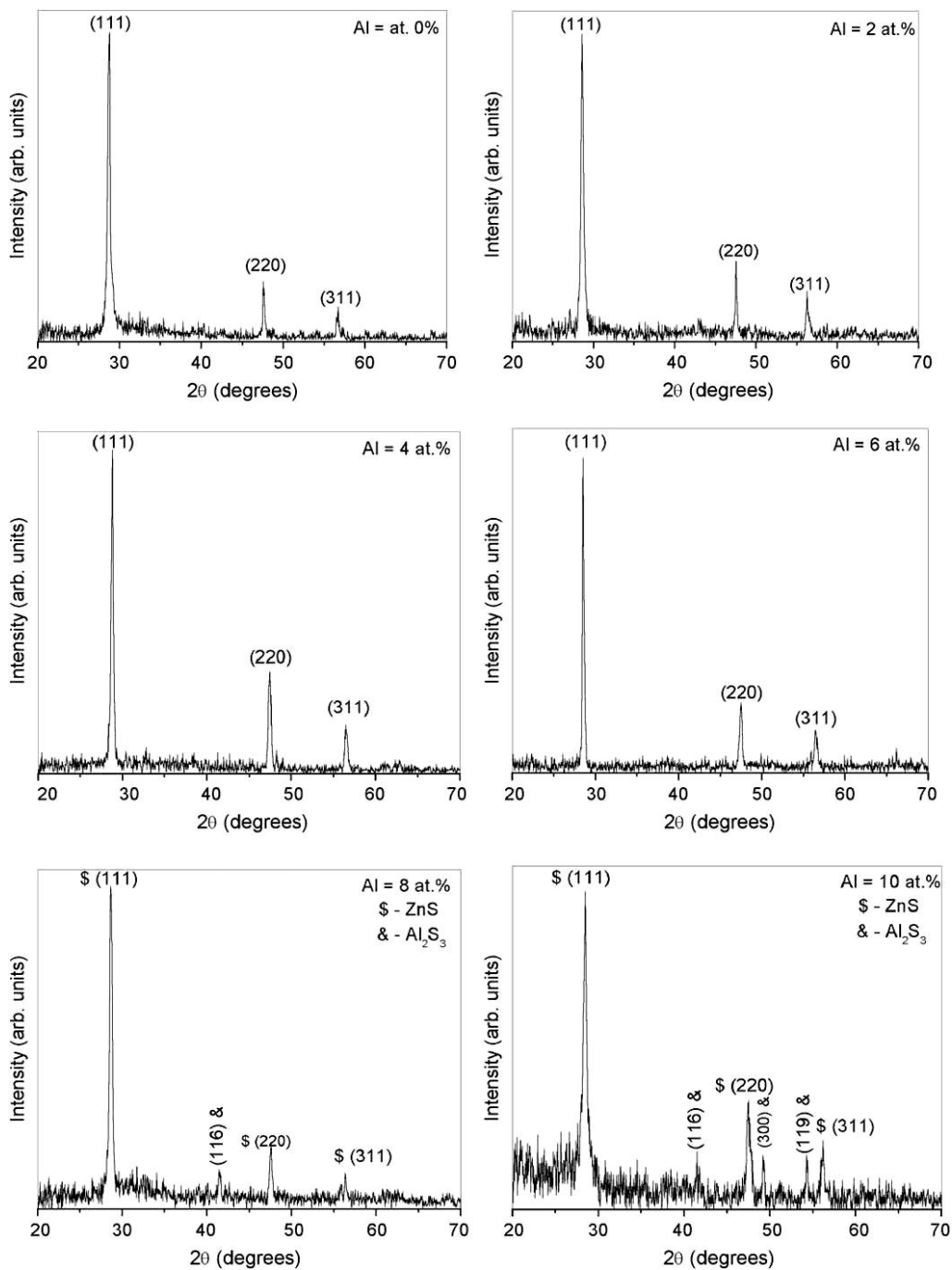
اندازه بلورک با افزایش درصد آرایش تا ۶٪ اتمی از ۴۲ nm به ۵۶ nm افزایش و با درصد

آرایش بالاتر به ۳۱ nm کاهش می‌یابد.

---

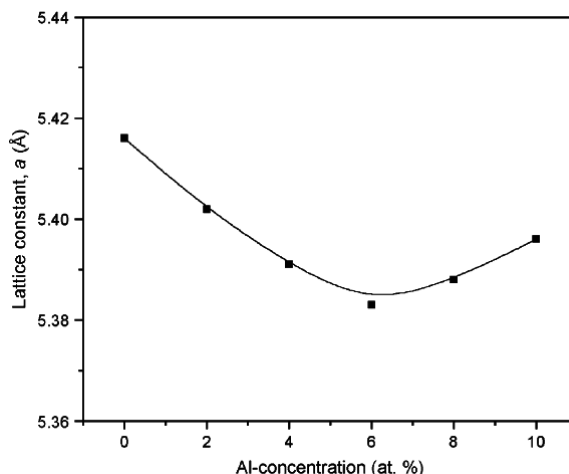
<sup>۱</sup>P. Prathap et al.





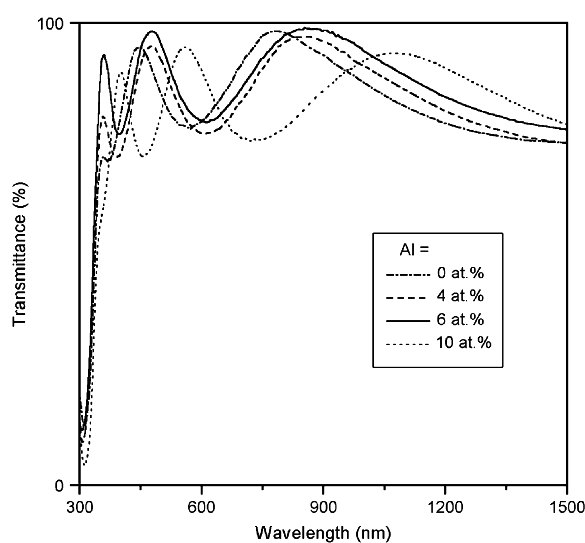
شکل ۱-۱۵: طیف های پراش پرتو X لایه های نازک ZnS آلائیده با درصد های مختلف Al [۲۸].

تغییرات ثابت شبکه  $a$  بر حسب تابعی از درصد آلائش آلومینیوم در شکل (۱-۱۶) نشان داده شده است. ثابت شبکه برای سولفید روی حدود  $416/5 \text{ \AA}$  می باشد. با توجه به شکل ملاحظه می شود که با افزایش درصد آلائش تا ۶٪ اتمی ثابت شبکه کاهش یافته و برای آلائش بیشتر از ۶٪ افزایش یافته است.



شکل ۱-۱۶: تغییرات ثابت شبکه با درصد آلیش مختلف Al [۲۸].

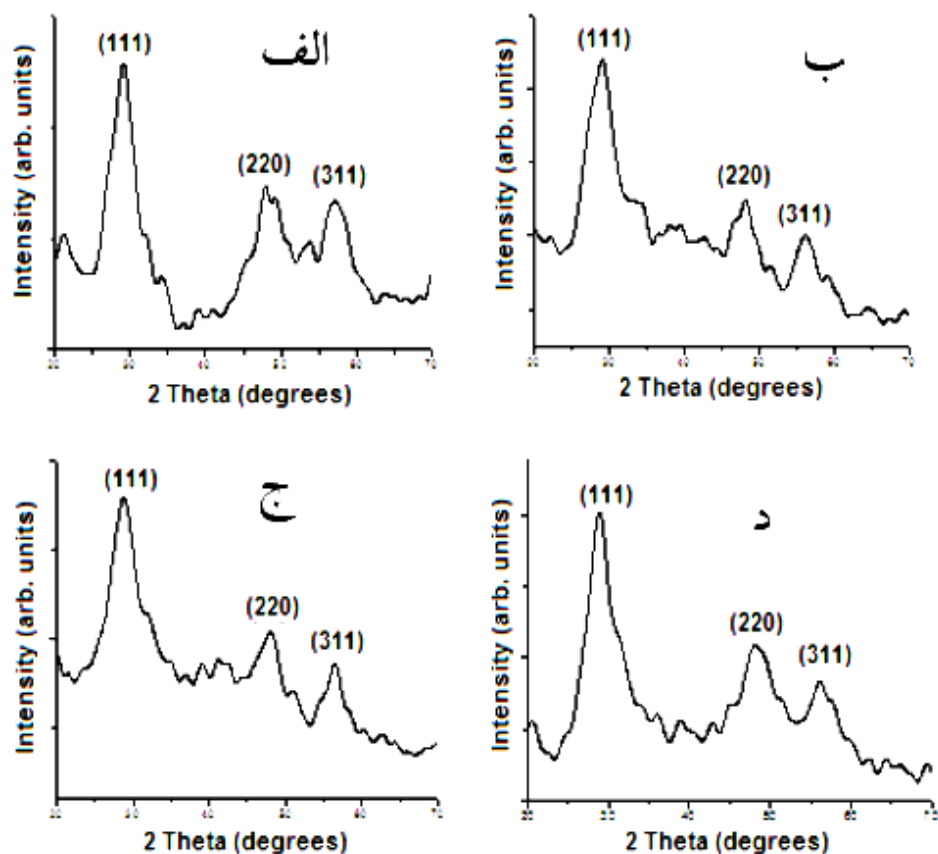
شکل (۱۷-۱) میزان عبور لایه های ZnS:Al را در بازه ی طول موجی ۳۰۰-۱۵۰۰ nm نشان می دهد. مشاهده می شود که عبور اپتیکی لایه های سولفید روی خالص در ناحیه مرئی حدود ۰.۸۵٪ است. با افزایش آلیش تا ۰.۶٪ مقدار عبور تا ۰.۹۱٪ افزایش یافته و برای آلیش بیشتر از ۰.۶٪ به ۰.۶۵٪ کاهش می یابد. افزایش عبور می تواند به دلیل بهتر شدن بلورینگی و اندازه بلورک باشد و کاهش عبور برای آلیش بیشتر از ۰.۶٪ می تواند به دلیل کوچکتر شدن اندازه بلورک، شکل گیری فازهای اضافی و افزایش چگالی نقص ها که منجر به کاهش بلورینگی در لایه ها می شود، باشد.



شکل ۱۷-۱: طیف های تراگسیل لایه ها ZnS:Al با درصد های مختلف Al [۲۸].

ناگامانی و همکارانش<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۲ با استفاده از پیش ماده های استات روی، سدیم سولفید، آلومینیوم سولفات، آب دو بار تقطیر و متانول در دمای ۷۵ °C و به مدت یک ساعت لایه های نازک ZnS:Al را به روش CBD تهیه کردند [۲۹]. در این تحقیق آن ها اثر آرایش آلومینیوم را روی ویژگی های ساختاری و اپتیکی این نمونه ها مورد بررسی قرار دادند.

شکل (۱-۱۸) طیف های پراش پرتو X لایه های سولفید روی آرایش یافته با غلظت های مختلف آلومینیوم را نشان می دهد.

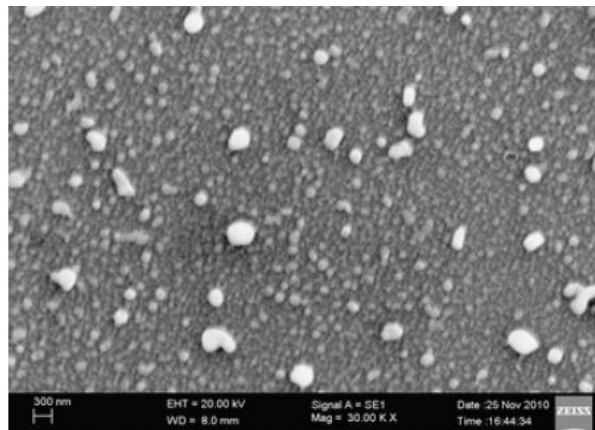


شکل ۱-۱۸: طیف های XRD لایه های نازک ZnS آرایش یافته با درصد های مختلف Al، (الف) ۰.۲٪، (ب) ۰.۴٪، (ج) ۰.۶٪، (د) ۰.۸٪ [۲۹].

<sup>۱</sup>K. Nagamani et al.

همه طیف‌ها قله‌هایی در راستای (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، مربوط به ساختار مکعبی را نشان می‌دهند. راستای ترجیحی صفحات بلوری راستای (۱۱۱) است. با افزایش غلظت Al یک تغییر در مکان قله‌ها مشاهده می‌شود. این به دلیل کوچکتر بودن شعاع اتمی یون ( $0.54 \text{ \AA}$ )  $\text{Al}^{3+}$  در مقایسه با شعاع اتمی یون ( $0.74 \text{ \AA}$ )  $\text{Zn}^{2+}$  در نتیجه توسعه کرنش در لایه‌ها است. اندازه بلورک برای غلظت‌های مختلف آلومینیوم از ۸ nm تا ۱۵ nm تغییر می‌کند. اندازه بلورک با افزایش درصد آلایش تا ۶٪، افزایش و برای غلظت بیشتر از ۶٪ کاهش می‌یابد.

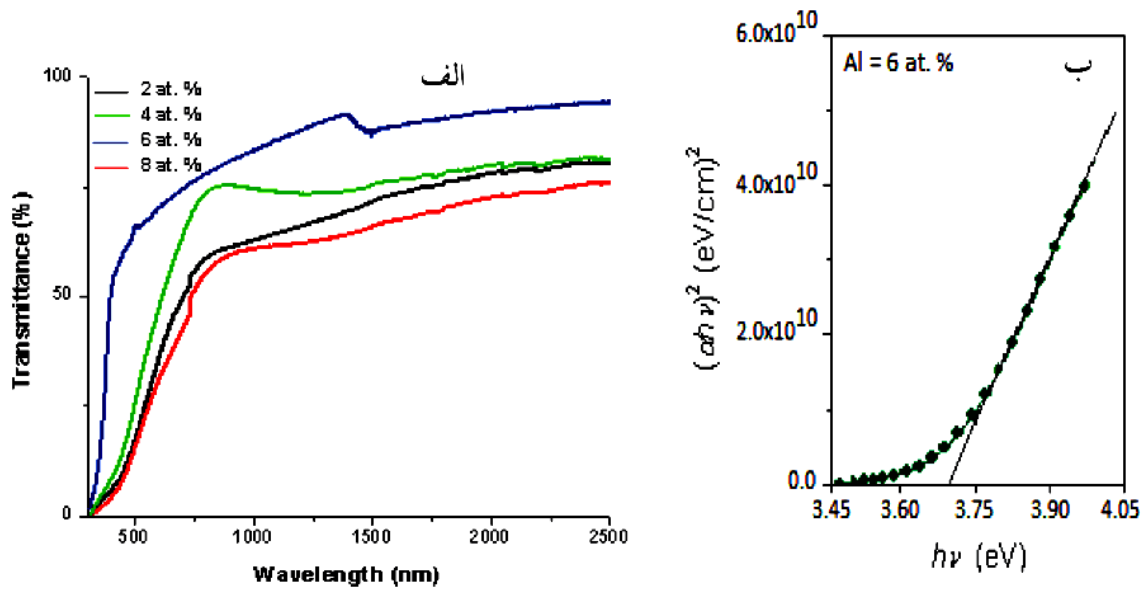
تصویر SEM لایه ZnS آلایش یافته با Al برای غلظت ۶٪ در شکل (۱-۱۹) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود دانه‌های دایره‌ای شکل با اندازه‌های مختلف به طور یکنواخت روی سطح زیرلایه توزیع شده است.



شکل ۱-۱۹: تصویر SEM لایه نازک ZnS:Al با غلظت ۶٪ [۲۹].

طیف‌های تراگسیل لایه‌های ZnS:Al با غلظت‌های مختلف Al در شکل (۱-۲۰ الف) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که لایه‌ها در ناحیه مرئی عبور بالا و لبه جذب اپتیکی شیب‌دار دارند. با افزایش غلظت Al تا ۶٪ مقدار عبور اپتیکی افزایش و سپس کاهش می‌یابد که احتمالاً به علت زبری لایه‌ها برای غلظت‌های بیشتر از ۶٪ است. لبه جذب اپتیکی شیب‌دار، توزیع همگن دانه‌ها و چگالی پایین نقص‌ها نزدیک لبه جذب را نشان می‌دهد. جا به جایی آبی در لبه جذب با افزایش

مقدار آرایش در لایه ها مشاهده می شود. گاف نواری نمونه ها (شکل ۱-۲۰ ب) در محدوده eV  $3/76 - 3/54$  تغییر می کند.



شکل ۱-۲۰: الف) طیف های تراگسیل لایه های نازک آرایش شده با درصد های مختلف آلومینیوم ب) نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی [۲۹].



## ۲ فصل دوم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک سولفید روی

به روش سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای

روش بکار گرفته شده برای رشد نانو لایه ها می تواند نقش قابل توجهی در خواص ساختاری و اپتیکی آن ها داشته باشد. هر روشی پارامتر های مخصوص به خود را دارد که می توان با تغییر دادن آن ها لایه های با خواص متفاوت بدست آورد. از مهمترین پارامتر های مشترک حائز اهمیت می توان به دمای محیط رشد، نوع زیرلایه، زمان فرایند رشد و عملیات بازپخت اشاره کرد.

### ۱-۲ روش های رشد لایه نازک

برای تهیه لایه های نازک روش های مختلفی وجود دارد که هر یک از آن ها دارای مزایا و معایبی می باشند. با استفاده از روش هایی نظیر انباشت بخار شیمیایی فلز آلی<sup>۱</sup> (MOCVD) و روآستی پرتو مولکولی<sup>۲</sup> (MBE) می توان لایه های با کیفیت بسیار بالا تهیه کرد. مهمترین اشکال وارد بر این روش ها لزوم استفاده از سیستم های پیچیده تر و گران قیمت می باشد که هزینه تهیه لایه های مورد نظر را افزایش می دهد. روش های دیگر مانند روش هیدروترمال<sup>۳</sup>، کندوپاش<sup>۴</sup>، انباشت بخار فیزیکی<sup>۵</sup> (PVD)، سل-ژل<sup>۶</sup> و تجزیه گرمایی افشانه ای<sup>۷</sup> روش های نسبتا ساده تر و کم هزینه تر با امکان لایه نشانی در سطح بیشتری هستند. از ایرادهای کلی مهم وارد بر این روش ها عدم کنترل دقیق پارامتر های لایه نشانی است.

روش های لایه نشانی را در حالت کلی می توان به دو دسته، روش های شیمیایی و روش های فیزیکی تقسیم بندی نمود. در شکل (۱-۲) مهم ترین روش های رشد لایه نازک بیان شده اند.

<sup>1</sup> Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

<sup>2</sup> Molecular Beam Epitaxy

<sup>3</sup> Hydrothermal

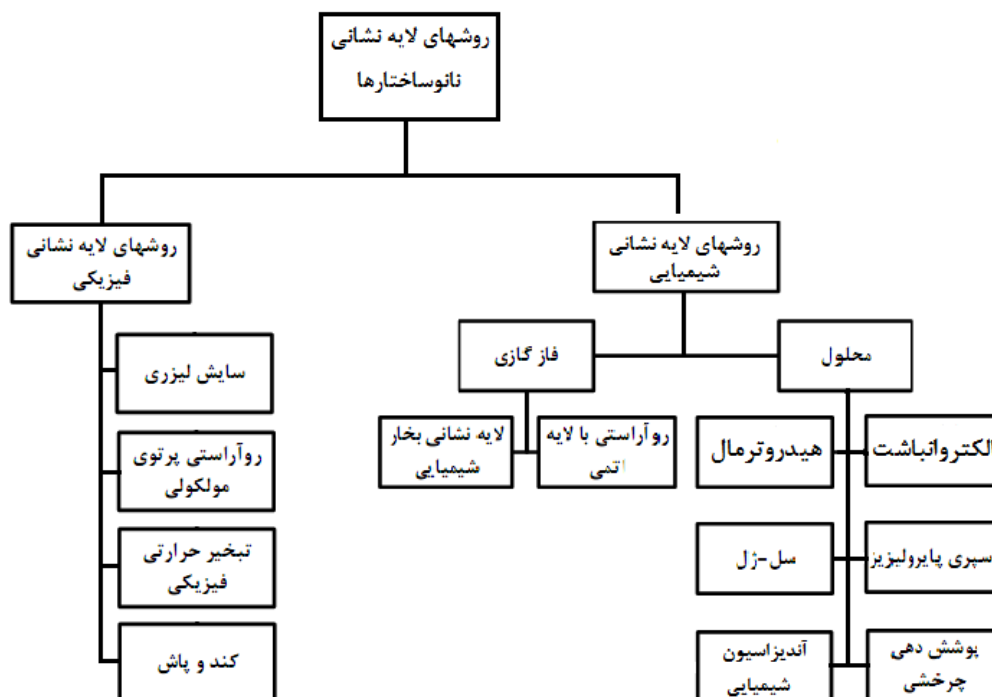
<sup>4</sup> Sputtering

<sup>5</sup> Physical Vapor Deposition

<sup>6</sup> Sol-gel

<sup>7</sup> Spary Pyrolysis





شکل ۲-۱: تقسیم بندی روش های رشد لایه های نازک [۳۰].

## ۲-۲ روش سل-ژل

سل-ژل یک روش نسبتاً ساده و ارزان برای تهیه لایه های نازک می باشد. که در سال های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. توانمندی های قابل توجه این روش در کنار کم هزینه بودن آن باعث روی آوردن روزافزون به این روش شده است.

منظور از تهیه سل این است که پیش ماده در طی یکسری واکنش های شیمیایی مانند هیدرولیز<sup>۱</sup> یا پلیمریزاسیون<sup>۲</sup> قرار گرفته و ذرات به صورت کلوئیدی یا پلیمری در داخل مایعات پخش می شوند. در واقع کلمه سل به پخش ذرات کلوئیدی یا پلیمری در داخل مایعات اطلاق می شود. ویژگی محلول سل شفاف بودن آن است، که دلیل آن پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانویی در درون محلول می باشد. با این روش همچنین می توان ساختارهای پودری و حجمی از مواد مختلف را به

<sup>1</sup>Hydrolysis

<sup>2</sup>Polymerization

طور موفقیت آمیزی تولید کرد [۳۱]. این فرایند معمولاً در برگیرنده تغییر فرم به حالت ژل با استفاده از روش های مختلف و متفاوتی است که در اکثر آن ها از خشک نمودن آهسته و ملایم سل به همراه تبخیر حلال استفاده می شود.

به طور کلی سل-ژل یک روش شیمیایی فیزیکی است که عمل لایه نشانی از فاز مایع صورت می گیرد. می توان پارامترهای ممکن در این فرایند را به دو دسته کلی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد.

## ۱-۲-۲ پارامترهای شیمیایی موثر در روش سل-ژل

پارامترهای شیمیایی در این روش به طور موثر در مراحل تهیه سل وارد می شود. عوامل شیمیایی موثر در تهیه سل شامل فرایندهای هیدرولیز، چگالش، غلظت سل، ماندگی سل و pH محلول می باشند. با کنترل بهینه هر یک از این پارامترها امکان تولید لایه های با کیفیت مطلوب وجود دارد [۳۲].

## ۱-۱-۲-۲ طول عمر سل

یک عامل مهم در بزرگی ویسکوزیته (چسپندگی) عمر سل است. بررسی های انجام شده نشان داده اند که چسپندگی سل با گذشت زمان افزایش می یابد. این عامل مهمی برای افزایش فرایند ژلاسیون<sup>۱</sup> است [۳۳].

## ۲-۱-۲-۲ pH محیط سل

آزمایشات نشان می دهد که pH محیط سل بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه های رشد داده شده تأثیر دارد. لایه های بدست آمده از سل بازی به علت ویسکوزیته ی بالایشان

---

<sup>1</sup>Zhlsyvn

ضخامت بیشتری نسبت به سل اسیدی دارند، همچنین تراکم لایه های نازک حاصل از سل بازی نسبت به سل اسیدی کمتر است [۳۴].

## ۲-۲-۲ پارامترهای فیزیکی موثر در روش سل-ژل

پارامترهای فیزیکی موثر در روش سل-ژل عبارتند از ویژگی های ساختاری زیرلایه، روش انباشت، عملیات خشک سازی و بازیخت که در ادامه به آن ها پرداخته شده است.

### ۱-۲-۲-۲ ویژگی های ساختاری زیرلایه

انتخاب زیرلایه از جمله مواردی است که می تواند تاثیر بسیار مهمی را در فرایند لایه های نازک داشته و خواص لایه انباشت شده را تحت تاثیر قرار دهد. نوع زیرلایه، میزان تمیزی سطح زیرلایه، مقاومت حرارتی و مکانیکی زیرلایه از جمله مواردی است که با توجه به شرایط رشد بایستی مورد توجه قرار گیرند. زیرلایه باید مقاومت مکانیکی کافی داشته باشد و نه تنها در دمای عادی بلکه در خلال تغییرات نسبتا زیاد دما نیز چسبندگی خود را با لایه حفظ کند [۳۵].

### ۲-۲-۲-۲ روش انباشت

انباشت در روش سل-ژل به روش های مختلف نظیر غوطه وری، چرخشی، الکتروفورز<sup>۱</sup> و ترموفورز<sup>۲</sup> انجام می شود. روش غوطه وری یکی از مهم ترین و اقتصادی ترین راه های پوشش دهی نمونه و قطعات بزرگ می باشد. روش های الکتروفورز و ترموفورز برای تهیه لایه های ضخیم سل-ژل استفاده می شود. در روش ترموفورز با اعمال یک گرادیان گرمایی، ذرات معلق باردار در داخل محلول حرکت می کنند و بر روی زیرلایه می نشینند ولی در روش الکتروفورز، اعمال یک میدان الکتریکی خارجی به محلول باعث حرکت ذرات باردار معلق داخل محلول می شود.

<sup>1</sup>Electrophoresis

<sup>2</sup>Thermophoresis

## ۳-۲-۲-۲ عملیات خشک سازی

فرایند خشک سازی شامل جداسازی حلال از سیستم ژل است. این فرایند وابستگی زیادی به نوع حلال، پیش ماده ی به کار گرفته شده و کاتالیزورهای مورد استفاده دارد. در این فرایند لایه ها برای لایه نشانی بعدی آماده می شوند. در صورت انجام نادرست این فرایند ترکیبات آلی، کاتالیزورها و حتی حلال باقی مانده در انباشت اول که هنگام لایه نشانی بعدی باعث کشیده شدن لایه قبلی به داخل محلول می شود. با انجام عملیات خشک سازی مناسب می تواند لایه های سطحی یکنواختی را به وجود آورد [۳۶].

## ۴-۲-۲-۲ عملیات بازپخت

در این فرایند برای بهبود کیفیت ساختاری نمونه ها آن ها را در دمای بالاتری نسبت به دمای خشک سازی قرار می دهند. این فرایند بیشتر برای مطالعه ساختار بلوری و بررسی رفتار آن ها تحت تأثیر دماهای مختلف انجام می شود. میزان دما و زمان عملیات بازپخت ممکن است بر ساختار بلوری ایجاد شده تاثیر گذاشته و همچنین سبب تغییر در گاف نواری ماده شود.

## ۳-۲-۲-۲ دستگاه لایه نشانی چرخشی

از روش لایه نشانی چرخشی برای تهیه لایه های نازک آلی، پلیمر ها و نانوساختارها استفاده می شود. همچنین با استفاده از این دستگاه، لایه نشانی بر روی سطوح مختلف جامد از انواع فلزی و غیر فلزی (سرامیک، شیشه، ..) نیز امکان پذیر است. محفظه اصلی این دستگاه از جنس استیل است که قابلیت نگهداری قطعه کار تا قطر ۱۰۰ میلی متر را، از طریق اعمال خلأ در زیر قطعه دارد. همچنین دارای نمایشگر اندازه گیری خلأ زیر قطعه کار روی عدد موتور، زمان سنج و سرعت چرخش تا ۷۰۰۰ دور بر دقیقه می باشد. از این دستگاه می توان برای میکرولیتوگرافی با نور مقاوم، تهیه لایه های سخت و پوشش های مغناطیسی، فیلترهای اپتیکی، تهیه و ساخت سلول های خورشیدی، حسگرها، آشکارساز ها و لایه نازک دی الکتریک استفاده نمود.



شکل ۲-۲: دستگاه سل-ژل استفاده شده در این تحقیق مستقر در آزمایشگاه دانشگاه شاهرود.

اساس کار انباشت چرخشی مبتنی بر مبنای نیروی مرکزگرا است. همانگونه که اشاره شد در این روش زیرلایه (بستر) بر روی صفحه ای چرخنده قرار می گیرد و معمولاً با اعمال یک خلأ جزئی به آن چسپیده و محکم می شود. ابتدا مقدار معینی از محلول در مرکز زیرلایه قرار داده می شود و سپس زیرلایه شروع به حرکت چرخشی با سرعت های مورد نظر می کند. در اثر چرخش زیرلایه، یک لایه بسیار نازک از ماده مورد نظر روی سطح آن گسترده می شود. پس از خشک کردن اولیه لایه، ماده روکش شده در یک کوره قرار می گیرد تا در دمای معین عملیات بازپخت روی آن انجام شود. در این روش می توان لایه های با ضخامت قابل تنظیم و یکنواخت تولید کرد.

## ۲-۲-۴ آماده سازی سل

به منظور تهیه سل مناسب برای انجام عملیات لایه نشانی به منظور تهیه لایه های نازک سولفید روی، ابتدا محلولی شامل استات روی  $2/0$  مولار و تیوره  $4/0$  مولار با استفاده از  $6/21$  میلی لیتر حلال دو- متوکسی اتانول تهیه شد و سپس  $4/0$  میلی لیتر مونواتانول آمین به عنوان عامل کمپلکس ساز به آن اضافه گردید. این محلول به مدت  $30$  دقیقه تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در یک همزن مغناطیسی هم خورد. پس از گذشت  $48$  ساعت سل مورد نظر، برای عملیات لایه نشانی آماده شد. سل تهیه شده کاملاً شفاف و یکنواخت بود. شفاف بودن سل نشانگر این واقعیت است که پیش ماده

های استفاده شده به طور کامل در حلال حل شده و فرایند محلول سازی به نحو مطلوبی انجام پذیرفته است.

## ۵-۲-۲ مرحله انباشت و عملیات بازپخت

عملیات لایه نشانی به روش سل-ژل چرخشی انجام شدند. لایه نشانی به روش سل-ژل چرخشی به مدت ۲۰ ثانیه و با سرعت ۲۰۰۰ rpm انجام شد. پس از هر مرحله لایه نشانی نمونه ها بلافاصله خشک می شدند، انجام عملیات خشک سازی توسط کوره حجمی و لامپ IR انجام شد. در نهایت نمونه ها به مدت یک ساعت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و  $300^{\circ}\text{C}$  تحت خلأ بازپخت شدند.

## ۳-۲ دستگاه تجزیه گرمایی افشانه ای

در شکل (۳-۲) یک طرح شماتیک از، دستگاه تجزیه گرمایی افشانه ای نشان داده شده است. در این سیستم، برای تهیه لایه های نازک از محلول شیمیایی استفاده می شود. از قابلیت های اساسی این دستگاه، امکانات ویژه ای است که برای کنترل هر چه بیشتر پارامترهای لایه نشانی در نظر گرفته شده است. تکنولوژی ساده تر به کار رفته در این دستگاه نسبت به روش های دیگر، ارزان بودن و امکان لایه نشانی روی سطح وسیع تر، زمان لایه نشانی کوتاه تر، لایه نشانی بر روی سطوح مختلف جامد (فلز - غیر فلز) و چسپندگی نسبتاً بالای ماده به زیرلایه از دیگر مزیت های این روش است.

در این دستگاه محلول توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در سیستم به ازای یک فشار تنظیم شده از استوانه بالای نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. دمای سطح صفحه داغ که زیرلایه ها روی آن قرار می گیرند را با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می توان تنظیم کرد. از جمله پارامتر های که در این دستگاه توسط کاربر قابل تنظیم می باشد، عبارتند از: آهنگ لایه نشانی، دمای زیرلایه، سرعت چرخش نازل، سرعت چرخش گرمکن زیرلایه، فشار گاز حامل و فاصله زیرلایه از نازل می باشد.



شکل ۲-۳: دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود.

### ۱-۳-۲ تهیه محلول

برای تهیه لایه های نازک سولفید روی به روش تجزیه گرمایی افشانه ای از پودر کلرید روی با جرم مولی (۲۸/۱۳۶ gr/mol) ، تیوره با جرم مولی (۱۲/۷۶ gr/mol) و آب مقطر سه بار یونیزه استفاده شد. برای تهیه محلول با مولاریته معین، ابتدا باید جرم مواد پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. به عنوان مثال برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ مولار به ۶۸۱/۰ gr کلرید روی و ۳۸۰/۰ gr تیوره نیاز داریم که به صورت زیر محاسبه می شود.

$$50ml \times \left(\frac{0.1mol}{1000ml}\right) \times 136.28 \frac{gr}{mol} = 0.681gr \quad (۱-۲)$$

برای تهیه محلول مورد نظر برای انجام عملیات لایه نشانی ابتدا کلرید روی را با آب مقطر به وسیله هم زن کاملاً حل کرده و بعد تیوره را آهسته به محلول اضافه شد. برای شفاف شدن محلول از چند قطره اسید استیک استفاده شد.

## ۴-۲ شستشوی زیرلایه

در تکنولوژی لایه نشانی لایه های نازک تمیز کردن زیرلایه از هر نوع ناخالصی، امری ضروری می باشد. در غیر این صورت ممکن است چسپندگی لایه به سطح زیرلایه به خوبی انجام نشود. مراحل تمیز کردن زیرلایه های استفاده شده در این کار به صورت زیر بوده است:

الف) شستشوی زیرلایه ها با مایع ظرفشویی و آب مقطر.

ب) قرار دادن زیرلایه ها در محلول آب مقطر جوشان به مدت ۱۰ دقیقه.

ج) قرار دادن زیرلایه ها در محلول استون و الکل در دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۶ دقیقه.

د) قرار دادن زیرلایه ها در محلول آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک به مدت ۵ دقیقه.

ه) خشک کردن زیرلایه ها.

## ۵-۲ پارامترهای لایه نشانی به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

الف) دمای زیرلایه: ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد.

ب) آهنگ لایه نشانی: ۵/۲، ۵، ۸، ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه.

ج) آلایش آلومینیوم: ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی.



## ۳ فصل سوم

برخی از روش های مشخصه یابی لایه های نازک

رسانای شفاف

مهمترین مساله بعد از رشد لایه های نازک تعیین مشخصات آن‌ها از جمله مشخصات ساختاری، اپتیکی و الکتریکی می‌باشد. در این بخش به معرفی برخی دستگاه‌ها و نحوه آنالیز، مشخصه‌یابی و اصول اولیه محاسبات مربوط به آنالیز آنها می‌پردازیم.

### ۱-۳ مشخصه‌یابی ساختاری

#### ۱-۱-۳ پراش پرتو $X^1$ (XRD)

در صورتی الکترون‌های وابسته به اتم‌های یک بلور توسط پرتو ایکس با نوسانات متناوب تحریک شوند، تعداد زیادی منابع نوری با فرکانس یکسان با پرتو فرودی شده، ایجاد می‌کند. موج‌های پراکنده شده با یکدیگر تداخل نموده و در صورتی که فاز بین دو پرتو متوالی مضرب درستی از  $2\pi$  یا اختلاف راهشان مضرب درستی از طول موج باشد، بیشینه‌ی شدت حاصل می‌شود. بدین ترتیب نقاط تاریک و روشن حاصل می‌شود. این نقاط روشن دارای شدت‌های مختلف می‌باشد که مقدار آن به عامل پراکندگی اتم‌ها یعنی به تعداد و توزیع الکترونی در اتم‌ها و به عامل ساختار که مربوط به پیکربندی یاخته اولیه است بستگی دارد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش  $CuK\alpha$  با طول موج  $1/54$  آنگستروم به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگه دارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح را جاروب کند. به کمک الگوی پراش به دست آمده می‌توان پارامترهای مهمی نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارت‌های استاندارد<sup>۲</sup> JCPDS) و راستای ترجیحی رشد را تضمین کرد. شکل (۱-۳) نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو ایکس به کار گرفته شده در این پایان نامه را نشان می‌دهد.

همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها، کرنش، فاصله

<sup>۱</sup>X - ray diffraction

<sup>۲</sup>Joint Committee of Powder Diffraction Society

بین صفحات بلوری و ثابت شبکه ی ماده مورد نظر را محاسبه کرد. به منظور تعیین ثابت های شبکه ای یک بلور (بس بلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می توان از قانون براگ (۱-۳) استفاده کرد [۳۷]:

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1-3)$$

در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات مجاور در راستای  $hkl$ ،  $d_{hkl}$  زاویه پراش،  $n$  مرتبه پراش و  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$  است. اکنون با معلوم شدن  $d$  و با استفاده از رابطه (۲-۳) زیر برای ساختارهای شش گوشه و رابطه (۳-۳) برای ساختارهای مکعبی، ثابت های شبکه  $a$  و  $c$  را بدست آورد [۳۷]:

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

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

علاوه بر ثابت های شبکه می توان به کمک فرمول شرر (۴-۳) ابعاد بلورک ها را به ازای هر قله پراش پیدا کرد [۳۷]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4-3)$$

در این فرمول  $\lambda$  طول موج پرتو  $x$  و  $\beta$  تمام پهنا در نیمه بیشینه<sup>۱</sup> (FWHM) قله پراش در زاویه  $2\theta$  است. میزان کرنش ( $\epsilon$ ) لایه و چگالی دررفتگی لایه ها به ترتیب با رابطه های (۵-۳) و (۶-۳) محاسبه می شوند [۳۷]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (5-3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6-3)$$

---

<sup>1</sup>Full Width of Half Maximum



شکل ۳-۱: الف) دستگاه پراش پرتو X (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

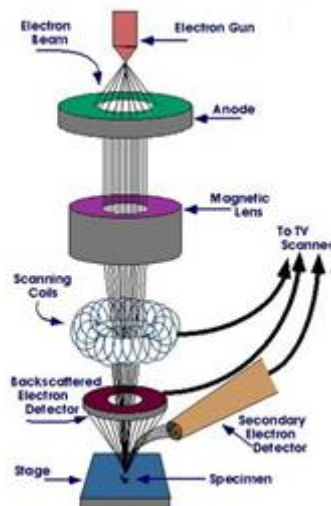
### ۳-۱-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برخلاف میکروسکوپ های الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (SEM) که منبع باریکه آن الکترون های ناشی از گسیل گرما یونی از یک رشته تنگستنی می باشد، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی اثرمیدان<sup>۲</sup> (FESEM) از یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل شده و در نتیجه احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش می یابد و شار بزرگی از جریان الکترونی ایجاد می گردد. بزرگی بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای ایجاد بهره بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از یک فلز با سر بسیار تیز استفاده نمود. برای جلوگیری از اکسید شدن این فلز به خلأ بسیار بالا نیاز است. الکترون های تولید شده به این روش را می توان به کمک یک میدان مغناطیسی کانونی نمود. و یک باریکه الکترونی مناسب تولید کرد. در اثر برخورد این باریکه الکترونی با ماده، الکترون های ثانویه و الکترون های پس پراکنده شده ایجاد می شوند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعات مفیدی از الگوی ساختاری نمونه می باشند، در صورتی که الکترون های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی نمونه است. در آماده سازی نمونه های نارسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده

<sup>1</sup>Scanning Electron Microscopy

<sup>2</sup>Field Effect Scanning Electron Microscopy

می شود. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شده و به این ترتیب از تجمع بارهای الکتریکی روی سطح نمونه ها جلوگیری نمود. در شکل (۲-۳) طرحواره ای از قسمت های مختلف یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده است.



شکل ۲-۳: طرحواره ای شامل اجزاء تشکیل دهنده یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.

## ۲-۳ مشخصه یابی اپتیکی

### ۱-۲-۳ طیف سنجی

طیف سنجی نوری یک روش کمی جهت تعیین میزان تراگسیل، بازتاب و جذب از یک ماده بر حسب تابعی از طول موج می باشد. با استفاده از اطلاعات بدست آمده از اندازه گیری های طیف سنجی می توان بعضی از پارامترهای اپتیکی ماده مانند ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست، گاف نواری اپتیکی و ضخامت لایه ها را تعیین نمود. با استفاده از یک دستگاه طیف سنج در محدوده فرابنفش تا مادون قرمز (UV-VIS) می توان طیف های تراگسیل، بازتاب و جذب نمونه ها را بدست آورد. یک نمونه از دستگاه طیف سنج دو باریکه ای در شکل (۳-۳ الف) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه قرارگیری نمونه مطابق شکل (۳-۳ ب) می باشد. در هر جایگاه، یک مسیر برای قرارگیری نمونه لایه نشانی شده و یک مسیر برای نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی برای

اندازه گیری ضریب عبور و آینه های مخصوص برای اندازه گیری ضریب بازتاب) است. پس از برآزش داده ها، دستگاه ضرایب عبور، جذب و بازتاب نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد.



شکل ۳-۳: الف) یک دستگاه اسپکتروفوتومتر. ب) جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد.

### ۳-۲-۲ ضریب شکست<sup>۱</sup>

اگر در اثر تداخل های چندگانه ناشی از عبور نور از فصل مشترک لایه ها، و تشکیل فریزهای تداخلی، طیف تراگسیل نمونه ها نوسانی شود در این صورت با استفاده از روش سوان پل<sup>۲</sup> می توان خواص نوری نمونه ها را مطالعه نمود. سوان پل نشان داد که در این حالت می توان ضریب شکست یک لایه نازک را با توجه به دو محدوده عبور بیشینه و کمینه روی منحنی تراگسیل (پوش منحنی) با رابطه (۷-۳) بدست آورد [۳۷].

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (7-3)$$

که در این رابطه پارامتر N با رابطه (۸-۳) داده می شود [۳۷]:

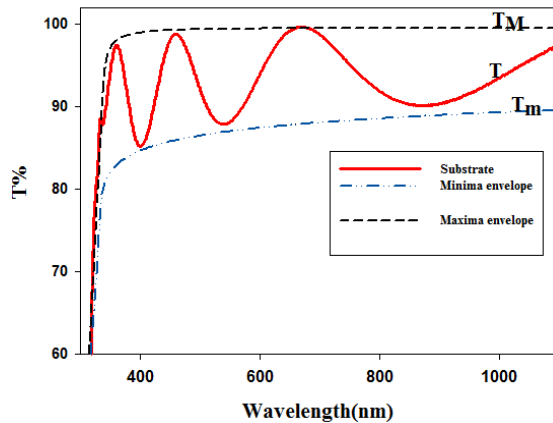
$$N = \frac{1 + n_s^2}{2} + 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \quad (8-3)$$

<sup>1</sup>Refractive index  
<sup>2</sup>Swanepole

در این رابطه  $n_s$  ضریب شکست زیرلایه (مثلا برای شیشه ۱/۵۳۳) است که از رابطه (۹-۳) بدست می آید:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{\frac{1}{2}} \quad (9-3)$$

در این روابط  $T_m$  و  $T_M$  به ترتیب ضریب عبور بیشینه و کمینه در طول موج  $\lambda$  و  $T_s$  ضریب عبور اپتیکی زیرلایه می باشد. در شکل (۴-۳) نمونه ای از یک منحنی تراگسیل اندازه گیری شده که نوسانی است، نشان داده شده است.



شکل ۴-۳: نمونه ای از یک طیف عبور نوسانی اندازه گیری شده مربوط به لایه های نازک ZnS تهیه شده به روش سل-ژل در این پایان نامه.

### ۳-۲-۳ تعیین ضخامت

سوان پل نشان داد که برای تخمین ضخامت ( $d$ ) لایه هایی که طیف تراگسیل آن ها نوسانی

است می توان از رابطه (۱۰-۳) استفاده نمود [۳۷].

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2 \times (\lambda_1 n(\lambda_2) - \lambda_2 n(\lambda_1))} \quad (10-3)$$

که در این رابطه  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  به ترتیب طول موج های مربوط به یک بیشینه یا کمینه روی منحنی تراگسیل،  $M$  تعداد نوسان بین دو طول موج  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  و  $n(\lambda_i)$  ضریب شکست لایه نازک در طول

موج  $\lambda$  می باشد. با استفاده از هر دو نقطه بیشینه و کمینه متوالی می توان ضخامت لایه را تخمین زد. در صورتی که طیف تراگسیل لایه دارای نقاط بیشینه و کمینه نباشد، بایستی از روش دیگری برای تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک استفاده نمود. یکی از این روش ها روشی است که توسط چامبلیرون و همکارانش<sup>۱</sup> ارائه شده است [۳۸].

برای اجرای این برنامه ابتدا باید طیف عبور را به اعدادی بین صفر تا یک تبدیل کنیم (اگر داده های اندازه گیری شده بر حسب درصدند آنها را بر صد تقسیم می کنیم) و سپس در یک فایل text با پسوند -dat ذخیره می کنیم. در ادامه فایل متنی دیگری بنام parameter شامل اطلاعات زیر ایجاد می کنیم:

```

FNAME      NLAYERS      SLAYER      SUBSTRATE      DATATYPE      NOBS
LAMBDAmin  LAMBDAmax  maxIT      QUAD      INIT      THICKNESSmin
THICKNESSmax  THICKNESSstep  INFLEmin  INFLEmax  INFLEstep  N0ini
N0fin  N0step  NFin  NFfin  NFstep  K0ini  K0fin  K0step
    
```

**FNAME:** نام فایل متنی شامل داده های طیف عبور نمونه مورد نظر است که با پسوند -dat ذخیره می شود و در ضمن در خط اول این فایل تعداد داده های طیف عبور وارد می شود.

**NLAYERS:** تعداد لایه های موجود در کل سیستم که عبارتند از: یک لایه هوا، لایه نازک رشد داده شده، زیر لایه و یک لایه هوای دیگر، بنابراین در این قسمت عدد ۴ وارد می شود.

**SUBSTRATE:** عددی که نوع زیر لایه را توصیف می کند. ۱۰ برای زیر لایه های شیشه ای ۲۰، مربوط به زیر لایه بلوری سیلیکون، ۳۰ برای زیر لایه کوارتز، ۴۰ برای اسلاید های شیشه ای و ۵۰ مربوط به زیر لایه بروسیلیکات.

<sup>1</sup>Chambouleyron et al.



DATATYPE: حرفی است که نوع داده را توصیف می کند، برای داده های طیف عبور حرف

T برای داده های بازتاب حرف R و برای هر دو حرف B استفاده می شود.

NOBS: تعداد نقاطی است که در فرایند بهینه سازی استفاده می شود. این تعداد نقاط در

محدوده طول موجی LAMBDamin و LAMBDamax از بین کل نقاط انتخاب می شوند. توصیه می شود که این تعداد برابر با ۱۰۰ انتخاب شود.

LAMBDamin: حد پایین بازه طول موجی است که در آن بازه ثابت های اپتیکی تخمین

زده می شوند. این پارامتر باید بزرگتر یا مساوی کوچکترین طول موجی باشد که در فایل داده ورودی (FNAME-dat.tex) ارائه شده است.

LAMBDamax: حد بالای بازه ی طول موجی است که در آن بازه ثابت های اپتیکی

تخمین زده می شوند. این پارامتر باید کوچکتر یا مساوی بزرگترین طول موجی باشد که در فایل داده های ورودی (FNAME-dat.tex) آمده توجه داشته باشید که  $LAMBDamax \geq LAMBDamin$  الزامی است.

MAXIT: بیشترین تعداد تکرار برای حل بهینه است. برای هر ترکیب ضخامت و

INFLEPOINT یک مسئله بهینه سازی غیر خطی برای تخمین ثابت های اپتیکی  $k(\lambda)$  و  $n(\lambda)$  حل می شود. پیشنهاد می شود که برای اجرای اول عدد ۳۰۰۰، برای اجرای دوم عدد ۵۰۰۰ و برای اجرای سوم عدد ۵۰۰۰ انتخاب شود.

QUAD: میزان خطای بهترین ثوابت اپتیکی تخمین زده شده است. در اجرای اول یک عدد

بزرگتر مانند  $1e^{100}$  پیشنهاد می شود و خطای بدست آمده در اجرای قبلی به عنوان خطای اولیه برای اجرای جدید استفاده می شود. اگر در اجرای جدید تخمین بهتری (خطای کمتری) بدست نیاید ضخامت صفر گزارش می شود.

INIT: یک عدد صحیح برای انتخاب کردن بین اجرای تخمین اولیه (برای اجرای اولیه صفر)

و یا استفاده از تقریب قبلی به عنوان حدس اولیه (برای اجرای دوم و سوم) است.

در آخرین اجرا یا وقتی که تقریب های قبلی برای اجرای جدید استفاده می شوند پارامتر

های  $K0ini, K0fin, K0step, N0ini, N0fin, N0step, NFin, NFin, NFstep$  نادیده گرفته می

شوند و به جای تمام آن ها عدد ۹ قرار می گیرد.

THICKNESSmin: حد پایین بازه ای که برای ضخامت لایه حدس می زنیم. بازه ای که در

این پارامتر به همراه پارامتر بعدی ایجاد می کند  $[THICKNESSmin, THICKNESSmax]$  باید به

گونه ای تعریف شود تا ضخامت واقعی که به دنبال آن هستیم، داخل این بازه قرار گیرد، بنابراین

نوعی علم پیش بینی برای تعیین این پارامتر ها لازم است.

THICKNESSmax: حد بالای بازه ای که برای ضخامت لایه حدس می زنیم. توجه داشته

باشید که  $THICKNESSmax \geq THICKNESSmin$  الزامی است.

THICKNESSstep: عدد مشخص کننده گام در بازه ضخامت است. برای بدست آوردن

ضخامت واقعی نمونه در هرگام داریم

$$THICKNESS = THICKNESSmin + w * THICKNESSstep, w=0,1,2,\dots$$

INFLEmin: حد پایین نقطه عطف ضریب میرایی است. در دستورالعمل نرم افزار پوما، تابع

ضریب میرایی  $k(\lambda)$  با تابعی تقریب زده می شود که در بازه  $[LAMBDAmin, INFLEPOINT]$

مقعر و در بازه  $[INFLEPOINT, LAMBDAmin]$  محدب است. بازه ای که این پارامتر به همراه

پارامتر بعدی ایجاد می کند  $[INFLEmin, INFLEmax]$  باید به گونه ای تعریف شود تا نقطه عطف

واقعی که به دنبال آن هستیم، داخل این بازه قرار گیرد. اگر هیچ اطلاعی درمورد این بازه و کران

پایین آن ندارید، از  $LAMBDAmin = INFLEmin$  استفاده کنید.

INFLEmax: حد بالای نقطه عطف ضریب میرایی است. توجه داشته باشید که  
 INFLEmax > INFLEmin ضروری است. اگر هیچ اطلاعاتی در مورد این بازه و کران بالای آن ندارید  
 از  $LAMBDA_{min} = INFLE_{min}$  استفاده کنید.

INFLEstep: معرف گام در بازه نقطه عطف ضریب میرایی است. در این بازه همه مقادیر با  
 رابطه زیر داده می شوند.

$$INFLE_{POINT} = INFLE_{min} + w * INFLE_{step}, w=0,1,2,\dots$$

پارامترهای  $N0_{ini}, N0_{fin}, N0_{step}, NF_{ini}, NF_{fin}, NF_{step}, K0_{ini}, K0_{fin}, K0_{step}$   
 حدود بازه هایی که برای ضرایب شکست و خاموشی حدس می زنیم، همچنین گام به کار رفته در این  
 بازه ها را مشخص می کنند.

### ۳-۲-۴ ضریب جذب

میزان جذب یک لایه نازک توسط ضریب جذب  $\alpha$  آن تعیین می شود که معمولاً با یکای  
 $cm^{-1}$  سنجش می شود با استفاده از قانون بیر<sup>۱</sup> تغییرات ضریب جذب با طول موج با رابطه (۳-۱۱)  
 داده می شود [۴۰].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{(1-R)^2}{T}\right) \quad (۳-۱۱)$$

که در این رابطه T و R به ترتیب مقادیر تراگسیل و بازتاب در یک طول موج مشخص و d ضخامت  
 لایه است.

---

<sup>1</sup>Beer law

### ۳-۲-۵ ضریب خاموشی<sup>۱</sup>

ضریب شکست در محیط های رسانا به شکل مختلط  $\hat{n} = n(\omega) + ik(\omega)$  تعریف می شود. که بخش حقیقی آن معرف ضریب شکست  $n(\omega)$  و بخش موهومی آن، معرف ضریب خاموشی  $k(\omega)$  است. که با رابطه (۳-۱۲) با ضریب جذب مرتبط است:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۳-۱۲)$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج فوتون فرودی است.

### ۳-۲-۶ گاف نواری اپتیکی

گاف نواری اپتیکی<sup>۲</sup> ( $E_g$ ) به صورت فاصله بین کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت تعریف می شود. هرگاه فوتونی با انرژی ( $h\nu$ ) بر یک نیمرسانا فرود آید، در صورتی که انرژی فوتون فرودی بیشتر از گاف نواری باشد توسط ماده جذب خواهد شد. لبه جذب اپتیکی یک ماده نیمرسانا در ناحیه مرئی و فرابنفش توسط گاف نواری اپتیکی نیمرسانا کنترل می شود. گاف نواری با رابطه (۳-۱۳) به ضریب جذب ( $\alpha$ ) و انرژی فوتون فرودی وابسته است:

$$(\alpha h\nu)^m = c(h\nu - E_g) \quad (۳-۱۳)$$

که در این رابطه  $C$  یک مقدار ثابت و  $m$  بسته به اینکه گاف نواری مستقیم یا غیر مستقیم باشد به ترتیب مقادیر ۲ و  $\frac{1}{2}$  را اختیار می کند [۴۱]. در ناحیه انرژی بالا انتظار مشاهده رابطه ی خطی بین این دو مقدار وجود دارد. با ترسیم مماس ناحیه خطی این نمودار و برونیابی آن می توان گاف نواری اپتیکی ( $E_g$ ) را تعیین نمود.

<sup>1</sup>Extinction coefficient

<sup>2</sup>Band gap

## ۴ فصل چهار

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی

سولفید روی

## مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی رشد داده شده به روش سل-ژل چرخشی و تجزیه گرمایی افشانه ای می پردازیم. ابتدا تاثیر دمای خشک سازی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک ZnS رشد داده شده به روش سل-ژل چرخشی مورد بررسی قرار می دهیم. سپس اثر دمای لایه نشانی، آهنگ لایه نشانی محلول و در نهایت تاثیر ناخالصی آلومینیوم را بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های ZnS رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای را بررسی می کنیم.

### ۱-۴ بررسی اثر سرعت چرخش بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید

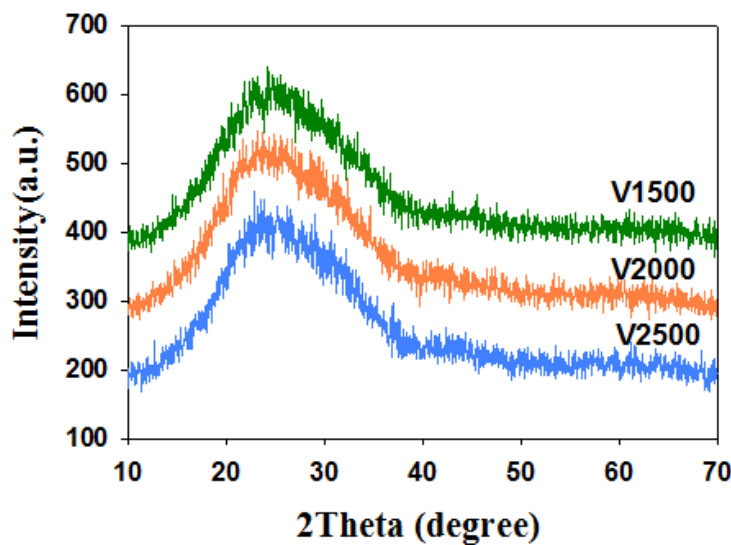
#### روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی

به منظور پیدا کردن شرایط بهینه چرخش برای لایه نشانی به روش سل-ژل چرخشی، عملیات انباشت با سرعت های چرخش ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm) و زمان چرخش ۲۰ ثانیه انجام شده است. پس از هر مرحله لایه نشانی نمونه ها در جو آزمایشگاه به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. این کار ۱۰ مرتبه تکرار شد. در ادامه به ارائه نتایج حاصل از بررسی ساختار بلوری و خواص اپتیکی این نمونه ها که آن ها را به ترتیب (سرعت چرخش ۱۵۰۰ دور بر دقیقه) ۷۱۵۰۰، (سرعت چرخش ۲۰۰۰ دور بر دقیقه) ۷۲۰۰۰ و (سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه) ۷۲۵۰۰ نامیده ایم، پرداخته شده است.

#### ۱-۱-۴ خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها، طیف پراش پرتو X آن ها در بازه ۲θ از ۱۰-۷۰ درجه اندازه گیری شدند. نتایج این بررسی در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. همانطور که از شکل پیداست ساختار هر سه نمونه آمورف می باشد و سرعت چرخش ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ دور بر دقیقه

تغییری در ساختار بلوری لایه ها ایجاد نکرده است.

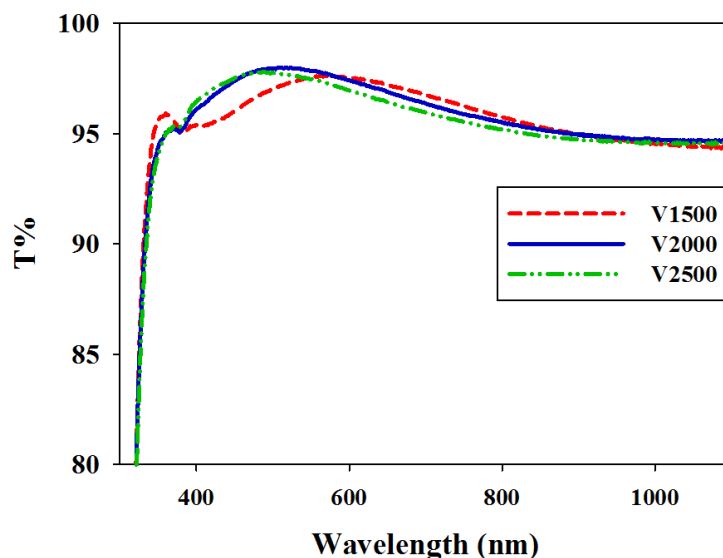


شکل ۴-۱: طیف های پراش پرتو X نمونه های ۷۱۵۰۰، ۷۲۰۰۰ و ۷۲۵۰۰.

#### ۲-۱-۴ خواص اپتیکی

##### ۱-۲-۱-۴ عبور اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های عبور آن ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-VIS) در بازه ی طول موجی nm ۳۰۰ - ۱۱۰۰ اندازه گیری شدند. در شکل (۲-۴) طیف های عبور نمونه های ۷۱۵۰۰، ۷۲۰۰۰ و ۷۲۵۰۰ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود شفافیت هر سه نمونه بسیار بالا است و بیشترین مقدار عبور مربوط به ناحیه مرئی است. عبور متوسط نمونه ها در ناحیه مرئی حدود ۹۷٪ می باشد.



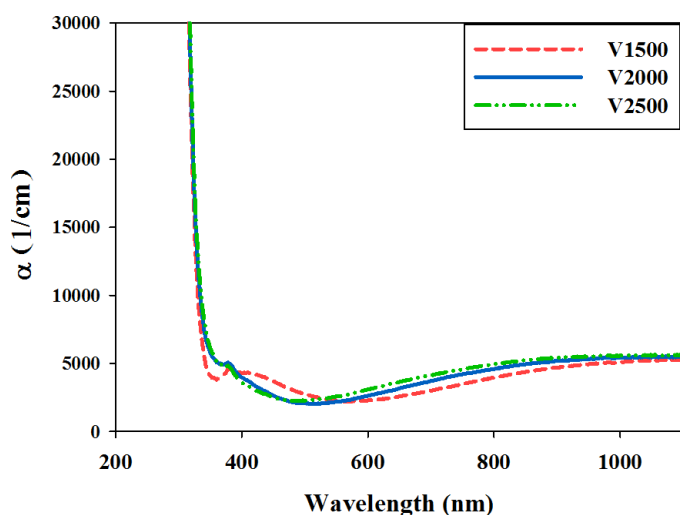
شکل ۴-۲: طیف های عبور لایه های نازک ZnS تهیه شده با سرعت چرخش متفاوت.

با توجه به اهمیت ضخامت لایه ها در خواص فیزیکی آن ها لازم است این کمیت را در نمونه های مورد مطالعه بدست آوریم. با توجه به این که طیف عبور لایه های سولفید روی نوسانی نیست نمی توان برای تخمین ضخامت لایه ها از روش تئوری چون سوان پل که حداقل به دو ماکزیمم در طیف عبور اپتیکی نیاز دارند، استفاده کرد. به همین دلیل از روش چامبلیرون و همکارانش با استفاده از نرم افزار PUMA استفاده کردیم. نتیجه این محاسبات نشان داد که ضخامت نمونه های ۷۲۰۰۰ و ۷۲۵۰۰ نانومتر و ضخامت نمونه ۷۱۵۰۰ حدود ۱۰۰ نانومتر می باشد.

#### ۲-۲-۱-۴ ضریب جذب

نمودار های ضریب جذب بدست آمده از معادله (۳-۱۱) برای نمونه های تهیه شده با سرعت های مختلف در شکل (۴-۳) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود برای هر سه نمونه در نزدیکی لبه جذب، ضریب جذب به طور سریع افزایش می یابد و در سایر نواحی طول موجی کاهش می یابد.

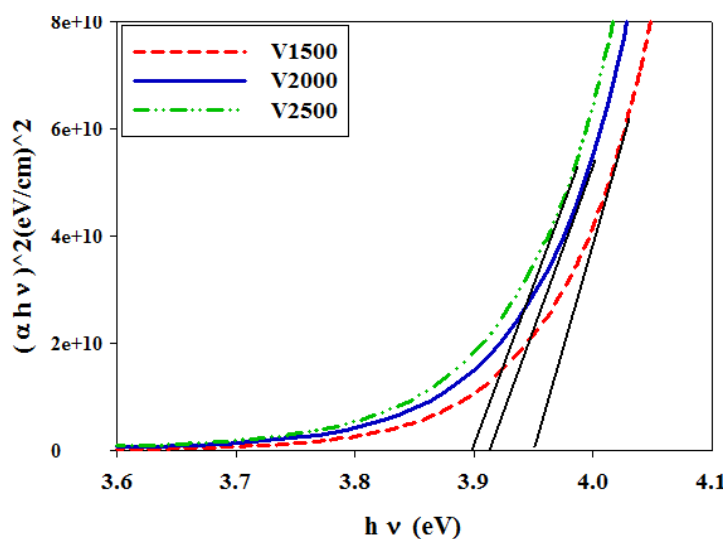




شکل ۳-۴: تغییرات ضریب جذب لایه های نازک ZnS تهیه شده با سرعت چرخش مختلف بر حسب طول موج.

### ۳-۲-۱-۴ گاف نواری

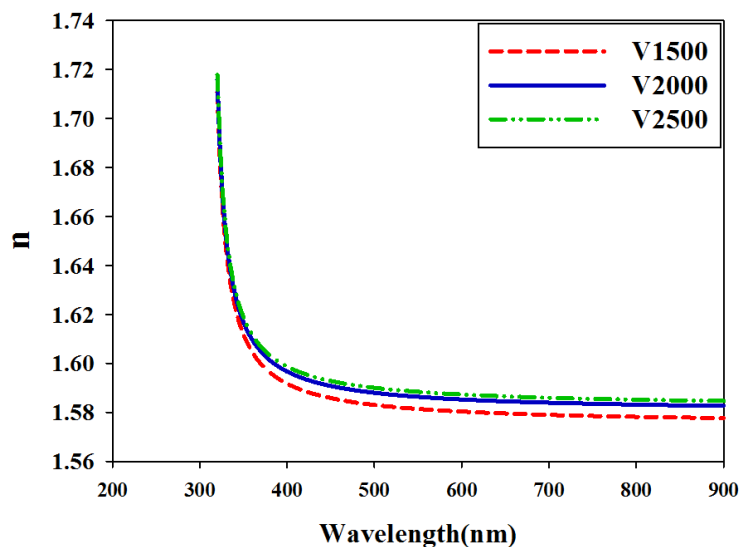
تغییرات گاف نواری نمونه ها بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (۴-۴) آمده است. گاف نواری بدست آمده برای نمونه های ۷۱۵۰۰، ۷۲۰۰۰ و ۷۲۵۰۰ به ترتیب برابر ۳/۹۵، ۳/۹۱ و ۳/۹۰ الکترون ولت می باشند. با افزایش سرعت چرخش از ۱۵۰۰ دور بر دقیقه تا ۲۵۰۰ دور بر دقیقه گاف نواری نمونه ها حدود ۵۰ meV کاهش یافته است. مقادیر گاف نواری بدست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده دیگران می باشد [۳۹].



شکل ۴-۴: تغییرات گاف نواری لایه های نازک سولفید روی بر حسب انرژی فوتون فرودی.

#### ۴-۲-۱-۴ ضریب شکست

علاوه بر ضخامت، ضریب شکست نمونه ها را نیز می توان با نرم افزار PUMA محاسبه نمود. نمودار ضریب شکست بدست آمده از نرم افزار PUMA (شکل ۴-۵) نشان می دهد که رفتار ضریب شکست نمونه ها به طور طبیعی در لبه جذب با تغییرات سریعی همراه می باشد و در سایر نواحی طول موجی تقریباً ثابت است. مقادیر ضریب شکست برای نمونه های تهیه شده با سرعت چرخش ۱۵۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰۰ دور بر دقیقه برابر  $1/58$  می باشد و سرعت چرخش تاثیر محسوسی بر ضریب شکست نمونه ها نداشته است.



شکل ۴-۵: نمودار ضریب شکست نمونه های ۱۵۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰۰.

#### ۲-۴ بررسی اثر مدت زمان خشک سازی با لامپ IR بر خواص ساختاری و اپتیکی

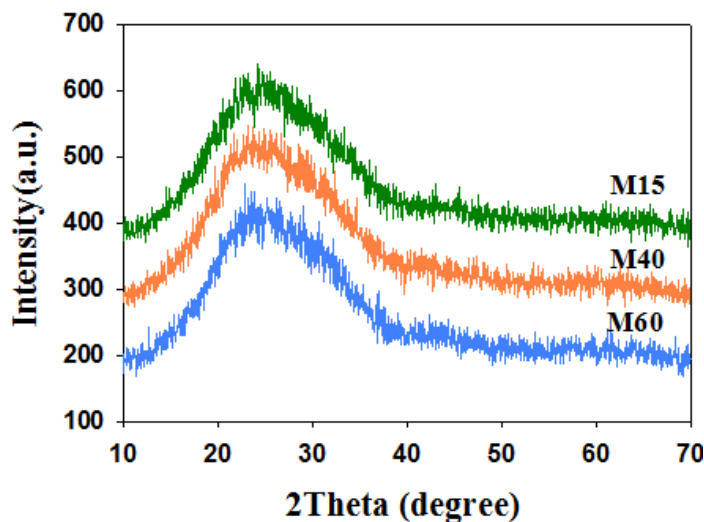
##### لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی

در این بخش به بررسی اثر مدت زمان خشک سازی با لامپ IR بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی پرداخته ایم. لایه نشانی نمونه ها با سرعت چرخش ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان چرخش ۲۰ ثانیه انجام شده است. پس از هر مرحله لایه نشانی نمونه ها طی مدت زمان های مختلف ۱۵، ۴۰ و ۶۰ دقیقه با لامپ IR خشک شدند. این کار

۱۰ مرتبه تکرار شد. نمونه های تهیه شده را (زمان خشک سازی ۱۵ دقیقه) M۱۵، (زمان خشک سازی ۴۰ دقیقه) M۴۰ و (زمان خشک سازی ۶۰ دقیقه) M۶۰ نامگذاری کرده ایم.

## ۱-۲-۴ خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها، طیف پراش پرتو X آن ها در بازه  $2\theta$  از ۲۰ - ۷۰ درجه اندازه گیری شدند. نتایج این بررسی در شکل (۴-۶) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، هیچ قله واضحی که نشانگر تشکیل ساختار بلوری باشد، ایجاد نگردیده است و این نمونه ها آمورف می باشند. در این شکل، قله های پهن مشاهده شده در بازه ۲۰-۴۰ درجه مربوط به زیرلایه ی شیشه است.



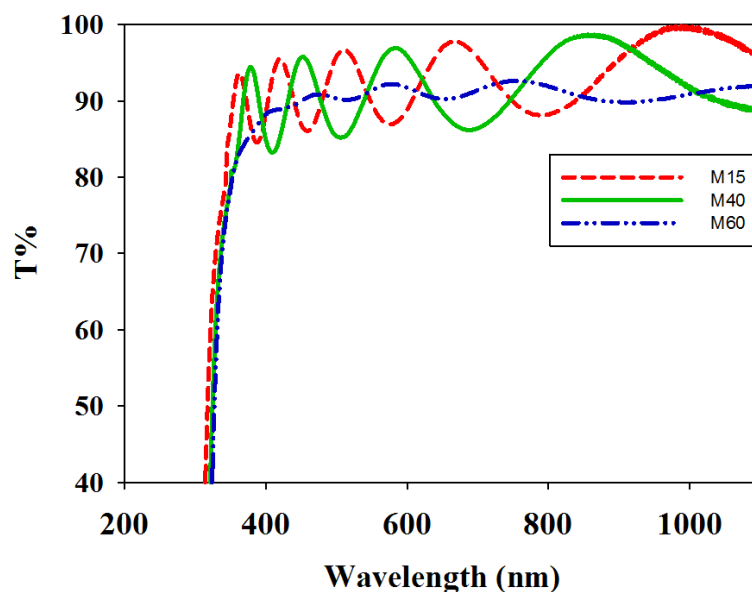
شکل ۴-۶: طیف های پراش پرتو X نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰.

## ۲-۲-۴ خواص اپتیکی

### ۱-۲-۲-۴ عبور اپتیکی

در ادامه به بررسی خواص اپتیکی نمونه ها پرداخته شده است. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف عبور آن ها در محدوده ۱۱۰۰-۳۰۰ nm اندازه گیری شدند.

طیف های عبور نمونه ها در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود عبور متوسط نمونه ها حدود ۹۰٪ است. همچنین طیف های عبوری تمام نمونه ها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده به صورت نوسانی است. در نتیجه ی تداخل های سازنده و ویرانگر پرتو های بازتابیده از مرز لایه- زیرلایه، فرانتز های تداخلی (نقاط ماکزیمم و مینیمم) در طیف های عبور مشاهده می شود. نوسانی بودن طیف عبور می تواند نشانگر یکنواختی فصل مشترک ها در مرزهای جداکننده ی دو محیط باشد. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد که شدت نوسان های طیف عبور نمونه M۶۰ نسبت به دو نمونه ی دیگر کمتر شده و با افزایش مدت زمان خشک سازی میانگین عبور نیز کاهش یافته که این ممکن است به دلیل افزایش ضخامت لایه ها باشد. همچنین با افزایش مدت زمان خشک سازی لبه جذب کمی به سمت طول موج های بزرگتر (کاهش گاف نواری) جا به جا شده است.



شکل ۴-۷: طیف های عبور لایه های خشک شده در مدت زمان های مختلف توسط لامپ IR .

با توجه به نوسانی بودن طیف عبور، ضخامت نمونه ها با استفاده از روش سوان پل محاسبه شد. مقادیر بدست آمده برای ضخامت لایه ها در جدول (۴-۱) گزارش شده است. همانطور که

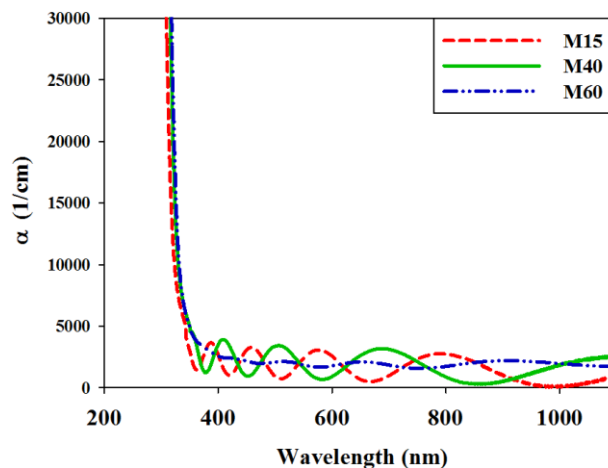
ملاحظه می شود با افزایش مدت زمان خشک سازی ضخامت متوسط لایه ها از حدود ۴۶۰ nm تا ۵۰۰nm افزایش می یابد.

جدول ۴-۱: ضخامت محاسبه شده نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰.

نمونه	M۱۵	M۴۰	M۶۰
d(nm)	۴۶۰	۴۷۰	۵۰۰

#### ۲-۲-۲-۴ ضریب جذب

از کمیت های مهم در یک نیمرسانا میزان جذب اپتیکی آن است. این کمیت موسوم به ضریب جذب ( $\alpha$ ) از رابطه (۳-۱۱) قابل محاسبه است. شکل (۴-۸) تغییرات ضریب جذب لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود برای هر سه نمونه در نزدیکی لبه جذب، ضریب جذب به طور سریع افزایش می یابد و در سایر نواحی طول موجی مقدار ضریب جذب به کمترین مقدار خود کاهش می یابد.

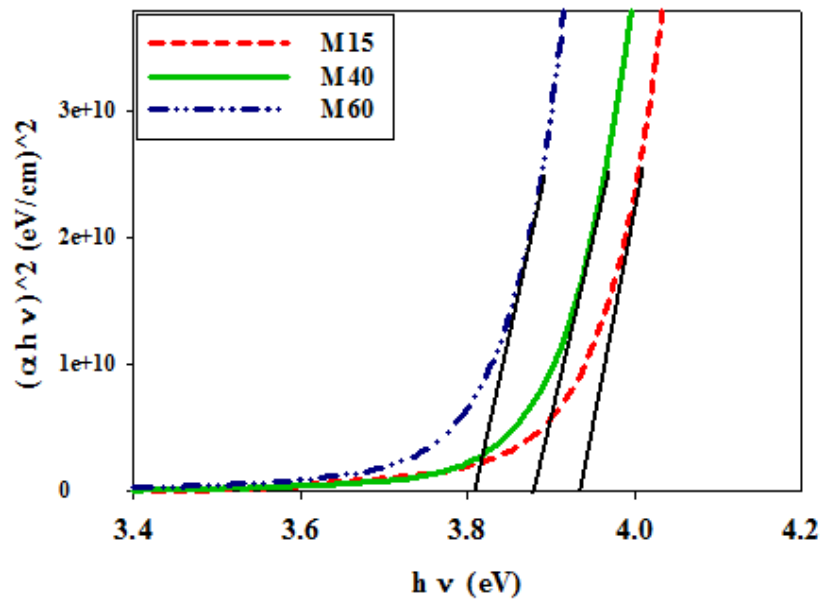


شکل ۴-۸: نمودار ضریب جذب لایه های نازک ZnS بر حسب طول موج.

#### ۳-۲-۲-۴ گاف نواری

اکنون با معلوم شدن ضریب جذب لایه ها بزرگی گاف نواری آن ها به کمک رابطه (۳-۱۳) و

برون یابی بخش خطی منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی قابل محاسبه است. شکل (۴-۹) تغییرات گاف نواری نمونه ها را نشان می دهد. چنانچه از شکل پیداست با افزایش مدت زمان فرایند خشک سازی بزرگی گاف نواری از مقدار ۳/۹۳ eV برای نمونه M۱۵ به مقدار ۳/۸۷ eV برای نمونه M۴۰ و مقدار ۳/۸ eV برای نمونه M۶۰ کاهش می یابد. کاهش گاف نواری با افزایش ضخامت نمونه ها در توافق است.

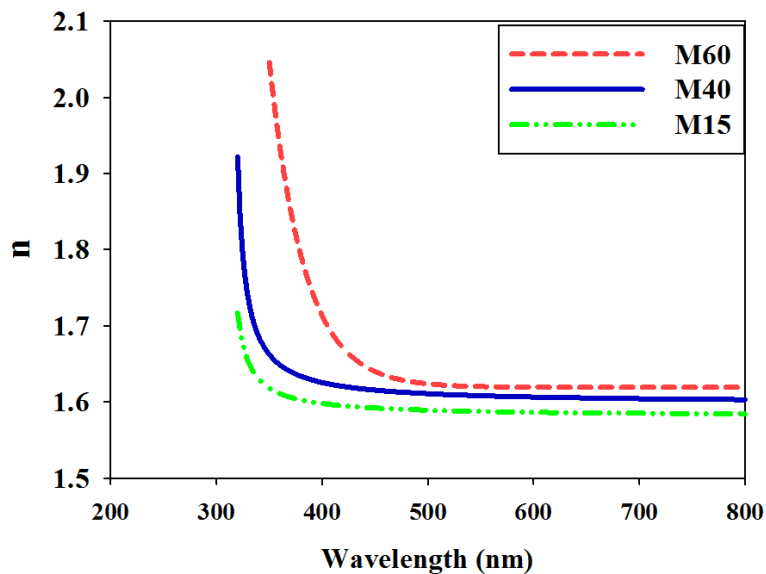


شکل ۴-۹: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه های نازک ZnS

#### ۴-۲-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

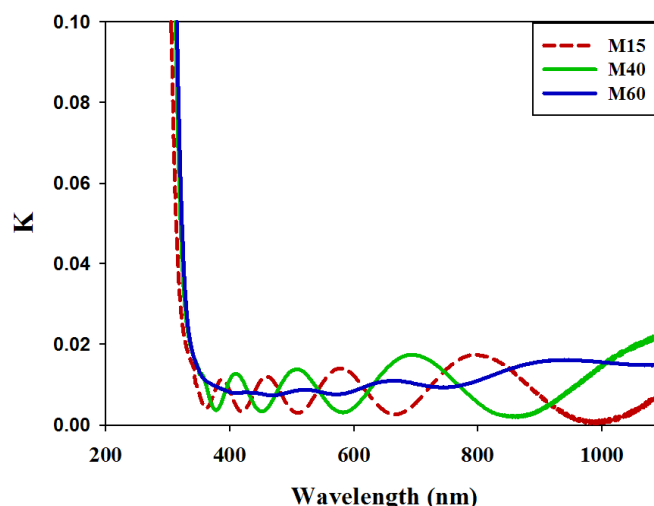
اگر در اثر تداخل های چندگانه ناشی از عبور نور از فصل مشترک لایه ها، و تشکیل فریزهای تداخلی، طیف تراگیسیل نمونه ها نوسانی شود، در این صورت با استفاده از روش سوان پل می توان ضریب شکست نمونه ها را با استفاده از رابطه (۳-۷) محاسبه نمود. شکل (۴-۱۰) نمودار تغییرات طیف ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. بررسی رفتار ضریب شکست نمونه ها نشان می دهد که در نزدیکی لبه جذب همانگونه که انتظار داریم ضریب شکست به طور سریع کاهش یافته و سپس با افزایش بیشتر طول موج تقریباً ثابت می شود.

این نتیجه در توافق با نتایج بدست آمده توسط گروه گوگتاس و همکارانش برای نمونه های لایه نازک سولفید روی تهیه شده به روش غوطه وری می باشد [۱۶]. علاوه بر این، با مقایسه تغییرات ضریب شکست نمونه ها مشاهده می شود با افزایش ضخامت مقدار ضریب شکست نمونه ها از ۵۸/۱ برای نمونه M۱۵ به ۶/۱ برای نمونه M۴۰ و ۶۳/۱ برای نمونه M۶۰ افزایش می یابد.



شکل ۴-۱۰: نمودار ضریب شکست نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰.

در شکل (۴-۱۱) نمودار تغییرات ضریب خاموشی (K) نمونه های M۱۵، M۴۰ و M۶۰ به صورت تابعی از طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، با افزایش طول موج در محدوده لبه جذب، ضریب خاموشی کاهش شدیدی داشته و سپس به مقدار ثابتی می رسد.



شکل ۴-۱۱: تغییرات ضریب ضربه خاموشی لایه های نازک سولفید روی بر حسب طول موج.

#### ۳-۴ بررسی اثر عملیات خشک سازی با کوره الکتریکی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه

##### های نازک سولفید روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی

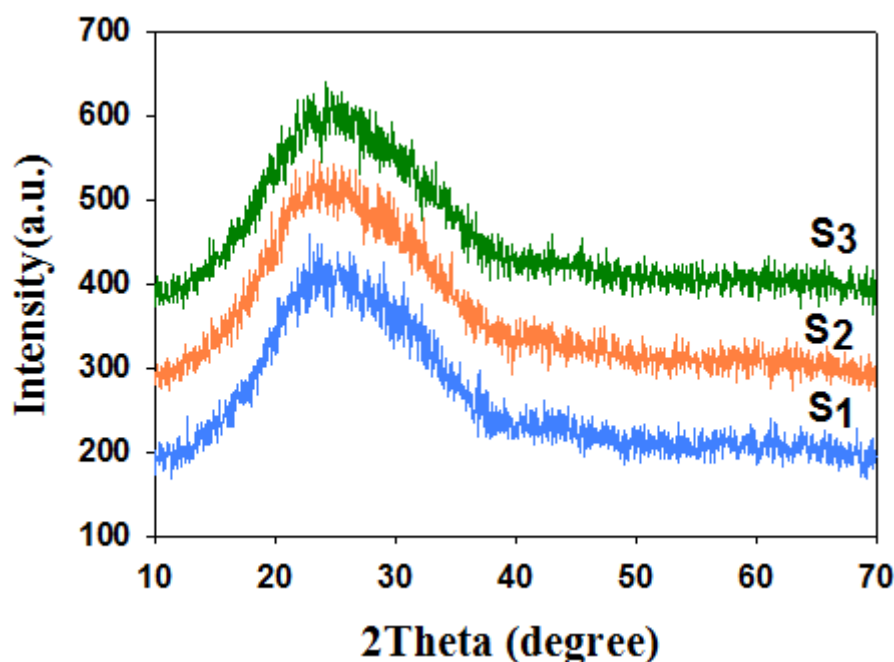
در سنتز لایه های نازک به روش سل-ژل پارامترهایی نظیر: دمای خشک سازی، شرایط بازپخت، روش انباشت، درجه اسیدی یا بازی بودن محلول، غلظت واکنش دهنده ها و عمر سل، که به پارامترهای سنتز موسوم هستند، از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. در این کار برای تهیه لایه های نازک ZnS روی زیرلایه شیشه از محلول استات روی و تیورره استفاده شد. فرایند خشک سازی لایه ها در دماهای متفاوت خشک سازی  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $250^{\circ}\text{C}$  و  $150^{\circ}\text{C}$  هر بار به مدت ده دقیقه انجام شدند. لذا نمونه های تهیه شده به ترتیب  $S_1$  (دمای خشک سازی  $150^{\circ}\text{C}$ )،  $S_2$  (دمای خشک سازی  $250^{\circ}\text{C}$ ) و  $S_3$  (دمای خشک سازی  $300^{\circ}\text{C}$ ) نامگذاری شدند. برای دستیابی به ضخامت کافی عملیات لایه نشانی ۵ بار تکرار گردید. پس از تهیه نمونه ها خواص ساختاری و اپتیکی آن ها بررسی شدند.

#### ۱-۳-۴ خواص ساختاری

تشکیل ساختار بلوری و بررسی پارامتر های نظیر سمت گیری صفحات بلوری و اندازه بلورک



را می توان با استفاده از اندازه گیری های پراش پرتوی ایکس (XRD) تعیین نمود. در شکل (۴-۱۲) طیف های XRD ثبت شده برای نمونه های انباشت شده به روش سل-ژل چرخشی نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، هیچ قله مشخصی که نشانگر تشکیل ساختار بلوری سولفید روی باشد، ایجاد نگردیده است. قله های پهن مشاهده شده در بازه ی زاویه ای حدود ۲۰-۴۰ درجه مربوط به زیرلایه ی شیشه است. بررسی نتایج این اندازه گیری نشان داد که نمونه ها آمورف می باشند.



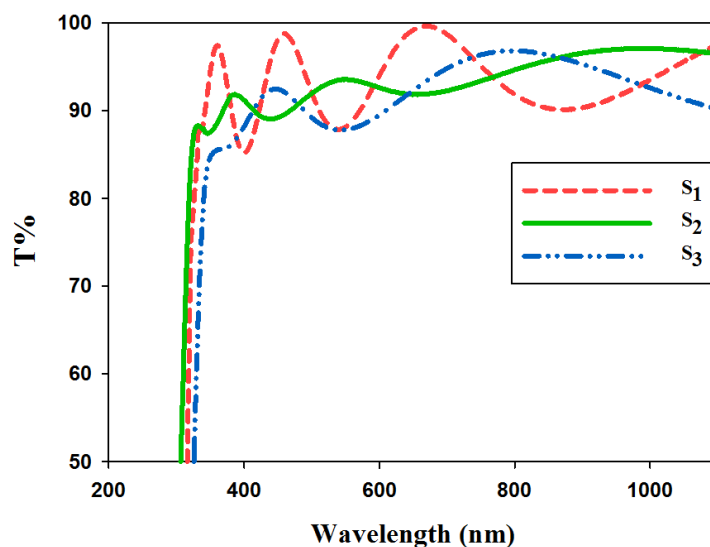
شکل ۴-۱۲: طیف های XRD نمونه های S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>.

### ۲-۳-۴ خواص اپتیکی

#### ۱-۲-۳-۴ عبور اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف عبور آن ها در محدوده طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود عبور متوسط نمونه ها در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۵۰ نانومتر کمی بیشتر

از ۹۰٪ است. همچنین طیف های عبور تمام نمونه ها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده پس از لبه جذب رفتار تقریبا نوسانی از خود نشان می دهد. این رفتار می تواند نشانگر یکنواختی فصل مشترک لایه ها باشد. بیشترین رفتار نوسانی مربوط به نمونه S<sub>1</sub> که در دمای خشک سازی شده است، می باشد. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد که با افزایش دمای خشک سازی رفتار نوسانی لایه ها تضعیف شده و همچنین میانگین عبور نیز کاهش یافته است. بنابراین به نظر می رسد بالا بودن دمای خشک سازی کیفیت فصل مشترک لایه ها را تضعیف نموده است. این تغییر باعث کاهش میانگین عبور از این لایه ها نیز گردیده است. افزایش دمای خشک سازی باعث تغییر محسوسی در لبه جذب لایه ها (جا به جایی قرمز) نیز شده است



شکل ۴-۱۳: طیف های عبور اندازه گیری شده لایه های نازک سولفید روی در دماهای خشک سازی مختلف.

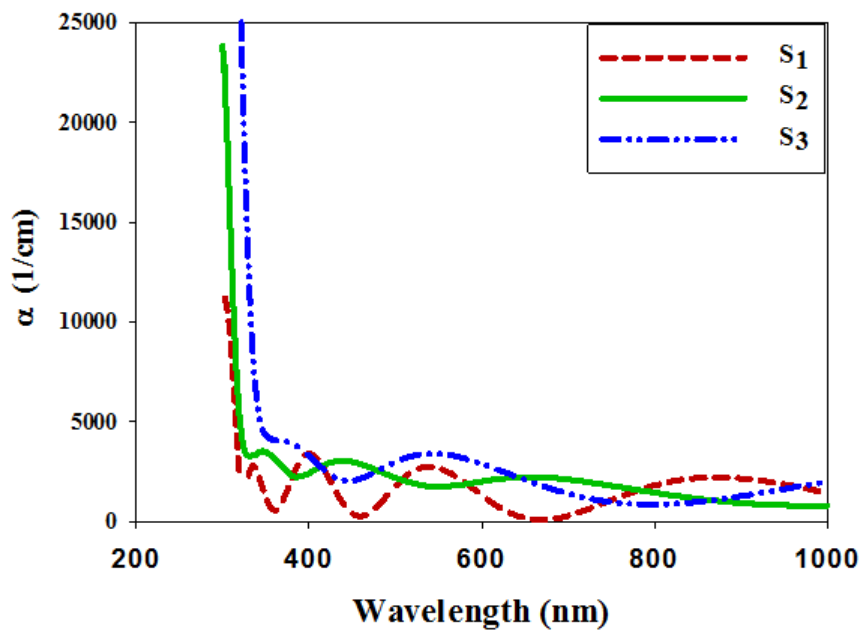
با توجه به نوسانی بودن طیف عبور، ضخامت نمونه ها با استفاده از روش سوان پل محاسبه شد. مقادیر بدست آمده برای ضخامت لایه ها در جدول (۴-۲) گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد با افزایش دمای خشک سازی ضخامت متوسط لایه ها از حدود ۳۷۰ nm به حدود ۳۸۵ nm افزایش می یابد که با کاهش طیف عبور نمونه ها با افزایش دمای خشک سازی در توافق است.

جدول ۲-۴: نتایج مربوط به محاسبه ضخامت نمونه ها.

نمونه	۱۵۰ °C	۲۵۰ °C	۳۰۰ °C
d (nm)	۳۷۰	۳۸۰	۳۸۵

#### ۲-۲-۳-۴ ضریب جذب

با استفاده از داده های طیف عبور لایه ها و نیز ضخامت آن ها ضریب جذب نمونه ها ( $\alpha$ ) در بازه ی طول موجی ۳۰۰ - ۱۱۰۰ نانومتر به کمک قانون لامبرت (معادله ۳-۱۱) محاسبه شدند. شکل (۴-۱۴) ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. مقایسه نمودار های ضریب جذب نشان می دهد که با افزایش دمای خشک سازی میانگین جذب نمونه ها اندکی افزایش یافته است. همچنین لبه جذب برای نمونه S<sub>3</sub> به طور محسوسی یک جا به جایی قرمز نشان می دهد.



شکل ۴-۱۴: نمودار ضریب جذب لایه های نازک ZnS بر حسب طول موج.

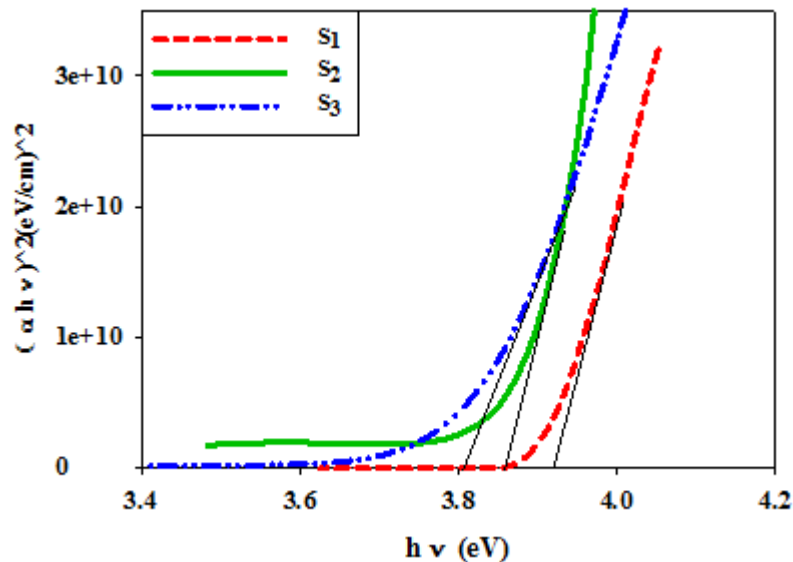
#### ۳-۲-۳-۴ گاف نواری

در ادامه بررسی خواص اپتیکی لایه ها گاف نواری مستقیم آن ها با استفاده از معادله (۳-۱۳)

بدست آمدند (شکل ۴-۱۵). مقایسه نتایج بدست آمده (جدول ۴-۳) حاکی از آن است که گاف نواری لایه ها با افزایش دمای خشک سازی (افزایش ضخامت لایه ها) اندکی (حدود ۱۰۰ meV) کاهش یافته است.

جدول ۴-۳: نتایج مربوط به محاسبه گاف نواری نمونه ها.

نمونه	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	۳/۹۰	۳/۸۵	۳/۸۰

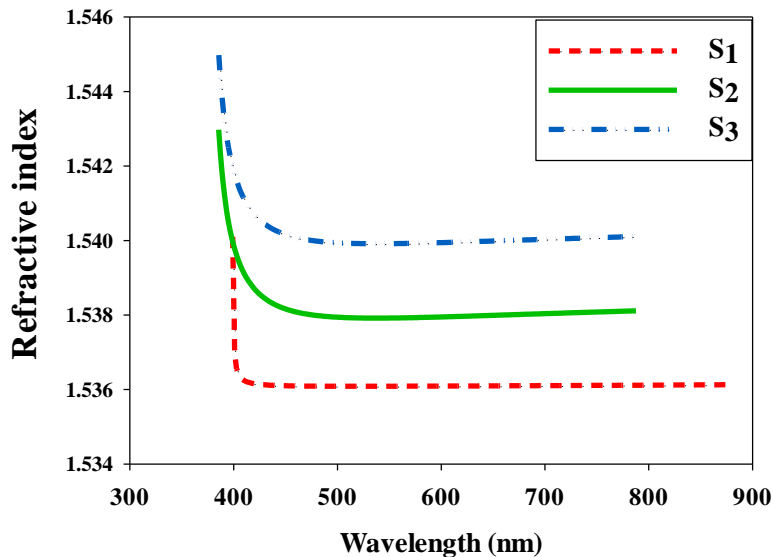


شکل ۴-۱۵: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>.

#### ۴-۲-۳-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

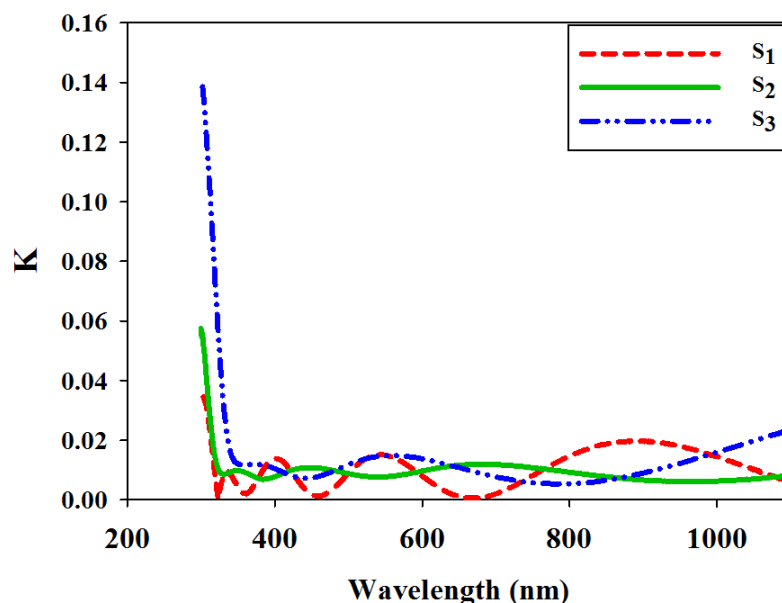
با توجه به نوسانی بودن طیف عبور، ضریب شکست نمونه ها با استفاده از روش سوان پل از معادله (۳-۷) محاسبه گردید. شکل (۴-۱۶) نمودار تغییرات طیف ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. ضریب شکست با افزایش طول موج، کاهش می یابد و از طول موج حدود ۴۳۰ نانومتر ثابت می شود که می تواند بیانگر این مطلب باشد که پدیده

پراکندگی امواج نور در این نمونه ها به خوبی اتفاق می افتد. مقایسه نتایج نشان می دهد که به طور کلی با افزایش دمای خشک سازی ضریب شکست لایه ها تغییر قابل توجهی از خود نشان نمی دهد. مقادیر ضریب شکست برای نمونه های  $S_1$ ,  $S_2$  و  $S_3$  به ترتیب  $۵۳۶/۱$ ،  $۵۳۸/۱$  و  $۵۴/۱$  می باشد.



شکل ۴-۱۶: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ .

به کمک نتایج مربوط به ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۳-۱۲) می توان ضریب خاموشی (K) لایه ها را پیدا کرد. تغییرات  $k$  بر حسب طول موج در شکل (۴-۱۷) برای این نمونه ها رسم شده است. مقدار ضریب خاموشی در محدوده طول موجی نزدیک به لبه جذب با تغییرات سریعی همراه می باشد. در سایر نواحی طول موجی که میزان جذب در نمونه ها کاهش می یابد ضریب خاموشی نیز کاهش می یابد. با توجه به این نمودارها ضریب خاموشی با افزایش طول موج رفتاری متناظر با طیف ضریب جذب پیدا می کند. رفتار ضریب خاموشی نمونه ها نشان می دهد که با افزایش ضخامت ضریب خاموشی نمونه ها افزایش می یابد. افزایش ضریب خاموشی نمونه ها با افزایش ضخامت توسط گروه گوگتاس و همکارانش گزارش شده است.



شکل ۴-۱۷: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های  $S_1, S_2, S_3$ .

#### ۴-۴ بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید

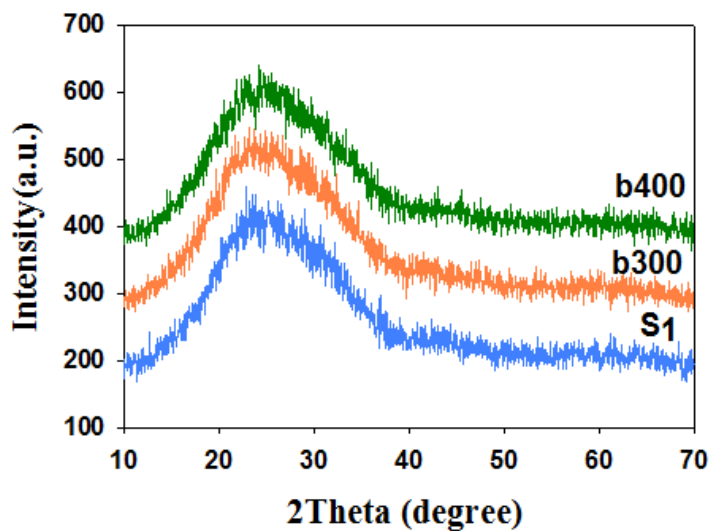
##### روی تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی

انجام فرایند بازپخت بعد از انجام مراحل لایه نشانی گاهی می تواند، به منظور حذف گروه های اضافی از سطح لایه ها صورت پذیرد. از این رو در این گونه موارد فرایند بازپخت را می توان قسمتی از فرایند رشد به حساب آورد. انتخاب دمای بازپخت و مدت زمان مناسب بازپخت از فاکتور های مهم در رسیدن به این منظور می باشد.

برای این منظور نمونه آماده شده در دمای  $150^{\circ}C$  را در دما های  $300$  و  $400$  درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی و در شرایط خلا تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. نمونه های تهیه شده به ترتیب (بدون بازپخت)  $S_1$ ، (بازپخت در دمای  $300^{\circ}C$ )  $S_{300}$  و (بازپخت در دمای  $400^{\circ}C$ )  $S_{400}$  نامگذاری شدند. در ادامه نتایج مشخصه یابی نمونه ها مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

#### ۱-۴-۴ خواص ساختاری

در شکل (۱۸-۴) طیف های پراش پرتو X لایه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. نتایج این اندازه گیری ها نشان می دهد که ساختار تمام نمونه ها قبل و بعد از عملیات بازپخت آمورف هستند. این نتیجه در تطابق با نتیجه ای است که گروه لیمی زو و همکارانش گزارش کرده اند [۲۰].



شکل ۱۸-۴: طیف های پراش پرتو X نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>300</sub> و b<sub>400</sub>.

#### ۲-۴-۴ خواص اپتیکی

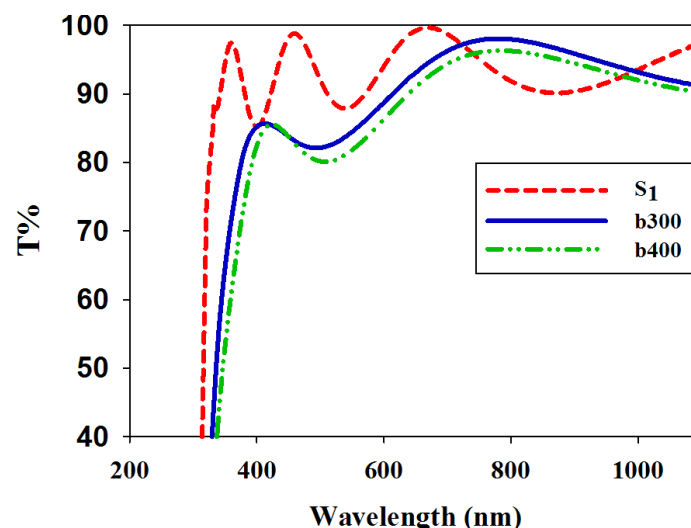
##### ۱-۲-۴-۴ عبور اپتیکی

برای مقایسه خواص اپتیکی نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد، طیف عبور این نمونه ها در بازه ی طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر ثبت شدند. در شکل (۱۹-۴) طیف های عبور مربوط به این نمونه ها نشان داده شده است. میزان عبور متوسط در نمونه ی بدون بازپخت در ناحیه مرئی حدود ۹۰٪ و در نمونه های بازپخت شده حدود ۸۵٪ می باشد. یعنی با افزایش دمای بازپخت از ۳۰۰ °C به ۴۰۰ °C میزان عبور نیز کاهش می یابد.

با توجه به نوسانی بودن طیف های عبور ضخامت نمونه ها با استفاده از روش سوان پل (رابطه

(۳-۱۰) محاسبه شد. ضخامت نمونه ی بدون بازپخت ۳۷۰ نانومتر و نمونه های بازپخت شده b۳۰۰ و b۴۰۰ به ترتیب برابر ۴۳۰ و ۴۵۰ نانومتر بدست آمدند. افزایش ضخامت با انجام عملیات بازپخت نیاز به مطالعه و بررسی بیشتر دارد. کاهش میزان عبور در نمونه های بازپخت شده می تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه های بازپخت شده باشد.

همانگونه که اشاره شد طیف های عبور نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده رفتار تقریباً نوسانی از خود نشان می دهند. این رفتار می تواند حاکی از یکنواختی فصل مشترک لایه ها باشد. رفتار نوسانی طیف عبور نمونه بدون بازپخت از نمونه های بازپخت شده مشهود تر می باشد که نشان می دهد این نمونه از سطح یکنواخت تری نسبت به سایر نمونه ها برخوردار است.



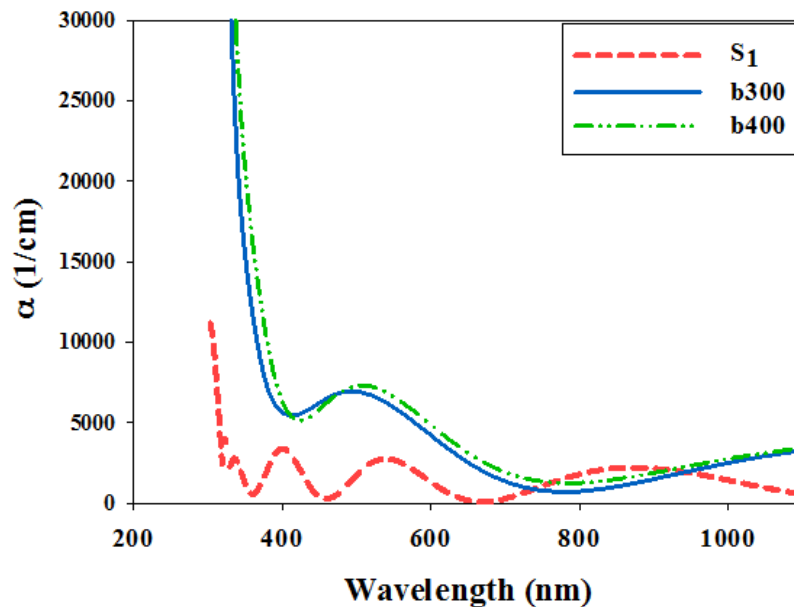
شکل ۴-۱۹: طیف های عبور بدون بازپخت و بازپخت شده نمونه S1.

#### ۲-۲-۴-۴ ضریب جذب

طیف جذبی نمونه ها که در ناحیه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شده در شکل (۴-۲۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود با انجام عملیات بازپخت لبه جذب به طور محسوسی یک جا به جایی قرمز از خود نشان می دهد، در حالی که لبه جذب نمونه بدون بازپخت (S1) نسبت به نمونه های بازپخت شده به طور قابل توجهی به سمت انرژی های بزرگتر



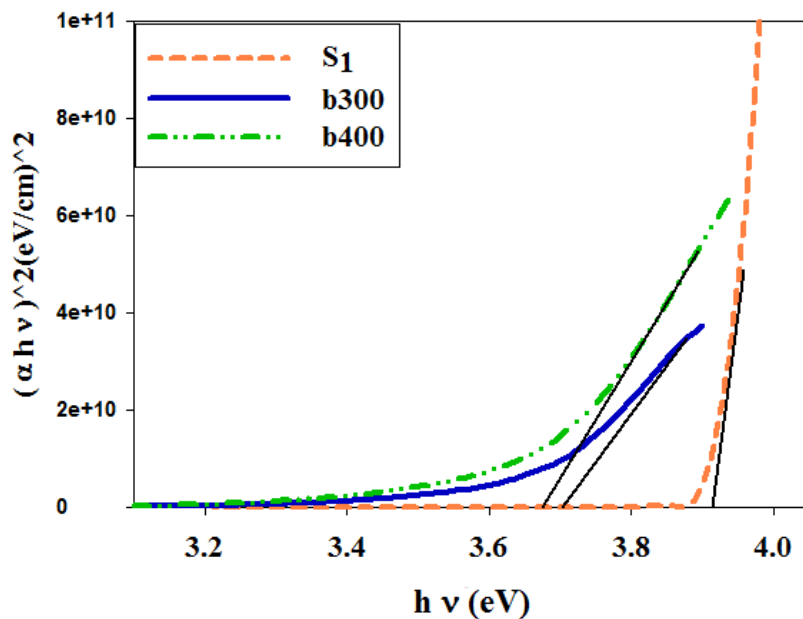
جا به جا شده است. تفاوت لبه جذب نمونه ها به دلیل اختلاف در مقادیر گاف نواری آن ها می باشد. میانگین جذب در نمونه های بازپخت شده از نمونه بدون بازپخت بیشتر است.



شکل ۴-۲۰: تغییرات ضریب جذب نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده .

#### ۳-۲-۴-۴ گاف نواری

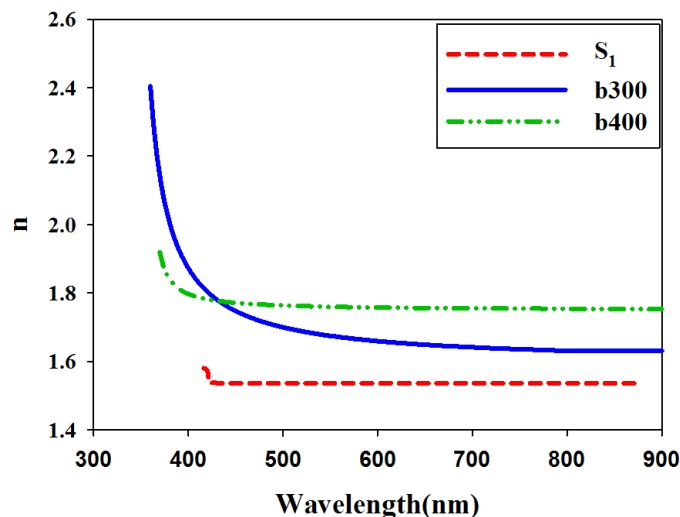
در شکل (۴-۲۱) نمودار  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  برای نمونه ها نشان داده شده است. گاف های نواری بدست آمده از این نمودار ها برای نمونه های  $S_1$ ،  $b300$  و  $b400$  به ترتیب برابر  $3/9$ ،  $3/7$  و  $3/65$  الکترون ولت می باشند. به این ترتیب عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت هر دو باعث کاهش گاف نواری به ترتیب حدود  $200 \text{ meV}$  و  $50 \text{ meV}$  شده اند. به این ترتیب نتیجه می گیریم که با افزایش ضخامت نمونه ها، همانگونه که انتظار می رود گاف نواری کاهش یابد. این کاهش گاف نواری می تواند به دلیل افزایش چگالی دررفتگی ها باشد.



شکل ۴-۲۱: تغییرات گاف نواری نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>300</sub> و b<sub>400</sub>.

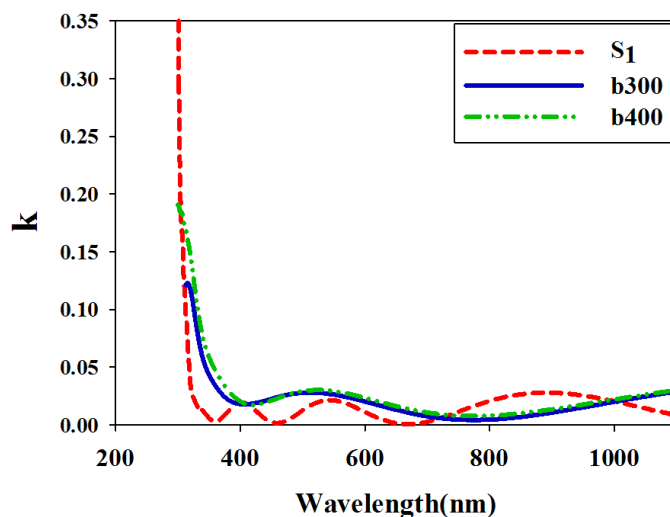
#### ۴-۲-۴-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

در شکل (۴-۲۲) تغییرات ضریب شکست نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>300</sub> و b<sub>400</sub> را به صورت تابعی از طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. با مقایسه تغییرات ضریب شکست نمونه ها مشاهده می شود، که در حالت کلی با کاهش ضخامت، مقدار ضریب شکست نیز کاهش می یابد و بیشترین مقدار ضریب شکست متعلق به نمونه b<sub>400</sub> است که در دمای بالاتری بازپخت شده است. کاهش در ضریب شکست با کاهش ضخامت در نمونه های رشد داده شده ممکن است در نتیجه ی تشکیل تهی جاهای سولفور (کاهش چگالی ماده) در سطح نمونه ها ایجاد شده باشد که البته نیاز به بررسی و مطالعه بیشتری دارد. مقادیر ضریب شکست نمونه های S<sub>1</sub>، b<sub>300</sub> و b<sub>400</sub> به ترتیب ۱/۵۳، ۱/۶۵ و ۱/۷۵ می باشد.



شکل ۴-۲۲: نمودار تغییرات ضریب شکست نمونه های S1، b300 و b400 بر حسب طول موج فوتون فرودی.

در شکل (۴-۲۳) نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های S1، b300 و b400 نشان داده شده است. با افزایش طول موج در محدوده ی لبه جذب، ضریب خاموشی کاهش شدیدی داشته و سپس به مقدار تقریباً ثابتی می رسد. نمونه بدون بازپخت ضریب خاموشی کمتری نسبت به نمونه های بازپخت شده دارد درحالی که ضریب خاموشی نمونه های باز پخت شده در دما های ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد تقریباً با هم برابر است.



شکل ۴-۲۳: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های S1، b300 و b400.

#### ۵-۴ بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید

##### روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

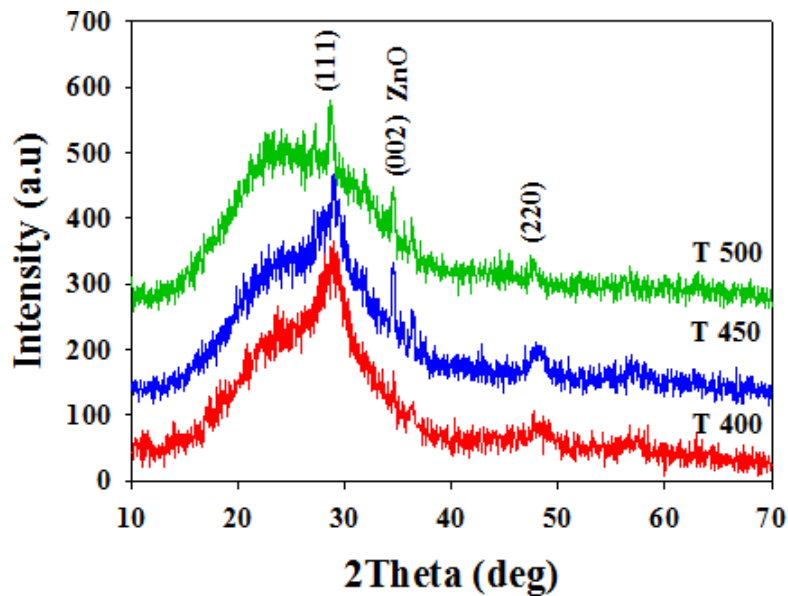
مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های سولفید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای می تواند به طور قابل توجهی تابع مولفه های متفاوتی از قبیل ترکیب محلول اولیه، دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی و فشار گاز حامل باشد. در این بخش به اثر دمای زیرلایه روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک تهیه شده به این روش پرداخته شده است. به همین منظور عملیات لایه نشانی روی زیرلایه شیشه و با دماهای زیرلایه ای مختلف ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ °C انجام شد. سایر پارامترهای رشد مانند آهنگ لایه نشانی (۵ میلی لیتر بر دقیقه)، حجم محلول (۵۰ میلی لیتر)، فاصله نازل تا زیرلایه (۳۵ cm) ثابت در نظر گرفته شدند. نمونه های تهیه شده به ترتیب (دمای ۴۰۰ °C) T۴۰۰، (دمای ۴۵۰ °C) T۴۵۰ و (دمای ۵۰۰ °C) T۵۰۰ نامگذاری شدند.

#### ۱-۵-۴ خواص ساختاری

##### ۱-۱-۵-۴ طیف های پراش پرتو X نمونه ها

در شکل (۴-۲۴) طیف های پراش پرتو X لایه های نازک سولفید روی تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف ۴۰۰ °C، ۴۵۰ °C، ۵۰۰ °C نشان داده شده است. همان گونه که در این تصاویر دیده می شود قله های ناشی از پراش از صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی زینک بلند، سولفید روی تشکیل شده است. قله (۰۰۲) مربوط به تشکیل فاز ثانویه ZnO می باشد. همچنین قله پهن واقع در زوایای کوچک مربوط به ساختار زیرلایه ی شیشه ای است. مقایسه نسبت شدت قله های پراش نمونه ها نشان دهنده این واقعیت است که راستای ترجیحی صفحات بلوری راستای (۱۱۱) است. با افزایش دمای زیرلایه پهنای قله (۱۱۱) باریکتر شده است. با استفاده از رابطه شرر (معادله ۳-۴) اندازه بلورک های نمونه ها محاسبه شده اند. همچنین فاصله بین صفحات بلوری  $d_{(hkl)}$ ، چگالی دررفتگی ( $\delta$ )، کرنش ( $\epsilon$ ) و ثابت شبکه بلوری  $a$  نیز محاسبه شدند. نتایج بدست آمده

در جدول (۴-۴) گزارش شده اند. نتایج بدست آمده نشان می دهند با افزایش دمای زیرلایه اندازه متوسط بلورک ها از ۲/۵ nm به ۱۷ nm افزایش یافته اند. در مقابل فاصله بین صفحات بلوری  $d_{(hkl)}$  در همه نمونه ها با دقت خوبی به هم نزدیک بوده است.



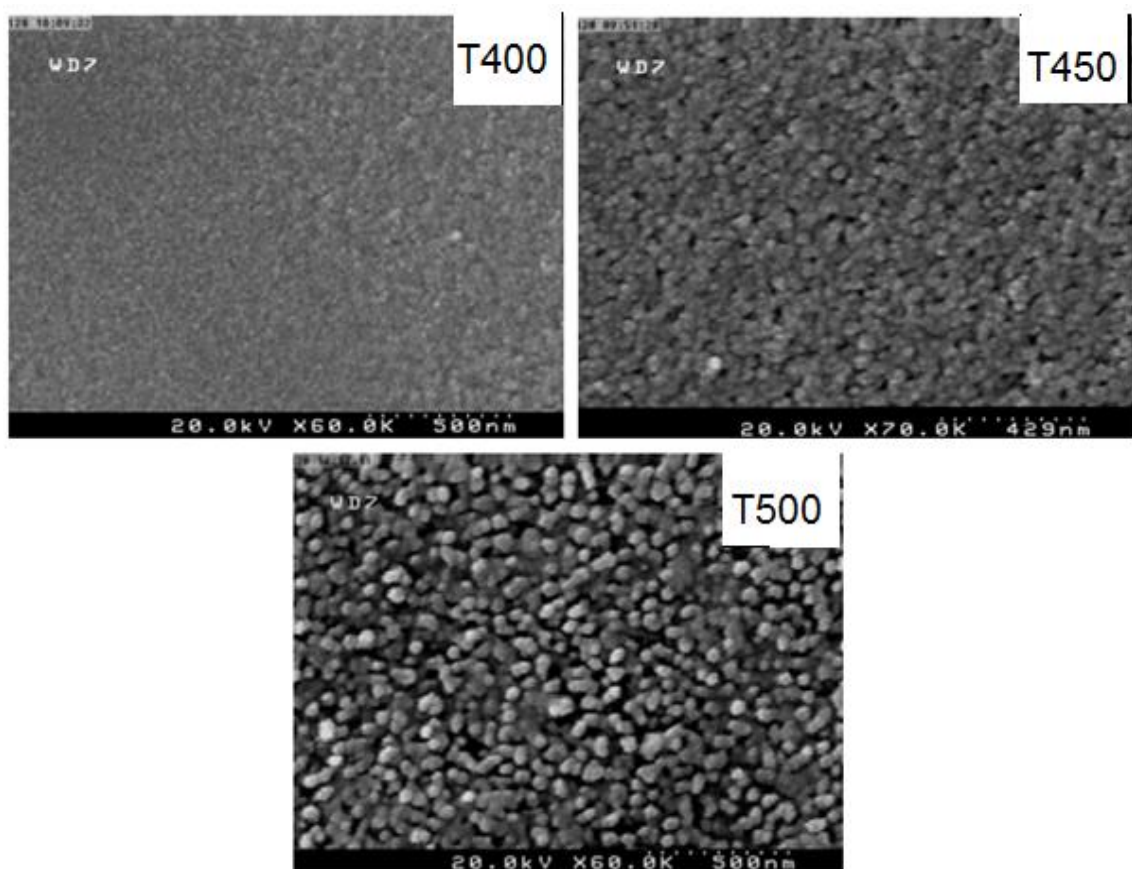
شکل ۴-۲۴: طیف های XRD لایه های نازک سولفید روی رشد داده شده در دماهای زیرلایه متفاوت.

جدول ۴-۴: پارامتر های بدست آمده از طیف های پراش پرتو X از نمونه ها.

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	D(nm)	$d_{(hkl)}$ (nm)	$\delta$ ( $\text{nm}^{-2}$ )	$\epsilon$	a( $\text{\AA}$ )
T۴۰۰	۲۸/۹۲	۲/۵	۰/۳۰۸	۰/۱۶	۰/۰۵۵	۵/۳۳۴
T۴۵۰	۲۸/۹۹	۶/۵	۰/۳۰۷	۰/۰۲	۰/۰۲۰	۵/۳۱۷
T۵۰۰	۲۸/۶۴	۱۷	۰/۳۱۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	۵/۳۸۶

#### ۲-۱-۵-۴ ریخت شناسی سطح

در شکل (۲۵-۴) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهند که در هر سه نمونه تمام سطح زیرلایه با لایه ای نسبتاً یکنواخت و دانه ای از ذرات سولفید روی پوشانیده شده است. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که سطح نمونه لایه نشانی شده در دمای  $400^{\circ}C$  نسبت به دو نمونه دیگر یکنواخت تر و اندازه دانه های آن نیز کوچکتر است. همانگونه که اشاره شد اندازه بلورک ها نیز با افزایش دمای زیرلایه افزایش یافته است که با اندازه گیری های بدست آمده از رابطه شرر در توافق می باشد. در گزارشات متعددی این افزایش اندازه دانه با افزایش دمای زیرلایه گزارش شده است [۴۰]. به نظر می رسد با افزایش دما پیش ماده ها، حلال ها و مواد آلی موجود در محلول راحتتر از لایه خارج شده و فضای بیشتری برای افزایش اندازه بلورک ها ایجاد می شود.



شکل ۲۵-۴: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای مورد مطالعه.

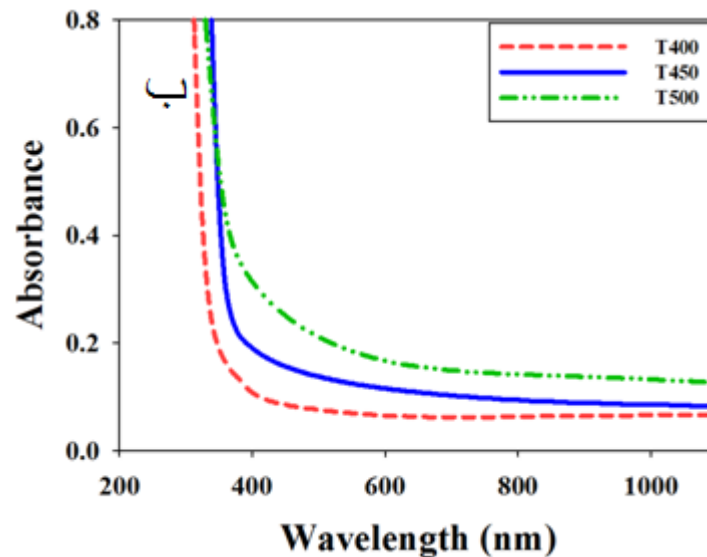
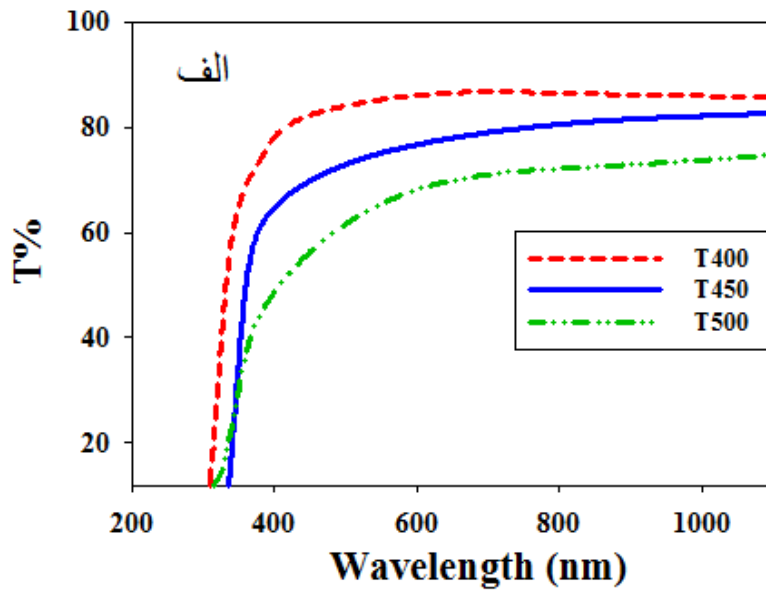
## ۴-۵-۲ خواص اپتیکی

### ۴-۵-۲-۱ عبور اپتیکی

در شکل های (۴-۲۶ الف و ب) طیف های عبور اپتیکی (T) و جذب نمونه بر حسب تابعی از طول موج فوتون تابشی در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر نشان داده شده است. رفتار کلی هر دو مولفه عبور و جذب حاکی از وابستگی قابل توجه آن ها به دمای زیرلایه می باشد، به گونه ای که با افزایش دمای زیرلایه از ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد مقدار عبور در ناحیه مرئی از حدود ۰.۸٪ به حدود ۰.۵٪ کاهش می یابد. به طور عکس با افزایش دمای زیرلایه، میزان جذب نمونه ها افزایش یافته است. این نوع رفتار با تغییرات ابعاد دانه ها در نمونه های رشد داده شده در توافق نمی باشد. به طور کلی با افزایش ابعاد دانه ها انتظار داریم عبور اپتیکی به علت کاهش مرز دانه ها و در نتیجه پراکندگی از مرز دانه ها افزایش یابد. پس احتمالاً عوامل دیگری مانند نقایص بلوری در کاهش میزان عبور نقش داشته اند. البته این کاهش عبور می تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه ها نیز باشد. دقت در رفتار طیف عبور نمونه ها نشان می دهد که با افزایش دمای زیرلایه (افزایش اندازه بلورک ها)، لبه جذب کمی به سمت طول موج های بلندتر (انرژی کمتر) جا به جا شده است که این می تواند به دلیل کاهش گاف نواری ناشی از اثر حبس کوانتومی<sup>۱</sup> باشد. کاهش عبور با افزایش دمای زیرلایه توسط گروه دجلول<sup>۲</sup> و همکارانش برای لایه های نازک اکسید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای گزارش شده است [۴۱]. برای تخمین ضخامت لایه ها از نرم افزار PUMA استفاده شد. نتیجه بدست آمده نشان می دهد که ضخامت نمونه های T۴۰۰، T۴۵۰ و T۵۰۰ به ترتیب برابر ۱۸۰، ۲۰۰ و ۲۲۰ نانومتر می باشد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش دمای زیرلایه ضخامت لایه ها افزایش می یابد.

<sup>۱</sup>Quantum confinement effect.

<sup>۲</sup>Djelloul and et al.



شکل ۴-۲۶: الف) طیف های عبور، ب) طیف های جذب نمونه های تهیه شده در دماهای زیرلایه متفاوت.

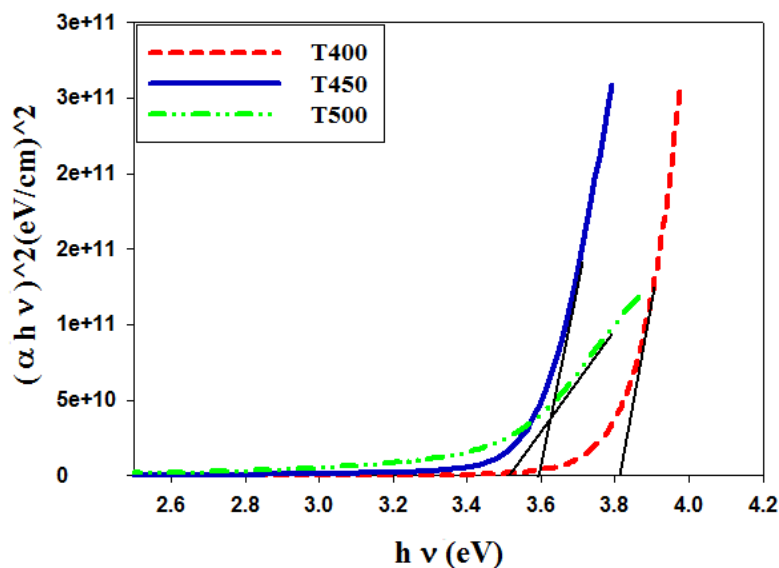
#### ۴-۲-۵-۲ گاف نواری لایه ها

به منظور تعیین گاف نواری مستقیم نمونه ها نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  رسم گردیدند شکل (۴-۲۷). نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری از مقدار  $3/8$  eV به  $3/5$  eV کاهش پیدا می کند. همانگونه که قبلا اشاره شد چون با افزایش دمای زیرلایه اندازه بلورک ها افزایش یافته و در نتیجه انتظار داریم گاف نواری به دلیل اثر حبس کوانتومی کاهش یابد.



جدول ۴-۵: مقادیر گاف نواری مستقیم نمونه های تهیه شده در دمای زیرلایه متفاوت.

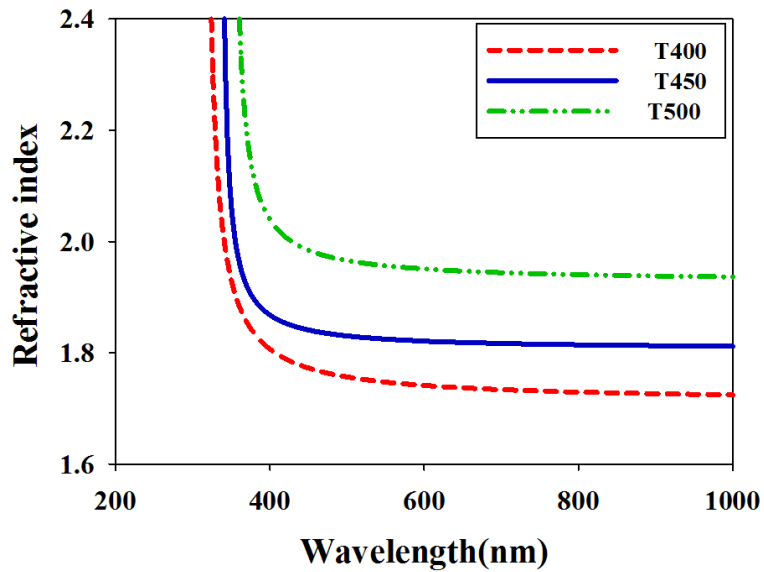
$T_s$ (°C)	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰
$E_g$ (eV)	۳/۸	۳/۶	۳/۵



شکل ۴-۲۷: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه های رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف.

#### ۳-۲-۵-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی

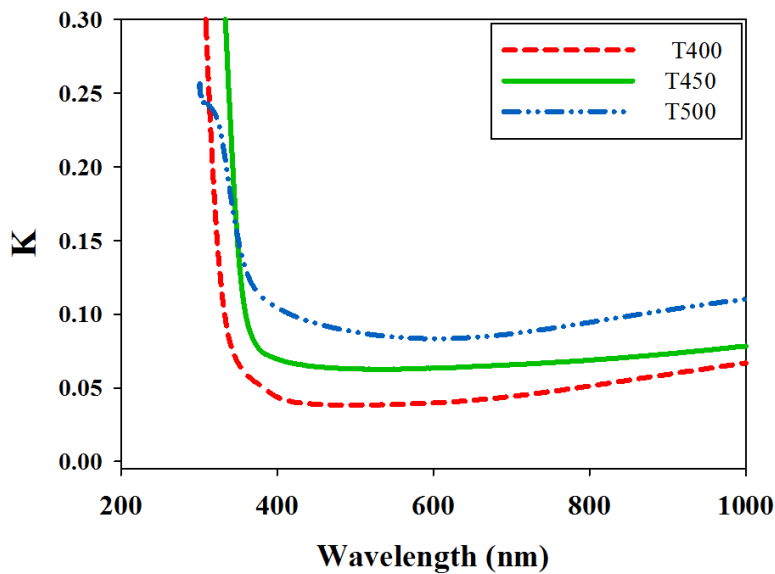
در شکل (۴-۲۸) تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف با استفاده از نرم افزار پوما رسم شدند. نتایج این بررسی نشان می دهد که برای تمام نمونه ها ضریب شکست همان گونه که انتظار می رود با افزایش طول موج از لبه جذب به سمت انرژی های کمتر کاهش یافته و سپس تقریباً ثابت شده است. ضرایب شکست بدست آمده برای نمونه ها بین حدود ۱/۹۷ - ۱/۷۳ می باشند. افزایش ضریب شکست با افزایش ضخامت ممکن است به دلیل افزایش حضور تهی جاها و در نتیجه کاهش چگالی نمونه ها اتفاق افتاده باشد.



شکل ۴-۲۸: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه ها.

همچنین در این کار نمودار ضرایب خاموشی برای نمونه ها بر حسب طول موج فوتون فرودی

ترسیم شدند. نتایج این بررسی در شکل (۴-۲۹) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۹: نمودار تغییرات ضریب خاموشی نمونه های T۴۰۰، T۴۵۰، T۵۰۰ بر حسب طول موج.

این بررسی نشان می دهد که مقدار ضریب خاموشی در محدوده طول موجی نزدیک به لبه

جذب به طور شدیدی تغییر می کند. در سایر نواحی طولی موجی که میزان جذب در نمونه ها به

شدت کاهش می یابد ضریب خاموشی نیز کاهش می یابد. مقایسه ضرایب خاموشی نمونه ها نشان می دهد که با افزایش دمای زیرلایه ضریب خاموشی افزایش می یابد. افزایش ضریب خاموشی نشان می دهد که رسانندگی نمونه ها سنتز شده در دمای زیرلایه بالاتر افزایش یافته است.

#### ۶-۴ بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک

##### سولفید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

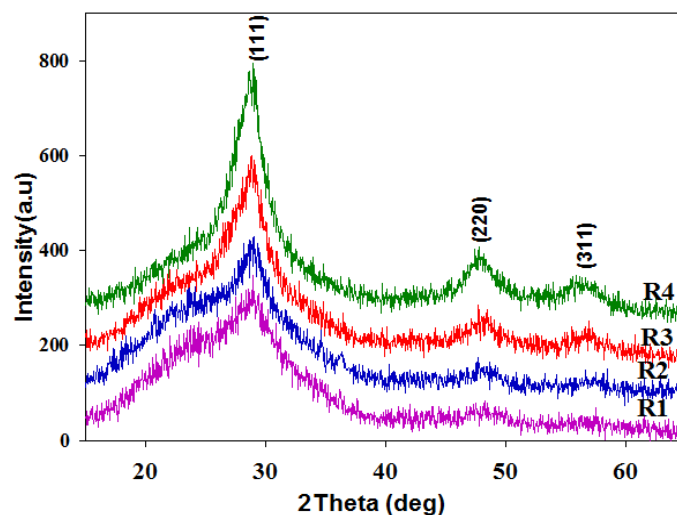
برای رشد بهینه لایه های نازک با استفاده از روش تجزیه گرمایی افشانه ای، پارامترهای مختلفی از جمله آهنگ شارش محلول از نازل افشانه را می توان مورد بررسی قرار داد. در اینجا لازم به ذکر است که آهنگ شارش محلول لایه نشانی از نازل افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، باید دارای یک حد بهینه باشد تا مولکول ها پس از برخورد به زیرلایه، از آن جدا نشده و توانایی تشکیل هسته ها و در ادامه جزیره ها و نهایتاً لایه ای یکنواخت را روی زیرلایه فراهم گردد. زمانی که آهنگ شارش محلول از نازل افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، کم باشد، ممکن است ذرات جایگزیده قبل از شرکت در فرایند هسته بندی، بازتبخیر شوند. همچنین هنگامی که سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه از یک حد بهینه بیشتر باشد، به دلیل انرژی و سرعت زیاد ذرات برخورد کننده به زیرلایه، آن ها نمی توانند به خوبی روی زیرلایه جایگزیده شده و به حالت تعادل برسند، در نتیجه امکان رشد یک لایه یکنواخت به خوبی فراهم نخواهد شد.

به منظور بررسی تاثیر آهنگ شارش در کیفیت لایه ها تهیه شده ، چهار نمونه با آهنگ های شارش محلول متفاوت ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه در دمای  $400^{\circ}C$  تهیه شدند. در تهیه این نمونه ها فاصله نازل از زیرلایه ثابت و برابر ۳۵ سانتی متر و حجم محلول لایه نشانی شده نیز ۵۰ میلی لیتر بود. نمونه های تهیه شده به ترتیب  $R_1$  (آهنگ شارش ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه)،  $R_2$  (آهنگ شارش ۵ میلی لیتر بر دقیقه)،  $R_3$  (آهنگ شارش ۸ میلی لیتر بر دقیقه) و  $R_4$  (آهنگ شارش ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه) نامگذاری شدند.

## ۴-۶-۱ خواص ساختاری

### ۴-۶-۱-۱ طیف های پراش پرتو X نمونه ها

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها، طیف پراش پرتو X آن ها در بازه زاویه ای ( $2\theta$ ) از  $10-70$  درجه اندازه گیری شدند. نتایج این بررسی در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. در این طیف های XRD اندازه گیری شده قله های ناشی از پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی زینک بلند سولفید روی مشاهده می شود. مقایسه نسبت شدت قله های پراش نمونه ها نشان دهنده ی این واقعیت است که راستای ترجیحی صفحات بلوری راستای (۱۱۱) است. این نتیجه با گزارش سایر گروه های تحقیقاتی در توافق است [۴۲]. مقایسه طیف های XRD اندازه گیری شده نشان می دهد که بتدریج با افزایش آهنگ لایه نشانی شدت قله های مشخصه ساختار ZnS افزایش و همچنین پهنای آن ها کاهش یافته است که این نشان دهنده بهبود کیفیت ساختار بلوری نمونه ها با افزایش آهنگ لایه نشانی است.



شکل ۴-۳۰: طیف های پراش پرتو X نمونه های ZnS تهیه شده با آهنگ های شارش  $R_1, R_2, R_3$  و  $R_4$ .

برخی از پارامتر های ساختاری مانند ابعاد بلورک ها، فاصله بین صفحات بلوری، چگالی

دوررفتگی ( $\delta$ )، کرنش ( $\epsilon$ ) ثابت شبکه و مقادیر زاویه پراش  $2\theta$  مربوط به فاز غالب در جدول (۴-۴)

۶) گزارش شده است. لازم به ذکر است که اندازه بلورک ها از قله (۱۱۱) محاسبه شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهند که با افزایش آهنگ شارش اندازه متوسط بلورک ها از ۲ nm به ۳/۵ nm افزایش می یابد.

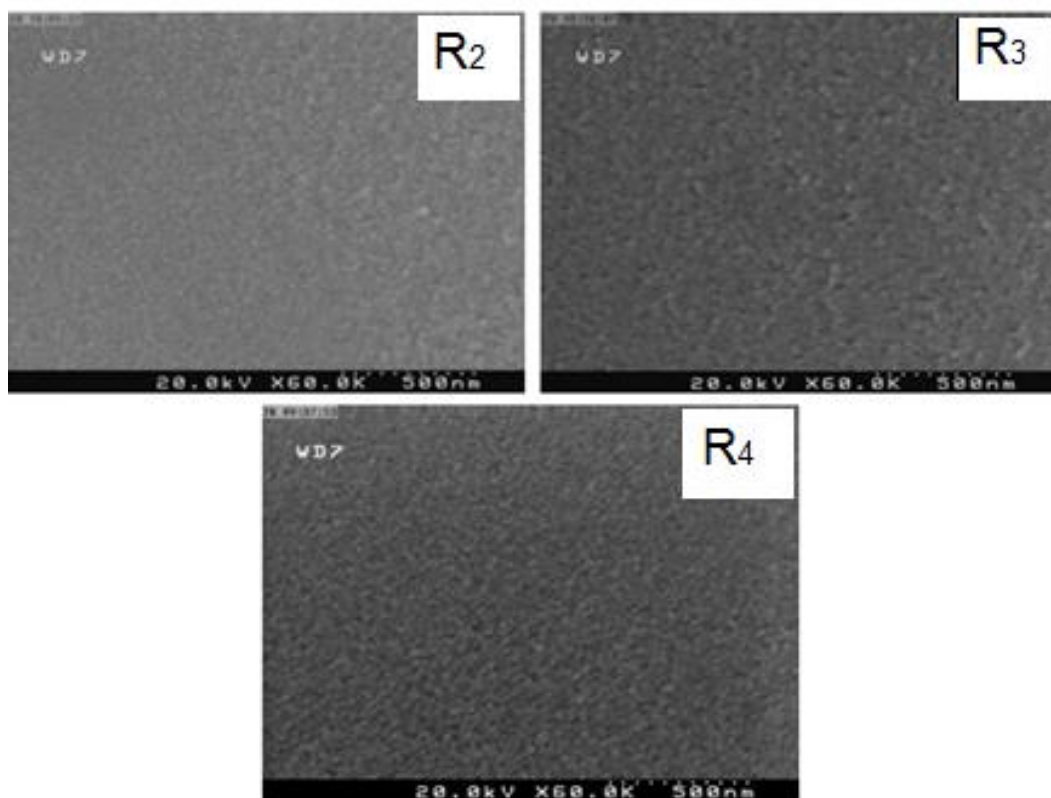
جدول ۴-۶: نتایج حاصل از بررسی طیف های XRD در نمونه های مورد مطالعه.

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(hkl)}$ (nm)	D(nm)	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )	$\varepsilon$	a(Å)	d (nm)
R <sub>1</sub>	۲۸/۸۵	۰/۳۰۹	۲	۰/۲۵	۰/۰۶۷	۵/۳۵۲	۱۴۰
R <sub>2</sub>	۲۸/۹۲	۰/۳۰۸	۲/۵	۰/۱۶	۰/۰۵۳	۵/۳۳۴	۱۸۰
R <sub>3</sub>	۲۸/۸۲	۰/۳۰۹	۳	۰/۱۰	۰/۰۴۵	۵/۳۵۲	۲۵۰
R <sub>4</sub>	۲۸/۶۳	۰/۳۱۱	۳/۵	۰/۰۸	۰/۰۳۸	۵/۳۸۶	۲۹۰

ضخامت نمونه ها با استفاده از نرم افزار PUMA محاسبه شدند. همان طور که این نتایج نشان می دهد با افزایش آهنگ شارش ضخامت لایه ها افزایش یافته اند. علت افزایش ضخامت با افزایش آهنگ شارش محلول ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش شارش، تعداد ذراتی که به سطح زیرلایه می رسند افزایش یافته و در نتیجه به دلیل حضور تعداد کافی ذرات در سطح زیرلایه فرصت تشکیل جوانه هایی با شعاع بحرانی افزایش و در نتیجه شاهد تشکیل جوانه های بزرگتری خواهیم بود. این مسئله می تواند عامل افزایش ضخامت لایه گردد.

#### ۲-۱-۶-۴ ریخت شناسی سطح

در شکل (۴-۳۱) تصاویر FESEM نوعی ثبت شده از سطح نمونه های R<sub>1</sub>، R<sub>2</sub>، R<sub>3</sub> و R<sub>4</sub> نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر دیده می شود سطح زیرلایه ها با لایه یکنواختی از سولفید روی پوشانیده شده است.

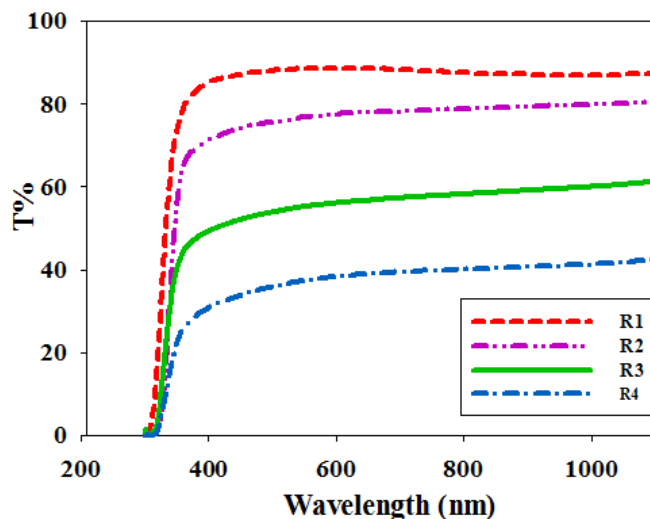


شکل ۴-۳: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> و R<sub>3</sub>.

#### ۴-۶-۲ خواص اپتیکی

#### ۴-۶-۲-۱ عبور اپتیکی

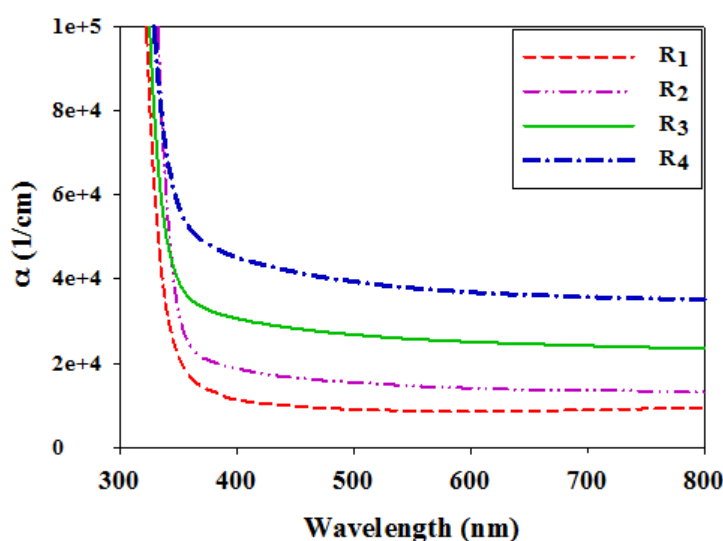
طیف عبور نمونه های تهیه شده با آهنگ های لایه نشانی متفاوت در شکل (۴-۳۲) نشان داده شده است. نتایج طیف های عبور نشان می دهد که درصد عبور نمونه ها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده بین حدود ۳۵٪ - ۸۵٪ و رفتار طیف عبور برای همه نمونه ها یکسان است. بررسی این نتایج نشان می دهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان عبور اپتیکی نمونه ها به طور قابل توجهی کاهش می یابد یعنی با افزایش آهنگ شارش بدلیل افزایش ضخامت میزان عبور از نمونه ها کاهش می یابد. در نزدیکی لبه جذب تغییرات طیف عبور شدید بوده که این می تواند نشانگر حضور گذار های فقط مستقیم در این ناحیه طیفی باشد. همچنین با افزایش آهنگ لایه نشانی لبه جذب یک جا به جایی ضعیف قرمز به دلیل تغییر گاف نواری از خود نشان می دهد.



شکل ۴-۳۲: طیف های عبور نمونه های تهیه شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه.

#### ۲-۲-۶-۴ ضریب جذب

با استفاده از داده های طیف عبور و رابطه لمبرت (۳-۱۱) می توان ضریب جذب لایه ها را بر حسب طول موج فوتون فرودی محاسبه کرد. در شکل (۴-۳۳) تغییرات ضریب جذب نمونه ها بر حسب طول موج رسم شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش آهنگ شارش محلول به دلیل افزایش ضخامت لایه ها ضریب جذب افزایش یافته است.



شکل ۴-۳۳: نمودار ضریب جذب نمونه های مورد مطالعه بر حسب طول موج.

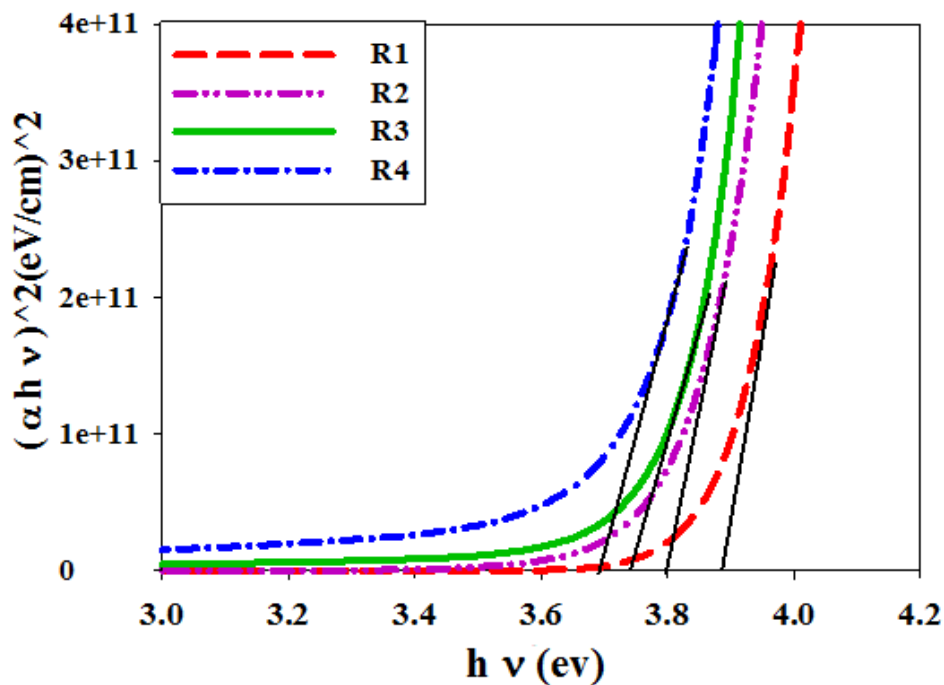
### ۳-۲-۶-۴ گاف نواری

با معلوم شدن ضریب جذب لایه ها بزرگی گاف نواری آن ها به کمک رابطه (۳-۱۱) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی های بالا با محور افقی قابل محاسبه است.

محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها نشان می دهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی بزرگی گاف نواری به طور محسوسی (حدود ۲۰۰ meV) کاهش می یابد (جدول ۴-۷). افزایش گاف نواری با کاهش اندازه متوسط بلورک ها می تواند به دلیل اثر حبس کوانتومی رخ داده باشد.

جدول ۴-۷: مقادیر گاف نواری لایه های نازک سولفید روی تهیه شده با آهنگ های شارش متفاوت.

نمونه	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	۳/۹۰	۳/۸۰	۳/۷۵	۳/۷۰

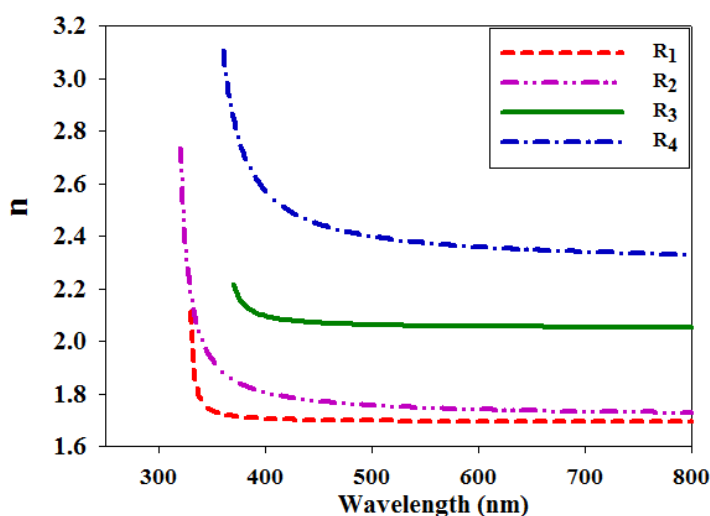


شکل ۴-۳۴: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه های نازک سولفید روی رشد داده شده با آهنگ های شارش متفاوت.



#### ۴-۲-۶-۴ ضریب شکست

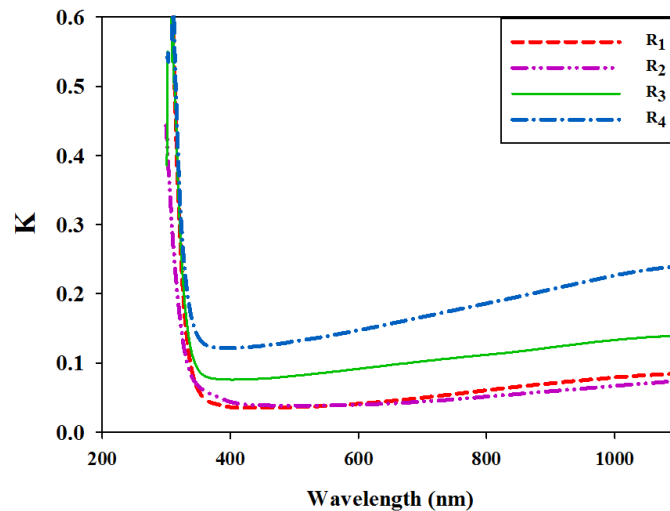
در شکل (۳۵-۴) تغییرات ضریب شکست نمونه ها به صورت تابعی از طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. مقایسه رفتار ضریب شکست نمونه ها نشان می دهد که در محدوده لبه ی جذب همان طور که انتظار داریم تغییرات ضریب شکست با افزایش طول موج پرتوی فرودی شدیدتر از سایر نواحی طول موجی می باشد، سپس با افزایش بیشتر طول موج تغییرات ضریب شکست کاهش می یابد. علاوه بر این، با مقایسه تغییرات ضریب شکست نمونه ها، مشاهده می شود که با افزایش ضخامت و در نتیجه کاهش عبور اپتیکی مقدار ضریب شکست افزایش می یابد. این نتیجه در تطابق با نتیجه ای است که گروه گوگتاس و همکارانش گزارش کرده اند [۱۶]. مقادیر ضریب شکست در ناحیه طول موجی ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر برای نمونه های انباشت شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه به ترتیب برابر با ۱/۷۰، ۱/۷۵، ۲ و ۲/۳۵ می باشد.



شکل ۴-۳۵: منحنی ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه.

در ادامه بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ضریب خاموشی آن ها که معیاری از رسانندگی لایه هاست با استفاده از رابطه (۳-۱۲) محاسبه شدند. نمودار های ضریب خاموشی بر حسب طول موج در شکل (۳۶-۴) نشان داده شده است. رفتار ضریب خاموشی نمونه ها نشان می دهد که با افزایش

آهنگ شارش محلول ضریب خاموشی نمونه ها افزایش یافته است. کوچک بودن مقادیر ضریب خاموشی (۱۲-۳) نشانگر شفافیت لایه ها (نیمرسانا) می باشد و همانگونه که ملاحظه می شود برای لایه ای که نازکتر است (یعنی عبور در آن بیشتر است) ضریب خاموشی نیز کوچکتر است و به طور عکس برای لایه ای با ضخامت بیشتر (عبور کمتر) ضریب خاموشی بزرگتر است.



شکل ۴-۳۶: منحنی ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی لایه های نازک سولفید روی تهیه شده با آهنگ های شارش ۲/۵، ۵، ۸ و ۱۱ میلی لیتر بر دقیقه.

#### ۷-۴ تاثیر آرایش آلومینیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک سولفید

##### روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای

آرایش لایه های نازک سولفید روی با آلومینیوم (Al) سه ظرفیتی می تواند خواص فیزیکی لایه ها را تحت تاثیر قرار دهد. به همین دلیل در این کار تاثیر میزان ناخالصی آلومینیوم بر روی خواص فیزیکی لایه های سنتز شده در دمای زیر لایه  $400^{\circ}C$  و با آهنگ شارش ۸ میلی لیتر بر دقیقه و حجم محلول ۵۰ میلی لیتر بررسی شده است. برای انجام آرایش از آلومینیوم کلرید به عنوان منبع ناخالصی استفاده شد. میزان آرایش آلومینیوم متفاوت و برابر ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی انتخاب گردید. در ادامه به بررسی نتایج پرداخته شده است.

## ۴-۷-۱ خواص ساختاری

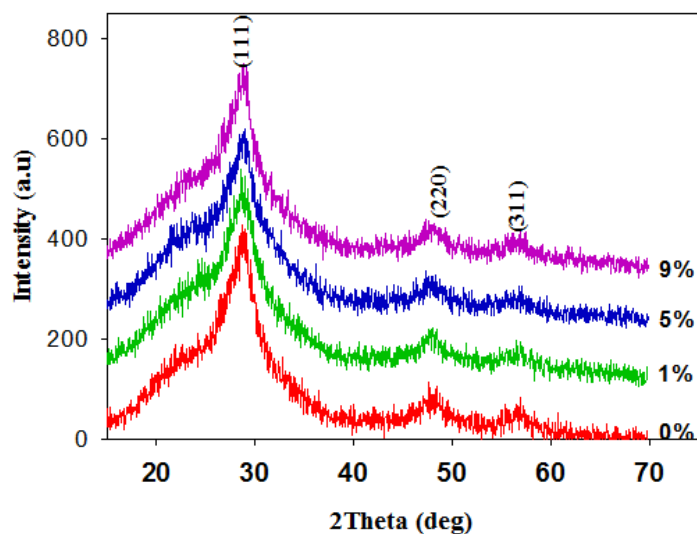
### ۴-۷-۱-۱ طیف های پراش پرتو X

در شکل (۴-۳۸) طیف های پراش پرتو X نوعی لایه های نازک سولفید روی خالص و همچنین آلاینش یافته با ۱، ۵ و ۹ درصد وزنی آلومینیوم نشان داده شده است. نتایج XRD برای تمام لایه ها نشان دهنده ی تشکیل ساختار چند بلوری مکعبی زینک بلند سولفید روی است که دارای سه قله مشخصه مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می باشند. مقایسه نسبی شدت قله ها نشان می دهد که در تمام نمونه ها پراش از صفحه (۱۱۱) نسبت به سایر جهات قوی تر است که می تواند نشانگر این واقعیت باشد که راستای [۱۱۱] راستای ترجیحی تشکیل بلور است. این نتیجه با گزارش سایر گروه های تحقیقاتی نیز در توافق است [۴۲]. در طیف های XRD اندازه گیری شده قله ای که نشانگر تشکیل فاز ثانویه باشد، دیده نمی شود. به طور کلی وقتی یک ماده با یک ناخالصی آلاینش می شود ممکن است قله جدیدی در طیف پراش اشعه X که مربوط به حضور فاز های ناخالصی باشد دیده شود. بررسی دقیق موقعیت قله ها یک جا به جایی کوچک در موقعیت زاویه ای قله ترجیحی (۱۱۱) برای نمونه های آلاینده نسبت به نمونه خالص را نشان می دهد. این تغییر در موقعیت زاویه پراش می تواند بدلیل تغییر در ثابت شبکه ماده میزبان، ایجاد شده باشد. با این فرض که اتم های ناخالصی آلومینیوم به جای اتم های روی ماده میزبان جانشین شده باشند این تغییر بسیار اندک در موقعیت قله ها می تواند به دلیل کوچکتر بودن شعاع اتمی یون ( $0.54 \text{ \AA}$ )  $\text{Al}^{3+}$  در مقایسه با شعاع اتمی یون ( $0.74 \text{ \AA}$ )  $\text{Zn}^{2+}$  باشد. کاهش ثابت شبکه بلوری نمونه های آلاینده می تواند موید این واقعیت باشد. اندازه متوسط بلورک ها نشان می دهد که مقدار آن ها برای غلظت های مختلف آلومینیوم از حدود ۲ nm تا ۴ nm تغییر می کند. همانطور که تصاویر نیز نشان دادند اندازه بلورک ها با افزایش درصد آلاینش تا میزان ۵٪ وزنی، افزایش و برای درصد آلاینش بیشتر از این مقدار (تا ۹٪ وزنی) کاهش می یابد. ثابت شبکه برای سولفید روی حدود  $0.356 \text{ \AA}$  می باشد. مقادیر بدست

آمده نشان می دهد که با افزایش درصد آلاینش ثابت شبکه کاهش یافته اند.

جدول ۴-۸: نتایج حاصل از بررسی طیف های XRD در نمونه های مورد مطالعه.

نمونه	$2\theta$	$d_{(hkl)}$ (Å)	D (nm)	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )	$\epsilon$	a (Å)
٪۰	۲۸/۶	۳/۱۱۸	۳	۰/۱۰	۰/۰۴۵	۵/۴
٪۱	۲۸/۷۲	۳/۱۰۵	۳/۴	۰/۰۸۵	۰/۰۳۴	۵/۳۸
٪۵	۲۸/۹	۳/۰۸۶	۴	۰/۰۶۲	۰/۰۳۳	۵/۳۴
٪۹	۲۸/۸۴	۳/۰۹۳	۲	۰/۲۵	۰/۰۶۷	۵/۳۵

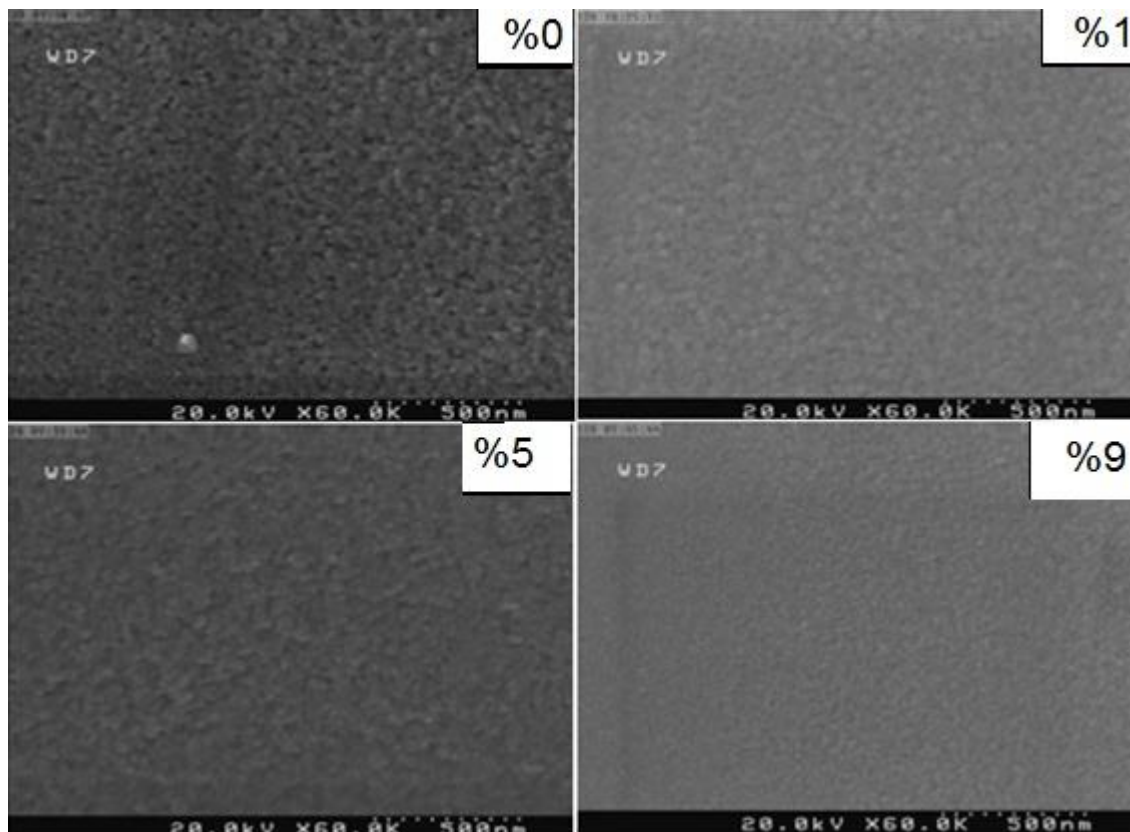


شکل ۴-۳۷: طیف های XRD لایه های نازک ZnS آلاینش یافته با درصد های مختلف Al.

#### ۲-۱-۷-۴ ریخت شناسی سطح

با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می توان جزئیات بیشتری از ساختار و سطوح نمونه های رشد داده شده را مشاهده نمود. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های ZnS خالص و آلاینش یافته با ۱، ۵ و ۹ درصد وزنی آلومینیوم در شکل (۴-۳۷) نشان داده

شده است. تصاویر FESEM ثبت شده نشان می دهند که سطح زیرلایه با لایه یکنواختی از سولفید روی که دارای ساختار دانه ای است پوشیده شده است. با دقت در این تصاویر مشاهده می کنیم که اندازه دانه ها با افزایش ناخالصی تا ۰.۵٪ وزنی کمی افزایش و سپس با افزایش بیشتر آلیاژ مجدداً به طور محسوسی کاهش می یابند. این رفتار تصاویر بدست آمده از رابطه شرر در توافق می باشد.



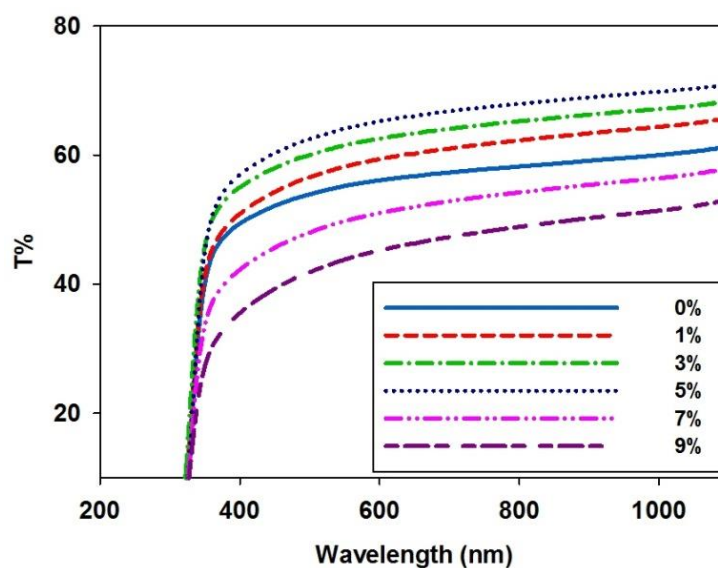
شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM نمونه های مورد مطالعه.

## ۲-۷-۴ خواص اپتیکی

### ۱-۲-۷-۴ عبور اپتیکی

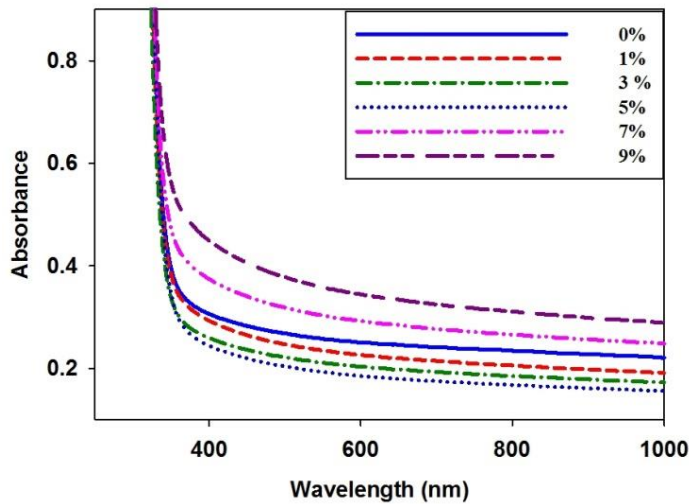
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های عبور آن ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis) در بازه ی طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند. طیف های عبور لایه های ZnS:Al با غلظت های مختلف Al در شکل (۴-۳۹) نشان داده شده است. بررسی نمودار ها نشان می

دهند که عبور اپتیکی لایه های سولفید روی خالص در ناحیه مرئی حدود ۵۰٪ است. با افزایش آرایش تا ۵٪ وزنی مقدار عبور به طور منظم تا حدود ۶۰٪ افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر آرایش (تا ۹٪ وزنی) تا حدود ۴۰٪ کاهش می یابد. افزایش عبور تا آرایش ۵٪ می تواند به دلیل افزایش اندک اندازه بلورک ها و در نتیجه کاهش پراکندگی از مرز دانه ها باشد. کاهش عبور برای آرایش های بیشتر از ۵٪ نیز می تواند به طور عکس به دلیل کوچکتر شدن اندازه بلورک ها و در نتیجه افزایش مرز دانه ها و افزایش پراکندگی از این مرز دانه ها باشد.



شکل ۴-۳۹: طیف های عبور لایه های ZnS:Al با درصد های مختلف Al.

در شکل (۴-۴۰) طیف جذب لایه های نازک ZnS:Al با غلظت های مختلف Al نشان داده شده است. رفتار مشاهده شده در طیف های عبور در طیف های جذب نیز دیده می شود. با افزایش غلظت آلومینیوم تا ۵٪ جذب لایه ها جذب لایه ها نسبت به نمونه خالص به طور منظم کاهش یافته و با آرایش بیشتر از ۵٪ به طور محسوسی افزایش می یابد.



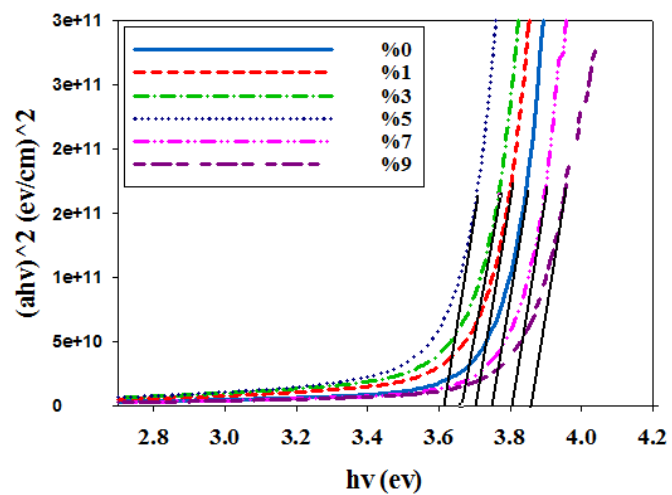
شکل ۴-۴۰: طیف های جذب لایه های ZnS:Al با غلظت های مختلف Al.

#### ۲-۲-۷-۴ گاف نواری

گاف نواری مستقیم نمونه ها با برون یابی بخش خطی نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  بدست آمدند. در شکل (۴-۴۱) نمودار  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  مربوط به لایه های نازک ZnS آرایش یافته با درصد های مختلف (۰-۹٪) آلومینیوم نشان داده شده است.

جدول ۴-۹: مقادیر گاف نواری لایه های نازک آرایش شده با درصد های مختلف آلومینیوم.

نمونه	۰٪	۱٪	۳٪	۵٪	۷٪	۹٪
$E_g(\text{eV})$	۳/۷۵	۳/۷	۳/۶۶	۳/۶۱	۳/۸	۳/۸۵



شکل ۴-۴: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  لایه های نازک ZnS آلائیده با درصد های مختلف Al.



## نتیجه گیری

در این پایان نامه خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک ZnS رشد داده شده به روش های سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای را روی زیرلایه شیشه مورد بررسی قرار گرفت.

### الف- سل-ژل

در اولین مرحله از رشد لایه های نازک سولفید روی به منظور تعیین سرعت چرخش بهینه در لایه نشانی نمونه ها به روش سل-ژل چرخشی، نمونه های تحت سرعت های مختلف ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ دور بر دقیقه تهیه شدند. طیف های XRD ثبت شده از سطح نمونه ها نشان داد که تغییر سرعت انباشت تاثیری بر بلورینگی لایه ها نداشته است و ساختار نمونه ها آمورف می باشد. بررسی طیف های عبور نمونه ها نشان داد که عبور نمونه ها در ناحیه مرئی بالای ۹۵٪ است و تغییر سرعت چرخش تاثیر چندانی بر میزان عبور نمونه ها و تغییر گاف نواری آن ها نداشته است.

در دومین مرحله از رشد لایه های نازک سولفید روی عملیات خشک سازی نمونه ها در مدت زمان های متفاوت ۱۵، ۴۰ و ۶۰ دقیقه با لامپ IR انجام شد.

اندازه گیری های نشان داد که نمونه ها دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که طیف عبور نمونه ها نوسانی است و شفافیت نمونه ها بسیار بالا است. با افزایش مدت زمان خشک سازی میانگین عبور نیز کاهش یافته که این ممکن است به دلیل افزایش ضخامت لایه ها باشد. علاوه بر این، با مقایسه تغییرات ضریب شکست نمونه ها مشاهده می شود با افزایش ضخامت مقدار ضریب شکست نمونه ها افزایش می یابد.

در سومین قسمت از رشد لایه های نازک عملیات خشک سازی در سه دمای ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی گراد با کوره الکتریکی انجام شد. اندازه گیری های پراش پرتو X نشان داد که ساختار همه نمونه ها آمورف می باشند.

خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف عبور آن ها بررسی شد. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد که با افزایش دمای خشک سازی از میزان شدت نوسانگری طیف های عبور کاسته شده و میانگین عبور نیز کاهش می یابد. اندازه گیری های مربوط به گاف نواری این نمونه ها نشان داد که افزایش دمای خشک سازی باعث افزایش ضخامت و در نتیجه کاهش گاف نواری نمونه ها شده است.

#### ب- تجزیه گرمایی افشانه ای

در طیف XRD ثبت شده از همه نمونه های تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای، ساختار مکعبی سولفید روی با قله های مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) به وضوح دیده می شود. با مقایسه شدت قله های پراش مشخص می شود که راستای ترجیحی (۱۱۱) می باشد.

برای بررسی ریخت شناسی سطح نمونه ها تصاویر FESEM آن ها ثبت گردیده است. در تمام تصاویر سطح زیرلایه کاملا با سولفید روی پوشانیده شده است و ساختار همه نمونه ها دانه ای می باشد.

بررسی اثر دمای زیرلایه نشان داد که نمونه تهیه شده در دمای  $500^{\circ}C$  نسبت به سایر نمونه ها دارای ساختار بلوری بهتر و اندازه دانه ی بزرگتری است.

بررسی تاثیر آهنگ شارش محلول نشان داد که این پارامتر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها تاثیر قابل ملاحظه ای دارد. با افزایش آهنگ شارش محلول عبور متوسط نمونه ها به طور محسوسی کاهش می یابد.

بررسی اثر آلاینش Al نشان داد که با افزایش آلاینش Al تا ۵٪ وزنی عبور نمونه ها افزایش و با افزایش بیشتر از این مقدار (تا ۹٪) عبور کاهش می یابد. آلاینش موثر آلومینیوم در لایه های نازک ZnS تا مقدار ۵٪ وزنی است.

## پیشنهادات جهت مطالعه و تحقیقات 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 می‌شود.

- ۱- استفاده از زیر لایه های دیگر از جمله سیلیکون، کوارتز و ... و بررسی خواص آنها.
- ۲- انجام عملیات بازپخت در حضور انواع گازهای بی اثر از جمله آرگون و یا نیتروژن.
- ۳- بررسی آلاینش با سایر عناصر.



## مراجع

- [1] K. L. Chopra, (1969), "Thin film phenomena".
- [2] L. Eckertova, (1990), "Physics of Thin Films", Second edition, Plenum press.
- [3] K. N. Chopra, A. K. Maini, (2010), "Thin films and their applications in military and civil sectors", Defence research and development organization ministry of defence, New Delhi- 110105.
- [4] A. Wagendristel, Y. Wang, (1994), "An introduction of physics and technology of thin films".
- [5] L. Eckertova, (1990), "Physics of Thin Films", Second edition, Plenum press.
- [6] S. W. Shin, S. R. Kang, K. V. Gurav, et al., (2011), "A study on the improved growth rate and morphology of chemically deposited ZnS thin film buffer layer for thin film solar cell in acidic medium", Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, South Korea.
- [7] G. Murali, D. A. Reddy, et al., (2011), "Effect of annealing on structural and optical properties of ZnS nanocrystals", School of Advanced Sciences, VIT University, Vellore-632 014, India.
- [8] S. W. Shin, S. R. Kang, K.V. Gurav, et al., (2011), "A study on the improved growth rate and morphology of chemically deposited ZnS thin film buffer layer for thin film solar cells in acidic medium", Solar Energy 85, 2903–2911.
- [9] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [10] A. K. Kole, P. Kumbhakar, (2012), "Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized ZnS nanocrystals", Nanoscience Laboratory, Dept. of Physics, National Institute of Technology, Durgapur 713209.
- [11] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and B. G. Svensson, (2007), "Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study", physicalreview B 75, 155104.
- [12] N. Qutub, (2013), PhD.Thesis, "Zinc sulphide nanoparticle and its nanocomposites", A.M.U, India.

- [13] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, et al., (2010), "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Progress in Materials Science* 56, 175–287.
- [14] Z. Li, J. Wang, X. Xu, X. Ye, (2008), "The evolution of optical properties during hydrothermal coarsening of ZnS nanoparticles", *Materials Letters* 62, 3862–3864.
- [15] E. Turan, M. Zor, A. S. Aybek, M. Kul, (2007), "Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis", *Physica B* 395, 57–64.
- [16] A. Goktas, F. Aslan, E. Yasar, I. H. Mutlu, (2011), "Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol–gel technique", *J Mater Sci: Mater Electron* 23:1361–1366.
- [17] T. Kucukomeroglu, E. Bacaksiz, C. Terzioglu, A. Varilci, (2008), "Influence of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of spray pyrolysis ZnS films", *Thin Solid Films* 516, 2913–2916.
- [18] S. Nazerdeylami, E. S. Iranizad, M. Molaei, (2012), "Optical properties of synthesized nanoparticles ZnS using methacrylic acid as the capping agent", *International Journal of Modern Physics: Conference Series* Vol. 5, 127–133.
- [19] R. P. Pawar, (2013), "Structural and optical properties of chemically synthesized ZnS nanoparticles", *Oriental journal of chemistry*, Pg. 1139-1142.
- [20] L. Zhou, N. Tang, S. Wu, (2012), "Influence of deposition temperature on ZnS thin film performance with chemical bath deposition", *School of Material Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China.*
- [22] B. Bhattacharjee, D. Ganguli, S. Chaudhuri, A.K. Pal, (2002), "Synthesis and optical characterization of sol–gel derived zinc sulphide nanoparticles confined in amorphous silica thin films", *Materials Chemistry and Physics* 78, 372–379.
- [23] M. Ashraf, S.M.J. Akhtar, Z. Ali, A. Qayyum, (2011), "The influence of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnS thin films", *Physics Division, Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology.*
- [24] R. V. Zaware, B. G. Wagh, (2014), "Effect of substrate temperature and precursor ratio on properties of thin ZnS films sprayed by improved method", *Materials Science-Poland*, 32(3), pp. 375-384.

[25] J. P. Borah, J. Barman, K. C. Sarma, (2008), "Structural and optical properties of ZnS nanoparticles", Department of Instrumentation and USIC, Gauhati University, Guwahati 781014, India.

[26] A. Ashour, H. H. Afifi, S. A. Mahmoud, (1994), "Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical properties of ZnS films", *Thin Solid Films*, 248, 253-256.

[27] S. Kalyanasundaram, K. Panneerselvam, V. S. Kumar, (2013), "Study on physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition", Department of Physics, Karpagam University, Coimbatore-641 021.

[28] P. Prathap, N. Revathi, Y. P. V. Subbaiah, K. T. Ramakrishna Reddy, R. W. Miles, (2008), "Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films", *Solid State Sciences* 11- 224e232.

[29] K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles, K. T. R. Reddy, (2012), "Properties of Al-doped ZnS films grown by chemical bath deposition", *Physics Procedia* 25, 137 – 142.

[30] D. Perednis, L. J. Gauckler, (2004), "Thin film deposition using spray pyrolysis", *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111.

[31] J. B. Laughlin, J. L. Sarquis, V. M. Jones, J. A. Cox, (2000), "Using Sol-Gel chemistry to synthesize a material with properties suited for chemical sensing", Department of chemistry and biochemistry, Miami University, Oxford, Oh 45056.

[32] [www.goalfinder.com](http://www.goalfinder.com)

[33] P. Sagar, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, (2006), "Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films", *Applied surface science* 253, 5419–5424.

[34] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, (2008), "History of sol-gel science and technology", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2, 181-192.

- [35] Li. Y. Lin, D. E. Kim, (2009), "Effect of annealing temperature on the tribological behavior of ZnO films prepared by sol-gel method", *Thin solid films* 517, 1690–1700.
- [36] H. F. Jiang, X. B. Zhu, H. C. Lei, (2011), "Comparative study of the structural, optical, and electrical properties of CuAlO<sub>2</sub> thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ substrates via chemical solution deposition", *J Sol-Gel Sci Technol* 58:12–17.
- [37] C. GÜMÜ, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, (2006), "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method", *Journal of optoelectronics and advanced materials* Vol. 8, No. 1, p. 299 – 303.
- [38] I. Chambuleyron and J.M. Martinez and A.C. Moretti and M. Mulato, (1997), *Appl. Optics*, 36, 8238-8247.
- [39] Properties of ZnS Nanostructured Thin Film", *Acta Physica polonica A* No. 4.
- [40] K. W. Seo, S. H. Yoon, S. S. Lee, W. Shim, (2005), "Preparation of ZnS thin film using Zn(dithiocarbamate)<sub>2</sub> precursors by MOCVD method", *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005, Vol. 26, No. 10.
- [42] V. Stanic, T. H. Etsell, A. C. Pierre a, R. J. Mikula, (1997), "Sol-gel processing of ZnS", *Materials Letters* 31, 35-38



## Abstract

In this work, we have studied the morphological, structural and optical properties of ZnS thin film grown on glass substrate by sol-gel (spin coating) and spray pyrolysis methods. In this study, we used the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X ray diffractometer (XRD) and UV-Vis spectrophotometer for characterization of samples. In samples grown by sol-gel method, the effect of drying temperature on the structural and optical properties of ZnS thin films were studied. The XRD data for samples prepared by sol-gel (spin coating) indicated that all samples have amorphous structures. Transmittance spectra showed the average transmittance of the samples is around 90%. In samples grown by spray pyrolysis method, the effect of substrate temperature, flow rate of the solution and the effect of aluminum doping on structural and optical properties of ZnS thin films were investigated. XRD spectra recorded of all the samples prepared by spray pyrolysis method, indicated that all samples have cubic structure with preferred (111) orientation. FESEM images showed that substrate surface is completely covered with zinc sulfide with granular structures. Investigation of deposition temperature effect indicated that the crystal structures for samples prepared at 500 °C is better than others and gap of the samples decrease from 3.8 eV to 3.5 eV with increasing substrate temperature. Study of the effect of the solution flow rate showed that this parameter has a significant impact on the structural and optical properties of the samples. By the increasing solution flow rate, average transmittance of the samples is significantly reduced and the direct band gap of samples decrease about 200 meV. Study of the Al doped sample showed that transmittance increases with Al concentration up to 5 wt.% and decreases with further increase of aluminum doping level to 9 wt.%.

Keyword: ZnS, spray pyrolysis, sol-gel, thin film.



**University of Shahrood**

**Faculty of Physics**

**Master of Science Thesis**

**synthesis and study of physical properties of IIIA doped ZnS thin films**

**Marziyeh Akadeh**

Supervisors:

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**Dr. Morteza Izadifard**

2015