

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس و کاربرد آن

نگارنده:

میترا مستخدمین

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۹۶

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای میترا مستخدمین با شماره دانشجویی ۹۴۱۶۵۲۴ رشته فیزیک گرایش نانوفیزیک تحت عنوان سترز و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس و کاربرد آن که در تاریخ ۱۳۹۶/۱۱/۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: خیلی خوب) مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استاد	دکتر حسین عشقی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استاد یار	دکتر مهدی انصاری راد	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر محمد ابراهیم قاضی	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر مرتضی ایزدی فرد	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:



تاریخ و امضاء و مهر دانشکده

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پیاپی نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به پدر و مادر عزیز و مهربانم
که در سختی‌ها و دشواری‌های زندگی همواره یآوری دلسوز و فداکار
و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده‌اند.
تقدیم به روح عزیز عموی مهربانم که همیشه مشوق راه من بودند...
و تقدیم به برادر و خواهر عزیزتر از جانم ...

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. مستخدمین، میترا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، "تاثیر pH محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک سولفید مس (CuS) خالص تهیه شده به روش حمام شیمیایی". کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه یزد، صفحات ۱۲۵۷-۱۲۶۰.
۲. مستخدمین، میترا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، "تاثیر غلظت محلول بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک سولفید مس (CuS) تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی". همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه یزد.
۳. مستخدمین، میترا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، " بررسی تاثیر زیرلایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس (CuS) تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)". کنفرانس اپتیک و فوتونیک، دانشگاه شهرکرد.

در اینجا بر خود لازم میدانم از زحمات بی پایان استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر حسین عشقی که در انجام این پروژه بدون راهنمایی های ارزنده شان امکان پذیر نبود ؛ کمال تشکر و قدردانی را کنم. از مسئولین محترم آزمایشگاه نانو؛ جناب آقای مهندس علی عسگری و جناب آقای مهندس محمد مهدی شهیدی به خاطر همکاری بی دریغشان در طول مدت انجام کارهای آزمایشگاهی مربوط به پروژه، تشکر و قدردانی می نمایم.

از همراهی و همدلی خانواده، دوستان به ویژه دوست گرانقدرم خانوم مرجان چوپانی ، همکلاسی ها ، مسئولین محترم دانشکده و ... صمیمانه تشکر می کنم.

چکیده

در این تحقیق تجربی به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، ترموالکتریکی، الکتریکی، اپتیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس (CuS) در شرایط مختلف رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) به منظور کاربرد در خواص فوتورسانایی پرداخته ایم. برای مشخصه یابی نمونه های سنتز شده از دستگاه های مختلف شامل: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان، طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، اثر سیبک و مشخصه یابی جریان ولتاژ (I-V) استفاده کردیم.

به منظور تهیه لایه های نازک CuS از محلول آبی شامل: کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، تری اتانول آمین (TEA)، آمونیاک (NH_3)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، تیوره ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)، و آب مقطر استفاده شد. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: pH محلول و اثر بازپخت (بخش ۴-۲)، نوع زیرلایه (بخش ۴-۳) و غلظت محلول کلرید مس (بخش ۴-۴).

بسته به شرایط رشد، تصاویر FESEM نمونه ها نشانگر شکل گیری دانه های کروی نسبتاً یکنواخت با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm بر روی سطح لایه می باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس و همچنین خواص ترموالکتریکی به ترتیب نشان دهنده ی تشکیل ساختار آمورف و رسانندگی الکتریکی نوع p در همه ی لایه هاست. معلوم شد که در بین پارامترهای بررسی شده مقدار گاف نواری نمونه های تهیه شده بر روی زیرلایه های مختلف بخاطر اثر محدودیت کوانتومی ناشی از تشکیل ریز دانه ها در لایه تغییر یافته است. همچنین دریافتیم که حساسیت فوتورسانشی نمونه ها عمدتاً به مقدار گاف نواری و مورفولوژی سطح لایه ها بستگی دارد.

کلید واژه ها: سولفید مس (CuS)، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)، لایه نازک، نانوساختار، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص ترموالکتریکی، خواص الکتریکی، خواص اپتیکی، فوتورسانش.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ای بر لایه های نازک ساختار سولفید مس و مروری بر مقالات

- ۱-۱: معرفی فناوری نانو ۲
- ۱-۱-۱: شاخه های اصلی در نانو ۳
- ۲-۱-۱: سولفید مس ۳
- ۲-۱: مروری بر مقالات در زمینه ی خصوصیات فیزیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده به روش رسوب حمام شیمیایی ۴
- ۲-۲-۱: بررسی اثر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس ۵
- ۲-۲-۱: بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس ۸
- ۳-۲-۱: بررسی اثر زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس ۱۴
- ۴-۲-۱: بررسی اثر غلظت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس ۲۲

فصل دوم: ابزار و تئوری های فیزیکی جهت مشخصه یابی لایه های نازک

- ۱-۲: مقدمه ۲۶
- ۲-۲: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۲۶
- ۱-۲-۲: برهمکنش نمونه و پرتوی الکترونی ۲۷
- ۳-۲: مشخصه یابی ساختاری (پراش پرتو ایکس (XRD)) ۳۰
- ۱-۳-۲: کاربردهای XRD ۳۰
- ۴-۲: طیف سنجی رامان (Raman Spectroscopy) ۳۱
- ۵-۲: مشخصه یابی الکتریکی ۳۲
- ۶-۲: مشخصه یابی فوتورسانایی ۳۳
- ۷-۲: مشخصه یابی های نوری در محدوده مرئی-فرابنفش (UV-Vis) ۳۵
- ۱-۷-۲: طیف عبور ۳۵

۳۶	۲-۷-۲: ضریب جذب
۳۶	۳-۷-۲ گاف نواری
۳۷	۸-۲: اثر سیبک

فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی

۴۰	۱-۳ مقدمه
۴۰	۲-۳ روش های رشد و سنتز لایه های نازک
۴۱	۳-۳ روش رسوب حمام شیمیایی (CBD)
۴۲	۴-۳ رشد و سنتز لایه های نازک نانوساختار سولفید مس
۴۲	۱-۴-۳ معرفی و آماده سازی زیرلایه ها
۴۲	۲-۴-۳ تهیه ی محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها
۴۴	۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴۸	۱-۴ مقدمه
۴۸	۱-۲-۴ بررسی اثر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس
۵۷	۲-۲-۴ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس
۶۳	۳-۴ بررسی اثر زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس
۶۷	۴-۴ بررسی اثر غلظت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

نتیجه گیری

مراجع

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: تصویر شماتیک سولفید مس ۴
- شکل ۲-۱: تصاویر XRD نمونه مورد بررسی در مقادیر مختلف pH [۲۴] ۶
- شکل ۳-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه مورد بررسی در مقادیر مختلف pH [۲۴] ۷
- شکل ۴-۱: طیف XRD نمونه مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۲۵] ۹
- شکل ۵-۱: طیف Raman نمونه مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۲۵] ۹
- شکل ۶-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی قبل از بازپخت [۲۵] ۱۰
- شکل ۷-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی بعد از بازپخت [۲۵] ۱۱
- شکل ۸-۱: نمودار HRTEM نمونه ی مورد بررسی (a) و (c) قبل از بازپخت و (b) و (d) بعد از بازپخت [۲۵] ۱۲
- شکل ۹-۱: طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه ی مورد بررسی، قبل و بعد از بازپخت [۲۵] ۱۳
- شکل ۱۰-۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه قبل از بازپخت [۲۵] ۱۳
- شکل ۱۱-۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ی بازپخت شده [۲۵] ۱۴
- شکل ۱۲-۱: الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک CuS لایه نشانی شده در زمان های متفاوت لایه نشانی (a) ۸ h ، (b) ۱۲ h ، (c) ۱۶ h و (d) ۲۰ h [۲۶] ۱۵
- شکل ۱۳-۱: طیف جذب بر حسب طول موج لایه نازک CuS لایه نشانی شده در بازه های زمانی متفاوت [۲۶] ۱۶
- شکل ۱۴-۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه نازک CuS لایه نشانی شده در زمان های متفاوت لایه نشانی (a) ۸ h ، (b) ۱۲ h ، (c) ۱۶ h و (d) ۲۰ h [۲۶] ۱۶
- شکل ۱۵-۱: الگوی پراش X-ray لایه نازک CuS لایه نشانی شده با استفاده از کلرید مس و سدیم

- ۱۸ تیوسولفات 0.05 M در مقادیر متفاوت pH (a) $\text{pH}=2$ ، (b) $\text{pH}=3$ و (c) $\text{pH}=4$ [۲۷]
- شکل ۱-۱۶: الگوی پراش X-ray لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ در غلظت های متفاوت
- ۱۸ محلول (a) 0.01 M ، (b) 0.05 M و (c) 0.1 M [۲۷]
- شکل ۱-۱۷: تصاویر AFM لایه نازک CuS لایه نشانی شده با استفاده از کلرید مس و سدیم
- ۱۹ تیوسولفات 0.05 M در مقادیر متفاوت pH (a) $\text{pH}=2$ ، (b) $\text{pH}=3$ و (c) $\text{pH}=4$ [۲۷]
- شکل ۱-۱۸: تصاویر AFM لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ در غلظت های متفاوت محلول
- ۲۰ محلول (a) 0.01 M ، (b) 0.05 M و (c) 0.1 M [۲۷]
- شکل ۱-۱۹: الگوی پراش X-ray لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ با استفاده از کلرید
- ۲۱ مس و سدیم تیوسولفات 0.05 M [۲۷]
- شکل ۱-۲۰: نمودار $(\alpha h \nu)$ بر حسب $h\nu$ لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ [۲۷]
- شکل ۱-۲۱: الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک CuS لایه نشانی شده در غلظت های مختلف
- ۲۲ محلول (a) 0.05 M ، (b) 0.1 M و (c) 0.2 M [۲۹]
- شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM لایه نازک CuS لایه نشانی شده در غلظت های مختلف محلول (a) 0.05 M
- ۲۳ محلول (a) 0.05 M ، (b) 0.1 M و (c) 0.2 M [۲۹]
- شکل ۱-۲۳: طیف جذب بر حسب طول موج لایه نازک CuS لایه نشانی شده در غلظت های مختلف
- ۲۴ محلول (a) 0.05 M ، (b) 0.1 M و (c) 0.2 M [۲۹]
- شکل ۲-۱: برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه
- ۲۹ شکل ۲-۲: طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- ۲۹ شکل ۲-۳: دستگاه (SEM) مدل Hitachi S-4160 دانشکده فنی دانشگاه تهران
- ۳۱ شکل ۲-۴: دستگاه پراش پرتو X (D8-Advance Bruker $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$))
- شکل ۲-۵: دستگاه طیف سنجی رامان مدل uRaman-532-Ci آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز
- ۳۲ دانشگاه صنعتی شاهرود

شکل ۲-۶: تصویر دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز متعلق به دانشگاه

صنعتی شاهرود ۳۳

شکل ۲-۷: طیف نور گسیلی از لامپ LED سفید مورد استفاده ۳۴

شکل ۲-۸: تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۵

شکل ۲-۹: دستگاه اسپکتوفوتومتر مدل Shimadzu آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی

شاهرود ۳۶

شکل ۲-۱۰: تصویر دستگاه اثر سیبک مورد استفاده در مورد استفاده در تعیین نوع رسانندگی نمونه

ها، در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۸

شکل ۳-۱: تصویر دستگاه رسوب حمام شیمیایی که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه نشانی

استفاده گردید ۴۱

شکل ۳-۲: تصویر محلول پس از اضافه کردن آمونیاک، سدیم هیدروکسید و تیوره ۴۳

شکل ۳-۳: تصویر کوره تیویی ۱۵۰۰ درجه در دانشگاه شاهرود برای بازپخت نمونه ها ۴۶

شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH ۴۹

شکل ۴-۲: تصویر XRD نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH ۵۰

شکل ۴-۳: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده در شرایط تاریکی با مقادیر متفاوت

pH ۵۱

شکل ۴-۴: مشخصه ولتاژ-دما (اثر سیبک) نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH ۵۲

شکل ۴-۵: (الف) طیف های عبور اپتیکی و (ب) طیف جذب اپتیکی در نمونه های رشد داده شده با

مقادیر متفاوت pH ۵۲

شکل ۴-۶: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت

pH ۵۳

شکل ۴-۷: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده در شرایط تاریکی با مقادیر متفاوت

شکل ۴-۸: نمودار جریان نوری-زمان (I_{ph-t}) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور LED سفید

شکل ۴-۹: تصاویر FESEM از لایه های نازک سولفید مس قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۰: تصویر XRD نمونه های سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۱: طیف رامان لایه های سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۲: مشخصه جریان-ولتاژ لایه های نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۳: مشخصه ولتاژ-دما لایه های نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۴: طیف عبور اپتیکی لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۵: طیف جذب اپتیکی لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۶: تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها لایه های نازک سولفید مس لایه نشانی شده

قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۷: تصاویر FESEM از لایه های نازک سولفید مس تازه رشد یافته بر روی زیرلایه های

شیشه و ITO

شکل ۴-۱۸: طیف XRD لایه های سولفید مس تازه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و ITO

شکل ۴-۱۹: طیف رامان لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO

شکل ۴-۲۰: (a) نمودار طیف عبور و (b) طیف جذب اپتیکی لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه

شیشه و ITO

شکل ۴-۲۱: تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه

شیشه و ITO

شکل ۴-۲۲: تصاویر FESEM لایه های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و

- ۶۸ ۱M
- شکل ۴-۲۳: طیف XRD لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و M
- ۶۹ ۱
- شکل ۴-۲۴: طیف رامان لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و ۱ M
- ۷۰
- شکل ۴-۲۵: مشخصه جریان-ولتاژ لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و ۱ M
- ۷۰
- شکل ۴-۲۶: مشخصه ولتاژ-دما لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و ۱ M
- ۷۱ ۱ M
- شکل ۴-۲۷: (a) طیف عبور و (b) جذب اپتیکی لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و ۱ M
- ۷۲
- شکل ۴-۲۸: (a) تحلیل تغییرات $\alpha(h\nu)$ بر حسب انرژی فوتون ها به منظور تعیین گاف نواری مستقیم در لایه های نازک سولفید مس مورد بررسی. (b) نتایج مربوط به مقادیر گاف نواری در این نمونه ها
- ۷۳
- شکل ۴-۲۹: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده در شرایط تاریکی با مقادیر غلظت متفاوت
- ۷۳
- شکل ۴-۳۰: نمودار جریان نوری-زمان (I_L-t) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور LED سفید
- ۷۴

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای با مقادیر مختلف pH محلول ۴۴
- جدول ۲-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای در اثر بازپخت ۴۵
- جدول ۳-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و ITO ۴۵
- جدول ۴-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای با غلظت های مختلف محلول کلرید مس ۴۵
- جدول ۱-۴: نتایج وابسته به اندازه گیری های مربوط به (I_{ph}) و حساسیت نوری نمونه ها با مقادیر pH متفاوت ۵۶
- جدول ۲-۴: نتایج وابسته به اندازه گیری های مربوط به (I_{ph}) و حساسیت نوری نمونه ها با مقادیر غلظت متفاوت ۷۵

فصل اول

مقدمه ای بر لایه های نازک نانو ساختار سولفید

مس و مروری بر مقالات

۱-۱ معرفی فناوری نانو

اندازه ذرات در فن آوری نانو بسیار مهم است، چرا که در مقیاس نانویی، ابعاد ماده در خصوصیات آن بسیار تأثیرگذار است و خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تک تک اتم‌ها و مولکول‌ها با خواص توده ماده متفاوت است. این اندازه در مواد مختلف متفاوت است، اما به طور معمول مواد نانو به موادی که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها کوچک‌تر از ۱۰۰ nm باشد گفته می‌شود و همچنین به طراحی، تعیین ویژگی‌ها، تولید و کاربرد مواد، ابزار آلات و سیستم‌ها با کنترل شکل و اندازه در مقیاس نانو می‌گویند. در مجموع این فناوری شامل سه مرحله می‌باشد: (۱) طراحی مهندسی ساختارها در سطح اتم (۲) ترکیب این ساختارها و تبدیل آن‌ها به مواد جدید با ساختار نانو با خصوصیات ویژه (۳) ترکیب اینگونه مواد و تبدیل آن‌ها به ابزارهای سودمند.

انتظار می‌رود که نانو تکنولوژی نیاز بشر را به مواد کمیاب کمتر کرده و با کاستن آلاینده‌ها، محیط زیستی سالم‌تر را فراهم کند. محصولات نانو مواد را هم می‌توان به صورت‌های زیر بیان کرد: (۱) فیلم‌های نانو لایه برای کاربردهای عمدتاً الکترونیکی. (۲) نانو پوشش‌های حفاظتی برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی و حفاظت در مقابل عوامل مخرب محیطی. (۳) نانو ذرات به عنوان پیش‌سازنده یا اصلاح ساز پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی.

با توجه به نو بودن این فن آوری، هر سال کاربردهای جدیدی از آن در صنایع مختلف معرفی می‌شود. در مورد کاربردهای نانو تکنولوژی در صنعت ساختمان به طور خلاصه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: بهبود خواص مکانیکی، نانو پوشش‌ها، ایجاد پوشش عایق مناسب، عدم نفوذ عوامل خوردگی، افزایش مقاومت در برابر انتقال حرارت، افزایش مقاومت در برابر خوردگی، سایش و پوسیدگی، خاصیت خود تمیز شوندگی سطوح، نانو شیشه‌ها، نانوکامپوزیت‌ها و ... می‌باشند.

۱-۱-۱ شاخه‌های اصلی در نانو

می‌توان موردهای زیر را شاخه‌های بنیادین دانش نانوفناوری دانست: نانو روکش‌ها، نانو مواد، نانو پودرها، نانو لوله‌ها (نانو تیوب‌ها) و نانو کامپوزیت‌ها.

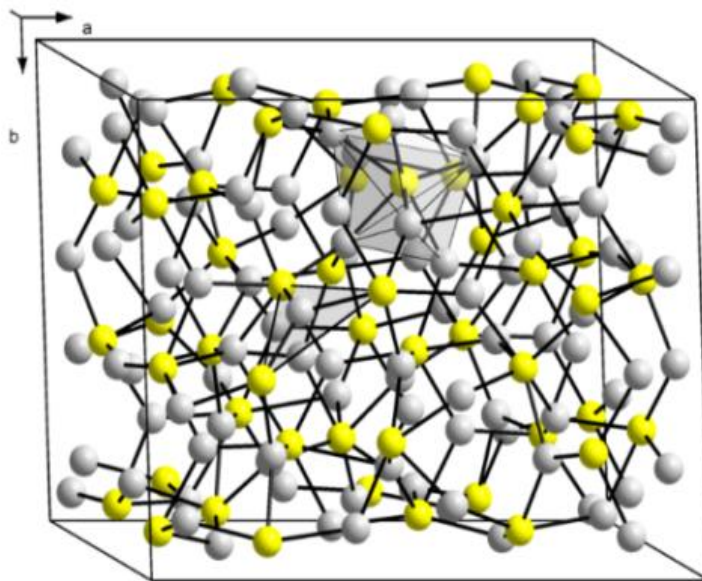
۱-۱-۲ سولفید مس

سولفید مس یک ماده معدنی دوتایی است که دارای فرمول کلی Cu_xS_y است که در مواد مصنوعی و در مواد معدنی به صورت CuS (کوولیت) و Cu_2S (کلکوسیت) وجود دارد. سولفید مس یکی از مهمترین کالکوژن‌های فلزی است که به دلیل ویژگی‌های خاص و کاربردهای بالقوه آن، مورد توجه زیادی در تحقیقات اخیر گرفته است.

لایه نازک سولفید مس به دلیل کاربردهای تکنولوژی فراوان خود، در سلول‌های خورشیدی [۱]، به عنوان پوشش جذب خورشیدی در تبدیل فوتوشیمیایی انرژی خورشیدی [۲] و برای کنترل نور خورشید در هوای گرم مورد استفاده قرار می‌گیرد. لایه‌های نازک این ماده به عنوان فیلتر تابشی انتخابی در پنجره‌های ساختمانی [۳]، لایه نشانی پوشش‌های الکتروسانش بر روی پلیمرهای آلی استفاده می‌شود [۴]. علاوه بر این از نانوبلورهای سولفید مس به صور مختلف، نظیر نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها و نانو لوله‌ها [۵-۱۲] و همچنین ساختارهای توخالی مانند میکرو تیوب‌ها، کره‌های توخالی و مکعب‌های توخالی [۱۳-۱۹] که به روش‌های مختلف تهیه شده‌اند، گزارش شده است.

کوولیت (CuS) دارای کاربردهای گسترده‌ای در فوتوکاتالیز، سلول‌های خورشیدی، حسگرها، به عنوان یک فیلتر تابشی در پنجره‌های معماری و همچنین مواد کاتدی در باتری‌های قابل شارژ لیتیوم و غیره است. در حالی که کالکوسیت (Cu_2S) نیمرسانای نوع p است که دارای گاف نواری eV ۱/۲۱ می‌باشد که سازگار با تبدیل انرژی خورشیدی است. سولفید مس به طور کلی در فاز بلوری ششگوشی (هگزاگونال) با سلول واحد ششگوشی اولیه با $a = ۳/۸۰۲ \text{ \AA}$ و $c = ۱۶/۴۳۰ \text{ \AA}$ وجود دارد.

اهمیت CuS در مواد نیمرسانای به علت خواص اپتیکی غیرخطی ، افزایش رسانایی در دمای بالا، جذب تابش خورشیدی و مواد کاتدی با ظرفیت بالا در باتری های لیتیوم ثانویه می باشد . در دمای پایین، سولفید مس به عنوان یک رسانای فلزی رفتار می کند و به راحتی به ماده ابررسانا در $1/6 K$ تبدیل می شود. کارکرد CuS با سیلیکا آنها را سازگار با محیط زیست می سازد . روش های مختلفی مانند رسوب حمام شیمیایی (CBD) [۲۰]، اسپری پیرولیز [۲۱]، هیدروترمال [۲۲]، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۲۳] و ... برای لایه نشانی لایه های نازک سولفید مس استفاده می شود . لایه نازک سولفید مس طیف گسترده ای از برنامه های کاربردی مانند سلول های خورشیدی ، آشکارسازهای نوری ، الکترودهای الکترومغناطیسی ، پوشش محافظ ماکروویو ، حسگر های گازی و مواد کاتدی در باتری های قابل شارژ لیتیوم هستند . شکل ۱-۱ تصویر شماتیک سولفید مس را نشان می دهد .



شکل ۱-۱ : تصویر شماتیک سولفید مس

۲-۱ مروری بر مقالات در زمینه ی خصوصیات فیزیکی لایه های نازک سولفید

مس تهیه شده به روش حمام شیمیایی

لایه نازک سولفید مس به روش حمام شیمیایی با تغییر پارامترهای متفاوت تهیه و مورد بررسی

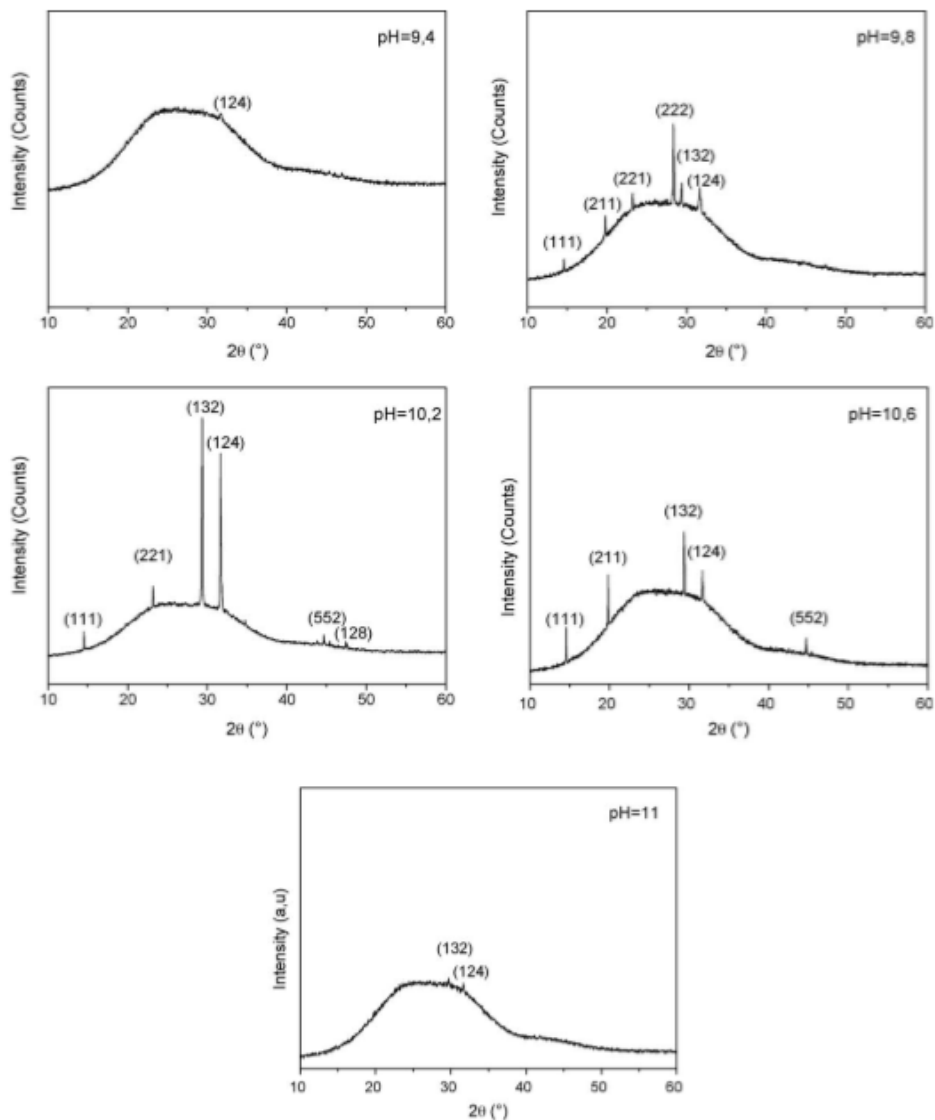
قرار گرفته شده اند. در ادامه به ارائه ی نتایج برخی تحقیقات انجام شده توسط محققین پرداخت.

۱-۲-۱ بررسی اثر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

بنابر گزارش الوجّه^۱ و همکاران [۲۴]، لایه های نازک (Cu_2S) به روش حمام شیمیایی با استفاده از محلول سولفید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، محلول 1 M تیوره ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) به عنوان منبع یون های S^{2-} ، محلول تری اتانول آمین (TEA) و محلول آمونیاک (NH_3) به عنوان عامل کمپلکس، و آب دوبار تقطیر برای به حجم رساندن محلول به 100 ml ، در دمای 40°C بر روی زیرلایه شیشه با پارامترهای pH متغیر $9/4$ ، $9/8$ ، $10/2$ ، $10/6$ و 11 لایه نشانی شدند.

در شکل ۱-۲ تصاویر XRD نمونه های رشد یافته را بر روی زیرلایه شیشه ای در محدوده pH متفاوت از $9/4$ تا 11 را نشان می دهد. این تصاویر نشان می دهد که به ازای مقادیر pH $9/4$ و 11 لایه ی Cu_2S ساختار آمورف دارند (هیچ قله پراشی در دو طیف وجود ندارد)، در حالی که وقتی pH از $9/8$ به $10/2$ افزایش می یابد یک بهبود در بلورینگی لایه ها ظاهر می شود، اما کیفیت ساختار لایه ها با افزایش pH از $10/2$ به $10/6$ کاهش می یابد. بهترین بلورینگی برای لایه نازک سولفید مس به ازای $\text{pH}=10/2$ با ساختار بلوری شامل قله هایی وابسته به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۱)، (۱۳۲)، (۱۲۴)، (۵۵۲) و (۱۲۸) می باشد. این قله ها منطبق با ساختار منوکلینیک (کلکوسیت) هستند. اندازه متوسط بلورک ها برای فاز Cu_2S برای جهتگیری ترجیحی (۱۳۲) در حدود 60 nm می باشد.

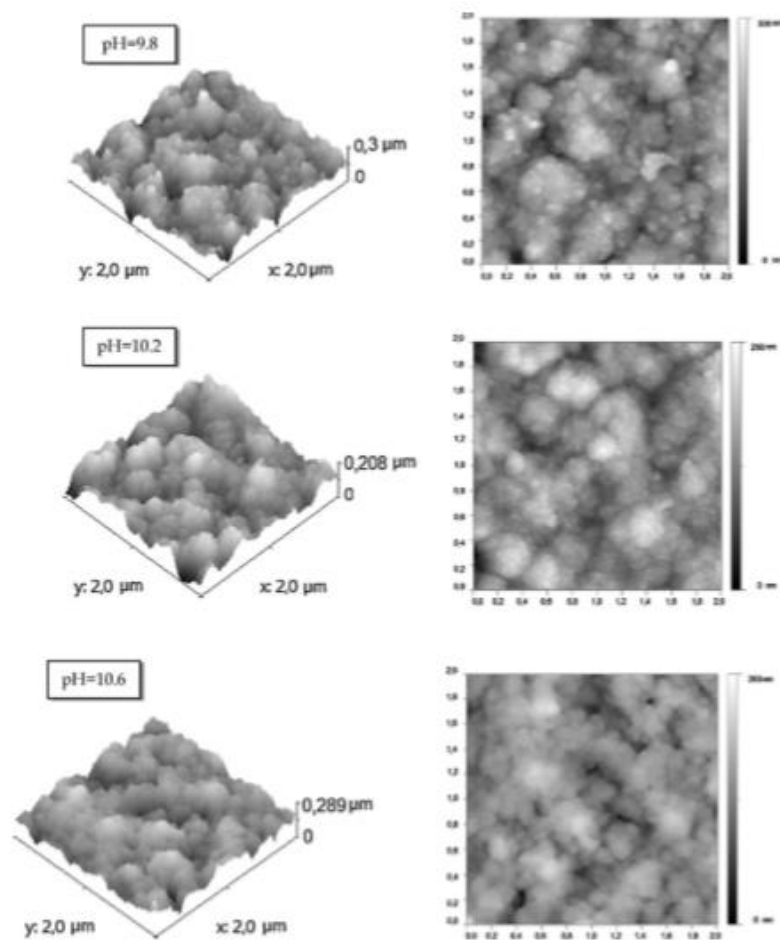
^۱Alloche



شکل ۱-۲: تصاویر XRD نمونه‌ی مورد بررسی در مقادیر مختلف pH [۲۴].

شکل ۱-۳ تصاویر دو و سه بعدی AFM از لایه‌ی رشد داده شده را در مقیاس $4 \mu\text{m}^2$ با روش رسوب حمام شیمیایی نشان می‌دهد. برجستگی سطح، زبری و شکل بلوری را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که اندازه‌ی خوشه‌ها به طور تصادفی از $\text{pH}=9/8$ به $\text{pH}=10/2$ کاهش می‌یابد و سپس به طور کمی از $\text{pH}=10/2$ به $\text{pH}=10/6$ افزایش می‌یابد. لایه‌های تهیه شده در $\text{pH}=10/2$ در مقایسه با لایه‌های تهیه شده در مقادیر دیگر pH کاملاً صاف به نظر می‌رسند. مقدار پایین زبری

سطح (rms) در حدود ۳۰ nm در pH= ۱۰/۲ می باشد که کیفیت بهتری از سطح را نشان می دهد. تصاویر مقطع عرضی SEM لایه ی سولفید مس نشان می دهد که ضخامت لایه ها در حدود ۰/۴ μm برای زمان لایه نشانی ۳۲/۵ min می باشد.



شکل ۱-۳: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی مقادیر مختلف pH [۲۴].

در این تحقیق اندازه گیری اثر حال برای مشخصه یابی خواص الکتریکی لایه های نازک Cu_2S به کار برده شد، همه ی لایه ها دارای رسانندگی الکتریکی نوع p هستند. برای رشد لایه نازک سولفیدمس بر روی زیر لایه شیشه ای در pH= ۱۰/۲، مقاومت ویژه، چگالی حامل ها و تحرک به ترتیب برابر با مقادیر $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ، $3/85 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ و $3/43 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ می باشد. بنا بر

گزارش محققین اندازه گیری خواص اپتیکی نمونه رسوب گذاری شده بر روی زیر لایه ی شیشه ای یا مقدار pH مطلوب (۱۰/۲) جذب A ، بازتاب R و عبور T در محدوده ی ۳۵۰-۱۰۰۰ nm دارای حداکثر عبور % ۶۰/۲ در طول موج ۶۳۰ nm است در حالی که بازتاب در محدوده ی مرئی کمتر از ۱۵% است و مقدار گاف نواری در این گزارش برابر با ۲/۳۷ eV تخمین زده شده است.

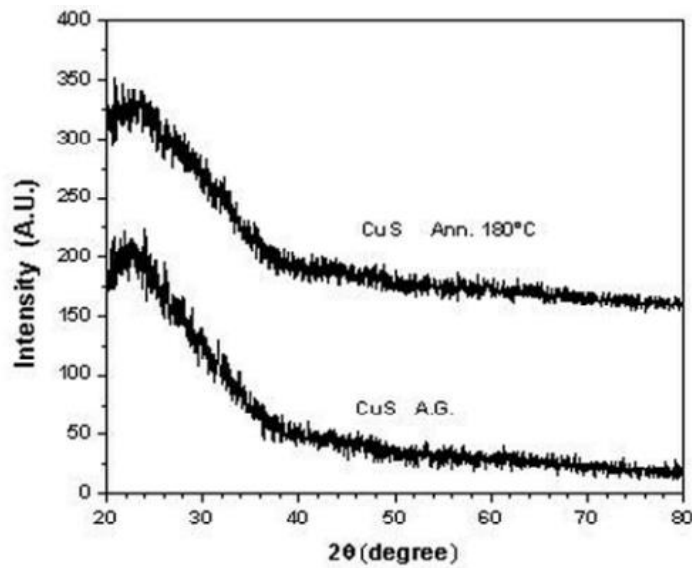
۱-۲-۲ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

بنا بر گزارش آپولینر^۱ و همکاران [۲۵]، لایه نازک سولفید مس به روش رسوب حمام شیمیایی با استفاده از محلول آبی شامل ۲ ml محلول نیترات مس ۰/۱ M $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ ، ۲ ml محلول هیدروکسید باریم ۰/۱ M $(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ ، ۲ ml محلول تری اتانول آمین ۱ M (TEA)، ۴ ml محلول تیوره $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$ و ۵۰ ml آب مقطر (H_2O) ، در دمای 60°C به مدت ۱۵ min بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شد و سپس نمونه فوق تحت عملیات بازپخت در دمای 180°C به مدت ۱۵ min قرار گرفت. شکل ۱-۴ طیف های XRD نمونه های مورد بررسی را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. از نتایج طیف XRD نمونه ی تازه رشد یافته بعد از بازپخت پیداست که نمونه ی قبل از بازپخت طبیعت آمورف برخوردار بوده و بعد از بازپخت نیز همچنان ماهیت آمورف خود را حفظ کرده است ، این آزمایش در شرایط محیط انجام گرفته است.

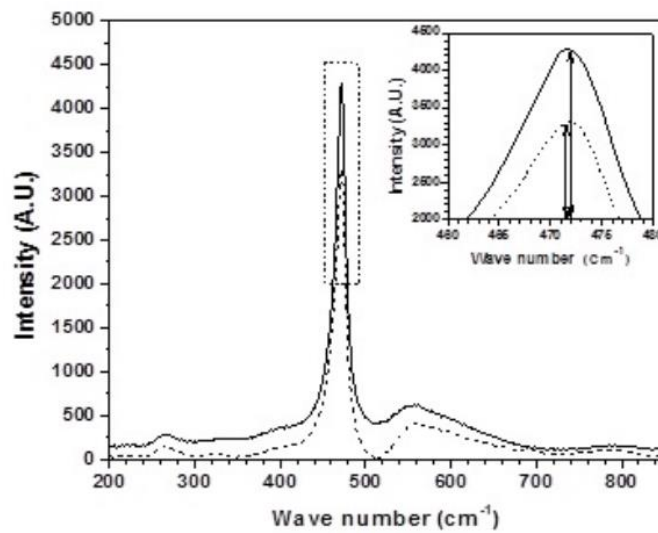
شکل ۱-۵ طیف سنجی رامان را برای لایه نازک CuS نشان می دهد، مشخصه یابی طیف سنجی رامان نشان می دهد که تمام قله ها با مواد معدنی کولیت مطابقت دارند که این نشان دهنده ی ترکیب استوکیومتری مس و گوگرد برای هر دو نمونه می باشد. خطوط خط چین و خطی به ترتیب طیف رامان نمونه ی مورد بررسی را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، بازپخت منجر به تغییر قله اصلی می شود که می تواند به عنوان یک تغییر ساختاری از طریق

^۱Apolinar

به همپیوستگی یا تخلخل نانوذرات باشد.



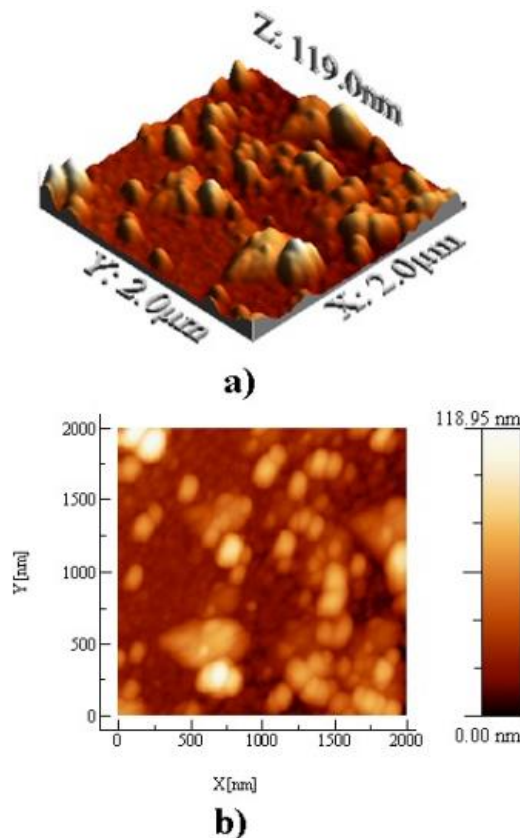
شکل: ۴-۱: طیف XRD نمونه مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۲۵].



شکل ۵-۱: طیف Raman نمونه مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۲۵].

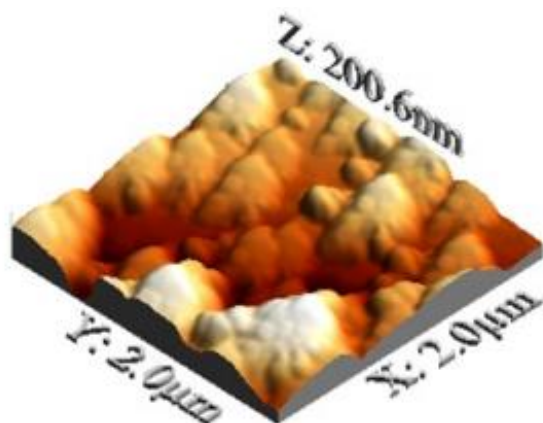
تصاویر دو و سه بعدی AFM از لایه ی رشد داده شده قبل از انجام عملیات بازپخت در دو زاویه مختلف در شکل ۶-۱ نشان داده شده است. مقدار زبری سطح (rms) لایه ی فوق که با استفاده از نرم افزار محاسبه شده است ، برابر با ۱۹/۱۲۸ nm می باشد. قله های نشان داده شده در تصویر سه بعدی

AFM زیر از لایه رشد یافته، مجموعه ای از دانه های آمورف اند که این دانه ها از نانو ذرات تشکیل شده اند.

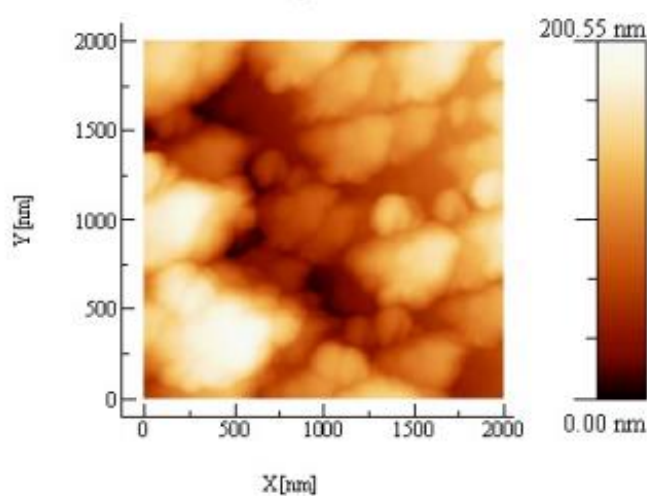


شکل ۱-۶: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی قبل از بازپخت [۲۵].

در شکل ۱-۷ تصاویر دو و سه بعدی AFM از لایه های رشد یافته بعد از بازپخت، نشان داده شده است. زبری سطح (rms) لایه ی فوق که با استفاده از نرم افزار محاسبه شد، برابر با $23/506 \text{ nm}$ است که این به این معناست که بعد از بازپخت میزان زبری سطح لایه ی رشد داده شده افزایش یافته است. در تصویر فوق مشابه با تصویر AFM نمونه قبل از بازپخت، قله هایی مشاهده می شود که این قله ها مشابه با قله های مشاهده شده در تصویر AFM لایه ها قبل از انجام بازپخت، مجموعه ای از دانه های آمورف اند که این دانه ها از نانو ذرات تشکیل شده اند. با این تفاوت که قبل از بازپخت این قله ها به هم پیوسته نبوده اند ولی بعد از انجام بازپخت به هم پیوسته شده اند.



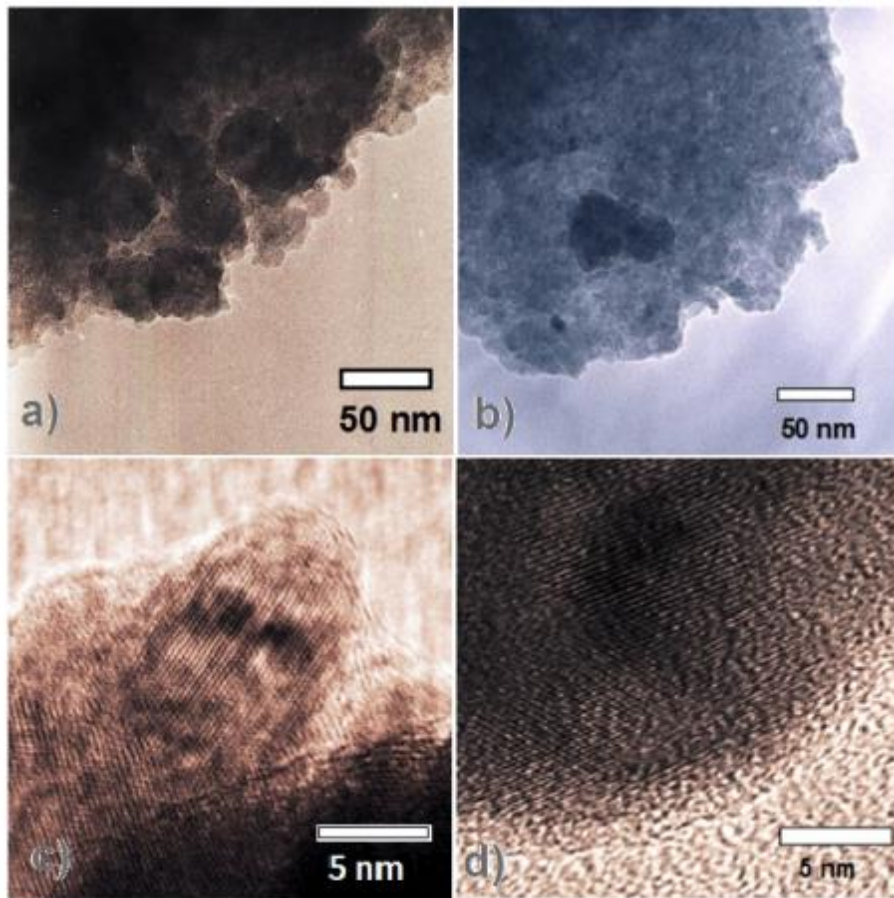
a)



b)

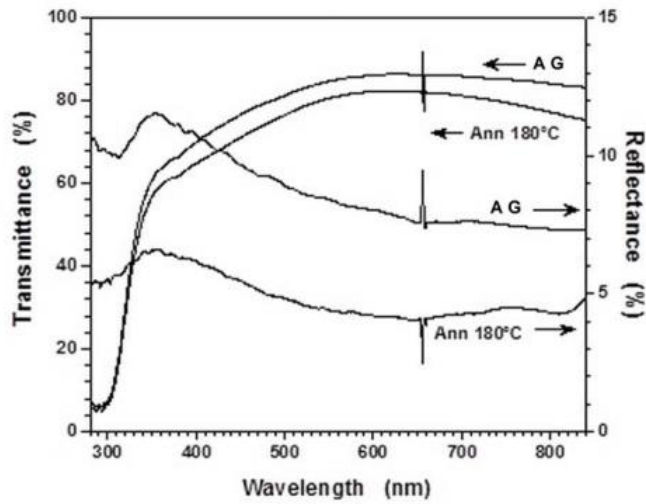
شکل ۷-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی بعد از بازپخت [۲۵].

شکل ۸-۱ تصاویر HRTEM نمونه ی رشد یافته را قبل و بعد از انجام عملیات بازپخت که در دو مقیاس ۵ و ۵۰ nm گرفته شده، نشان می دهد. تصاویر a و c مربوط به نمونه قبل از بازپخت و تصاویر b و d مربوط به نمونه بعد از بازپخت است. این تصاویر نشانگر آن است که این لایه ها قبل و بعد از بازپخت به طور مشابه از دانه های ریز ساخته شده اند، اما بعد از بازپخت میزان تراکم دانه های فوق بیشتر شده است. همچنین در تصاویر قبل و بعد از انجام بازپخت، بلورهایی با اندازه ی ۶ nm را می توان مشاهده کرد.



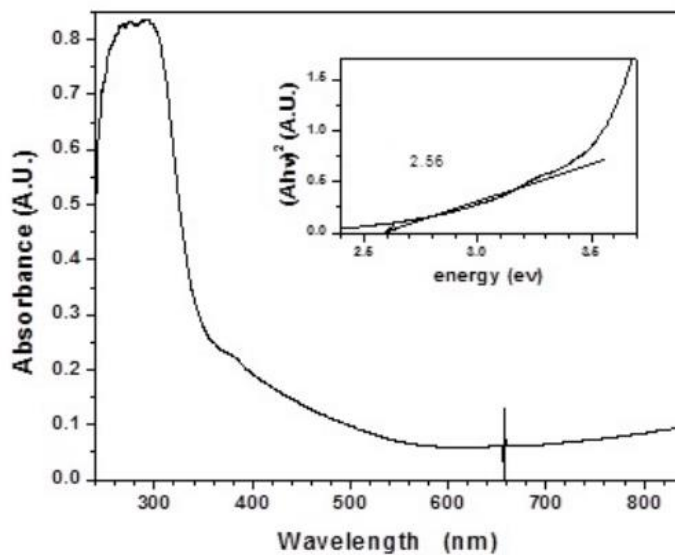
شکل ۱-۸: نمودار HRTEM نمونه‌ی مورد بررسی (a و c) قبل از بازپخت و (b و d) بعد از بازپخت [۲۵].

در شکل ۱-۹ می‌توان طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه‌ی رشد یافته را قبل و بعد از انجام عملیات بازپخت مشاهده کرد. با مقایسه‌ی طیف عبور اپتیکی نمونه‌ی مورد بررسی قبل و بعد از انجام بازپخت می‌توان دریافت که بعد از انجام بازپخت، نمونه کدر تر شده و عبور نور از آن کاهش یافته است. همچنین با مقایسه‌ی طیف بازتاب اپتیکی نمونه‌ی فوق قبل و بعد از انجام بازپخت ملاحظه می‌شود که میزان بازتاب نور از لایه‌ی رشد داده شده بعد از انجام عملیات بازپخت نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است.



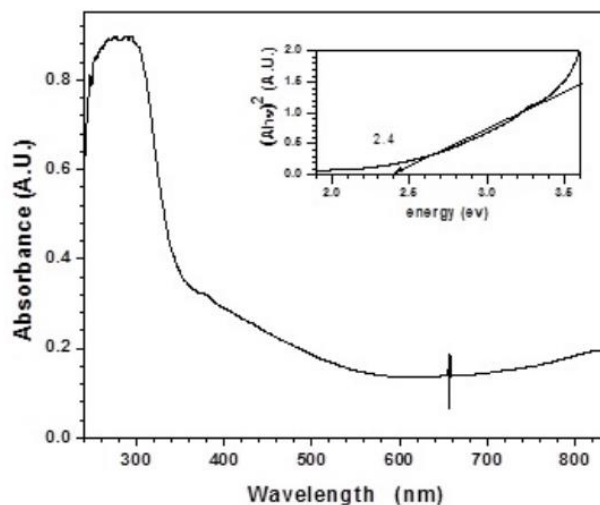
شکل ۹-۱: طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه ی مورد بررسی، قبل و بعد از بازپخت [۲۵].

شکل ۱۰-۱: طیف جذب اپتیکی لایه ی رشد داده شده را قبل از انجام عملیات بازپخت نشان می دهد. در ضمیمه ی شکل فوق تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه ی رشد یافته، نشان داده شده است که گویای آن است که میزان گاف نواری مستقیم نمونه ی فوق قبل از انجام بازپخت برابر با eV ۲/۵۶ می باشد.



شکل ۱۰-۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه قبل از بازپخت [۲۵].

شکل ۱-۱۱ طیف جذب اپتیکی لایه ی رشد داده شده را بعد از انجام عملیات بازپخت نشان می دهد. در ضمیمه ی شکل فوق تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه ی رشد یافته، بعد از بازپخت نشان داده شده است که گویای آن است که میزان گاف نواری مستقیم نمونه ی فوق بعد از بازپخت برابر با $2/40 \text{ eV}$ می باشد که به این معنا است که میزان گاف نواری لایه ی رشد داده شده بعد از انجام بازپخت نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است.



شکل ۱-۱۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ی بازپخت شده [۲۵].

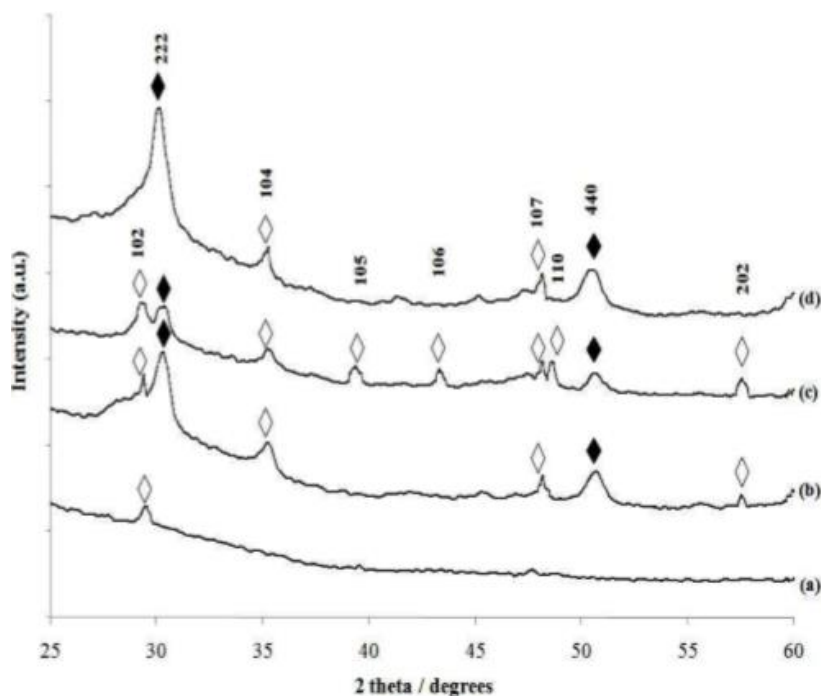
۱-۲-۳ بررسی اثر زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

الف) زیرلایه ITO، بررسی زمان لایه نشانی

بنا بر گزارش آنار کاسیم^۱ و همکاران [۲۶]، لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی با استفاده از محلول آبی شامل ۲۵ ml محلول کلرید مس $0/05 \text{ M}$ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، ۲۵ ml محلول تیوسولفات سدیم $0/05 \text{ M}$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) به عنوان منبع یون های S^{2-} و همچنین محلول هیدروکلریک اسید (HCL) برای ایجاد pH برابر با ۳ در زمان های متفاوت ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ h بر روی زیرلایه ITO در دمای اتاق لایه نشانی شدند.

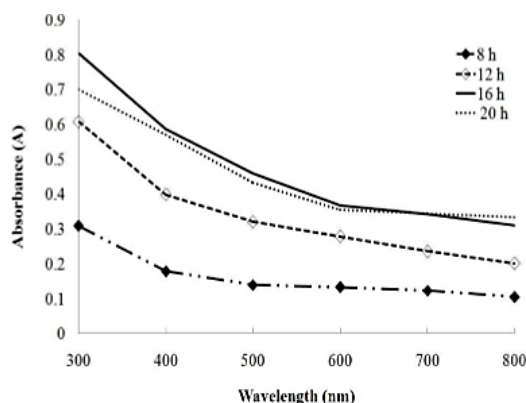
^۱Anuar Kassim

شکل ۱-۱۲ الگوی پراش اشعه X لایه های نازک سولفید مس لایه نشانی شده را در زمان های متفاوت لایه نشانی نشان می دهد. نمونه ای که در زمان کوتاهتر تهیه می شود (شکل a ۱)، تنها یک قله در $\theta = 29.3^\circ$ متناظر با مقدار فاصله بین لایه ای 3.04 \AA را نشان می دهد، در حالی که وقتی زمان لایه نشانی از ۱۲ تا ۱۶ h افزایش می یابد، تعداد قله های CuS نیز به ترتیب به ۴ و ۷ قله افزایش می یابد. شناسایی قله های در الگوی XRD نشان می دهد که لایه ها ماهیت پلی کریستالی (بسببوری) دارند و ساختار بلوری آن ها به صورت ششگوشی (هگزاگونال) است. مقادیر پارامترهای شبکه $a=b=3.768 \text{ \AA}$ ، $c=16.27 \text{ \AA}$ ، $\alpha=\beta=90^\circ$ و $\gamma=120^\circ$ می باشند.



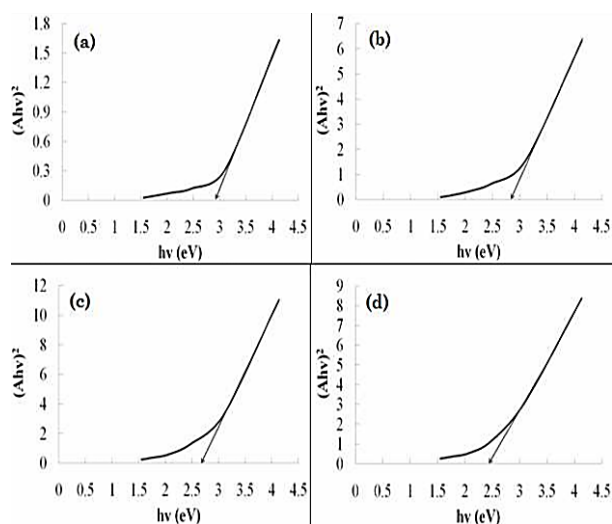
شکل ۱-۱۲: الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های نازک CuS لایه نشانی شده در زمان های متفاوت لایه نشانی [۲۶].

شکل ۱-۱۳ طیف جذب لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده بر روی زیرلایه ITO را در زمان های متفاوت لایه نشانی نشان می دهد. جذب لایه برای زمان ۱۶ h بیشترین مقدار جذب را در مقایسه با زمان های دیگر لایه نشانی به دلیل مواد CuS بیشتر که تحت این شرایط تشکیل شده است را دارا می باشد. این نتیجه نیز با تعدادی قله های CuS در الگوی XRD شکل ۱-۱۲ تایید می شود.



شکل ۱۳-۱: طیف های جذب بر حسب طول موج لایه های نازک CuS لایه نشانی شده در بازه های زمانی متفاوت [۲۶].

نمودار $(\alpha h \nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های نشانی شده در زمان های متفاوت در شکل ۱۴-۱ ارائه شده است. برای یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم، از برونیایی بخش خطی در گستره انرژی های بالا در نمودار $(\alpha h \nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به ازای $\alpha = 0$ به دست می آید. انرژی های گاف نواری لایه نازک CuS لایه نشانی شده برای زمان های ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ h به ترتیب ۲/۹، ۲/۸، ۲/۶ و ۲/۴۵ eV می باشد، انرژی گاف نواری با افزایش اندازه دانه لایه ها کاهش می یابد.



شکل ۱۴-۱: نمودار $(\alpha h \nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه نازک CuS لایه نشانی شده در زمان های متفاوت لایه نشانی ۸ h (a)،

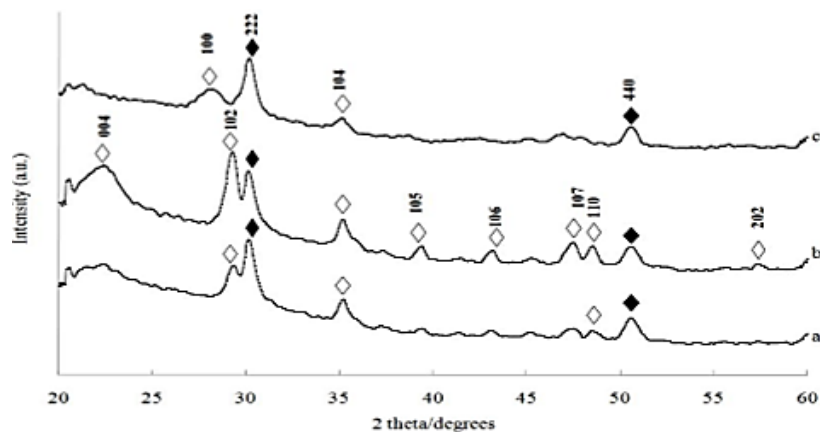
(b) ۱۲ h، (c) ۱۶ h و (d) ۲۰ h [۲۶].

ب) زیرلایه ITO، بررسی pH و غلظت محلول

بنا بر گزارش آنارکاسیم^۱ و همکاران [۲۷]، لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی، با استفاده از محلول آبی شامل ۲۰ ml محلول کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} با غلظت های ۰/۰۱، ۰/۰۵، و ۰/۱ M، ۲۰ ml محلول تیوسولفات سدیم ۰/۰۵ مولار ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) به عنوان منبع یون های S^{2-} و همچنین محلول هیدروکلریک اسید (HCL) برای ایجاد pH برابر با (۲، ۳ و ۴) بر روی زیرلایه ITO با در دمای اتاق لایه نشانی شدند.

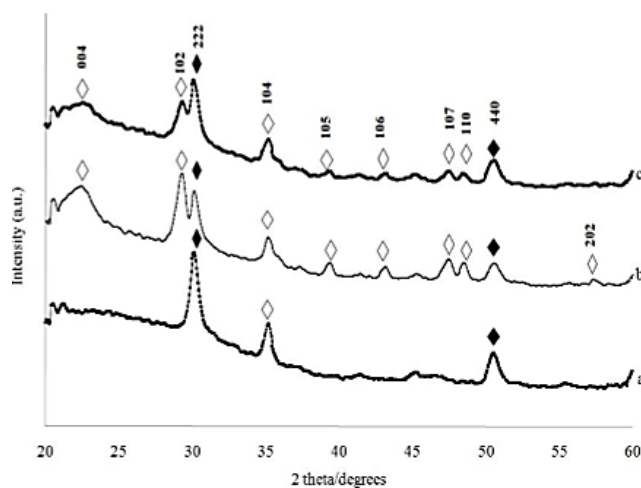
در شکل ۱-۱۵ الگوهای XRD لایه های نازک سولفید مس که در مقادیر pH مختلف با استفاده از محلول ۰/۰۵ M کلرید مس و تری سولفات سدیم تهیه می شوند، نشان داده شده است. برای لایه های رسوب گذاری شده در $\text{pH} = 2$ ، سه قله برجسته دیده می شود که می توان به صفحات (۱۰۲)، (۱۰۴) و (۱۱۰) از CuS (شکل ۱ a) اختصاص داده شود. حضور این قله پراکندگی نشان می دهد که لایه ها در ماهیت بس بلوری هستند. تمام این قله ها مطابق با فاز ششگوشی (هگزاگونال) سولفید مس می باشند. همانطور که pH به ۳ افزایش می یابد، شدت قله ها همچنان افزایش می یابد و بهبود بلورینگی لایه ها را نشان می دهد، که همراه با ظهور پنج قله دیگر CuS که مربوط به صفحات (۰۰۴)، (۱۰۵)، (۱۰۶)، (۱۰۷) و (۲۰۲) می باشد. با این حال، وقتی pH به ۴ افزایش می یابد، تعداد قله CuS به دو قله کاهش می یابد که شرایط مطلوب کمتری برای تشکیل لایه CuS (شکل ۱ c) را نشان می دهد. از سوی دیگر، قله های θ ۲ در ۳۰/۵ و ۵۰/۹ مربوط به بازتاب از صفحات (۲۲۲) و (۴۲۰) از ITO می باشد [۲۸]، که می تواند برای همه نمونه ها قابل مشاهده باشد، این به دلیل زیرلایه ای است که در طول روند لایه نشانی استفاده شده است.

^۱Anuar Kassim



شکل ۱-۱۵: الگوهای پراش پرتو X لایه نازک CuS لایه نشانی شده با استفاده از کلرید مس و سدیم تیوسولفات M در مقادیر متفاوت pH (a) pH=۲، (b) pH=۳ و (c) pH=۴ [۲۷].

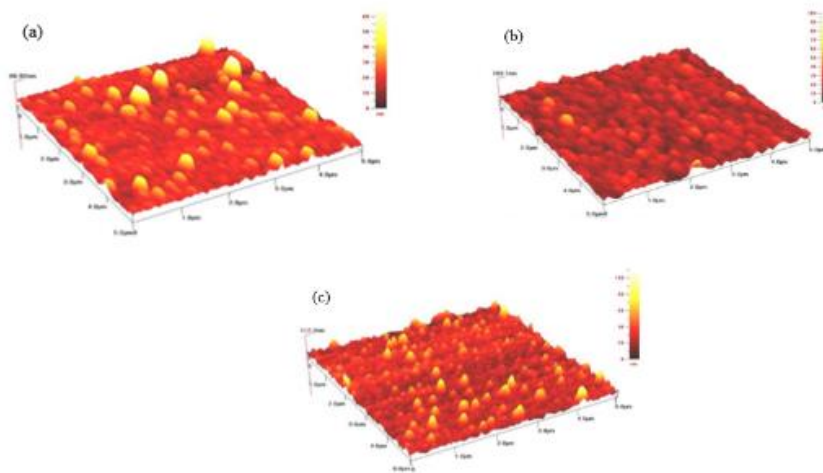
شکل ۱-۱۶ با توجه به الگوهای XRD، تنها یک قله برای لایه های رسوب گذاری شده با استفاده از کلرید مس و تری سولفات M ۰/۰۱ مشاهده می شود (شکل ۳ a). همانطور که غلظت به M ۰/۰۵ افزایش می یابد، تعداد قله ها به ۸ قله افزایش می یابد. این نشان می دهد که افزایش غلظت بلورینگی نمونه ها را بهبود می بخشد. با این حال، وقتی غلظت به M ۰/۱ افزایش می یابد، شدت همه ی قله ها همراه با ناپدید شدن قله (۲۰۲) می باشد (شکل ۳ c).



شکل ۱-۱۶: الگوهای پراش X-ray لایه نازک CuS لایه نشانی شده در pH=3 در غلظت های متفاوت محلول (a) M ۰/۰۱، (b) M ۰/۰۵ و (c) M ۰/۱ [۲۷].

شکل ۱-۱۷ تصاویر AFM لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده تحت مقادیر متفاوت pH را با استفاده از کلرید مس و سدیم تیوسولفات ۰/۰۵ M نشان می دهد. با توجه به تصاویر AFM، دانه ها بر روی سطح زیرلایه در $pH=2$ و $pH=4$ به صورت یکنواخت قرار نگرفته اند، رشد دانه ها در مراکز خاصی از هسته بر روی زیرلایه متمرکز شده است. از تصویر AFM (شکل b ۲)، واضح است که لایه ها یکنواخت هستند و سطح زیرلایه به خوبی با دانه های کروی پوشیده شده است. بر روی سطح این نمونه ها هیچ حفره سوزنی و شکافی وجود ندارد.

مقادیر زبری سطح (rms) لایه های رسوب گذاری شده در $pH=2$ ، $pH=3$ و $pH=4$ به ترتیب ۶/۳، ۶/۵، ۱۰/۲ nm هستند، به طور مشابه مقادیر مربوط به ضخامت به ترتیب ۶۷، ۱۰۳، ۱۱۲ nm می باشد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که افزایش مقدار pH باعث افزایش ضخامت و زبری لایه ها می شود.

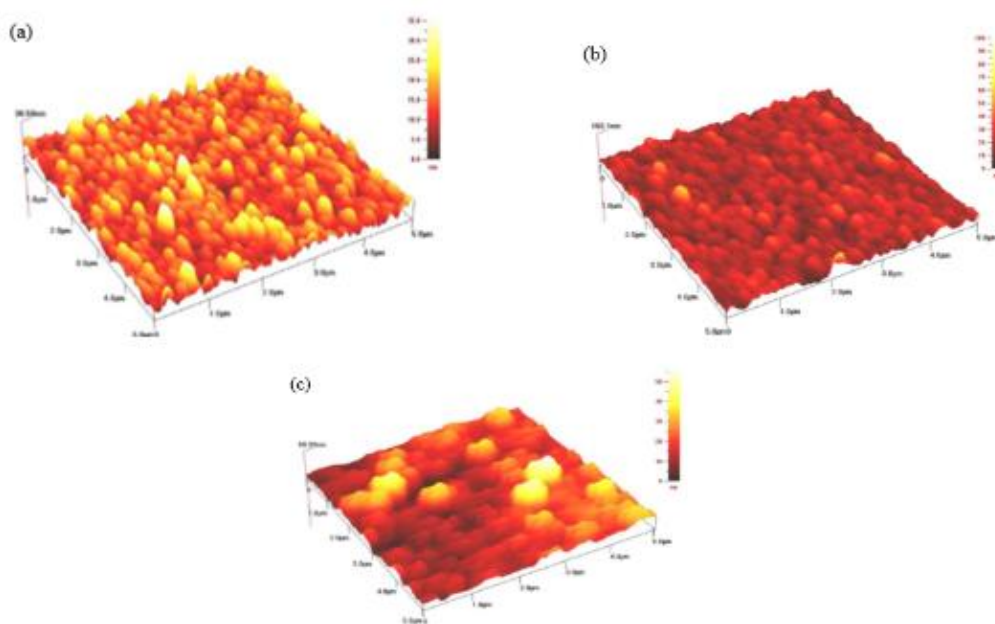


شکل ۱-۱۷: تصاویر AFM لایه نازک CuS لایه نشانی شده با استفاده از کلرید مس و سدیم تیوسولفات ۰/۰۵ M در مقادیر متفاوت pH (a) $pH=2$ ، (b) $pH=3$ و (c) $pH=4$ [۲۷].

شکل ۱-۱۸ تصاویر AFM، لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده تحت غلظت های متفاوت در $pH=3$ نشان می دهد. دانه های کوچک با اندازه های متفاوت برای لایه ی رسوب گذاری شده در

غلظت های پایین تر (0.01 M) مشاهده می شود. از این تصاویر AFM دیده می شود که اندازه ی دانه لایه های نازک در حدود $0.3-0.2\ \mu\text{m}$ اندازه گیری می شود. با افزایش غلظت، مورفولوژی سطح لایه ها نسبتاً یکنواخت می شود.

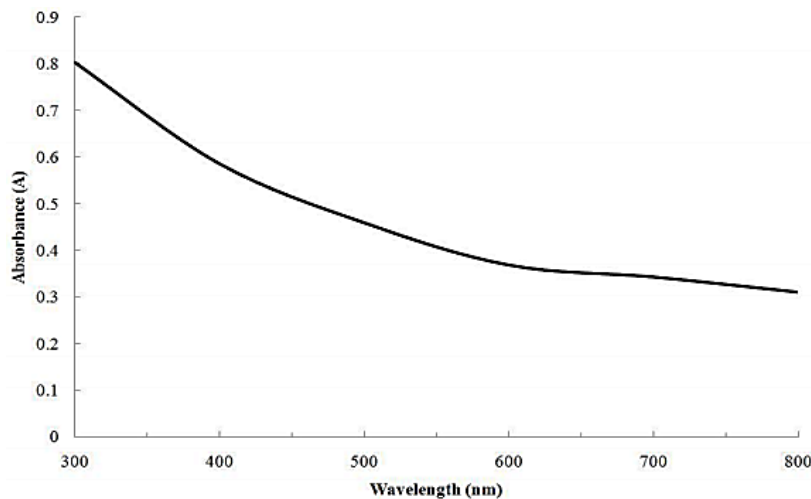
از شکل b ۴، واضح است که دانه ها کروی و اندازه ی دانه ها تقریباً مساوی است. با این حال در غلظت بالاتر (0.1 M) مورفولوژی لایه ها همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده، تغییر می کند. از سوی دیگر، ضخامت لایه از 37 nm به 103 nm با افزایش غلظت از 0.01 M به 0.05 M افزایش می یابد. این حال وقتی غلظت به 0.1 M افزایش می یابد، ضخامت لایه به 58 nm کاهش می یابد.



شکل ۱-۱۸: تصاویر AFM لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ در غلظت های متفاوت محلول (a) 0.01 M ، (b) 0.05 M و (c) 0.1 M [۲۷].

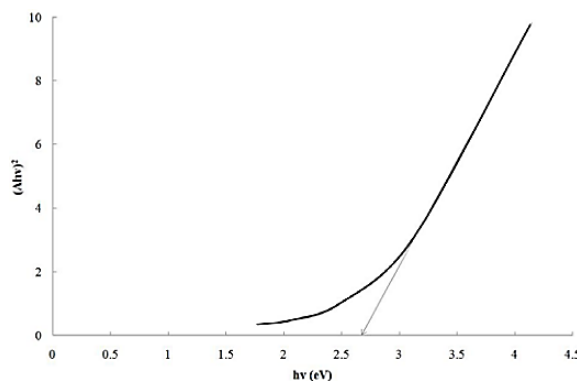
شکل ۱-۱۹ طیف جذب اپتیکی لایه های نازک CuS با استفاده از طیف سنج UV-Vis در محدوده طول موج 300 nm تا 800 nm را نشان می دهد. لایه نازک سولفید مس بر روی زیرلایه ITO

استفاده از کلرید مس و سدیم تیوسولفات 0.05 M در $\text{pH}=3$ لایه نشانی شد. لایه ها جذب تدریجی زیر 650 nm را نشان می دهند. مقدار جذب بالا در ناحیه مرئی نشان می دهد که این لایه ها می تواند با استفاده از مواد فوتولتائیک و سلول های فوتوالکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۱۹-۱: الگوی پراش X-ray لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ با استفاده از کلرید مس و سدیم تیوسولفات 0.05 M [۲۷].

شکل ۲۰-۱ نمودار $(\alpha h \nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای لایه های لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ با استفاده از کلرید مس و سدیم تیوسولفات 0.05 M را نشان می دهد. انرژی گاف نواری با برون یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h \nu)^2$ برحسب $h\nu$ با محور انرژی در $\alpha=0$ به دست می آید. انرژی گاف نواری تعیین شده حدود 2.6 eV می باشد.

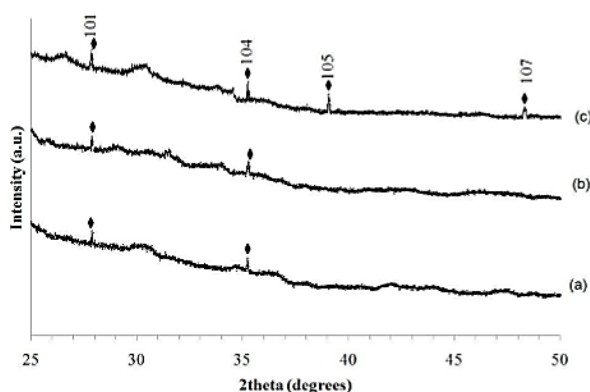


شکل ۲۰-۱: نمودار $(\alpha h \nu)^2$ برحسب $h\nu$ لایه نازک CuS لایه نشانی شده در $\text{pH}=3$ [۲۷].

۴-۲-۱ بررسی اثر غلظت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی توسط آنارکاسیم^۱ و همکاران [۲۹]، با استفاده از ۲۵ ml محلول سولفات مس (CuSO₄) به عنوان منبع یون های Cu²⁺، ۲۵ ml محلول تیوره (SC(NH₂)₂) به عنوان منبع یون های S²⁻ و همچنین با استفاده از ۲۵ ml اسید تارتاریک (C₄H₆O₆) به عنوان عامل کمپلکس و اسید هیدروکلریک (HCL) برای ایجاد pH برابر با ۳ با غلظت های مختلف محلول ۰/۰۵، ۰/۱، و ۰/۲ M به مدت ۱۰۰ min لایه نشانی شد.

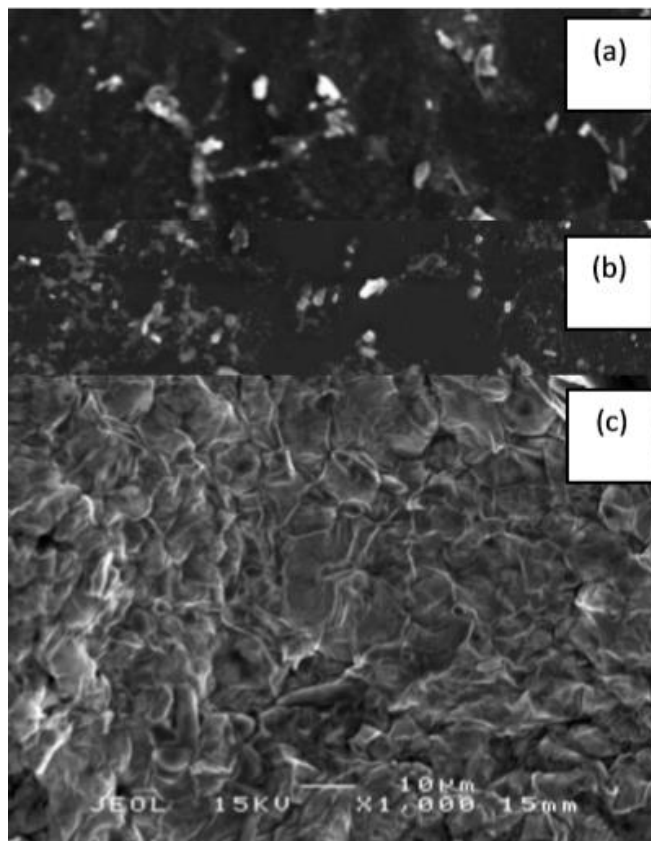
شکل ۱-۲۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده با غلظت های مختلف محلول را نشان می دهد. لایه های تهیه شده از محلول های ۰/۰۵ M و ۰/۱ M نشانگر اهمیت بلوری لایه ها با دو قله در $\theta = 27.7^\circ$ و 35.3° متناظر با صفحات (۱۰۱) و (۱۰۴) می باشد. در عین حال، برای لایه های رسوب گذاری شده، با استفاده از محلول ۰/۲ M، تمام شدت ها همراه با افزایش در قله های (۱۰۵) و (۱۰۷) افزایش می یابد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که لایه ها دارای ساختار ششگوشی (هگزاگونال) با پارامترهای شبکه ای $a = 3.768 \text{ \AA}$ ، $b = 3.768 \text{ \AA}$ و $c = 16.27 \text{ \AA}$ هستند. وجود ساختار ششگوشی برای لایه نازک سولفید مس با استفاده از روش اسپری پایرولیز و روش SILAR نیز گزارش شده بود [۳۰].



شکل ۱-۲۱: الگوهای پراش پرتو ایکس لایه نازک CuS لایه نشانی شده در غلظت های مختلف محلول (a) ۰/۰۵ M

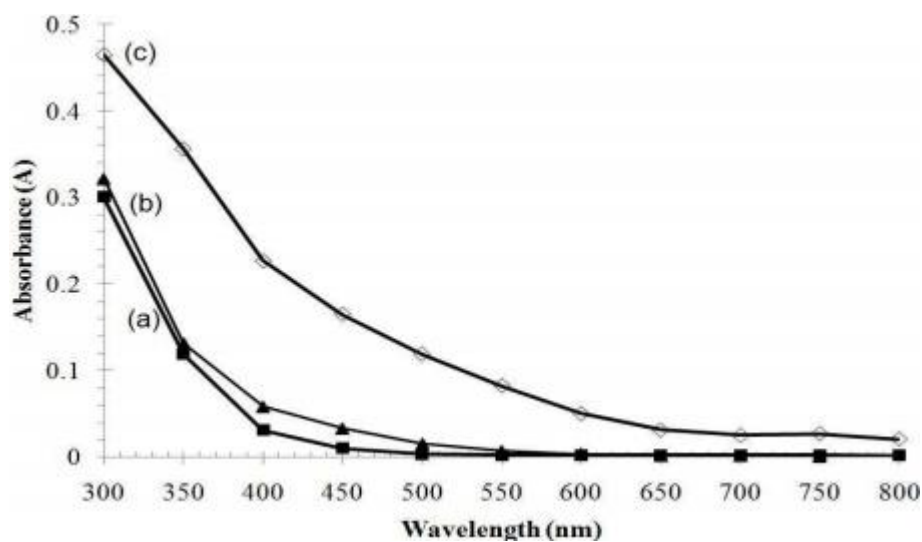
، (b) ۰/۱ M و (c) ۰/۲ M [۲۹].

شکل ۱-۲۲ تصاویر SEM لایه سولفید مس تهیه شده در غلظت های مختلف محلول را نشان می دهد . مورفولوژی لایه ها وابسته به غلظت محلول است . لایه های تهیه شده با استفاده از غلظت پایین (۰/۰۵ M و ۰/۱ M) پوشش ناقصی از سطح زیرلایه را نشان می دهد و دانه ها به صورت یکنواخت بر روی زیرلایه توزیع نمی شوند . با این حال ، در غلظت های بالاتر (۰/۲ M) مشاهده می شود که لایه ها یک سطح همگن و یکنواخت دارند . تصاویر SEM (شکل c ۲) نشان می دهد که زیرلایه به طور کامل پوشیده شده است و محل های بیشتری از هسته تشکیل شده و همچنین تعداد دانه ها افزایش یافته است، از سوی دیگر ، با افزایش غلظت محلول از ۰/۰۵ تا ۰/۲ M ، مطابق با تصاویر SEM اندازه دانه افزایش می یابد ، افزایش اندازه دانه در لایه ها ، با افزایش غلظت محلول به وضوح توسط شدت قله های تیز در الگوی پراش X نشان داده شده است .



شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM لایه نازک CuS لایه نشانی شده در غلظت های مختلف محلول (a) ۰/۰۵ M ، (b) ۰/۱ M و (c) ۰/۲ M [۲۹].

شکل ۱-۲۳ طیف جذب لایه نازک سولفید مس تهیه شده در غلظت های مختلف محلول را نشان می دهد . طیف به طور واضح نشان می دهد که طول موج های پایین به جذب بیشتری در مقایسه با طول موج های بالاتر منجر شده است . جذب لایه های تهیه شده در ناحیه مرئی نشان می دهد که امکان استفاده از این مواد در سلول های فوتوالکتروشیمیایی وجود دارد . لایه های رسوب گذاری شده با استفاده از محلول ۰/۲ M ، (نمودار c) بیشترین جذب را در مقایسه با غلظت های دیگر نشان می دهد . این مشاهدات با نتایج SEM که در شکل c ۲ نشان داده شده است، مطابقت دارد .



شکل ۱-۲۳: طیف جذب بر حسب طول موج لایه نازک CuS لایه نشانی شده در غلظت های مختلف محلول (a) M ، ۰/۰۵ (b) M ، ۰/۱ (c) M ، ۰/۲ [۲۹].

فصل دوم

ابزار و تئوری های فیزیکی جهت مشخصه یابی

لایه های نازک

۲-۱ مقدمه

انجام مشخصه یابی های مختلف پس از تهیه نمونه ها ، نقش کلیدی در شناخت خواص فیزیکی مختلف ماده ایفا می کند . ما در این بخش به معرفی اجمالی دستگاه هایی که در تعیین ویژگی های گوناگون لایه های نازک سولفید مس ، نقش اساسی دارند، می پردازیم. این دستگاه عبارتند از: پراش پرتو X ، میکروسکوپ الکترونی روبشی ، طیف نگار UV-Vis ، دستگاه مشخصه جریان-ولتاژ، طیف سنج رامان .

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از دستگاه های متداول در حوزه های مختلف از جمله فناوری نانو کاربردهای فراوانی دارد. این میکروسکوپ، امکان بررسی و آنالیز شیمیایی، ترکیب، خصوصیات سطح و ریزساختار داخلی را در ابعاد میکرونی و نانومتری فراهم آورده است. در استفاده از میکروسکوپ های نوری محدودیت هایی وجود دارد، از آن جمله می توان به قدرت تفکیک و بزرگ نمایی پایین تصاویر اشاره کرد که کاربرد این میکروسکوپ را برای ساختارهای بسیار ریز نامناسب می سازد. اما میکروسکوپ های الکترونی به خاطر قدرت تفکیک بالا و بزرگ نمایی در حد یک میلیون برابر از قابلیت بیشتری بهره مند می باشد. مکانیزم عملکرد این میکروسکوپ ها مانند میکروسکوپ های نوری است با این تفاوت که به جای نور از پرتوی الکترونی و به جای عدسی های نوری از عدسی های مغناطیسی استفاده می شود. قبل از تصویر برداری نمونه توسط دستگاه، نیاز به آماده سازی نمونه است که بسته به جنس، سختی، اندازه، کیفیت سطح و مانند آن ها متغیر است. نمونه ها باید به شکل جامد یا مایعی که فشار بخار کمی دارد، باشند . این دستگاه شامل یک تفنگ الکترونی است که پرتو الکترونی را با انرژی بسیار زیاد (۲۰-۱ KeV) پس از گذر از عدسی های متمرکز کننده الکترومغناطیسی با قطری در حدود ۲ تا ۱۰ nm به سطح نمونه می تاباند . تصاویر به دست آمده می-

تواند اجزای بیرونی سطوح را با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر و با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۳ nm ۱۰۰ ارائه نماید .

۲-۱-۲ برهمکنش نمونه و پرتوی الکترونی

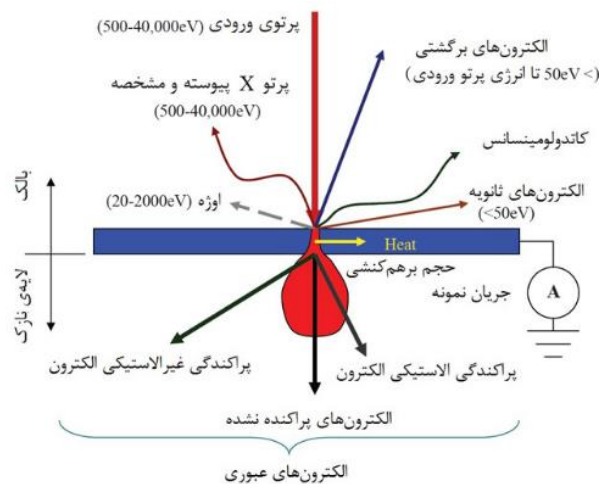
اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار با هم در ارتباط هستند [۳۱]:

۱. برهمکنش پرتوی الکترونی با نمونه.

۲. امکان تولید و کنترل مشخصه های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان های الکتریکی و مغناطیسی.

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

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می کند، بین آنها برهمکنش روی می دهد. نتیجه آن، گسیل شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می شوند و مشخصات ماده را آشکار می سازند. شکل ۱-۲ شماتیکی از پرتوهایی که از نمونه گسیل می شود را نشان می دهد [۳۱].



شکل ۱-۲: برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه

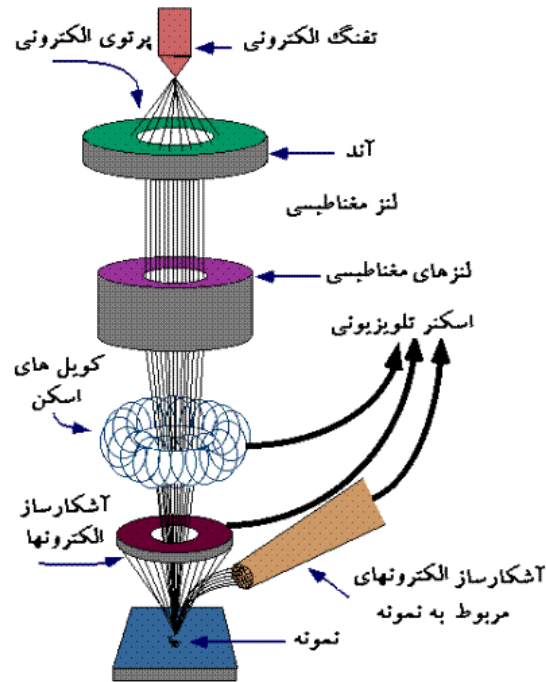
در میکروسکوپ‌های SEM، تفنگ‌های الکترونی جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می‌شوند. این تفنگ‌ها بر مبنای نشر ترمیونی یا نشر میدانی عمل می‌کنند و از جنس تنگستن یا هگزا برای لانتانم می‌باشند. از آنجا که پرتوی مورد استفاده در SEM از نوع الکترونی است، لنزهای الکترومغناطیس جهت باریک کردن و متمرکز کردن آنها به کار می‌روند. لنزهایی که در SEM استفاده می‌شوند بر دو نوع متمرکز کننده و نهایی می‌باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه می‌شوند.

برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود به خلأ مناسب می‌رسد. وقتی که خلأ مورد نیاز حاصل شد، پرتوی الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می‌شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می‌شود (scan) تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات موردنظر تبدیل می‌شوند. با توجه به این خلاصه عملکرد، درمی‌یابیم که یک میکروسکوپ SEM از اجزای زیر تشکیل یافته است [۳۱ و ۳۲].

تفنگ الکترونی، لنزهای الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها (سیستم جمع‌آوری و تقویت سیگنال)، سیستم نمایش تصویر، سیستم خلا.

در میکروسکوپ‌های SEM، تفنگ‌های الکترونی جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می‌شوند. این تفنگ‌ها بر مبنای نشر میدانی عمل می‌کنند و از جنس تنگستن می‌باشند. از آنجا که پرتوی مورد استفاده در SEM از نوع الکترونی است، لنزهای الکترومغناطیس جهت باریک کردن و متمرکز کردن آنها به کار می‌روند. لنزهایی که در SEM استفاده می‌شوند بر دو نوع متمرکز کننده و نهایی می‌باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه می‌شوند.

شکل ۲-۲ طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را نشان می دهد.



شکل ۲-۲: طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

شکل ۳-۲ تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده ما را نشان می دهد.



شکل ۳-۲: دستگاه (SEM) مدل Hitachi S-4160 دانشکده فنی دانشگاه تهران

۲-۳ مشخصه یابی ساختاری (الگوی پراش پرتو X (XRD))

طیف سنجی پرتو ایکس (XRD) از متداول ترین روش، در مشخصه یابی مواد است. این دستگاه از یک پرتو ایکس تک طول موج برای بررسی نمونه ها استفاده می شود. با تغییر زاویه فرود پرتو ایکس، طیفی با شدت متغیر در ازای زاویه بین پرتو فرودی و پراشیده ثبت می شود. این دستگاه ما را قادر می سازد تا ساختار بلوری نمونه مورد نظر را از طریق مقایسه طیف به دست آمده با پایگاه داده ها شامل بیش از ۶۰۰۰۰ طیف مختلف مواد بلوری شناخته شده شناسایی کنیم. با روش پراش پرتو X طول موجهای مختلف را میتوان جدا ساخته و اندازه گیری نمود. چون طول موجهای پرتو X با فواصل بین اتمها در مواد بلوری برابر است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو X میتوانند نقش توری پراش را ایفا کنند.

شکل (۲-۴) دستگاه پراش پرتو X مورد استفاده ما در آنالیز نمونه ها را نشان می دهد. در این دستگاه از پرتوهای X وابسته به خط تابش CuK α با طول موج 1.54 \AA استفاده می شود. نگهدارنده نمونه در این دستگاه، قابلیت چرخش داشته و می تواند شرایط لازم را برای فرود پرتو X، در محدوده زاویه ای $2\theta = 20-70^\circ$ ، را بر سطح لایه فراهم نماید.

۲-۳-۱ کاربردهای XRD

طیف سنجی پراش پرتو ایکس، یک تکنیک سریع آنالیزی است که برای تشخیص نوع مواد و همچنین فاز و خصوصیات بلوری آن به کار می رود. برای انجام این آنالیز، مواد باید به خوبی پودر و همگن شده باشند یا فیلمی یکنواخت از آنها تهیه شده باشد. آنالیز XRD در شناخت مواد در زمینه های مختلف، مانند زمین شناسی، محیط زیست، علم مواد، مهندسی و زیست شناسی کاربرد شایانی دارد.

کاربردهای دقیق تر این روش عبارت است از:

تعیین خصوصیات بلوری مواد

شناسایی مواد معدنی که با روش های نوری قابل تشخیص نیستند

تعیین اندازه سلول های واحد تشکیل دهنده ماده

تعیین مشخصات ساختاری شامل پارامتر شبکه، اندازه بلورک ها، کرنش، شناخت ترکیب های فازی و

تنش های داخلی

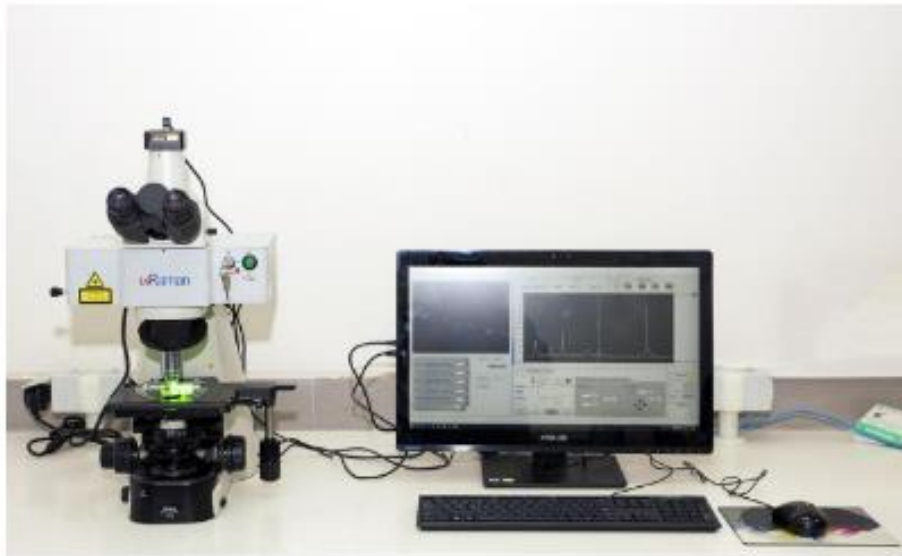


شکل ۲-۴: دستگاه پراش پرتو X (D8-Advance Bruker Cu K α ($\lambda= 0.15406$ nm) در دانشگاه دامغان

۴-۲ طیف سنجی رامان (Raman Spectroscopy)

تکنیک رامان یک روش طیف سنجی است که بر اساس پدیده پراکندگی نور بنا نهاده شده است و کاربرد های زیادی پیدا کرده است. این روش طیف سنجی معمولاً برای پیدا کردن ساختار و پیوند درونی مولکولهای نمونه مورد نظر استفاده می شود. علیرغم شباهت زیاد تکنیک رامان با طیف سنجی مادون قرمز، این دو روش در جزئیات تئوری و طیفی با یکدیگر متفاوت هستند. به نحوی که برای تشخیص دقیقتر ساختار یک ترکیب معمولاً از این دو تکنیک به صورت مکمل استفاده می شود. از نظر دستگاهی می توان مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن دانست. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که

بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداول ترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای ۴۸۸ و ۵۱۴/۵ nm ، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ nm ، هلیم نئون با طول موج ۶۳۲/۸ nm ، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰ nm و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm. شکل (۲-۵) تصویری از طیف سنجی رامان مورد استفاده ما واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد .



شکل ۲-۵: دستگاه طیف سنجی رامان مدل uRaman-532-Ci آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی

شاهرود

۲-۵ مشخصه یابی الکتریکی

به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه ها با استفاده از روش کندوپاش و به کارگیری ماسک های شانه ای که فاصله الکترودهای آن از هم ۰/۶ mm است، سطح لایه ها را با فلز طلا ماسک گذاری کردیم. سپس با استفاده از چسب نقره سیم های مس را به نمونه ها وصل کرده تا یک اتصال فلز-نیمرسانای تشکیل دهند. به منظور اندازه گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) تاریکی نمونه ها لازم است نمونه حداقل به مدت ۱ شبانه روز در تاریکی نگهداری شود، شکل ۲-۶ تصویری از دستگاه مورد استفاده ما را نشان می دهد.



شکل ۲-۶: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود

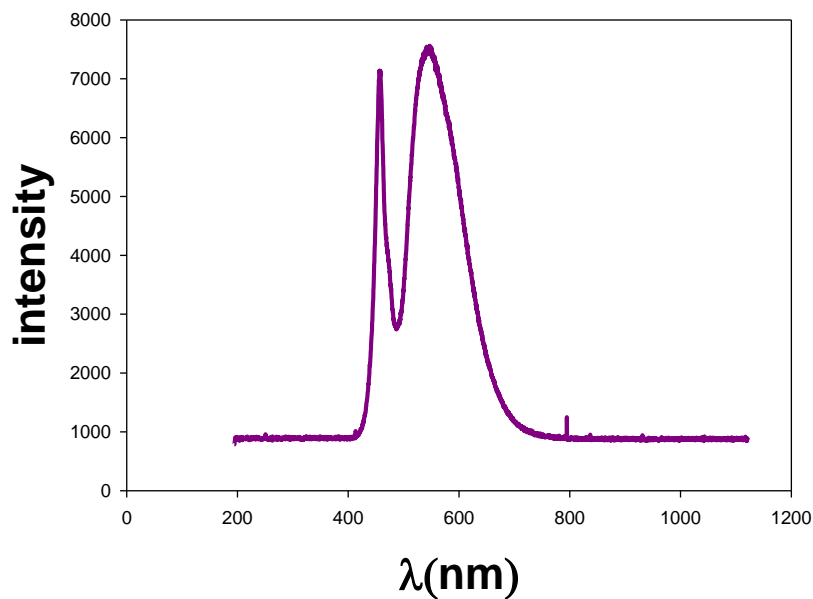
دستگاه مربوطه توانایی اجرای مدهای مختلفی را دارد که در این تحقیق از مد CV برای نمونه ها استفاده کردیم، ابتدا محدوده پتانسیلی مناسب را تعیین کرده، سپس تعداد گام ها و دفعات تکرار چرخه ی پتانسیلی را مشخص می کنیم، پس از تنظیمات لازم، با استفاده از کابل های اتصال، سیم های متصل به نمونه ها به دستگاه وصل می کنیم، با اعمال ولتاژ مشخص می توان جریان الکتریکی عبوری از لایه ها را اندازه گیری و ثبت کرد، با استفاده از تغییرات جریان بر حسب ولتاژ، چگونگی رفتار آن (اهمی یا یکسوشوندگی) و مقدار مقاومت نمونه ها را مورد بررسی قرار می دهیم، جهت تعیین مقاومت از رابطه (۱-۲) استفاده می کنیم.

$$R=V/I \quad (1-2)$$

۲-۶ مشخصه یابی فوتورسانایی

جهت بررسی خواص فوتورسانایی نمونه ها از لامپ LED نور سفید با توان ۱۰ W به عنوان منبع نور استفاده کردیم، شکل ۲-۷ طیف نور تولیدی این لامپ را نشان می دهد که مقدار شدت آن در

حدود ۴/۵ klux می باشد.



شکل ۲-۷: طیف نور گسیلی از لامپ LED سفید مورد استفاده.

به منظور حذف اثرات عوامل خارجی بر جریان فوتورسانایی نمونه ها را در تاریکی نگه داری می کنیم، همچنین برای ثبت تغییرات جریان الکتریکی ناشی از تابش نور از ولت متر دیجیتالی استفاده کردیم. هنگامی که نور با ماده ای مانند نیمرسانا جذب می شود، شمار الکترون ها و حفره های آزاد آن تغییر کرده و منجر به ایجاد یک جریان نوری (I_{ph}) در نمونه می گردد.

$$I_L = I_{ph} + I_d \quad (2-2)$$

در این رابطه I_d جریان در شرایط تاریکی و I_{ph} جریان در شرایط تابش نور است. به این ترتیب انتظار می رود که با تابش نور به نمونه افزایش جریان الکتریکی و با قطع آن و باز ترکیب الکترون - حفره های ایجاد شده کاهش جریان را شاهد باشیم. علاوه بر این می توان حساسیت نمونه را با استفاده از رابطه زیر تعیین کرد:

$$S = (I_L - I_d / I_d) * 100 \quad (3-2)$$

شکل ۸-۲ تصویری از دستگاه مورد استفاده ما را نشان می دهد.



شکل ۸-۲: تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۷-۲ مشخصه یابی های نوری در محدوده مرئی-فرابنفش (UV-Vis)

۱-۷-۲ طیف عبور

استفاده از طیف عبور اپتیکی به عنوان یک روش مفید در مشخصه یابی های لایه های نازک به شمار می آید. نمونه های مورد بررسی در این تحقیق، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر دو باریکه ای در گستره ی طول موجی ۳۰۰-۱۰۰۰ nm مورد مطالعه قرار گرفته اند. این دستگاه شامل دو مسیر برای عبور پرتو نوری است که در مسیر اول نمونه مورد مطالعه جای گرفته و در مسیر دوم نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی)، مستقر می شود. دستگاه پس از پردازش داده ها درصد عبور لایه مورد نظر را نسبت به نمونه شاهد به دست می دهد. شکل ۹-۲ تصویری از دستگاه مورد استفاده ما را نشان می دهد.



شکل ۲-۹: دستگاه اسپکتوفوتومتر مدل Shimadzu آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۷-۲ ضریب جذب

ضریب جذب یکی از پارامترهای مهم اپتیکی نمونه هاست که در تعیین اندازه گاف نواری و نیز دنباله نواری می تواند مورد استفاده قرار گیرد. ضریب جذب لایه ها ، توسط رابطه

$$\alpha = 2.304 \frac{a}{t} \quad (۲-۴)$$

قابل محاسبه است. در این رابطه α ضریب جذب، t ضخامت لایه و a جذب اپتیکی^۱ است.

۲-۷-۳ گاف نواری

گاف نواری یکی از مهمترین پارامترهای مشخصه ی یک نیمرسانا می باشد که بزرگی و نوع آن (مستقیم - غیر مستقیم) تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی ماده می گذارد . هرگاه فوتونهایی با انرژی $h\nu$ بر ماده ای فرود آیند، بسته به میزان انرژی آنها ، می توانند از ماده عبور کرده ، یا جذب آن شده و یا توسط ماده بازتاب گردند . در یک نیمرسانا چنانچه انرژی فوتون های فرودی کمتر از گاف نواری (مستقیم - غیر مستقیم) تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی ماده می گذارد . هرگاه فوتونهایی با انرژی

^۱absorbance (a)

$h\nu$ بر ماده ای فرود آیند، بسته به میزان انرژی آنها، می توانند از ماده عبور کرده، یا جذب آن شده و یا توسط ماده بازتاب گردند. در یک نیمرسانا چنانچه انرژی فوتون های فرودی کمتر از گاف نواری ماده باشد، پرتوها عبور کرده و در صورتی که انرژی آنها بزرگتر از گاف نواری باشد، جذب می شوند. بزرگی و نوع گاف نواری یک ماده نیمرسانا را می توان با استفاده از رابطه تاک $^2(2-5)$ به صورت:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (5-2)$$

مورد مطالعه قرار داد. در این رابطه α ضریب جذب ماده، E_g گاف نواری، A یک ثابت و ν فرکانس فوتون فرودی می باشد. در صورتی که نوع گذار مستقیم باشد $n=2$ و اگر گذار غیرمستقیم باشد $n=5/0$ خواهد بود. اندازه گاف نواری، با برون یابی بخش خطی نمودار، با محور افقی $(h\nu)$ به ازای $\alpha=0$ به دست می آید.

۸-۲ اثر سیبک

از آزمایش اثر سیبک می توان برای تعیین نوع حامل های اکثریت در یک نیمرسانا و در نتیجه تعیین نوع رسانندگی الکتریکی نیمرسانا استفاده کرد. طبق پدیده ی سیبک، اگر دو سر یک نیمرسانا در دو دمای متفاوتی قرار گیرند، این اختلاف دما موجب اختلاف پتانسیل بین این دو سر می شود. هرگاه رسانندگی الکتریکی نیمرسانا از نوع p باشد، در این حالت حفره ها حامل های اکثریت و الکترون ها حامل های اقلیت بوده و جریان الکتریکی عمدتاً از طریق سوق حفره ها ایجاد می شود. وقتی این نمونه تحت گرادیان دمایی قرار گیرد، از قسمت گرم تر حفره های بیشتری به سوی قسمت سرد نمونه پخش می شوند، در نتیجه سر گرم نمونه از پتانسیل منفی و سر سرد از پتانسیل مثبت برخوردار خواهد شد. اکنون با اتصال سر گرم به قطب منفی ولت سنچ و سر سرد به قطب مثبت مقدار ولتاژ القاء شده اندازه گیری شد. در نمونه های مورد بررسی این ولتاژ مقداری مثبت اندازه گیری شد.

² Tauc

در این شرایط اثر (سیبک) رابطه بین اختلاف پتانسیل الکتریکی (ΔV) ایجاد شده با اختلاف دما

(ΔT) به صورت زیر بدست می دهد [۳۳]:

$$\Delta V = S \Delta T \quad (۶-۲)$$

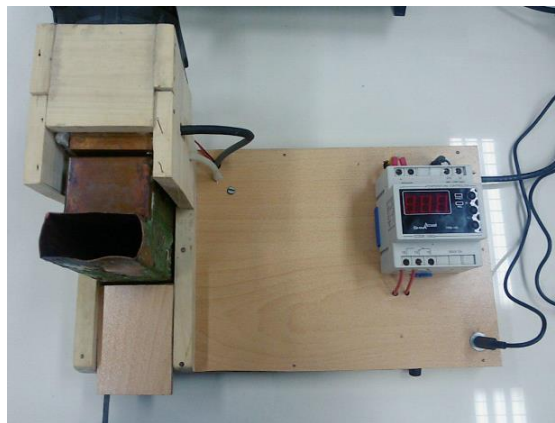
که در آن S ضریب سیبک می باشد و مقدار آن از رابطه زیر به دست می آید [۳۳]:

$$S = \frac{mk}{q} \ln(\rho/\rho_0) \quad (۷-۲)$$

که در آن m جرم موثر حامل، q بار حامل، k ثابت بولتزمن، ρ مقاومت ویژه و $\rho_0 = 5 \times 10^{-6} \Omega m$ است.

شکل ۱۰-۲ تصویر دستگاه اثر سیبک مورد استفاده در تعیین نوع رسانندگی نمونه ها، در دانشگاه

صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۱۰-۲: تصویر دستگاه اثر سیبک مورد استفاده در مورد استفاده در تعیین نوع رسانندگی نمونه ها، در دانشگاه

صنعتی شاهرود.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی

۳-۱ مقدمه

در طی سالیان اخیر، علم لایه های نازک شمار زیادی از تحقیقات در حوزه های گوناگون را به خود اختصاص داده است. خواص فیزیکی لایه های نازک نظیر خواص الکتریکی، نوری، مکانیکی، ساختاری و ... به پارامترهایی مربوط به روش رشد لایه، نوع ماده و زیرلایه بستگی دارند. لایه نشانی به معنی نشانیدن لایه‌ای نازک (Thin film) از ذرات بر روی اجسام مورد نظر در یک محیط دارای خلأ نسبی می‌باشد. این عمل به واسطه‌ی پلاسمای ایجاد شده در این محیط صورت می‌گیرد (پلاσμα گازی متشکل از یون‌ها و الکترون‌های آزاد است). در این بخش به معرفی روش های لایه نشانی و معرفی روش حمام شیمیایی که در این تحقیق برای رشد لایه ها از آن استفاده کرده ایم و نیز جزئیات رشد و آماده سازی نمونه ها می پردازیم.

۳-۲ روش های رشد و سنتز لایه های نازک

امروزه روش های گوناگونی برای رشد لایه های نازک وجود دارد، روش های تهیه لایه های نازک را می توان به دو گروه روشهای فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود. روش های فیزیکی شامل روش تبخیر^۱، کندوپاش^۲، روآراستی پرتو مولکولی (MBE)^۳ و ... نام برد، از روش های شیمیایی می توان به روش رسوب حمام شیمیایی (CBD)^۴، سل-ژل^۵، اسپری پایرولیز^۶ و ... اشاره کرد [۳۴]، در ادامه به معرفی روش رسوب حمام شیمیایی (CBD) که در این تحقیق برای تهیه نمونه ها از آن استفاده کرده ایم، می پردازیم.

¹ Evaporation

² Sputtering

³ Molecular Beam Epitaxy

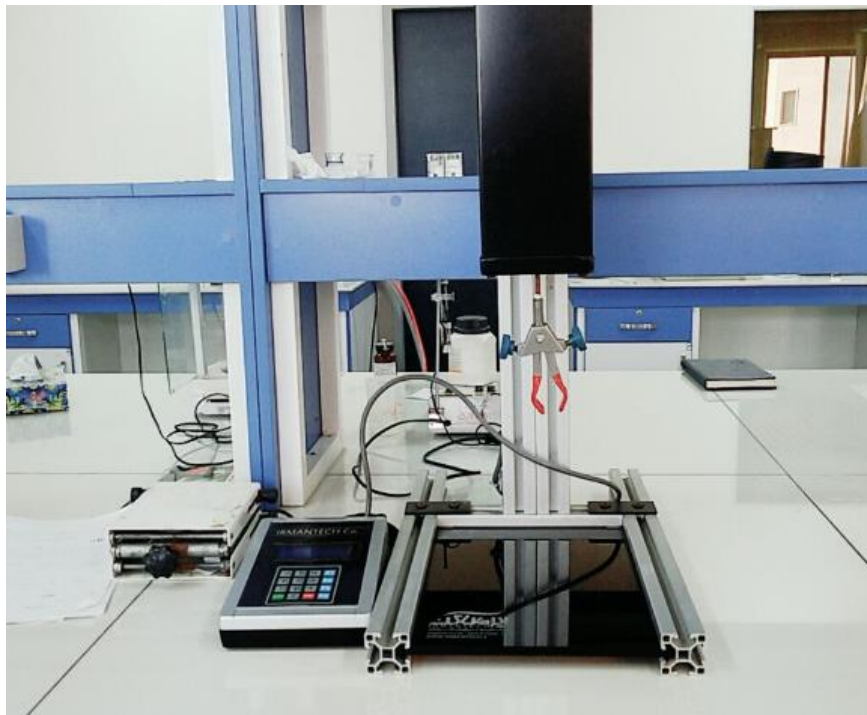
⁴ Chemical Bath Deposition

⁵ Sol-gel

⁶ Spray Pyrolysis

۳-۳ روش رسوب حمام شیمیایی (CBD)

روش رسوب حمام شیمیایی (CBD) راهی برای لایه نشانی روی لایه‌های نازک و نانومواد می‌باشد که برای لایه نشانی در سطح گسترده یا لایه نشانی پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد. مهمترین مزیت روش رسوب حمام شیمیایی در این است که در ساده‌ترین حالتش یعنی با داشتن ظرف حاوی محلول واجزای مربوط به پایه رسوبی انجام می‌پذیرد. یکی از مشکلات این روش در هدر رفتن محلول پس از هر لایه نشانی می‌باشد. روش رسوب حمام شیمیایی به صورت پایدار، چسبنده، یکپارچه و روی لایه‌های سخت با قابلیت تولید مجدد خوبی توسط فرایند نسبتاً آسانی عمل می‌کند. لایه نشانی روی سطوح نازک به شدت به شرایط لایه نشانی مانند زمان لایه نشانی، ساختار و دمای محلول، توپوگرافی و ساختار شیمیایی لایه بستگی دارد. شکل ۳-۱ تصویری از دستگاه رسوب حمام شیمیایی که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه نشانی از آن استفاده گردیده است را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱: تصویر دستگاه رسوب حمام شیمیایی که در دانشگاه شاهرود برای لایه نشانی استفاده گردید.

۳-۴ رشد و سنتز لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس

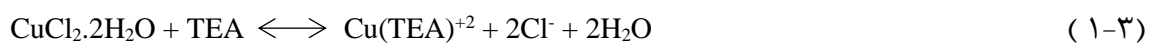
۳-۴-۱ معرفی و آماده سازی زیر لایه

در این تحقیق لایه نشانی با استفاده از شیشه ی در ابعاد $1\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ و نیز از شیشه ی با ابعاد $1\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ پوشش داده شده با به عنوان ITO با ضخامت 80 nm و مقدار مقاومت سطحی کمتر از $8\ \Omega/\text{sq}$ که به طور تجاری تهیه شده است به عنوان زیرلایه استفاده شده است. نکته ی مهم آن که باید مرز مشترک لایه و زیرلایه عاری از هرگونه آلودگی و ناخالصی باشد تا اتصال در سطح مشترک به خوبی صورت گیرد به همین علت قبل از لایه نشانی زیرلایه ها بایستی تمیز شوند. در ابتدا زیرلایه ی شیشه ای به طور کامل با محلول صابون و آب مقطر شسته شده سپس زیرلایه های شیشه ای در یک بشر 100 ml حاوی محلول آب مقطر، اتانول و استون برای نگهداری در همزن التراسونیک به مدت 22 min برای از بین بردن ناخالصی های موجود در زیرلایه نگهداری شد. بعد از اتمام این مراحل زیرلایه ها با گرمکن خشک شدند [۳۵].

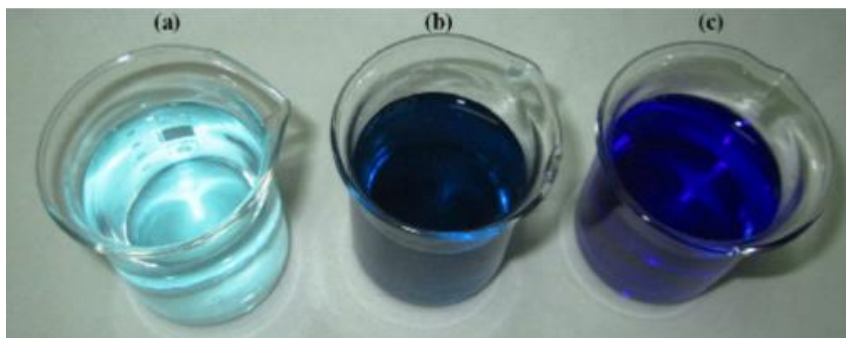
۳-۴-۲ تهیه ی محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها

برای تهیه ی محلول رشد جهت لایه نشانی، ابتدا 10 ml محلول 0.5 M کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) که با استفاده از پودر $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با جرم مولکولی 134.45 g/mol به عنوان منبع یون های Cu^{2+} و آب دوبار تقطیر تهیه شده را در یک بشر با حجم 100 ml می ریزیم، حال درون بشر یک مگنت انداخته و آن را به روی یک همزن مغناطیسی قرار می دهیم، سپس 5 ml محلول تری اتانول آمین (TEA) و 16 ml محلول 25% آمونیاک (NH_3) به عنوان عامل کمپلکس را قطره قطره به محلول فوق اضافه می کنیم و 10 min صبر می کنیم، حال 10 ml محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) را که با استفاده از پودر NaOH با جرم مولکولی 39.9971 g/mol و آب دوبار تقطیر تهیه شده را به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه می کنیم و حدود 5 min صبر می -

کنیم، سپس ۶ ml محلول ۱ M تیوره (SC(NH₂)₂) را که با استفاده از پودر SC(NH₂)₂ با جرم مولکولی ۷۶/۱۲ g/mol به عنوان منبع یون های S²⁻ و آب دوبار تقطیر تهیه شده را به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه می کنیم و حدود ۵ min صبر کرده تا انحلال صورت گیرد، در مرحله ی آخر ۵۳ ml آب دوبار تقطیر را به صورت قطره قطره به محلول اضافه می کنیم ، بعد از حدود ۵ min زیرلایه شیشه ای را به طور عمودی به مدت ۴ h با استفاده از گیره ی نگه دارنده در محلول نگه میداریم تا لایه نشانی انجام گیرد. فرآیند تشکیل لایه های نازک نانوساختار سولفید مس با استفاده از مواد اولیه ی فوق طبق واکنش های زیر صورت می گیرد [۳۶]



شکل ۲-۳ تصویر محلول را پس از اضافه کردن تری اتانول آمین، آمونیاک و سدیم هیدروکسید نشان می دهد.



شکل ۲-۳: تغییر رنگ محلول در طی مراحل لایه نشانی (a) یون های آزاد مس (محلول CuCl₂) (b) محلول تری

اتانول آمین - مس (c) محلول آمونیاک - مس

۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

الف) pH محلول (۹/۷، ۱۰/۱، ۱۰/۵)

ب) نوع زیرلایه، شیشه و ITO

ج) غلظت محلول کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با جرم مولکولی $134/45 \text{ g/mol}$ به ازای مقادیر ۰/۵،

۰/۷ و ۱ M

د) بازپخت نمونه ها با غلظت ۰/۵ M با حضور گاز آرگون به ازای زمان بازپخت ۲ و ۵ h

الف) pH محلول

جدول ۳-۱: جزئیات مربوط به شرایط محلول رشد جهت تهیه لایه ی نازک بر روی زیرلایه شیشه

ای با مقادیر مختلف pH (۰/۵، ۰/۷ و ۱ M) را نشان می دهد.

Sample	Concentration (M) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Bath temperature (°C)	pH	Deposition time (h)
S ₁	۰/۵	۲۵	۹/۷	۴
S ₂	۰/۵	۲۵	۱۰/۱	۴
S ₃	۰/۵	۲۵	۱۰/۵	۴

ب) متغیر نوع زیرلایه

جدول ۳-۲، جزئیات مربوط به شرایط محلول جهت تهیه لایه ی نازک بر روی زیرلایه ی شیشه و

ITO را نشان می دهد.

Sample	Concentration (M) CuCl ₂ .2H ₂ O	Bath temperature (°C)	Substrate	Deposition time (h)
G	۰/۵	۲۵	Glass	4
I	۰/۵	۲۵	ITO	4

ج) متغیر غلظت محلول کلرید مس (CuCl₂.2H₂O)

جدول ۳-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول رشد جهت تهیه لایه ی نازک با غلظت های مختلف

محلول کلرید مس را نشان می دهد.

Sample	Concentration (M) CuCl ₂ .2H ₂ O	Bath temperature (°C)	Ph	Deposition time (h)
M ₁	۰/۵	۲۵	۱۰/۱	۴
M ₂	۰/۷	۲۵	۱۰/۱	۴
M ₃	۱	۲۵	۱۰/۱	۴

د) متغیر بازپخت نمونه ها

جدول ۴-۳ جزئیات مربوط به شرایط بازپخت نمونه ی تهیه شده با استفاده از کوره ی تیوپی در

شرایط گاز آرگون با آهنگ شارش 1 SCCM ، با آهنگ افزایش دمای ۵ °C/min را نشان می دهد.

Sample	Concentration (M) CuCl ₂ .2H ₂ O	Bath temperature (°C)	Annealing temperature (°C)	Deposition time (h)	Annealing time (h)
t ₁	۰/۵	۲۵	-	۴	-
t ₂	۰/۵	۲۵	۲۵۰	۴	۲
t ₃	۰/۵	۲۵	۲۵۰	۴	۵

شکل ۳-۳ تصویر کوره ی تیوپی 1500°C موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد که از آن برای انجام عملیات بازپخت نمونه ها استفاده کرده ایم.



شکل ۳-۳: تصویر کوره تیوپی 1500°C درجه در دانشگاه صنعتی شاهرود برای بازپخت نمونه ها

فصل چہارم

نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس تهیه شده به روش رسوب حمام شیمیایی مورد مطالعه و بحث قرار گرفته شده است ، پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل؛ تاثیر pH محلول (بخش ۴-۲-۱) ، تاثیر بازپخت نمونه ها (بخش ۴-۲-۲)، تاثیر نوع زیرلایه (بخش ۴-۳) ، تاثیر غلظت یون های مس (Cu^{2+}) (بخش ۴-۴) می باشد. مشخصه یابی های به کار گرفته شده در این پژوهش عبارتند از : تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ، طیف نگاری رامان (Raman) ، طیف نگاری نوری (UV-Vis) و بررسی خواص الکتریکی ، ترموالکتریکی و خواص فوتورسانایی لایه های نازک سولفید مس . در ادامه به ارائه و بحث در مورد نتایج به دست آمده از این تحقیق می پردازیم .

۴-۲ بررسی نمونه های تازه رشد یافته

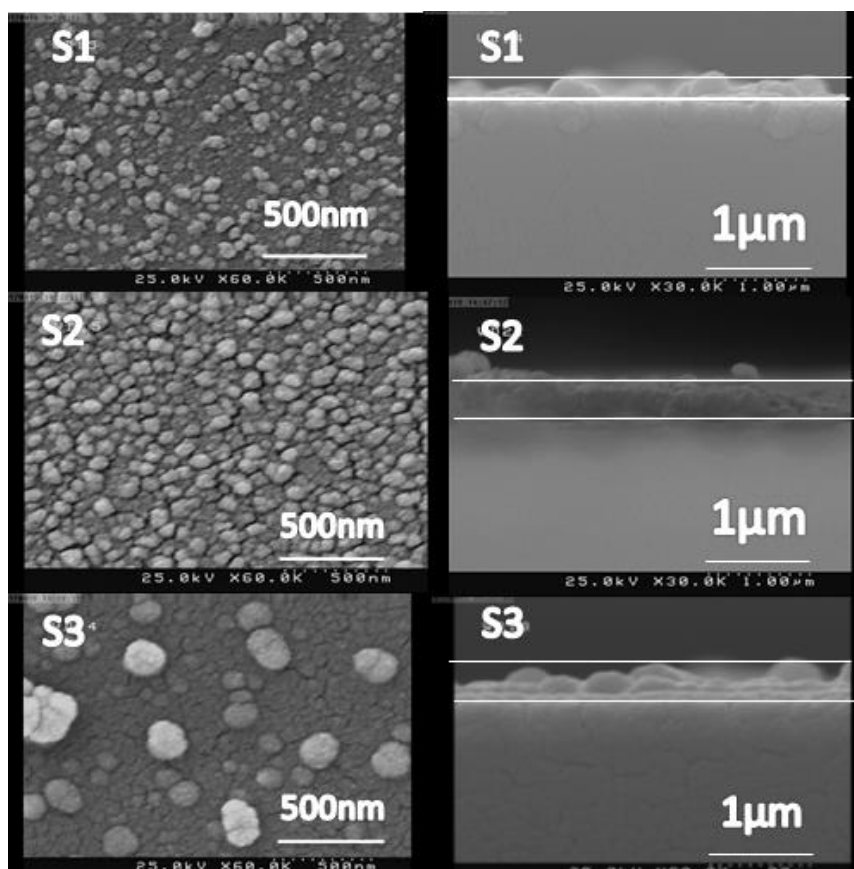
۴-۲-۱ بررسی اثر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار

سولفید مس

در این بخش به مطالعه و بررسی اثر pH محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس می پردازیم . بدین منظور عملیات لایه نشانی برای نمونه های S_1 ، S_2 و S_3 با مقادیر متفاوت pH (۹/۷ ، ۱۰/۱ و ۱۰/۵) در دمای اتاق به مدت ۴ h بر روی زیرلایه شیشه ای انجام شد ، جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه محلول سولفید مس برای تهیه نمونه ها در بخش (۳-۴-۳) آمده است . در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح ، خواص ساختاری ، ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم .

مطالعه مورفولوژی سطحی

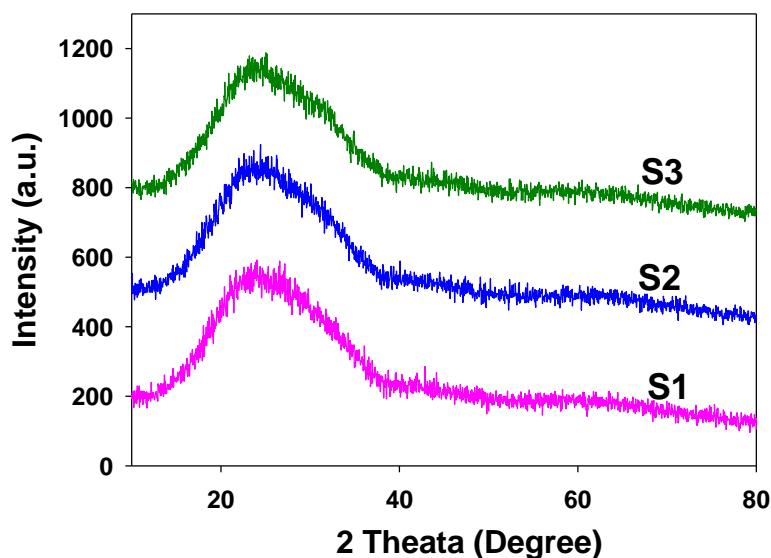
برای مطالعه مورفولوژی سطحی نمونه ها ، تصاویری از آن ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm گرفته شد (شکل ۴-۱) ، این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها در نمونه های S1 و S2 به طور نسبتا یکنواخت با دانه هایی کروی به ترتیب با ابعاد میانگین حدود ۵۰ و ۸۰ nm بوده و نمونه S3 دارای سطحی نسبتا صاف است که بر روی آن ذراتی با ابعاد میانگین ۱۵۰ تا ۲۰۰ nm پوشیده شده است. در این شکل همچنین با توجه به تصاویر مقطع عرضی (تصاویر ستون سمت راست) ضخامت لایه ها در این نمونه ها به ترتیب ۲۱۰ ، ۳۱۰ و ۳۵۰ nm می باشد.



شکل ۴-۱ : تصاویر FESEM نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH

مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۲-۴ طیف های XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که هر سه نمونه ی S₁ ، S₂ و S₃ دارای ساختار آمورف هستند. این امر می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد (دمای اتاق) نمونه ها در محلول باشد.

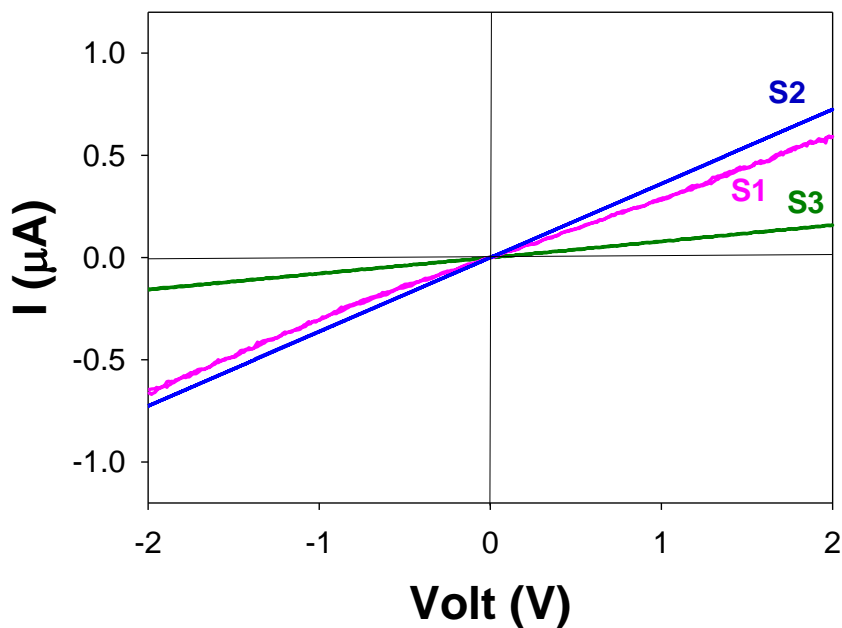


شکل ۲-۴: الگوی پراش XRD نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH

مطالعه خواص الکتریکی

شکل ۳-۴ نمودار تغییرات جریان-ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد، این آزمایش در شرایطی گرفته شده که فاصله ی اتصالات پایانه ها حدود ۱ cm می باشد. این نتایج نشان می دهد که مقاومت الکتریکی سطحی نمونه S₃ از بیشترین مقدار (۱۲/۸۴ kΩ/sq) و نمونه S₂ از کمترین مقدار (۲/۶۶ kΩ/sq) برخوردار است. این تغییرات می تواند گویای تفاوت در تراکم حامل های بار آزاد در نمونه ها ناشی از توزیع ترازهای ناکاملی های شبه-پذیرنده ذاتی (کمبود یون های مس) در لایه سنتز شده در نزدیکی لبه نوار ظرفیت باشد. بدیهی است هر چه مقاومت الکتریکی نمونه کمتر

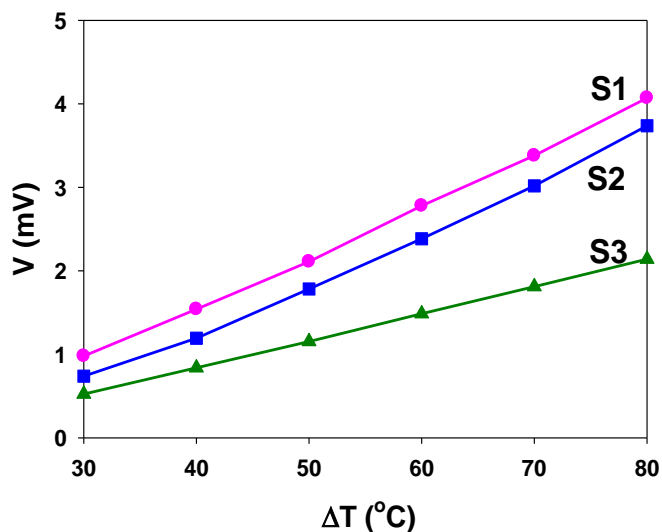
باشد به معنی آن است که تراکم ترازهای شبه-پذیرنده در نزدیکی لبه نوار ظرفیت کمتر بوده و در نتیجه پهنای دنباله نواری در آن باریکتر خواهد بود. با توجه به این نکته در نمونه های با مقاومت الکتریکی بیشتر انتظار می رود پهنای دنباله نواری افزایش پیدا کرده باشد.



شکل ۴-۳: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده در شرایط تاریکی با مقادیر متفاوت pH

مطالعه خواص ترموالکتریکی

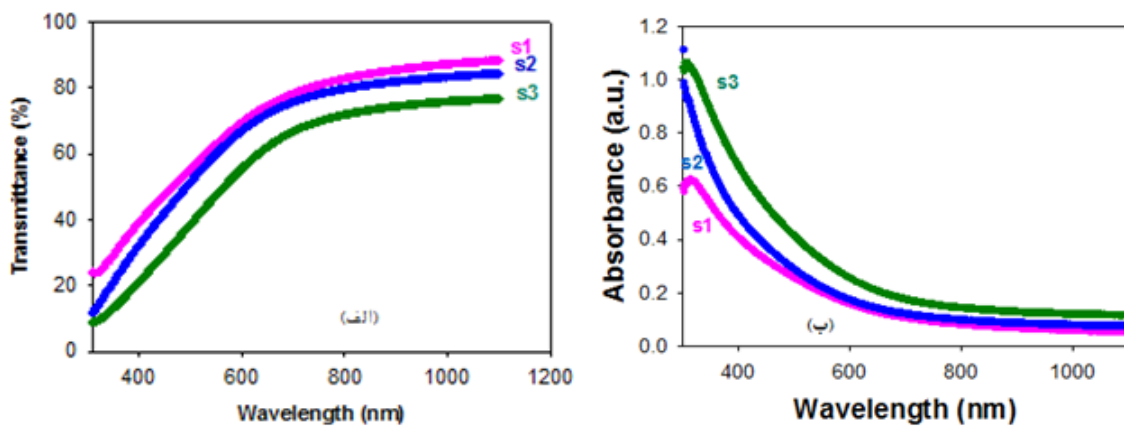
شکل ۴-۴ نمودار تغییرات ولتاژ-دما حاصل از داده های اثر سیبک در لایه های در نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، شیب این نمودار برای هر سه نمونه S₁، S₂ و S₃ مثبت است که گویای آن است که حامل های اکثریت در این نیمرسانا حفره ها بوده و در نتیجه از رسانندگی نوع p متاثر از وجود ترازهای شبه پذیرنده وابسته به تهی جاهای مس در جایگاه شبکه ای در نزدیکی لبه نوار ظرفیت می باشد [۳۶].



شکل ۴-۴: مشخصه ولتاژ-دما (اثر سیبک) نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH

مطالعه خواص اپتیکی

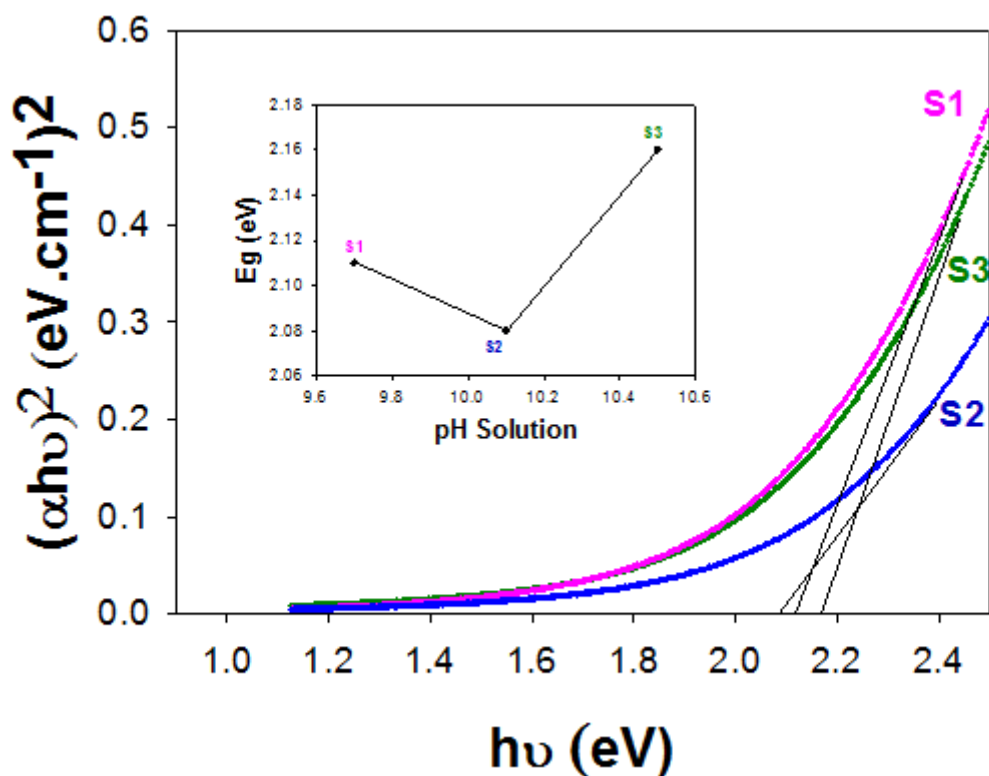
شکل ۴-۵ (الف) و (ب) به ترتیب طیف های عبور و جذب اپتیکی نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. بر اساس این داده ها چنانچه انتظار می رود نمونه ی با ضخامت بیشتر (S_3) دارای عبور اپتیکی کمتر اما جذب اپتیکی بیشتری در مقایسه با نمونه ی با ضخامت کمتر (S_1) برخوردار است.



شکل ۴-۵: (الف) طیف عبور و (ب) طیف جذب اپتیکی در نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH

با داشتن طیف جذب اپتیکی نمونه ها شکل (۴-۵ (ب))، و با در نظر گرفتن ضخامت لایه ها (L)

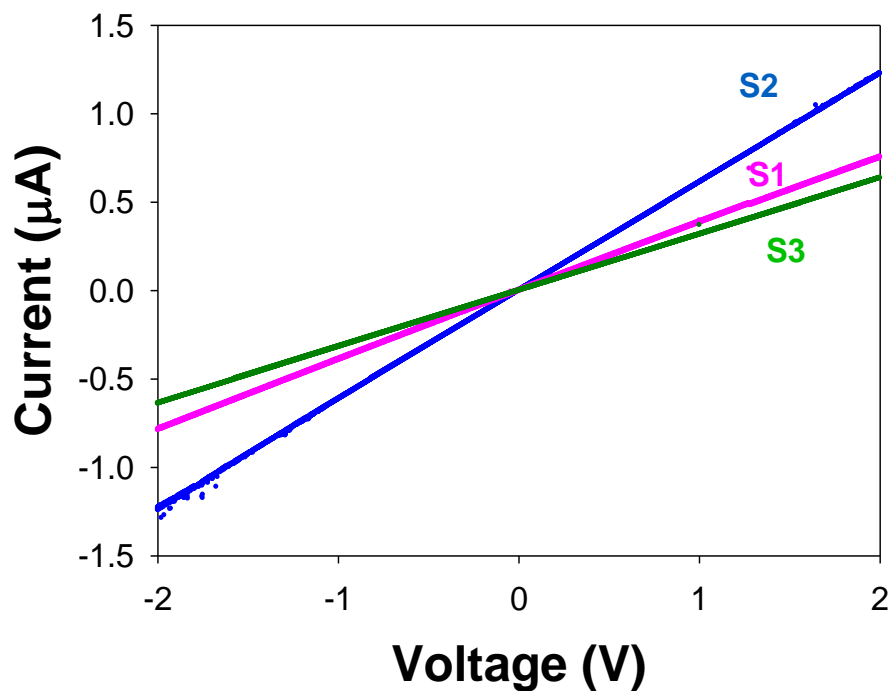
استفاده از رابطه (۲-۲) می توان ضریب جذب α لایه ها را محاسبه کرد [۳۷]. با معلوم شدن طیف وابسته به طول موج ضریب جذب $\alpha(\lambda)$ ، اکنون می توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه ها را بر اساس رابطه (۳-۲) و رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برونمایی داده ها با محور افقی به ازای $\alpha=0$ تعیین کرد (شکل ۴-۶). نتایج بدست آمده نشانگر آن است که مقدار گاف نواری نمونه ها به ترتیب برابر ۲/۱۱، ۲/۰۸ و ۲/۱۶ eV (با دقت ۰/۰۵ eV) می باشد. نحوه تغییرات گاف نواری بر حسب pH محلول در همین شکل ارائه شده است. این تغییرات بخوبی بر پایه پهنای دنباله نواری ناشی از ترازهای شبه پذیرنده مطابقت دارد به طوری که نمونه S_2 با دنباله نواری پهن تر دارای کوچکترین گاف نواری و نمونه S_3 با دنباله نواری باریکتر دارای بزرگترین گاف نواری در بین این نمونه هاست.



شکل ۴-۶: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های رشد داده شده با مقادیر متفاوت pH. نمودار ضمیمه تغییرات گاف نواری در این نمونه ها را نشان می دهد.

مطالعه خواص فوتورسانش

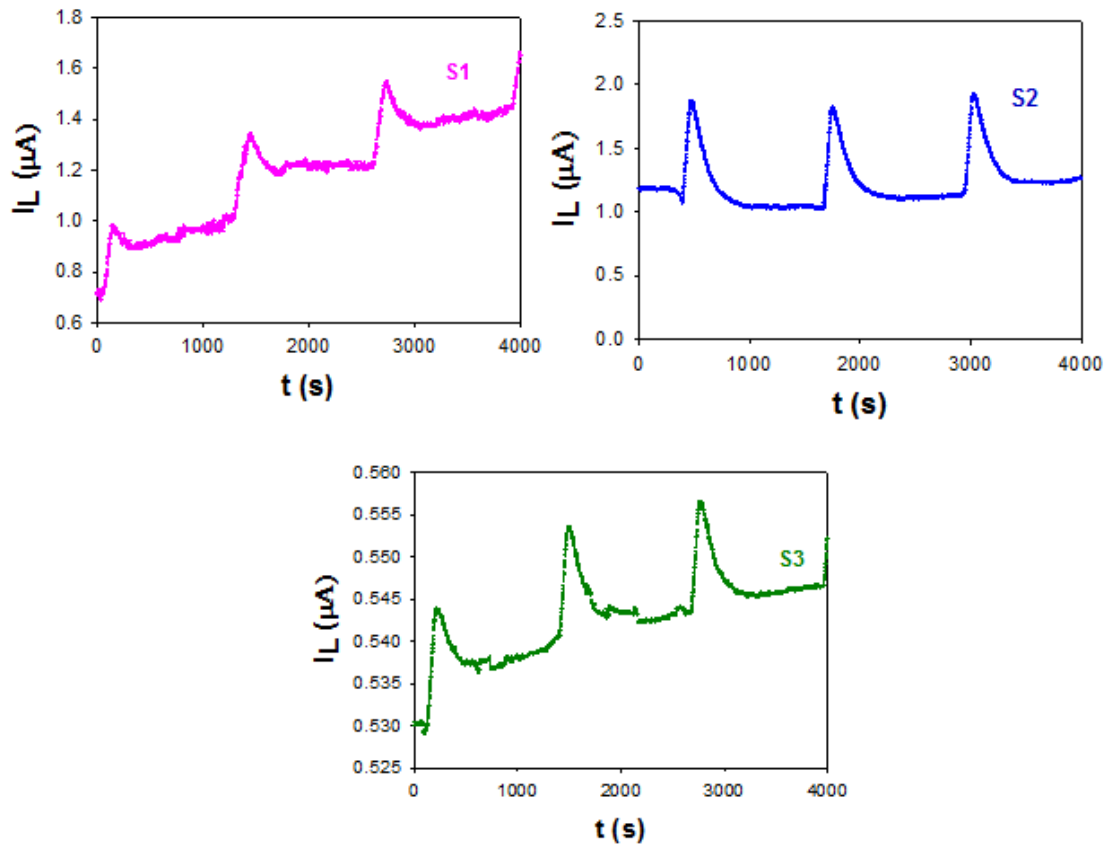
به منظور اندازه گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) در شرایط تاریکی نمونه ها و برای رسیدن به یک حالت پایدار، نمونه ها که به صورت شانه ای با فلز طلا ماسک گذاری شده اند (بخش ۲-۵)، حداقل به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری کردیم. سپس هر کدام از نمونه ها تحت ولتاژ +۲ تا -۲ V قرار داده و مقادیر اندازه گیری شده جریان را در نمودار جریان-ولتاژ (I-V) رسم نمودیم (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده در شرایط تاریکی با مقادیر متفاوت pH

جهت مطالعه خواص اپتوالکترونیکی با استفاده از لامپ LED سفید (بخش ۲-۶) نمونه ها را تحت تابش قرار دادیم به گونه ای که در ولتاژ ۲ V پس از ۳۰ s تحت تابش نور به مدت ۱۰ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه ها به حالت پایدار برسند. سپس این دوره ی نورتابی و خاموشی تا سه بار تکرار شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۴-۸ نشان داده شده است.

همانطور که از این نتایج پیداست، بر اثر جذب نور، حامل های بار در لایه ها ایجاد شده و با جمع آوری آن ها توسط پایانه های خروجی شاهد عبور جریان نوری (I_{ph}) از نمونه ها می باشیم.



شکل ۴-۸: نمودار جریان نوری-زمان (I_L-t) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور LED سفید

چنانچه ملاحظه می شود، همه ی نمونه ها در مقابل تابش نور عکس العمل قابل مشاهده ای از خود نشان می دهند، با گذشت زمان نمودار تحت یک شیب ملایم هم در جریان تاریکی و هم در جریان فوتورسانایی عمل کرده که احتمالاً دلیل آن عدم بازترکیب کامل زوج الکترون-حفره های ایجاد شده است، جدول ۴-۱ نتایج وابسته به اندازه گیری های مربوط به جریان نوری (I_{ph}) معادله (۲-۲) و همچنین میزان حساسیت نوری نمونه ها (S) را نشان می دهد، چنانچه پیداست نمونه S_2 از بیشترین جریان نوری و حساسیت برخوردار می باشد.

علت این امر می تواند به گاف نواری نمونه ها نسبت داده شود که با توجه به اینکه نمونه S_2 از گاف نواری کمتر و تخلخل سطحی بیشتر نسبت به دیگر نمونه ها برخوردار است در نتیجه پاسخ فوتو رسانایی در این نمونه از دیگر نمونه ها بیشتر است.

جدول ۴-۱: نتایج وابسته به اندازه گیری های مربوط به جریان نوری (I_{ph})، جریان تاریکی (I_d) و حساسیت نوری (S) نمونه ها.

نمونه	I_{ph} (μA)	S%	I_d (μA)
S_1	۰/۲۵	۳۵	۰/۷۳
S_2	۰/۶۷	۵۶	۱/۱۸
S_3	۰/۰۱	۲/۵	۰/۵۳

نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه های نانوساختار سولفید مس را بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی با pH های متفاوت لایه نشانی کردیم. تصاویر SEM نشانگر شکل گیری نانودانه هایی نسبتاً یکنواخت بر روی سطح نمونه ها بوده به طوری که نمونه های S_1 و S_2 به ترتیب از ابعاد میانگینی در حدود ۵۰ nm و ۸۰ nm برخوردارند. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف بوده؛ و بررسی خواص ترموالکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه هاست. تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها با تحلیل خواص اپتیکی آنها بدست آمد. نتایج بدست آمده، با توجه به داده های الکتریکی، نشانگر تاثیر پهنای دنباله نواری در میزان بزرگی گاف ممنوع انرژی در این نمونه هاست. در بحث خواص فوتورسانایی نمونه ها، بیشترین جریان نوری و حساسیت به مقدار گاف نواری و مورفولوژی سطح لایه ها بستگی دارد.

در ادامه با توجه به اینکه نمونه ی S₂ در بخش ۴-۲-۱ که از مورفولوژی سطحی با تخلخل بالاتر، رسانایی بالاتر و همچنین خواص فوتورسانایی بهتری برخوردار می باشد را مورد استفاده قرار داده ایم، تا تاثیر دمای بازپخت را بر تغییرات فیزیکی آن مورد بررسی قرار دهیم. برای این منظور نمونه ای با شرایط نمونه ی S₂ مجدداً تهیه شد.

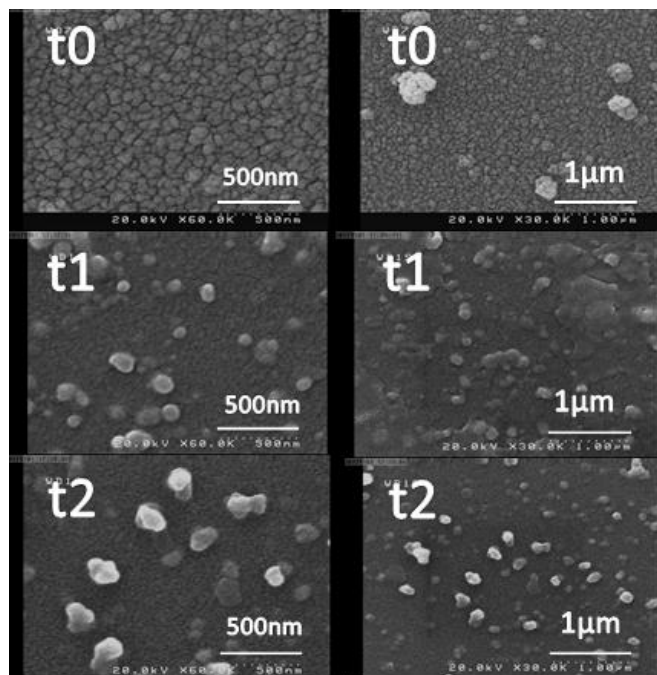
۴-۲-۲ بررسی تاثیر بازپخت نمونه ها بر خواص فیزیکی لایه های نازک

نانوساختار سولفید مس

در این بخش به مطالعه و بررسی اثر بازپخت نمونه ها بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس می پردازیم. در این تحقیق عملیات لایه نشانی برای نمونه ی t₀ (نمونه ی S₂ در بخش ۴-۲-۱)، t₁ و t₂ با شرایط یکسان لایه نشانی (غلظت ۰/۵ M کلرید مس، دمای ۲۵ °C و در زمان لایه نشانی ۴ h) انجام دادیم، بدین منظور عملیات بازپخت نمونه های فوق در دمای ۲۵۰ °C در شرایط گاز آرگون به مدت ۲ و ۵ h انجام دادیم. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم.

مطالعه مورفولوژی سطحی

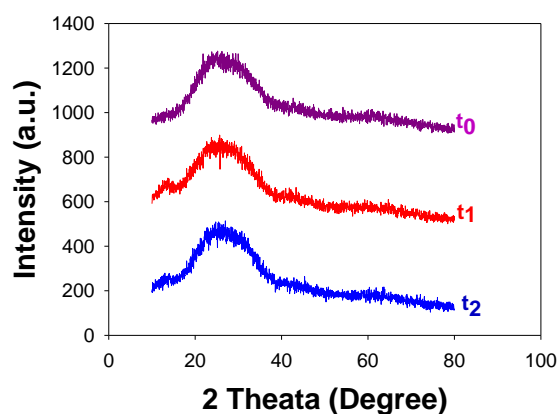
برای مطالعه مورفولوژی سطحی نمونه ها، تصاویری از آن ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm گرفته شد (شکل ۴-۹)، این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها در نمونه ی قبل از بازپخت نمونه t₀ به طور نسبتاً یکنواخت با دانه هایی کروی به ترتیب با ابعاد میانگین حدود ۸۰ nm بوده و نمونه t₁ و t₂ دارای تخلخل سطحی بیشتری نسبت به نمونه ی قبل از بازپخت می باشند که ابعاد میانگین آن ها به ترتیب در حدود ۱۲۰ nm و ۱۸۰ می باشد.



شکل ۴-۹: تصاویر FESEM از لایه های نازک سولفید مس قبل و بعد از بازپخت.

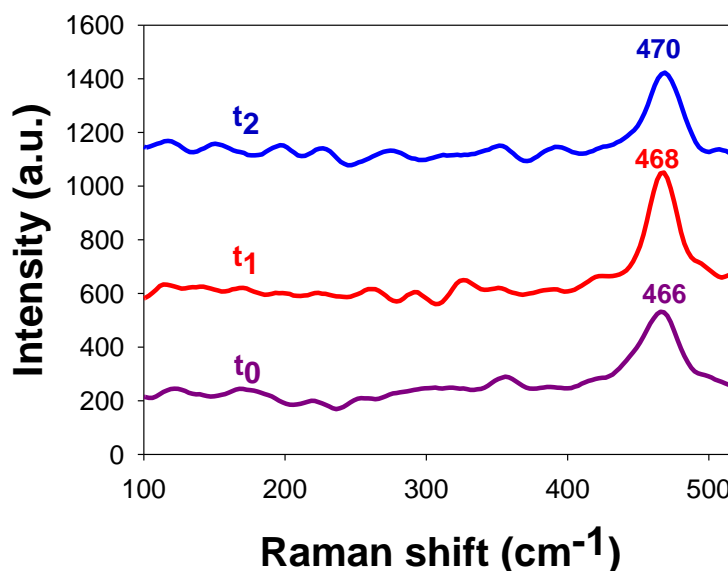
مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۴-۱۰ طیف XRD نمونه های رشد یافته را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که هر سه نمونه t_0 ، t_1 و t_2 دارای ساختار آمورف هستند. این امر می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد (دمای اتاق) نمونه ها در محلول باشد.



شکل ۴-۱۰: تصویر XRD نمونه های سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۱۱ طیف رامان نمونه های رشد یافته را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. با استفاده از طیف سنجی رامان می توان ویژگی های ساختاری نمونه های مورد نظر را بررسی کرد. نتایج به دست آمده از این طیف حاکی از آن است که یک قله در 470 cm^{-1} برای نمونه t_0 و قله هایی دیگر در 468 cm^{-1} برای نمونه t_1 و 466 cm^{-1} برای نمونه t_2 مشاهده می شود که به ارتعاشات کووالانی پیوند S-S در این ترکیب نسبت داده شده است [۳۸]. تفاوت و جابجایی این قله در این دو نمونه می تواند ناشی از تفاوت در میزان کشیدگی طول پیوند (کرنش) در این لایه ها باشد [۳۹].

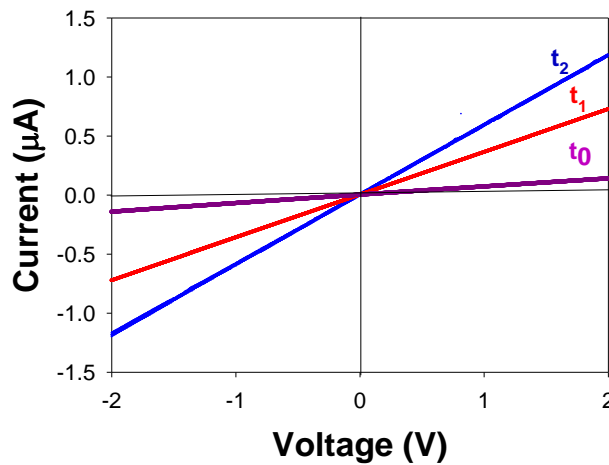


شکل ۴-۱۱: طیف رامان لایه های سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت.

مطالعه خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۲ نتایج مربوط به مشخصه جریان ولتاژ نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده نمونه t_0 دارای مقاومت الکتریکی بالایی بوده ($k\Omega/\text{sq}$) و در گستره ولتاژ اعمالی $2 \text{ V} \pm$ جریان بسیار کوچک از آن عبور می کند. اما در نمونه های بازپخت شده رسانندگی الکتریکی لایه ها افزایش یافته و جریان بیشتری عبور می کند و مقاومت پایین تری در مقایسه با نمونه ی قبل از بازپخت دارد که مقاومت نمونه ی t_1 و t_2 به ترتیب $2/76$ و

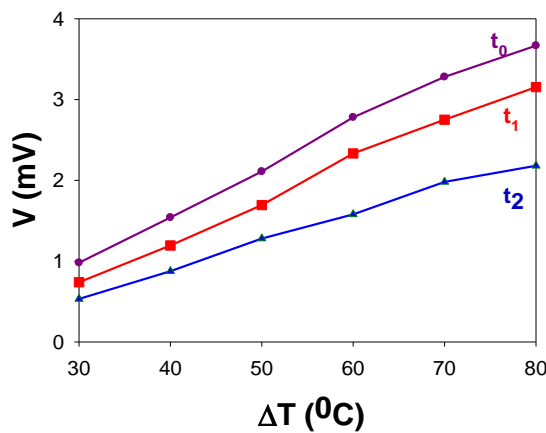
۱/۶۸ kΩ/sq می باشد.



شکل ۴-۱۲: مشخصه جریان ولتاژ لایه های نازکسولفید مس لایه نشانی شده در شرایط تاریکی قبل و بعد از بازپخت

مطالعه خواص ترموالکتریکی

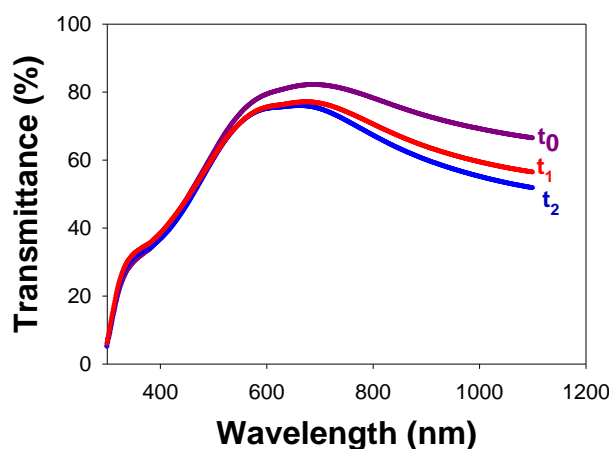
شکل ۴-۱۳ نمودار تغییرات ولتاژ-دمای حاصل از داده های اثر سیبک در نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، شیب این نمودار برای هر سه نمونه t_0 ، t_1 و t_2 مثبت است داده های این نمودار گویای آن است که این نیم رسانا دارای رسانندگی نوع p می باشد. علاوه بر این چنانچه پیداست نمونه t_0 دارای بیشترین شیب تغییرات (همان ضریب S) بوده و نمونه t_2 از کمترین شیب برخوردار می باشد.



شکل ۴-۱۳: مشخصه ولتاژ-دما وابسته به اثر سیبک لایه های نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

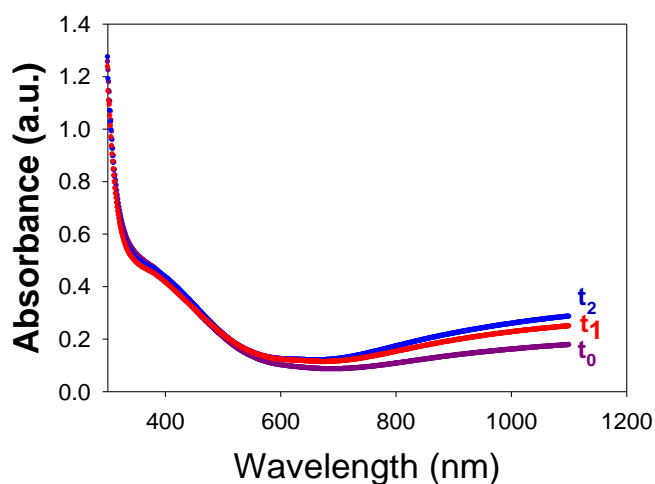
مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۴ طیف عبور اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات میزان عبور لایه ها با توجه به میزان جذب نور توسط حامل های آزاد کاملاً مطابقت دارند؛ به طوری که نمونه با بیشترین مقاومت الکتریکی (نمونه t_0) از بیشترین عبور نوری و نمونه با کمترین مقاومت الکتریکی (t_2) از کمترین عبور نوری برخوردار است.

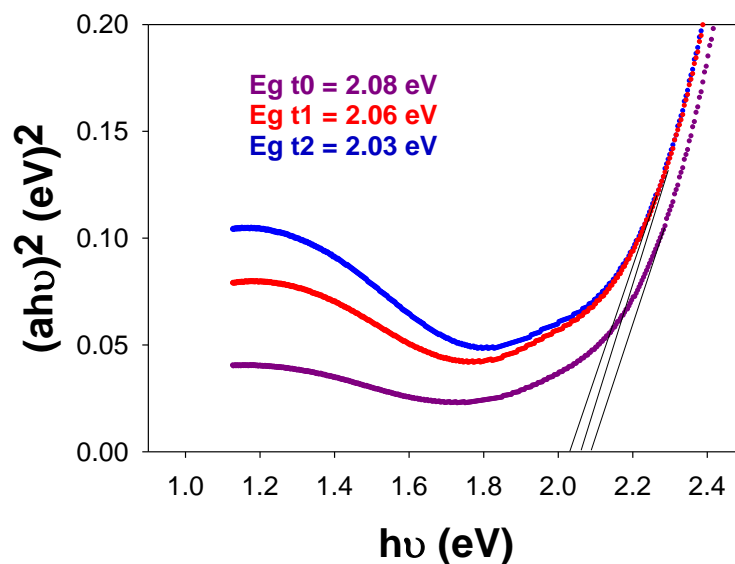


شکل ۴-۱۴: طیف عبور اپتیکی لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت

شکل ۴-۱۵ طیف های جذب اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد. با استفاده از طیف جذب لایه ها می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم E_g در این نمونه ها بر اساس رابطه ی تاک با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. این تحلیل در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که مقدار گاف نواری نمونه ها بترتیب ۲/۰۸ ، ۲/۰۶ ، و ۲/۰۳ eV (با دقت ۰/۰۵ eV) می باشد. این تغییرات بخوبی بر پایه پهنای دنباله نواری ناشی از ترازهای شبه پذیرنده مطابقت دارد به طوری که نمونه t_2 با دنباله نواری پهن تر دارای کوچکترین گاف نواری و نمونه t_0 با دنباله ی نواری باریکتر دارای بزرگترین گاف نواری در بین این نمونه هاست.



شکل ۴-۱۵: طیف جذب اپتیکی لایه نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت.



شکل ۴-۱۶: تغییرات برحسب $(ah\nu)^2$ انرژی فوتون ها لایه های نازک سولفید مس لایه نشانی شده قبل و بعد از بازپخت.

نتیجه گیری

لایه های نازک نانوساختار سولفید مس به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی تهیه شده و سپس در 250°C و در زمان های ۲ و ۵ h در محیطی حاوی گاز بی اثر آرگون تحت بازپخت قرار گرفتند. تصاویر FESEM لایه ها، نشانگر آن است که سطح لایه ها در نمونه ی قبل از بازپخت به طور نسبتاً یکنواخت با دانه هایی کروی بوده و بعد از بازپخت دارای زبری سطح بیشتری نسبت به نمونه ی قبل

از بازپخت می باشند. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترموالکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه هاست. تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از خواص الکتریکی آنها نشانگر این است که مقدار گاف نواری نمونه ها به ترتیب برابر ۲/۰۸ ، ۲/۰۶ و ۲/۰۳ eV می باشد. این تغییرات بخوبی بر پایه پهنای دنباله نواری ناشی از ترازهای شبه پذیرنده مطابقت دارد.

در ادامه با توجه به اینکه نمونه ی S₂ در بخش ۴-۲-۱ که از مورفولوژی سطحی بهتر ، رسانایی بالاتر و همچنین از خواص فوتورسانایی بهتری برخوردار می باشد را مورد استفاده قرار داده ایم، تا تاثیر نوع زیرلایه را بر تغییرات فیزیکی آن مورد بررسی قرار دهیم.

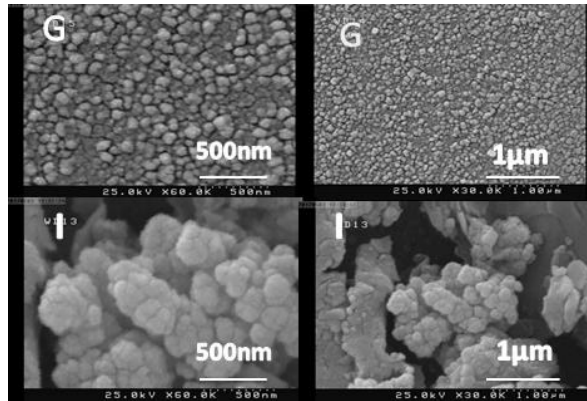
۳-۴ تاثیر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

در این بخش به مطالعه و بررسی تاثیر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس می پردازیم . بدین منظور عملیات لایه نشانی برای نمونه های G و I با غلظت ۰/۵ M در دمای اتاق به مدت ۴ h در pH=۱۰/۱ بر روی زیرلایه شیشه و ITO انجام شد ، جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه محلول سولفید مس برای تهیه نمونه ها در بخش (۳-۴-۳) آمده است . در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح ، خواص ساختاری ، ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم .

مطالعه مورفولوژی سطحی

شکل ۴-۱۷ تصاویر FESEM لایه های های مورد بررسی را نشان می دهد. این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها از ذراتی با ابعاد نانو متری تشکیل شده اند به طوری که در نمونه های G و I اندازه دانه ها به ترتیب در حدود ۸۰ و ۱۵۰ nm است. ابعاد ریز-دانه های زیرمجموعه آنها در نمونه ی G در حدود ۲۰ nm و در نمونه I در حدود ۴۰ nm است . علت افزایش ابعاد ریز-دانه ها در

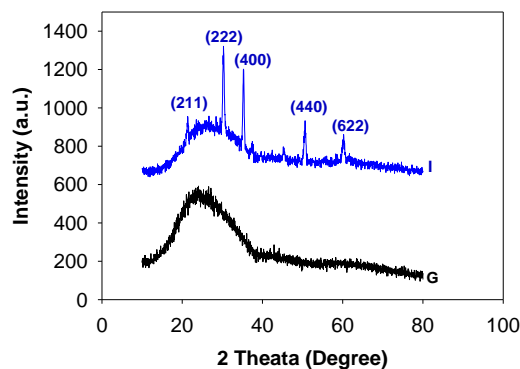
نمونه I می تواند ناشی از وجود یک زیرلایه بلورین در این نمونه ، در مقایسه با زیرلایه ی شیشه با ساختار آمورف باشد [۴۰].



شکل ۴-۱۷ : تصاویر FESEM از لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و ITO

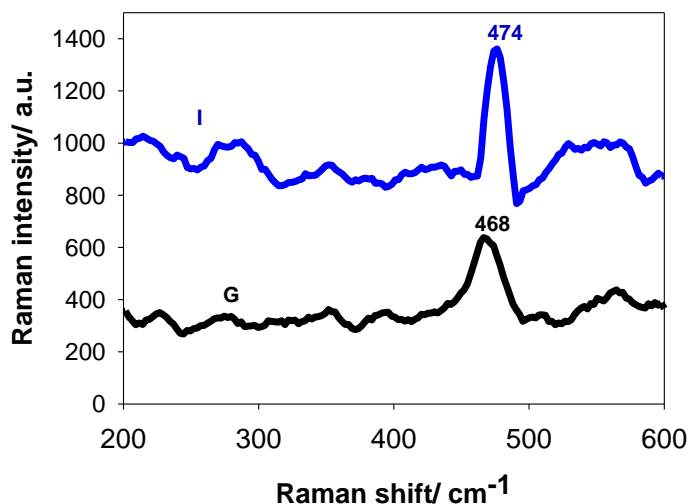
مطالعه خواص ساختاری

شکل ۴-۱۸ طیف های XRD نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و ITO را نشان می دهد . نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که نه تنها لایه رسوب گذاری شده بر روی شیشه (نمونه G)، بلکه همچنین نمونه I نیز از ساختار آمورف برخوردار می باشد. لازم به ذکر است که قله های تشکیل شده همگی متعلق به قله های منتسب به زیرلایه ITO با فاز بلورین مکعبی است. شکل گیری فاز آمورف از لایه سولفید مس در این دو نمونه می تواند ناشی از شرایط لایه نشانی و به ویژه دمای پایین محلول (۲۵ °C) در حمام شیمیایی باشد.



شکل ۴-۱۸ : طیف های XRD لایه‌های سولفید مس تازه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و ITO

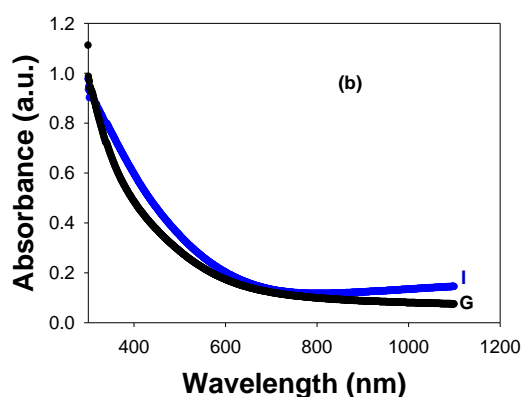
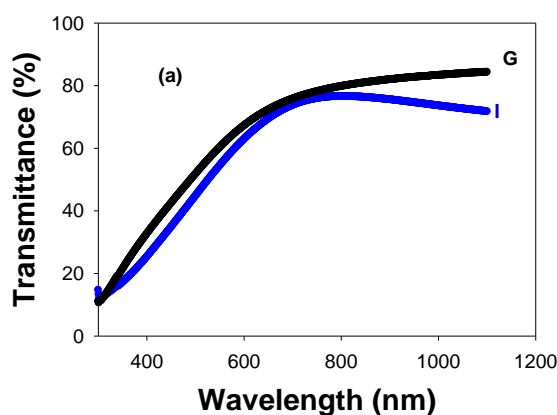
شکل ۴-۱۹ طیف رامان نمونه های رشد یافته را بر روی زیرلایه شیشه و ITO نشان می دهد. با استفاده از طیف سنجی رامان نیز می توان ویژگی های ساختاری نمونه های مورد نظر را بررسی کرد. نتایج به دست آمده از این طیف حاکی از آن است که یک قله تیز و قوی در 474 cm^{-1} برای نمونه ی I، و در 468 cm^{-1} در نمونه ی G (زیرلایه شیشه ای) مشاهده می شود که به ارتعاشات کووالانی پیوند S-S در این ترکیب نسبت داده شده است [۳۸]. تفاوت و جابجایی این قله در این دو نمونه می تواند ناشی از تفاوت در میزان کشیدگی طول پیوند (کرنش) در این لایه ها باشد [۳۹].



شکل ۴-۱۹ : طیف رامان لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO

مطالعه خواص اپتیکی

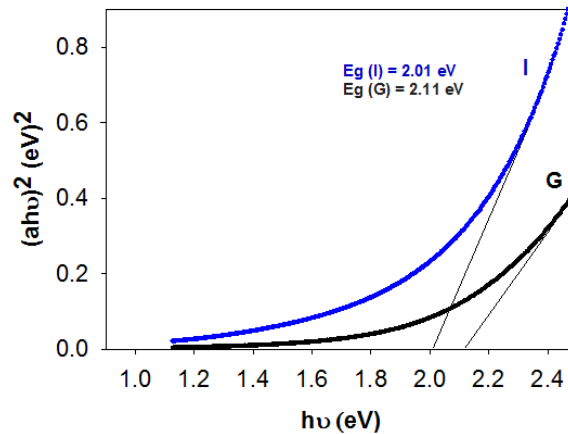
شکل ۴-۲۰ (a) طیف عبور اپتیکی و (b) طیف جذب اپتیکی نمودارهای رشد داده شده را نشان می دهد. لازم به ذکر است که در استخراج طیف های نوری تهیه شده برای نمونه I نمونه ی شاهد در دستگاه اسپکتروفوتومتر، نمونه ی همانندی از ITO اولیه بوده است. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که میزان عبور اپتیکی در نمونه ی I در مقایسه با نمونه ی G کاهش پیدا کرده است، این تغییرات همانطور که در بخش "مورفولوژی سطح" نمونه ها اشاره شد می تواند ناشی از پراکندگی بیشتر فوتون ها بر اثر تخلخل بیشتر در نمونه I در مقایسه با نمونه G باشد.



شکل ۴-۲۰: نمودار (a) طیف عبور و (b) طیف جذب لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO

با استفاده از طیف جذب لایه ها می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم E_g در این نمونه ها بر اساس رابطه ی تاک با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. در این عبارت α ضریب جذب، و $h\nu$ انرژی فوتون های فرودی می باشد. این تحلیل در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با تغییر زیرلایه تغییر یافته و از حدود 2.11 eV در نمونه G به حدود 2.01 eV (با دقت 0.02) در نمونه I تنزل یافته است. این تغییرات با توجه به تغییر ابعاد ریز-دانه های تشکیل شده در نمونه های مورد بحث می تواند ناشی از اثر اندازه (size effect) موسوم به اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد که با نتایج وابسته به تصاویر FESEM نمونه ها مطابقت دارد، که مشابه گزارش

آنوار و همکاران [۲۶] می باشد. بر اساس این پدیده هر چه ابعاد ریز-دانه های نانومتری تشکیل شده در نمونه کوچکتر باشد گاف نواری موثر آن بزرگتر خواهد بود و برعکس .



شکل ۴-۲۱: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها لایه های سولفید مس بر روی زیرلایه شیشه و ITO

نتیجه گیری

در این تحقیق لایه های نانوساختار CuS را بر روی زیرلایه های شیشه و ITO به روش حمام شیمیایی لایه نشانی کردیم. طیف های XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر دو نمونه دارای ساختار آمورف بوده و تغییر زیرلایه تاثیری بر ساختار لایه های سولفید مس نداشته است . تحلیل داده های نوری نمونه ها نشان داد که مقدار گاف نواری آنها تحت تاثیر نوع زیرلایه قرار گرفته به طوری که با تغییر مورفولوژی و بزرگی ریز-دانه های تشکیل شده، گاف انرژی نمونه ها تحت تاثیر محدودیت کوانتومی تغییر یافته است .

در ادامه با توجه به اینکه نمونه ی S_2 در بخش ۴-۲-۱ که از مورفولوژی سطحی بهتر ، رسانایی بالاتر و همچنین از خواص فوتورسانایی بهتری برخوردار می باشد را مورد استفاده قرار داده ایم ، تا تاثیر غلظت مس را بر تغییرات فیزیکی آن مورد بررسی قرار دهیم.

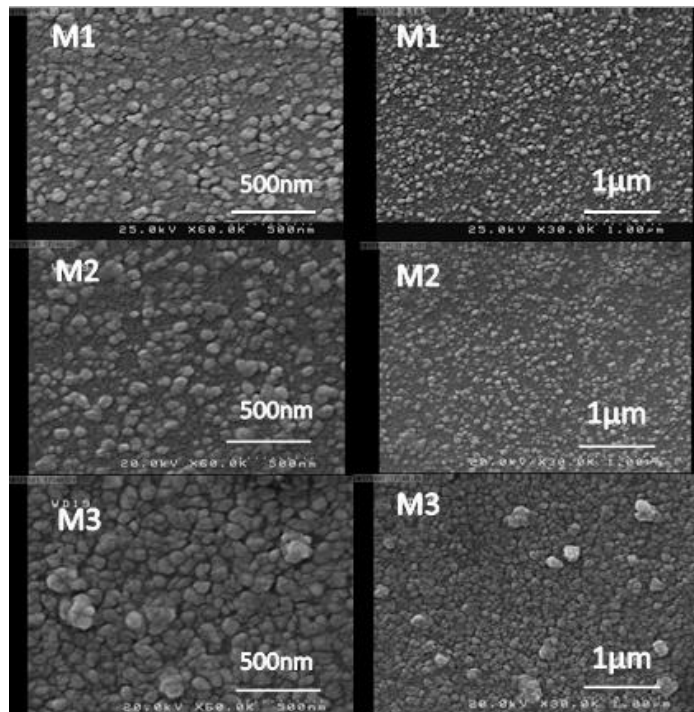
۴-۴ بررسی اثر غلظت مس بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس

غلظت محلول سهم عمده ای در کنترل رشد لایه های نازک نانوساختارها عهده دارد ، در این

بخش به مطالعه و بررسی این موضوع پرداخته شده است. بدین منظور عملیات لایه نشانی برای نمونه های M_1 ، M_2 و M_3 با غلظت های متغیر یون های Cu^{2+} (به ترتیب ۰/۵، ۰/۷ و ۱ M) در دمای اتاق به مدت ۴ h و در $pH = 10/1$ بر روی زیرلایه شیشه انجام شد، جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه محلول سولفید مس برای تهیه نمونه ها در (۳-۴-۳) آمده است. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطحی، خواص ساختاری، ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم.

مطالعه مورفولوژی

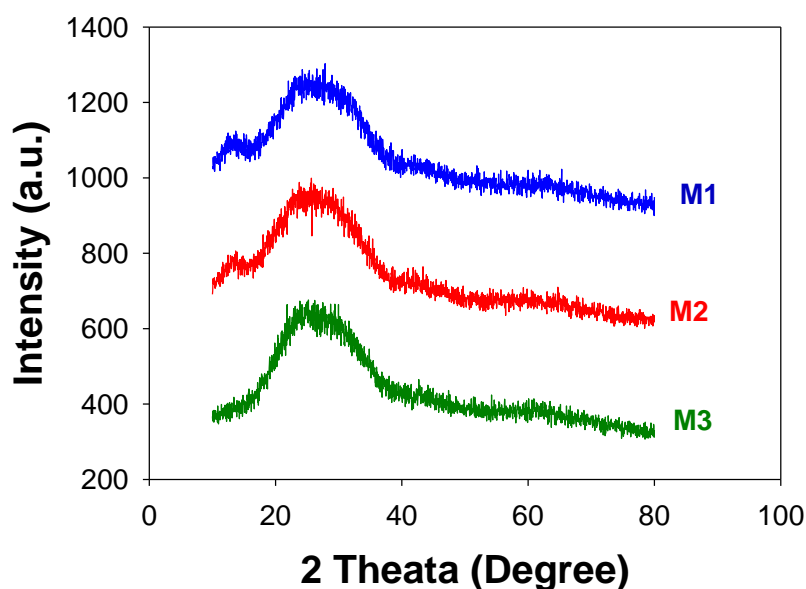
شکل ۴-۲۲ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm را نشان می دهد. این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها متشکل از سطحی با دانه های کروی می باشد که ابعاد آن ها برای نمونه M_1 ، ۸۰ nm، نمونه M_2 ، ۱۰۰ nm و نمونه M_3 برابر با ۱۵۰ nm می باشد.



شکل ۴-۲۲: تصاویر FESEM از لایه های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵، ۰/۷ و ۱ M

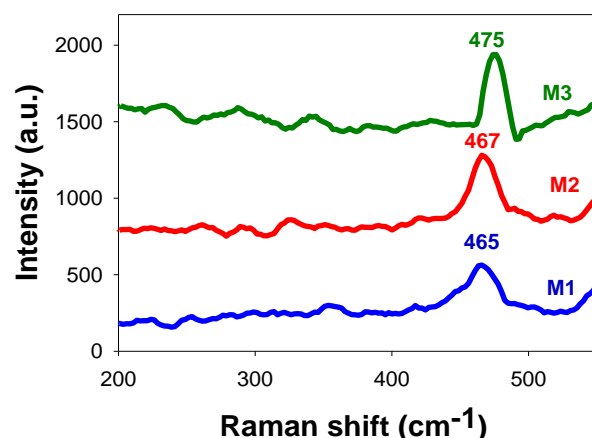
مطالعه خواص ساختاری

شکل ۴-۲۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های M_1 ، M_2 و M_3 را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. این امر می‌تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد (دمای اتاق) نمونه‌ها در محلول باشد.



شکل ۴-۲۳: طیف‌های XRD از لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت‌های ۰/۵، ۰/۷ و ۱ M

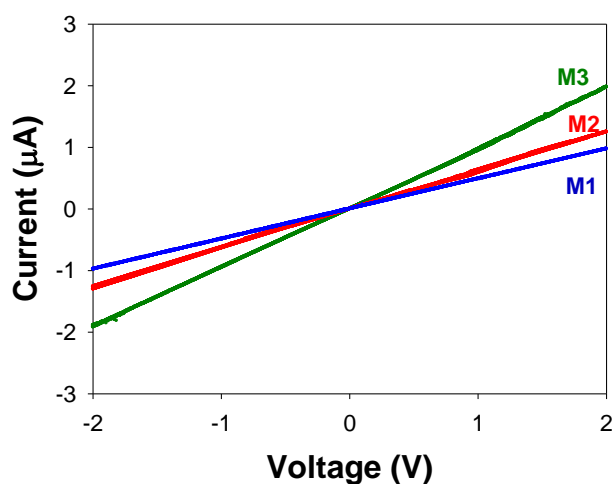
شکل ۴-۲۴ طیف‌های رامان نمونه‌های رشد یافته را نشان می‌دهد. با استفاده از طیف‌سنجی رامان می‌توان ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های مورد نظر را بررسی کرد. نتایج به دست آمده از این طیف حاکی از آن است که یک قله تیز و قوی در 475 cm^{-1} برای نمونه M_3 و قله‌هایی ضعیف‌تر در 467 cm^{-1} برای نمونه M_2 و 465 cm^{-1} برای نمونه M_1 مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کووالانسی پیوند S-S در این ترکیب نسبت داده شده است [۳۸]. تفاوت و جابجایی این قله در این دو نمونه می‌تواند ناشی از تفاوت در میزان کشیدگی طول پیوند در این لایه‌ها باشد [۳۹].



شکل ۴-۲۴: طیف رامان از لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و ۱ M

خواص الکتریکی

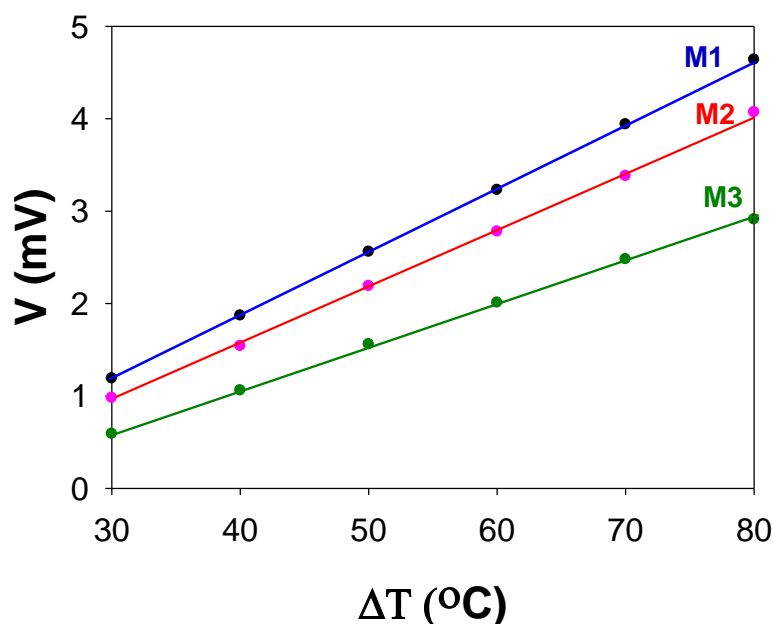
شکل ۴-۲۵ نمودار تغییرات جریان-ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که مقاومت الکتریکی سطحی نمونه M₁ از بیشترین مقدار (۱۷/۲۴ kΩ/sq) نمونه نسبتا عایق گون - و نمونه M₃ از کمترین مقدار (۱/۰۶ kΩ/sq) نمونه نسبتا فلزگون-برخوردار است. این تغییرات می تواند گویای تفاوت در تراکم حامل های بار آزاد در نمونه ها ناشی از تراکم توزیع ترازهای ناکاملی های شبه پذیرنده ذاتی در لایه سنتز شده باشد.



شکل ۴-۲۵: مشخصه جریان-ولتاژ از لایه‌های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷ و ۱ M

خواص ترموالکتریکی

شکل ۴-۲۶ نمودار تغییرات ولتاژ-دما حاصل از داده های اثر سیبک در لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، شیب این نمودار (متناظر با ضریب سیبک) برای هر سه نمونه M_1 ، M_2 و M_3 مثبت است که گویای آن است که حامل های اکثریت در این نیمرسانا حفره ها بوده و در نتیجه از رسانندگی نوع p متاثر از وجود ترازهای شبه پذیرنده وابسته به تهی جاهای مس در جایگاه شبکه ای در نزدیکی لبه نوار ظرفیت می باشد [۳۶]. این نتیجه نشانگر آن است که ضریب سیبک با مقاومت الکتریکی نمونه ها مطابقت دارد [۳۷]، به طوری که نمونه ی M_1 با بیشترین شیب از بیشترین مقاومت الکتریکی و نمونه ی M_3 با کمترین شیب از کمترین مقاومت برخوردار می باشد.

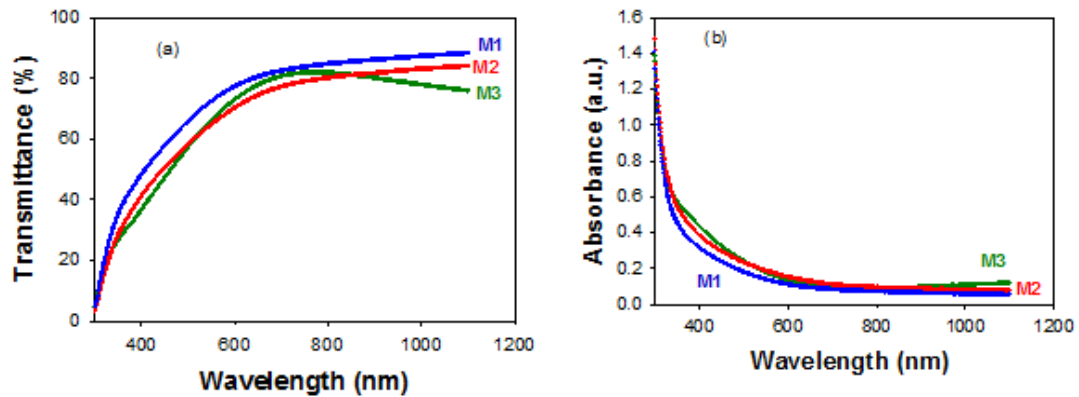


شکل ۴-۲۶: مشخصه ولتاژ-دما از لایه های نازک سولفید مس تازه رشد یافته با غلظت های ۰/۵، ۰/۷ و ۱ M

مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۷ (a) طیف عبور و (b) طیف جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات میزان عبور لایه ها با توجه به میزان جذب نور توسط حامل

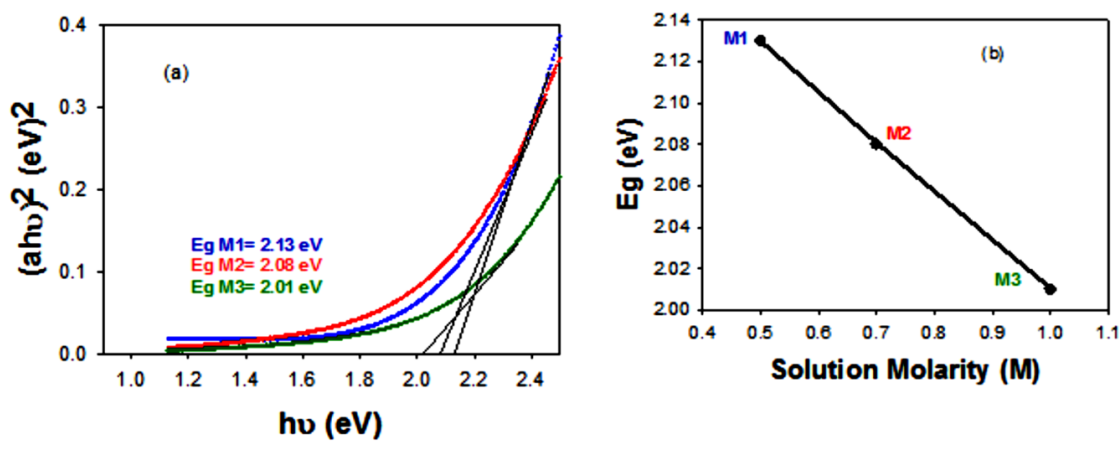
های آزاد کاملاً مطابقت دارند؛ به طوری که نمونه با بیشترین مقاومت الکتریکی از بیشترین عبور نوری و نمونه با کمترین مقاومت الکتریکی از کمترین عبور نوری برخوردار است.



شکل ۴-۲۷: (a) طیف عبور و (b) طیف جذب اپتیکی لایه های نازک سولفید مس رشد یافته با غلظت های ۰/۵ ، ۰/۷

و ۱ M

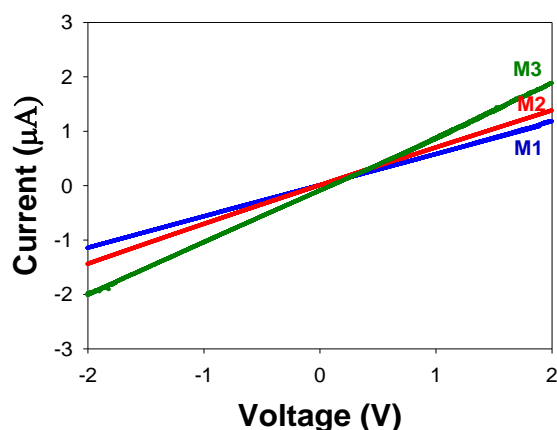
با استفاده از طیف جذب لایه ها می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم E_g در این نمونه ها بر اساس رابطه ی تاک با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. این تحلیل در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش غلظت بترتیب ۲/۱۳ ، ۲/۰۸ ، و ۲/۰۱ eV می باشد. این نتایج بخوبی با روند تغییرات پهنای دنباله نواری ناشی از حضور ترازهای ناکاملی های بلوری در لایه ها که به خواص الکتریکی لایه مربوط می شود بخوبی سازگار است، به طوری که نمونه به طور نسبی فلز-گون (M_3) با بیشترین پهنای دنباله نواری از کمترین گاف نواری و نمونه عیاق-گون (M_1) ، در بین این نمونه ها با کمترین پهنای دنباله نواری از بیشترین مقدار گاف نواری برخوردار است.



شکل ۴-۲۸: (a) تحلیل تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها به منظور تعیین گاف نواری مستقیم در لایه های نازک سولفید مس مورد بررسی. (b) نتایج مربوط به مقادیر گاف نواری در این نمونه ها.

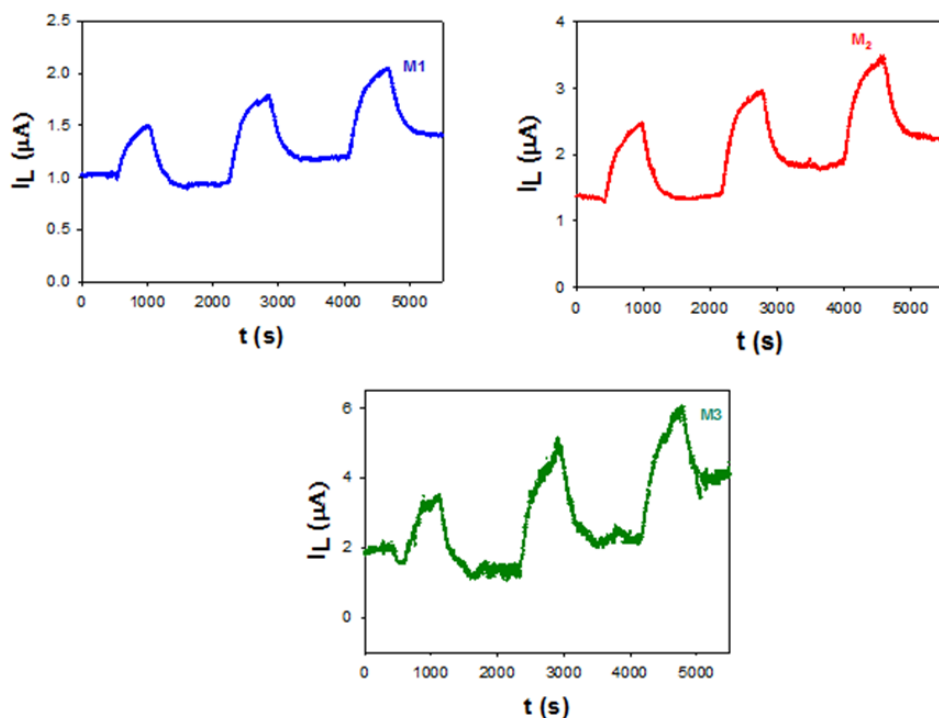
مطالعه خواص فوتورسانش

به منظور اندازه گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) در شرایط تاریکی نمونه ها و برای رسیدن به یک حالت پایدار، نمونه ها را که به صورت شانه ای با فلز طلا ماسک گذاری کردیم (بخش ۲-۵)، حداقل به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری کردیم، پس از آن هر کدام از نمونه ها را تحت ولتاژ ۲+ و ۲- V قرار داده و مقادیر اندازه گیری شده جریان را تحت نمودار جریان-ولتاژ (I-V) در شکل ۴-۲۸ مشاهده می کنیم.



شکل ۴-۲۹: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه های رشد داده شده در شرایط تاریکی با مقادیر غلظت متفاوت

جهت مطالعه خواص اپتوالکترونیکی با استفاده از لامپ LED سفید (بخش ۲-۶) نمونه ها را تحت تابش قرار دادیم به گونه ای که در ولتاژ ۲ V پس از ۱۸۰ s تحت تابش نور به مدت ۱۰ min منبع نور را خاموش کرده تا نمونه ها به حالت پایدار برسند. سپس این دوره ی نورتابی و خاموشی تا سه بار تکرار شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است. همانطور که از نمونه ها نیز مشخص است، در اثر تابش نور و جذب، حامل های بار در لایه ها ایجاد شده و با جمع آوری آن ها توسط الکترودهای طلا شاهد عبور جریان نوری (I_{ph}) از نمونه ها می باشیم.



شکل ۴-۳۰: نمودار جریان نوری-زمان (I_L-t) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور LED سفید

چنانچه ملاحظه می شود، همه ی نمونه ها در مقابل تابش نور عکس العمل قابل مشاهده ای از خود نشان می دهند، با گذشت زمان نمودار تحت یک شیب ملایم هم در جریان تاریکی و هم در جریان فوتورسانایی عمل کرده که احتمالاً دلیل آن عدم بازترکیب کامل زوج الکترون-حفره های ایجاد شده است، جدول ۴-۲ نتایج وابسته به اندازه گیری های مربوط به جریان نوری (I_{ph}) معادله

(۲-۲) و همچنین میزان حساسیت نوری نمونه ها (S) را نشان می دهد ، چنانچه پیداست نمونه ی M₃ از بیشترین جریان نوری و حساسیت برخوردار می باشد، علت این امر می تواند به گاف نواری نمونه ها نسبت داده شود که با توجه به اینکه نمونه M₃ از گاف نواری کمتری نسبت به دیگر نمونه ها برخوردار است در نتیجه رسانندگی نمونه ی موردنظر بیشتر بوده و در نتیجه نشانگر فوتورسانایی بهتر این نمونه می باشد. همچنین متخلخل بودن این سطح نشان دهنده ی فوتورسانایی بیشتر این نمونه نسبت به دو نمونه ی دیگر می باشد.

جدول ۴-۲: نتایج وابسته به اندازه گیری های مربوط به جریان نوری (I_{ph})، جریان تاریکی (I_d) و حساسیت نوری

نمونه ها

نمونه	I _{ph} (μ A)	S%	I _d (μ A)
M ₁	۰/۵	۴۹	۱/۰۳
M ₂	۰/۹۶	۶۹	۱/۴۰
M ₃	۱/۶۶	۸۷/۵	۱/۹۱

نتیجه گیری

در این تحقیق لایه های نانوساختار CuS را بر روی زیرلایه شیشه به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی با غلظت های متفاوت لایه نشانی کردیم. تصاویر مورفولوژی سطح نشانگر آن است که لایه ها متشکل از سطحی با دانه های کروی می باشد. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترموالکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه هاست. تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از خواص الکتریکی آنها نشانگر تاثیر پهنای دنباله نواری در مقدار گاف انرژی مستقیم در گستره ی ۲/۰۱ تا ۲/۱۳ eV است. در بحث خواص فوتورسانایی نمونه ها، بیشترین جریان نوری و حساسیت به مقدار گاف نواری و مورفولوژی سطح لایه ها بستگی دارد.

مراجع

- [1] Hovel H., (1975) "Semiconductors and semimetals , Solar Cells", Academic press, New York , **11, p, 89.**
- [2] Nair P ., Nair M., (1991)" Chemically deposited SnS-Cu_xS thin films with high solar absorptance: new approach to all-glass tubular solar collectors" J.Phys. D Appl. Phys, **24 , p. 83.**
- [3] Nair M., Nair P., (1989) " Near-ideal solar control characteristics of Cu_xS thin films" Semicond. Sci. Tech, **4, p.191.**
- [4] Yamamoto T., Kubota E ., Taniguchi A, Dev S., Tanaka K., Osakada K.,(1992) Chem. Master, **4, p.570.**
- [5] Sigman M., Ghezelbash A., Hunrath T., Saunders A., Lee F., Korgel B., (2003) " Solventless Synthesis of Monodisperse Cu₂S Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets" J.Am. Chem. Soc, **125, pp: 16050-16057.**
- [6] Chen L. , Chen Y. , Wu L., (2004)" Synthesis of Uniform Cu₂S Nanowires from Copper-Thiolate Ploymer Precursors by a Solventless Thermolytic Method"Am J Chem. Soc, **126 , pp.16334-16335.**
- [7] Liu Z., Xu D., Shen J., Zhang S., Qian Y., (2005)"Growth of Cu₂S Ultrathin Nanowires in a Binary Surfactant Solvent" J. Phys. Chem .B, **109. p.10699.**
- [8] Lu Q., Gao F., Zhao D., (2002) "One-Step Synthesis and Assembly of Copper Sulfide Nanoparticles to Nanowires, Nanotubes, and Nanovesicles by a simple Organic Amine-Assisted Hydrothermal process"Nano Lett, **2, p.725.**
- [9] Liu Z ., Liang J., Xu D. , Qian Y., (2004)" A facile chemical route to semiconductor metal sulfide nanocrystal superlattices" Chem. Commun, **7. P. 2724.**
- [10] Zhang P., Gao L., (2003) J. Master. Chem. **13, p. 2007.**
- [11] Gorai S., Ganguli D., Chaudhuri S., (2005)"Synthesis of Copper Sulfides of Varying Morphologies and Stoichiometries Controlled by Chelating and Nanchelating Solvents in a Solvothermal Process" Crystal Growth and Design, **5, p. 875.**
- [12] Zhang H., Wu G., Chen X., (2005)"Large-Scale Synthesis and Self-Assembly of Monodisperse Hexagon Cu₂S Nanoplates" Langmuir , **21, pp.4281-4282.**
- [13] Jiao S., Xu L., Jiang K., Xu D., (2006) "Well-Defined Non-spherical Copper Sulfide Mesocages with Single-Crystalline Shells by Shape-Controlled Cu₂O Crystal Templating"Adv. Mater, **18. pp. 1174-1177**
- [14] Gong J., Yu S., Qian H. , Luo L., Liu X., (2006) Chem. Mater. **18. p. 2012.**
- [15] Ni Y., Liu H., Wang F., Yin G., Hong J., Ma X., Xu Z., (2004)"Self-assembly of CuS nanoparticles to solid, hollow, spherical and tubular structures in a simple aqueous-phase reaction" Appl. Phys. A-Mater. **79, pp. 2007-2011.**

- [16] Chen Y., Wang Z., Zhang R., Liu X., Lin W., Qian Y., (2004) "Synthesis of Novel copper sulfide hollow spheres generated from copper (II)-thiourea complex" *J. Cryst. Growth* . **263**.p. **570**.
- [17] Zhu H., Ji X., Yang D., Ji Y., Zhang H ., (2005) "Novel CuS hollow spheres fabricated by a Novel hydrothermal method" *Micropor. Mesopor. Mat* , **80** . p. **153**.
- [18] S. Wang. F. Guo, L. Shi, Y. Peng, X. Liu, Y. Zhang, Y. Qian., (2004) *J. Mater. Chem*, **14** . p. **2489**.
- [19] Xu J., Xu S., Geng J., Li G., Zhu J., (2006) "The fabrication of hollow spherical copper sulfide nanoparticle assemblies with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin as a template under sonication" *Ultrason. Sonochem*, **13** . p. **451**.
- [20] Mukherjee N., Sinha A., Gopal Khan G., Chandra D., Asim Bhaumik, Mondal A., (2011) "A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique", *Materials Research Bulletin*. **46**. pp.6–11.
- [21] Shinde M.S. , Ahirrao P.B., Patil I.J., Patil R.S., (2012) "Thickness dependent electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide thin films grown by simple chemical route", *Pure and Applied physics*, **50**. pp. 657-660.
- [22] Roy P, and Suneel K. Srivastava., (2006) "Hydrothermal Growth of CuS Nanowires from Cu-Dithiooxamide, a Novel Single-Source Precursor", *Crystal Growth & Design*, **6**,**8** ,pp. **1921–1926**.
- [23] Reijnen L., Meester B., Lange F ,Joop Schoonman J., and Goossens A., (2005) "Comparison of Cu_xS Films Grown by Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition", *Chem. Mater.* **17**,**10**, pp. **2724–2728**.
- [24] Alloche N., Ben Nasr T., Guasch C., Turki N., (2010) "Optimization of the synthesis and characterizations of Chemical Bath Deposited Cu_2S thin films" *C.R. Chimie*. **13**, pp . **1364-1369**.
- [25] Apolinar-Irbe A, Acosta-Enriquez M.C., Berman-Mendoza D., Mendivil-Reynoso T., Larios-Rodriguez E., Pamirez-Bon R., Castillo S.J., (2013) "Effects of The Annealing on CuS Thin Films using Triethanolamine as complexing agent by CBD" *Chalcogenide Letters*. **10**,**12**, pp. **543-553**.
- [26] Anuar k., Tan W.T., Saravanan N., Khor L.K and Min H.S., (2010) "Effects of Deposition Time on the chemical bath deposited CuS Thin Films" *J. Nepal Chem. Soc.* **25**, pp.2-8.
- [27] Anuar k., Tan W.T., Saravanan N., Khor L.K and Min H.S., (2010) "Effects of pH Value Electrolyte Concentration on the copper sulphide thin films prepared by chemical bath deposition method" *Gu. J. Sci.* **23**,**4**, pp:**435-443**.
- [28] Nadaud N., Lequeux N., Nanot M., Jove J., Roisnel T., (1998) "Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$ ", *J. Solid State Chem.*, **135**, pp.**140-148**.
- [29] Anuar k., Min H.S., Saravanan N., Saravanan N., (2011) " Preparation of thin films of

copper sulfide by chemical bath deposition" J. of Pharm & Life Sci. **2,11, pp.1190-1194.**

[30] Yildirim A., Ates A. and Astam A., (2009)" Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuSZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method" Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. **41, pp. 1365-1372.**

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

[32] مرعشی پ، کاویانی س، سرپولکی ح و ذوالفقاری ع، (۱۳۸۹) " اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو " ویرایش دوم، چاپ دوم، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران.

[33] Paoadopoulos C.A., Vlachos D.S. , Avaritiotis J.N., (1996) " A new planar device based on seebeck effect for gas sensing application" Sensors and Actuator B. **34, pp. 524-527.**

[34] Vasuhi A. , Johnxavier R., Chandramohan R., Muthukumaran S., Dhanabalan K., Ashokkumar M., Parameswaran p., (2014) "Effect of heat-treatment on the structural and optical properties of Cu₂S thin films deposited by CBD method" Mater Electron, **25, pp. 824-831.**

[35] Dhasekar M., Bakiyaraj G., Rammurti K., (2015) " Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Copper Sulphide Nano crystalline thin films prepared by chemical bath deposition method" International Journal of Nanoelectronics and Materials, **7,3, pp.1057-1064.**

[36] Adelifard M., Eshghi H., and Mohagheghi M.M.B., (2012) "An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method", Applied Surface Science, **258,15, pp.5733– 5738.**

[37] Shinde M.S. and Patil R.S., (2014) "Gas Sensitivity of Cu₂S Thin Films by CBD Route", International Journal of Chemical and Physical Sciences, **3, pp. 34-43.**

[38] Ishii M, Shibata K, Nozaki H. J., (1993) " Anion ditributions and phase transitions in CuS_{1-x}Se_x (x=0-1) studied by Raman spectroscopy", Solid State Chem. **105 , pp. 504–511.**

[39] Hurma T., Kose S., (2016)"XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film" , International Journal for Light and Electron Optic , **127 ,15 , pp. 6000-6006.**

[40] Lindoors S., Arnold A., Leskela M. , (2000) "Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method" , Applied Surface Science , **158, pp. 75-80.**

Abstract

In this experimental research, we are investigated surface morphology, structural, thermo-electrical, electrical and optical properties of nanostructured copper sulfide (CuS) thin film under different chemical bath deposition (CBD) conditions for photoconduction properties application. For characterization of synthesized samples we have used various equipment including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy, Seebeck effect and current-voltage (I-V) measurement.

In order to prepare CuS thin films an aqueous solution including: copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), triethanolamine (TEA), ammonia (NH_3), sodium hydroxide (NaOH), thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), and distilled water was used. Variable parameters in this study are as following: the pH solution and annealing effect (Section 4-2), type of the substrate (Section 4-3), and concentration of copper chloride solution (Section 4-4).

Depending on the growth conditions, the FESEM images of the samples indicated the formation of relatively uniform spherical grains, less than 100 nm in size, on the surface of the film. The results of X-ray diffraction pattern as well as thermoelectric properties indicate the formation of amorphous structure and p type electrical conductivity of all films, respectively. It was found that among the studied parameters, the band gap of the samples prepared on various substrates were changed due to the influence of quantum confinement effect as a result of the formation of fine grains in the layer. Also we found that the photoconduction sensitivity of the samples mainly depends on the band gap and the surface morphology of films.

Keywords: Copper sulfide (CuS), Chemical Bath Deposition (CBD), Thin film, Nanostructure, Morphology, Structural properties, Thermo-electrical properties, Electrical properties, Optical properties, Photoconductivity.



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nano Physics

**Synthesis and Characterization of nanostructured copper
sulfide thin film and its application**

By: Mitra Mostakhdemin

Supervisor: Dr. Hosein Eshghi

January 2018