



دانشکده فیزیک و مهندسی هستهای

گرایش: علوم و فناوری نانو

پایاننامه کارشناسی ارشد

# سنتز و مشخصه یابی نانو ساختارهای CuZnS

نگارنده: زهرا فروغی

اساتيد راهنما:

دكتر مرتضى ايزدىفرد

دكتر محمد ابراهيم قاضى

استاد مشاور:

دكتر محمد حسين عامريون

شهريور ۱۳۹۸

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک و مهندسی هستهای

گروه : علوم و فناوری نانو

پایاننامه کارشناسی ارشد آقای/ خانم **زهرا فروغی** 

### تحت عنوان :

## سنتز و مشخصهیابی نانو ساختارهای CuZnS

در تاریخ ۱۳۹۸/۶/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه ......قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی : -		نام و نام خانوادگی :
	دکتر محمد حسین عامریون		دکتر مرتضی ایزدیفرد
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			دكتر محمد ابراهيم قاضى

امضاء	نماينده تحصيلات تكميلى	امضاء	اساتيد داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	دكتر طيبه مولاروى		دکتر حسین عشقی
			نام و نام خانوادگی :
			دکتر سعید حسامی پیله رود
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

با احسرام تقديم به ؛ ہمسرم، بلند کلیہ کاہم کہ ہموارہ در طول تحصیل متحل زحاتم بود . مادم كدسايه مهربانيش سايه سار زندكيم مى باشد. یدرم ، سنک صبوری که الفیای زندگی به من آموخت. غزل عزیزم، دلخوشی روز ای سختم که آسایش او آرامش من است. و تقدیم به بهه کسانی که می اندیشد و روزمرکی را نمی پذیرند.

تسمر وقدرداني سایس خدای را که سخنوران، در ستودن او بانند و شارندگان، شمردن نعمت بهی او ندانند و کوشندگان، حق او را کزاردن نتوانند. از اساتید صبور و شایسة ام جناب آقای دکتر مرتضی ایردی فرد و جناب آقای دکتر محد ابراہیم قاضی و جناب آقای دکتر محد حسین عامریون که باحس خلق و فروتنی، از پیچ کمی دراین عرصه بر من دیغ شمودند ، با تام وجود تشکر و قدردانی می نایم. از اسانید فرینچة و دلسوز جناب آقای دکتر حسین عثقی و جناب آقای دکتر سعید حسامی پیله رود که ز حمت داوری این پایان نامه را بر عهده کرفتند صمیانه تشکر می نایم . بهم چنین از زحات بی منت جناب آقای عسکری و جناب آقای شهیدی که در امور آزمایشگاه را *بناییم کردند ک*ال تشکر را دارم . در آخر از خانواده ی عزیزم و تامی دوستان و پاران به پاس عاطفه سرشار و محبت پهی بې در يغشان مشکر می نايم .

#### تعهد نامه

اینجانب زهرا فروغی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم وفناوری نانو دانشکده فیزیک و مهندسی هستهای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایاننامه سنتز و مشخصهیابی نانو ساختارهای CuZnS تحت راهنمائی دکتر مرتضی ایزدیفرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر محمد حسین عامریون متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایاننامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
  - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایاننامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ
   جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح اصلی پایاننامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایاننامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایاننامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایاننامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده
   است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

#### تاریخ : شہریور ۱۳۹۸

#### امضای دانشجو

#### مالكيت نتايج و حق نشر

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

در این پایاننامه لایههای نانو ساختار (CZS) CZS) به روش اسپری پایرولیز سنتز شدند. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی نمونههای تهیه شده به کمک الگوهای XRD طیفسنجی رامان، تصاویر FESEM ، طیفسنجی UV-Vis و اثر هال مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای فرایند رشد لایهها در اینکار عبارت بودند از : تغییر نسبت مولی پیشمادههای مورد استفاده در محلول لایهنشانی Cu:Zn:S (۵/۹: ۱: ۹/۰، ۵/۹: ۱: ۱، ۵/۹: ۱: ۲)، تغییر آهنگ لایهنشانی (ml/min ۵، ۴ و ۳)، انجام عملیات بازپخت (در دمای ۲۵ م۰۹) ، تغییر دمای زیرلایه (۲۵ م۰۳، ۲۰۰۰، ۲۵ م۰۹) . و ۲۵ م۰۵۰)، و تغییر نوع زیرلایه (شیشه و FTO) .

ساختار لایههای CZS سنتز شده با آهنگ لایهنشانی ml/min و در دمای زیرلایه C<sup>o</sup> ۳۵۰ با نسبتهای مولی Cu:Zn:S (۴/۵) (۱: ۴/۵ ، ۴/۵ ؛ ۱: ۱) آمورف و لایهی سنتز شده با نسبت مولی Cu:Zn:S (۴/۵) (۱: ۱: ۲) بس بلوری بودند. الگوی XRD ثبت شده از لایه (۴/۵: ۱: ۲) تشکیل ساختارهای بلوری مکعبی دوتایی Cu<sub>2</sub>S و Cn<sub>2</sub> را نشان داد.

همچنین الگوهای XRD ثبت شده از نمونههای سنتز شده با آهنگهای لایهنشانی کمتر ۴ ml/min و ۳ در دمای زیرلایه C<sup>o</sup> ۲۵۰ ت شکیل ساختارهای بلوری مکعبی دو فازی Cu<sub>2</sub>S و ZnS را تایید نمود، اگرچه مورفولوژی سطح لایهها به طور معناداری با کاهش آهنگ لایهنشانی تغییر می کند. این برر سی نشان داد که به طور کلی با کاهش آهنگ لایهنشانی تغییر می کند. این برر سی نشان داد که به طور کلی با کاهش آهنگ لایه مستقیم است. گاف نواری فاز Cu<sub>2</sub>S خواص اپتیکی این لایهها نشان داد که گاف نواری این لایهها مستقیم است. گاف نواری فاز Cu<sub>2</sub>S خواص اپتیکی این لایه انشان داد که گاف نواری این لایهها مستقیم است. گاف نواری فاز Cu<sub>2</sub>S لایه ها در محدودهی V۶۶ – ۲/۱۳ و گاف نواری فاز ZnS نیز در محدودهی P تفیه در سانای نوع P بدست آمدند. بررسی خواص الکتریکی نمونهها نشان داد که هر سه نمونه سنتز شده نیمرسانای نوع P بدست آمدند. بررسی خواص الکتریکی نمونهها نشان داد که هر سه نمونه سنتز شده نیمرسانای نوع P

در اینکار همچنین لایهی سنتز شده با نسبت مولی Cu:Zn:S (۵/۹: ۱: ۲) در دمای زیرلایه C<sup>o</sup> ۳۵۰ و آهنگ لایهنشانی ml/min ۵ تحت عملیات بازپخت در دمای C<sup>o</sup> ۴۵۰ در محیط آزمایشگاه به مدت یک ساعت قرار گرفت. الگوی XRD ثبت شده از این نمونه ضمن تایید تشکیل ساختار بلوری مکعبی دوتایی Cu<sub>2</sub>S و ZnS، نشان داد که بلورینگی لایهها با انجام عملیات بازپخت بهبود مییابد. همچنین بررسی خواص اپتیکی نمونهها نشان داد که عملیات بازپخت گاف نواری لایهها را به طور قابل توجهی برای هر دو فاز تشکیل شده 2یک

بررسی اثر دمای زیرلایه (۵° ۳۵۰، ۵° ۴۰۰، ۵° ۴۵۰ و۵° ۵۰۰ ) برای لایههای سنتز شده با نسبت مولی Cu:Zn:S (۴/۵؛ ۱: ۲) و آهنگ لایهنشانی ml/min ۵، نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه فازهای مکعبی Cu<sub>2</sub>S و ZnS تضعیف و بعضی فازهای ناخالصی در لایهها ایجاد می شود. همچنین در بررسی خواص اپتیکی لایهها، گاف نواری فاز Cu<sub>2</sub>S در محدودهی ۲/۶۶ eV - ۲/۱۴ و گاف نواری فاز ZnS نیز در محدودهی ۷۲ eV eV - ۲/۶۶ بدست آمدند.

بررسی اثر تغییر زیرلایه نشان داد که لایههای CZS سنتز شده با نسبت مولی Cu:Zn:S (۴/۵ ۲: ۲: ۲) در دمای زیرلایه C° ۳۵۰ و آهنگ لایهنشانی ml/min ۵ روی زیرلایه TTO دارای کیفیت بلوری بهتری هستند. همچنین بررسی خواص اپتیکی نمونه نشان داد که با تغییر زیرلایه از شیشه به FTO گاف نواری فاز Cu<sub>2</sub>S حدود ۶ درصد کاهش و فاز ZnS حدود ۱۲ درصد افزایش مییابد.

كلمات كليدى : نانو ساختارهاى CuZnS (CZS)، روش اسپرى پايروليز، خواص ساختارى، خواص اپتيكى، خواص الكتريكى.

مقالات متخرج ازاين پايان نامه

۱- فروغی زهرا، ایزدیفرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۸) ، "مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نیمرسانا CuZnS سنتز شده به روش اسپری پایرولیز" کنفرانس فیزیک ایران، ۴ تا ۷ شهریور ماه، (دانشگاه تبریز).

. هرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه و مفاهيم اوليه
۲	۱–۱ مقدمه
۳	۱–۲ لزوم توجه به مقیاس نانو ساختار
۵	۱-۳ ترکیب نیمرسانای CuZnS
۶	T-1-1 نیمرسانای ZnS
۷	۲-۱-۲ نیمرسانای Cu <sub>x</sub> S
۹	فصل دوم: روشهای مشخصهیابی و سنتز نمونهها
۱۰	۲-۱ مقدمه
۱۱	۲-۲ مشخصەيابى خواص ساختارى
۱۱	۲-۲-۱ پراش پرتو ایکس (XRD)
۱۵	۲-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ( FESEM)
١۶	۲-۳ مشخصەيابى خواص اپتيكى
۱۷	۲-۳-۲ طیف سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis)
۱۸	۲-۳-۲ ضریب جذب
۱۸	۲-۳-۲ گاف نواری
۲۰	۲-۴ طيفسنجي رامان
۲۲	۲-۵ طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDX
۲۴	۲-۶ مشخصهیابی خواص الکتریکی
۲۴	۲–۶–۱ اثر هال
۲۶	۲-۲ دستگاه اسپری پایرولیز
۲٩	۲-۷-۲ پارامترهای لایهنشانی
۳۱	فصل سوم: مروری بر کارهای انجام شده
۳۲	۲-۱ بررسی خواص فیزیکی و الکتریکی CuZnS
۵۱	فصل چهارم : _ سنتز نمونههای CuZnS – نتایج و بحث
۵۲	۱-۴ مقدمه
۵۲	۴-۲ بررسی اثر نسبت مولی پیش مادههای مورد استفاده
۵۳	۔ ۲-۴-۱ بررسی خواص ساختاری
۵۴	۴-۲-۲ بررسی طیف رامان
۵۵	- ۴-۳ بررسی آهنگ لایهنشانی روی لایههای نانو ساختار CuZnS

۵۵	۴–۳–۱ بررسی خواص ساختاری
۵٨	۴-۳-۴ بررسی طیف رامان
۵٩	۴–۳–۳ بررسی مورفولوژی نمونهها
۶١	۴-۳-۴ بررسی طیف EDX
۶٣	۴–۳–۵ بررسی خواص اپتیکی
۶۵	۴-۳-۴ بررسی خواص الکتریکی
99	۴-۴ بررسی تأثیر بازپخت بر لایههای نانو ساختار CuZnS
99	۴-۴-۱ بررسی خواص ساختاری
۶٨	۴-۴-۲ بررسی طیف رامان
۶٩	۴–۴–۳ بررسی مورفولوژی نمونهها
۷١	۔ ۴–۴–۴ بررسی طیف EDX
۷١	- ۴-۴-۵ بررسی خواص اپتیکی
۷٣	۴–۴–۶ بررسی خواص الکتریکی
۷۴	۲-۵-۳ تأثیر دمای زیرلایه روی لایههای نانو ساختار CuZnS
٧۴	۴-۵-۱ برر سی خواص ساختاری
٧۶	
٧٧	۲-۵-۳ برر سی مورفولوژی نمونهها
٨٠	۔۔۔ جو بو ہو ۔ ۴–۵–۴ برر سی طیف EDX
٨١	۴-۵-۵ برر سی خواص ایتیکی
٨۴	۶ برر سی خواص الکتریکی۴-۵-۶ برر سی خواص الکتریکی
٨۴	۴-۶ تاثیر نوع زیرلایه روی لایههای نانو ساختار CuZnS
٨۵	۴-۶-۲ بررسی خواص ساختاری
٨۶	۴-۶-۲ برر سی طیف رامان
٨٧	۴–۶–۳ برر سے مورفولوژی نمونەھا
٨٩	
٨٩	برر ہے۔ ۴–۶–۵ بر سے خواص ایتیکی
۹١	جرح في ترت في ترت في الكتريكي. ۴-۶-۶ بررسي خواص الكتريكي
٩٢	۲-۴ نتیجه گدی رسی از این از این ۲۰۰۶ ۲-۴ نتیجه گدی /
٩٧	۲-۴ حیری
٩٨	م احد
.,,	يمراجع

فهرست جداول

جدول ۳-۱: مقادیر گافهای نواری لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت[۳]
جدول ۳-۲ : درصد اتمی عناصر موجود در برخی از نمونههای CZS [۱۰]
جدول ۳-۳: مقادیر گافهای نواری لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای متفاوت Cu/Cu+Zn [۱۰]
جدول ۳-۴: پارامترهای الکتریکی لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای متفاوت Cu/Cu+Zn [۱۰]
جدول ۴-۱: پارامترهای لایهنشانی لایههای CuZnS تهیه شده با نسبتهای مولی مختلف
جدول ۴-۲: پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از دادههای XRD نمونههای A <sub>1</sub> ،S <sub>3</sub> و A <sub>1</sub>
جدول ۴–۳ : درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای S <sub>3</sub> ، A <sub>1</sub> و A <sub>2</sub>
جدول ۴-۴: گاف نواری نمونههای S <sub>3</sub> ، A <sub>1</sub> و A <sub>2</sub> .
جدول ۴–۵: پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونههای 3 <sub>3</sub> ماA <sub>2</sub> و A <sub>2</sub>
جدول ۴-۶: پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از دادههای XRD نمونههای $S_3$ و $S_3$
جدول ۴-۲: درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای S <sub>3</sub> و S <sub>3</sub> ۷۱
جدول ۴-۸ : پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونههای S <sub>3</sub> و S <sub>3</sub>
جدول ۴-۹ : پارامترهای ساختاری محاسبه شده بااستفاده ازدادههایXRDنمونههایS-450، S-450، S-400، S و S-450 و ۷۵.
جدول ۴–۱۰ : درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای S <sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500
جدول ۴-۱۱ : گاف نواری نمونههای S <sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-400
جدول ۴-۱۲ : پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونه های S-450، S-400، S <sub>3</sub> و S-500 د
A۶ جدول ۲-۴ : پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از دادههای XRD نمونههای $S_3$ و $F$
جدول ۴–۱۴ : درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای S <sub>3</sub> وF.
جدول ۴–۱۵ : پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونه های S <sub>3</sub> و F

فهرست اشكال

٧	شکل ۱-۱: سلول واحد ساختار مکعبی ZnS [۱۸]
٨	ص شکل۱–۲: سلول واحد ساختار مکعنی Cu2S [۱۸].
١٢	ت شکل ۲-۱: طرح شماتیک بازتاب براگ از صفحات شبکهی بلوری
۱۳.	ت شکل ۲–۲: طبف نوعی براش برتو ایکس نمونهی CuZnS سنتز شده در این پایان نامه
۱۵.	شکل ۲-۳: الف) تصویری از دستگاه براش برتو X در دانشگاه دامغان ب) محل قرارگرفتن نمونه
	شکل ۲–۴: الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی رویشی اثر میدانی شرکت ZEISS آلمان مدل SIGMA VP در
	شرکت دی پترونیک و ب) یک طرح شماتیک از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه در یک دستگاه
١۶.	SEM
	شکل ۲-۵: الف) نمایی از دستگاه طیفسنج مدل SHimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه
۱۷.	صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونههای مرجع و شاهد
۱٩	شکل ۲-۶ : یک طرح شماتیک برای نمایش الف) گاف نواری مستقیم و ب) غیرمستقیم
۲۲.	شکل ۲-۷ : دستگاه طیفسنجی رامان مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود
۲۴	شکل۲-۸: تصویری از یک دستگاه FESEM شرکت آکسفورد انگلستان مجهز به سیستم EDX
۲۶.	شکل ۲-۹ : تصویری از یک دستگاه اثر هال مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود
	شکل ۲-۱۰: الف) دستگاه اسپری پایرولیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) مستقر درآزمایشگاه نانو
۲۷	فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود. ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز
۲۸.	شکل ۲-۱۱: محلول اولیه تهیه شده (قبل از شفاف شدن) در اینکار برای لایه نشانی CZS به روش اسپری پایرولیز
۳۲.	شکل ۳-۱: الگوهای پراش پرتو ایکس لایههای CZS تهیه شده با نسبتهای مختلف Cu/Zn [۳]
۳۳.	شکل ۳-۲: طیفهای رامان لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت[۳]
۳۴	شکل ۳-۳: نمودارهای CZS - <b>hv ) عرای ( <math>(lpha hv</math> ) م</b> تفاوت [۳]
۳۴.	شکل ۳-۴: طیفهای عبور لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت [۳]
۳۵	شکل ۳–۵: الگوی پراش پرتو ایکس نمونههای CZS [۴]
[۴].	شکل ۳-۶: الف و ب) تصاویر TEM و الگوی پراش الکترونی از نمونههای CZS سنتز شده به روش اسپریپایرولیز
۳۵	
۳۶.	شکل ۳-۷ : تغییرات مقاومت ویژه ترکیب CZS سنتز شده با نسبتهای مولی مختلف Cu/Cu+Zn [۴]
	شکل ۳–۸: الف) نمودار تغییرات ضریب جذب و ب) نمودار تغییرات گاف نواری نمونههای CZS سنتز شده با
۳۷	نسبتهای مختلف Cu/Cu+Zn [۴]
۳۸	شکل ۳-۹: طرح وارهای از تشکیل نانو بلور CZS [۵]
۳۸	شكل ٣-١٠: الگوى پراش پرتو ايكس نانو بلورهاى CZS سنتز شده [۵]
وير	شکل۳-۱۱: الف) تصویر TEM از نانو بلورهای CuZnS و ب) تصویر HRTEM از نانو بلورهای CuZnS و یک تص
۳٩	از الگوی پراش الکترونی در زمینه [۵]
٣٩	شکل۳-۱۲: طیف رامان سنتز شده نانو بلورهای CuZnS [۵]
۴۰.	شکل۳-۱۳: الگوهای پراش پرتو ایکس نانو بلورهای CZS سنتز شده در دماهای مختلف [۵]

c	شکل ۳-۱۴: طیفهای الف) FTIR، ب) جذب و ج) نمودار <b>hv - 2( αhv )</b> برای نانو بلورهای CuZnS سنتز شد
41	
47	شکل۳–۱۵: طیفهای عبور لایههای Cu <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> S و ZnO [۷]
47	شکل۳-۱۶: منحنیα <b>hv2</b> بر حسب hv لایه Cu <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> S [۷]
43	شکل۳-۱۷: طرح وارهای از یک چرخه SILAR برای تشکیل یک لایه CZS [۱۰]
44	شکل ۳–۱۸: الگوهای پراش پرتو ایکس لایههای نازک CZS سنتز شده [۱۰]
49	شکل ۳–۱۹: تصاویر FESEM از سطح برخی نمونهها [۱۰]
41	شکل ۳-۲۰: طیفهای رامان برخی از لایههای CZS سنتز شده [۱۰]
۴۸	شکل ۳-۲۱: الف و ب) نمودارهای <b>hv - 2 ( ahv )</b> و ج) طیفهای عبور لایههای CZS سنتز شده [۱۰]
۵۴	شكل ۴-۱: الگوى XRD نمونه S <sub>1</sub>
۵۴	شكل۴-۲: الگوی XRD نمونه S <sub>3</sub>
۵۵	شکل ۴-۳ : طیفهای رامان نمونههای S <sub>1</sub> و S <sub>2</sub> و S <sub>2</sub>
۵۶.	شکل ۴-۴: الگوی XRD نمونههای S <sub>3</sub> ، A <sub>1</sub> و A <sub>2</sub>
۵۷	شکل ۴-۵: الف و ب ) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونهی S <sub>3</sub>
۵۷	شکل ۴-۶: الف و ب ) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونهی A1
۵٨	شکل ۴-۲: الف و ب) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونهی A2
۵٩	شکل ۴-۸: طیفهای رامان نمونههایS <sub>3</sub> ، A <sub>1</sub> و A <sub>2</sub>
۶۰.	شکل ۴-۹: تصاویر FESEM از سطح نمونههای A2،S3 و A1 در مقیاسهای ۲۰۰ nm (راست)و μm ۱(چپ)
۶١.	شکل ۴–۱۰: تصاویر FESEM از مقطع نمونههای S <sub>3</sub> ، C <sub>3</sub> و A <sub>1</sub> در مقیاس ۲۰۰ nm
۶٢.	شکل ۴–۱۱: طیف EDX نمونههای A1 ،S3 و A2
۶۴.	شکل ۴–۱۲: الف) طیفهای جذب، ب) عبور و ج) بازتاب نمونههای 3 <sub>3</sub> ، A <sub>1</sub> و A <sub>2</sub>
۶۵.	شکل ۴-۱۳ : منحنی تغییرات (۵ ahv) برحسب hv نمونههای 3 <sub>3</sub> A <sub>1</sub> و A <sub>2</sub>
۶۷.	شکل ۴–۱۴: الگوی XRD نمونه S3 (بدون بازپخت) و نمونهی S3B (بازپخت شده در دمای $^\circ$ ۴۵۰)
۶٨.	شکل ۴-۱۵: الف و ب) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونهیS <sub>3B</sub>
۶٩.	شکل ۴-۱۶ : طیفهای رامان نمونههایS <sub>3</sub> B و S <sub>3B</sub>
٧٠	شکل ۴-۱۷ : تصاویر FESEM از سطح نمونههای S <sub>3</sub> و S <sub>3</sub> در مقیاسهای ۳۰۰ nm (راست)و μm (چپ)
٧٠	شکل ۴–۱۸ : تصویر FESEM از مقطع نمونهی S <sub>3B</sub> در مقیاس ۲۰۰ nm
۷١	شکل ۴-۱۹ : طیف EDX نمونهی S <sub>3B</sub>
۲۷	شکل ۴-۲۰ : طیفهای الف) جذب و ب) عبور ج) بازتاب نمونههای S <sub>3</sub> و S <sub>3</sub>
۷٣	شکل ۴-۲۱: منحنیهای تغییرات (۵hv <sup>2</sup> ) برحسب hv نمونههای S <sub>3</sub> و S <sub>3</sub>
۷۵	شکل ۴-۲۲ : الگوهای پراش پرتو ایکس XRD نمونههایS، S-400 <b>،</b> S-450 و S-50-S
٧۶	شکل ۴-۲۳ : طیفهای رامان نمونههای S <sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500
ت)و	شکل ۴-۲۴ : تصاویر FESEM از سطح نمونههای S <sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500 در مقیاسهای ۲۰۰ nm (راس
۷۸	۱ μm
۷٩	شکل ۴-۲۵ : تصاویر FESEM از مقطع نمونههای S-400 و S-450 و S-500 در مقیاس nm ۲۰۰ nm
۸١	شکل ۴-۲۶ : طیف EDX نمونههای S-400 و S-450 و S-50
٨٢	شکل ۴-۲۷ : طیفهای الف) جذب و ب) عبور نمونههای S <sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500
٨٣	شکل ۴-۲۸ : منحنی تغییرات (αhv <sup>2</sup> ) برحسب  hv نمونههای S <sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500

(زيرلايه FTO)	${ m F}$ شکل ۴–۲۹ : الگوی پراش پرتو ایکس XRD نمونههای ${ m S}_3$ (زیرلایه شیشه) و
٨۶	شکل ۴-۳۰ : الف و ب) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونهیF
λΥ	شکل ۴–۳۱: طیف رامان نمونههای S3 (زیرلایه شیشه) و F (زیرلایه FTO)
۲۰ (راست)و ۲۳ (چپ)۸۸	شکل ۴-۳۲ : تصاویر FESEM از سطح نمونههای S <sub>3</sub> و F در مقیاسهای ۱m
λλ	شکل ۴–۳۳ : تصویر FESEM از مقطع نمونهی F در مقیاس ۲۰۰ nm
٨٩	شکل ۴-۳۴ : طیف EDX نمونهی F
[ (زيرلايه FTO)	شکل ۴-۳۵ : طیفهای الف) جذب و ب) عبور نمونههای 3 <sub>3</sub> (زیرلایه شیشه) و F
) و F (زيرلايه FTO) (زيرلايه ۹۱	شکل ۴-۳۶ : منحنی تغییرات ( $lpha hv$ ) برحسب hv نمونههای ${ m S}_3$ (زیرلایه شیشه)

. فصل اول: مقدمه ومفاہیم اولیہ

### ۱-۱ مقدمه

نانو فناوری محدودهای از فناوری است که در این محدوده انسان میتواند انواع مواد و وسایل، ابزارها و به طور کلی سیستمها و سازههای گوناگون را در مقیاس یک میلیاردم متر طراحی کرده و به مرحله ساخت برساند. به طور دقیق مشخص نیست که بشر اولین بار در چه زمانی استفاده از مواد در ابعاد نانو را آغاز کرده است. اولین جرقه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۶۰ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن <sup>۱</sup>طی یک سخنرانی با عنوان « فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد » ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارایه داد که در آیندهای نزدیک میتوانیم مولکولها و اتمها را به صورت مستقیم دستکاری کنیم.

واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی <sup>۲</sup>استاد دانشگاه توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبانها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که محدودیت ابعادی آنها در حد نانومتر میباشد، به کار برد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کی اریک درکسلر<sup>۳</sup>در کتابی تحت عنوان « موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو » بازآفرینی و تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عیمق تری در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده است و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان « نانو سیمها، ماشینهای مولکولی، چگونگی ساخت و محاسبات آنها » توسعه داد.

فناوری نانو و نانو علوم در اوایل دهه ۱۹۸۰ با تولد علم خوشهها و اختراع میکروسکوپ تونلی روبشی آغاز به کار کرد. تحول دیگر این فناوری مربوط به ساخت نانو بلورهای نیمرسانا<sup>†</sup>بود [۱].

'Richard Feynman

<sup>&#</sup>x27;Norio Taniguchi

<sup>&</sup>quot;K.Eric Drexler

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Semiconductor

## **۱-۲ لزوم توجه به مقیاس نانو ساختار**

هنگامی که اندازه یا ابعاد یک ماده به طور پیوسته از ابعاد بزرگ به ابعاد خیلی کوچک تغییر کند، در وهلهی اول ویژگیها تغییر نمیکنند ابتدا تغییرات کوچک شروع شده تا اینکه در نهایت وقتی اندازه به زیر ۱۰۰ nm میرسد تغییرات شگرفی در ویژگیها رخ میدهد. نانو ساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به چهار دسته تقسیم میشوند:

الف) نانو ساختارهای سه بعدی:

اگر مواد در هر سه بعد در مقیاس نانو آزاد باشند به این دسته نانو ساختار سه بعدی گفته می شود که شامل نانو کامپوزیت ها <sup>۱</sup>هستند.

ب) نانو ساختارهای دو بعدی:

اگر تنها یک بعد به مقیاس نانو کاهش یابد در حالیکه دو بعد دیگر آزاد باقی بماند نانو ساختار دو بعدی تشکیل میشود که به چاه کوانتومی معروف است. لایههای نازک<sup>۲</sup>جزء مواد نانو ساختار دو بعدی میباشند.

ج) نانو ساختارهای تک بعدی:

اگر دو بعد به مقیاس نانو کاهش یابد و مواد فقط یک بعد آزاد داشته باشند نانو ساختار تک بعدی تشکیل می شود. نانو سیمها<sup>۳</sup>، نانو لولهها<sup>۴</sup>و نانو میلهها<sup>۵</sup>همگی جزء مواد نانو ساختار تک بعدی می باشند.

د) نانو ساختارهای صفر بعدی:

<sup>&#</sup>x27;Nano Composites

<sup>&#</sup>x27;Thin Films

<sup>&</sup>quot;Nano Wires

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Nano Tubes

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Nano Rods

در انتهای فرایند کوچک کردن اندازه که هر سه بعد به مقیاس نانومتر میرسد و مواد هیچ بعد آزادی ندارند نانو ساختارهای صفر بعدی تشکیل میشود که به این دسته نانو ذرات <sup>۱</sup>گفته میشود [۲]. نانو ساختارهای سه بعدی شامل دستهای از مواد هستند که در ساختار آنها یکی از نانو ساختارهای صفر یا یک یا دو بعدی وجود دارد.

با کوچک شدن ذرات، نسبت سطح به حجم ذرات افزایش می یابد به همین دلیل استفاده از نانو ساختارها در لایه فعال سلول خورشیدی بعنوان پذیرنده یا بخشنده و یا در الکترودها بعنوان گردآورنده حاملها بسیار مفید است. در سالهای اخیر ساخت و توسعه سلولهای خورشیدی<sup>۲</sup>کم هزینهتر مورد توجه قرار گرفته است. نیمرساناها به دلیل کاربرد گستردهای که در زندگی انسان دارند از اهمیت زیادی برخودار می باشند. بنابراین نانو ساختارهای بر پایه مواد نیمرسانای عنصری یا ترکیبی (نظیر گروه - III V وII-IV وIV-IV ) پتانسیلهای قابل توجهی دارند. برای تبدیل کارآمد انرژی خورشیدی، به نانوساختارهای (CIS) CuInS(Se)2 و CuInS(Se) توجه ویژهای شده است. این سلولهای خورشیدی به طور معمول توسط روش خلاء ساخته شدهاند که در این فرآیند هزینههای تجهیزات بالا و سرعت تولید پایین است. علاوه بر این، در سلولهای خورشیدی بر پایه CIS و CIGS از مواد گران قيمتي مانند گاليم و اينديم استفاده مي شود. بنابراين، تركيب (CuZnSnSSe (CZTSSe) كه از اينديوم استفاده نمی کند، به تازگی توسعه یافته است (بازده گزارش شده ۱۰/۱۰٪). برتری سلولهای خورشیدی بر پایه ترکیب CZTSSe این است که برای سنتز آنها از روشهای بدون خلاء و بدون استفاده از مواد گران قیمت استفادہ می کنند. با این حال، سنتز لایہ های CZTS که شامل چهار یا ینج عنصر پیش مادہ اولیهی S، Sn، Zu، Cu و Se می باشند پیچیده و دشوار است. به همین دلیل استفاده از ترکیبات سهتایی جایگزین نظیر (CuZnS (CZS) شامل سه عنصر به عنوان لایه جذب در سلولهای خورشیدی، پیشنهاد شده است.

'Nano Particles 'Solar cell CuZnS که از CuInS مشتق شده و در آن (III) In با (II جایگزین شده یک انتخاب خوب برای کاربردهای تجاری در مقیاس بزرگ است [۵-۳].

## -۳ ترکیب نیمرسانای CuZnS

CuZnS یک ترکیب نیمرسانای سهتایی از گروه I-II-IV جدول تناوبی است که دارای گاف نواری (eV ۱/۸ – ۱/۸) در دمای اتاق بوده و ساختار آن ترکیبی از Cu<sub>x</sub>S و ZnS میباشد. این ترکیب دارای دو لبه جذب مختلف است که به علت حضور ترکیبات مادر Cu<sub>x</sub>S و ZnS است. ZnS یک نیمرسانای ذاتی نوع n با گاف نواری ۳/۶۵ eV و x=۱-۲) Cu<sub>x</sub>S یک نیمرسانای ذاتی نوع p <sup>۲</sup>با گاف نواری (۲/۳۵ eV است. جذب و بازتاب زیاد و عبور کم در ناحیه UV و جذب و بازتاب کم و عبور زیاد در ناحیه (7/1 - 1)VIS – IR، غیر سمی بودن و همچنین گاف نواری مناسب برای کاربردهای فوتوولتائیک از ویژگیهای این ترکیب است. هنگامی که در این ترکیب گاف نواری کمتر برجسته شود، لایههای CZS می توانند به عنوان یک لایه جذب خوب عمل کنند، در حالی که لایههای با گاف نواری بالاتر می توانند به عنوان یک لایه پنجره در سلولهای خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند. زیرلایههای مورد استفاده در انباشت لایههای نازک CZS ممکن است به شکل فلز، سرامیک، نیمرسانا، شیشه یا پلاستیک باشد [۶–۳]. روشهای مناسبی برای تهیه لایههای نازک CZS از قبیل: تجزیه گرمایی افشانهای<sup>۳</sup>[۴–۳] و روش غیر تزريق<sup>†</sup>[۵]، رسوب فتوشيميايي<sup>6</sup>[۷–۶]، رسوب الكتروشيمياييُّ [۸]، روش SILAR [۲–۱۰] گزارش شده است. در ترکیب CZS تهیه شده بروش تجزیه گرمایی افشانهای، مشاهده شده است که رسانندگی را مى توان از نوع n به نوع p تغيير داد و هدايت الكتريكى را نيز مى توان با تغيير غلظت ناخالصى، Cu تا

"Spray Pyrolysis

'Electrochemical

<sup>&#</sup>x27;n-type Semiconductor

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup>p-type Semiconductor

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Noninjection

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Photochemical

<sup>&</sup>lt;sup>v</sup>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction

۴ مرتبه بزرگی افزایش داد. افزایش غلظت Cu همچنین میتواند منجر به کاهش گاف نواری از eV ۶ ۳/۶ به ۱/۸ eV شود [۳]. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی ترکیب CZS، فاز بلوری گزارش شده برای این ترکیب شش گوشی<sup>۱</sup>بوده البته تشکیل این ساختار به روش و شرایط سنتز بستگی دارد. نسبت Cu/Zn در دستهای از لایهها میتواند پارامتر حیاتی در تعیین ساختار، نوع هدایت و مقاومت الکتریکی لایههای Cu/ZnS باشد [۵].

بررسی خواص نوری این ترکیب نشان میدهد که لایههای CZS برای استفاده در دیودهای نوری(LED)، دستگاههای نوری غیرخطی، استفاده به عنوان پوشش روی شیشههای عینک برای محافظت چشم، پوششهای ضد انعکاسی، طراحیهای معماری برای خنکسازی یا گرمکردن ساختمانها، حسگرهای گاز و نظایر آنها مواد مناسبی هستند [۱۷–۶،۱۱–۳].

۱–۱–۳ نیمرسانای ZnS د دمای اتاق و یهن ۷۳ ۲۶۸ د دمای اتاق و کرد کمی از مهمترین نیمرسانای گروه II-VI، با گاف نواری مستقیم و پهن ۹۷ ۳/۶۸ در دمای اتاق و فازهای بلوری مکعبی<sup>۲</sup> و ورتسایت شش گوشی<sup>۲</sup>است. نمونهای از سلول واحد ساختار مکعبی ZnS در شکل (۱–۱) نشان داده شده است. نانو ساختارهای ZnS را میتوان توسط روشهای مختلفی مانند رسوب الکتروشیمیایی، گرماآبی<sup>7</sup> تهیه کرد. ZnS به عنوان یک مادهی ناخالص ساز بشمار میرود که میتواند با فلزات واسطه و یونهای نادر زمین، ترکیب شده و به دلیل گاف نواری پهن در دستگاههای اپتوالکترونیکی مانند فوتوکاتالیزورها، سلولهای خورشیدی، صفحه نمایشهای تخت، دیودهای نور کمیتواند با فلزات واسطه و یونهای نادر زمین، ترکیب شده و به دلیل گاف نواری پهن در دستگاههای اپتوالکترونیکی مانند فوتوکاتالیزورها، سلولهای خورشیدی، صفحه نمایشهای تخت، دیودهای نور تورتابی<sup>6</sup> را افزایش داد[بیا آنها کاربرد دارد. با ناخالص سازی ZnS با یونهای مختلف فعال، میتوان میزان خواص تورتابی<sup>6</sup> را افزایش داد[بیم دارد.]

'Hexagonal

<sup>r</sup>Cubic

<sup>t</sup>Hydrothermal

Hexagonal wurtzite

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Luminescence



شكل ۱-۱: سلول واحد ساختار مكعبى ZnS [۱۸].

### ۲-۱-۲ نیمرسانای Cu<sub>x</sub>S

 $(cu_xS)$  ((x-1-x) دارای گاف نواری مستقیم در محدوده  $(cu_x)$   $(-7/70 e^{-7/70} e^{-7/70})$  و کوئولیت  $(cu_x)$  ( $(cu_x)$  ( $(cu_x)$  )، آنیلیت  $(cu_x)$  ( $(cu_x)$ )، دیوریت  $(cu_x)$  ( $(cu_x)$ )، دیگنیت  $(cu_x)$ ، آنیلیت  $(cu_x)$  ( $(cu_x)$ ) و کوئولیت  $(cu_x)$  ( $(cu_x)$ ) در دمای اتاق است. لایههای نازک سولفید مس( $(cu_x)$ ) را میتوان توسط روشهای مختلفی مانند رسوب الکتروشیمیایی[(r)]، تبخیر واکنشی فعال (r)]، رسوب دهی حمام شیمیایی(r) ((r)] و تجزیه گرمایی افشانهای [(r)]، تبخیر واکنشی فعال (r)]، رسوب دهی حمام شیمیایی (r) ((r)) و تجزیه رسوب الکتروشیمیایی (r)]، تبخیر واکنشی فعال (r)]، رسوب دهی حمام شیمیایی (r) ((r)) و تجزیه گرمایی افشانهای [(r)] ، تبخیر واکنشی فعال (r)]، رسوب دهی حمام شیمیایی (r) ((r)) و تجزیه الکتروشیمانی افشانهای [(r)] ، تبخیر واکنشی فعال (r) ((r))، رسوب دهی حمام شیمیایی (r) و تجزیه (r) ((r)) و الکتروشیمانی افشانهای [(r)] ، تبخیر واکنشی فعال (r) ((r))، رسوب دهی حمام شیمیایی (r) ((r)) و تجزیه (r) ((r)) و نقان ((r)) و نقان ((r)) ((r)) و الکتروشیمانی افشانه ((r)) (

'Chalcocite

- <sup>°</sup>Djurleite
- <sup>r</sup>Digenite
- <sup>†</sup>Anilite
- <sup>a</sup>Covellite
- 'Activated reactive evaporation
- <sup>v</sup>Chemical bath deposition
- <sup>A</sup>Phothothermal

توجه است، که با توجه به تناسب عنصری x میتواند به شکلهای مختلفی متبلور شود و در نتیجه تغییرات قابل توجهی در رسانش الکتریکی و گاف نواری آن ایجاد شود[۲۳–۱۳،۱۶،۲۱].



شكل۱-۲: سلول واحد ساختار مكعبى Cu2S [۱۸].

فصل دوم: روش ای مشخصه مایی و سنتر نمونه ا

### ۲-۱ مقدمه

امکان بررسی ویژگیهای مواد در پیشرفت روز افزون و هر چه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و تکنیکهای مشخصهیابی امکانپذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص به دست آمده از لایههای نازک به منظور کاربردیتر شدن این ساختارها میباشند. لایههای نازک تهیه شده از یک ماده، خواص فیزیکی متفاوتی نسبت به حالت حجمی آن از خود نشان می دهند. روشهای رشد لایههای مازک تهیه شده از یک ماده، خواص فیزیکی متفاوتی نسبت به حالت حجمی آن از خود نشان می دهند. روشهای رشد لایههای نازک تهیه شده از یک ماده، خواص فیزیکی متفاوتی نسبت به حالت حجمی آن از خود نشان می دهند. روشهای رشد لایههای نازک تهیه شده از یک ماده، خواص فیزیکی متفاوتی نسبت به حالت حجمی آن از خود نشان می دهند. این روشهای رشد لایههای مادی دارای مازک نقش بسزایی در رسیدن به لایههایی با خواص مطلوب ایفا می کنند. این روشها هر یک دارای مزایا و معایبی نسبت به یکدیگر میباشند . به طور کلی روشهای لایهنشانی را میتوان به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیمبندی نمود. این تقسیمبندی با توجه به نوع فر آیندی است که اتم ها در طی جداشدن از مواد اولیه، نشستن بر روی زیرلایه و سرانجام تشکیل لایه موردنظر انجام می دهند. از جمله شیمیایی و فیزیکی میتوان به تبخیر حرارتی و کندوپاش اشاره کرد و روشهای شیر سل -ژل با روشهای انباشت فیزیکی میتوان به تبخیر حرارتی و کندوپاش اشاره کرد و روشهای شیمیایی قرار می گیرند.

در این فصل ما مروری به روش های مشخصهیابی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)، طیفنگاری عبوری-جذبی، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیفسنجی رامان و اثر هال خواهیم داشت. در ادامه به معرفی روش اسپری پایرولیز و جزئیات این روش برای سنتز لایههای نازک CuZnS که در این پایاننامه استفاده شده می پردازیم.

<sup>&#</sup>x27;Sol-Gel 'Chemical vapour deposition

# ۲-۲ مشخصهیابی خواص ساختاری ۲-۲-۱ پراش پر تو ایکس (XRD)

از پراش پرتو X برای مطالعهی ساختار مواد بلوری استفاده می شود. پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو γ و فرابنفش قرار دارد. در فیزیک لایههای نازک، کاربرد پراش الکترون بیشتر از پراش پرتو X است، اما معمولا پراش پرتو X هنگامی که نیاز به اندازه گیریهای دقیق پارامترهای شبکه باشد، به کار میرود. چون عمق نفوذ پراش پرتوهای X در ماده بیشتر است، لکههای پراش X در مقایسه با یراش الکترون حدود ۱۰۰۰ بار ضعیفتر است. دلیل مناسبتر بودن یراش یرتو X برای نمونههای ضخیمتر، قدرت نفوذ بیشتر آن است. البته نقش پراش را حتی برای نمونههایی با ضخامت در حد چند نانومتر نیز می توان مشاهده کرد. سطح مقطع موثر این برهم کنش برای عنصرهای سبک کوچک است. اگر پرتوهای X به اندازهی کافی در نمونه جذب شوند، خطهای مشخصه پرتو X عنصرهای موجود در نمونه برانگیخته می شوند. بنابراین روش XRD برای تعیین عنصرهای سنگین تر مناسب تر است. پر تو X در طيف امواج الكترومغناطيس در بازه طول موجى ۱- ۱ ۰/۰ نانومتر قراردارد. با استفاده از اين ناحيهي طیفی می توان اطلاعاتی در خصوص ساختار بلوری، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده بدست آورد. برای یک ماده خالص، الگوی XRD همانند اثر انگشت برای آن ماده است. تاکنون پراش بیش از ۷۵۰۰۰ ترکیب معدنی و آلی جمعآوری شده است. با استفاده از پایگاه داده موسوم به JCPDS و با کمک روش جستجو و تطبیق می توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود. پراش پرتو X یک روش کارآمد برای مطالعهی آرایش اتمها در بلور است که در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاوه کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و براگ به کار گرفته شد[۲۴]. برخی از کاربردهای پراش پرتو X عبارتند از: اندازه گیری میانگین فواصل بین لایه ها یا سری های اتمی، تعیین پارامتر های ساختاری شامل: پارامترشبکه، اندازه و شکل دانه، کرنش، ترکیب فاز و تنش داخلی مناطق بلوری کوچک و اندازه گیری ضخامت لایههای نازک و چندلایه.

<sup>&#</sup>x27;Join Committee of Powder Diffraction Society

یک روش ساده برای آنالیز ساختاری مدلی مبتنی بر پراش براگ است. قانون براگ تعیین کننده شرایطی است که در آن خروج باریکههای پراشیدهی پرتو X از بلور امکان پذیر است. این روش بر پایه خواص طول موجی اشعه X استوار است. شبکه بلوری یک مجموعهای از صفحات موازی را تشکیل می دهد. هنگامی که موج فرودی به خانوادهای از صفحات می تابد برای هر یک از این صفحه ها باز تابش آینه وار به ازای مقادیر معینی از θ اتفاق می افتد. مغزهای یونی اتم ها در یک بلور در فاصله کمی (چند انگستروم) از یکدیگر قرار گرفته اند که نقش همین صفحات متوالی را بازی می کنند. باز تابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می شود.

درحالت تداخل سازنده (شکل ۲–۱) با استفاده از فرمول براگ، (رابطه ۲–۱) میتوان فاصله صفحات بلوری را به دست آورد[۲۵]:

$$2d_{hkl}\sin\left(\theta\right) = n\lambda \tag{1-7}$$

در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصلهی بین صفحات موازی و متوالی با اندیسهای میلر (hkl)،  $\lambda$  طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و  $\theta$  زاویهی براگ است.

برای یک شبکه بلوری مکعبی اندازه ثابت شبکه (a) با استفاده از (رابطه ۲-۲) به دست می آید [۲۶]:





شکل ۲-۱: طرح شماتیک بازتاب براگ از صفحات شبکهی بلوری.

اندازه متوسط بلورکها (D) در لایههای چندبلوری را میتوان با استفاده از پهنای خطهای پراش به کمک رابطهی شرر (۲-۳) به دست آورد[۲۷]:

**'Brag** 

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{(Y-Y)}$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی،  $\theta$  زاویهی براگ (موقعیت زاویهای قله پراش) و  $\beta$  پهنای زاویهای خط پراش در نصف شدت بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان و k ثابت (تقریبا برابر با ۰/۹) زاویهای خط پراش در نصف شدت بیشینه (TuZnS) بر حسب رادیان و نمونههای cuZnS سنتز شده در این پایاننامه نشان داده شده است.



شکل ۲-۲: طیف نوعی پراش پر تو ایکس نمونهی CuZnS سنتز شده در این پایاننامه.

همچنین میتوان میزان کرنش لایه (۵) و چگالی دررفتگی لایهها (۵) را به ترتیب با رابطههای (۲–۴) و (-6) به دست آورد[۲۸]:  $\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$ (۴-۲)  $\delta = \frac{1}{D^2}$ که در این رابطهها  $\theta$  زاویه پراش و D اندازه متوسط بلورکها میباشد. کاهش اندازهی بلورکها باعث افزایش پهنای قلههای پراش و کاهش شدت آن میشود. در اثر جهت

گیری ترجیحی بعضی بلورکها در ساختار، شدت بعضی از قلهها افزایش و بعضی دیگر کاهش مییابد.

<sup>&#</sup>x27;Full With of Half Maximum

همچنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در زیر ساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت قله ایجاد مینماید. از این رو تعیین تابع شدت قلههای پراش و مطالعه تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست میدهد. یکی از ایرادهای استفاده از رابطه (۲-۳) برای محاسبه اندازه متوسط بلورکها این است که در این رابطه پهنشدگی قلهها تنها ناشی از اندازه بلورکها در نظر گرفته میشود. ویلیامسون–هال اندازه بلورکها و کرنشهای درون شبکهای را عامل پهنشدگی قلههای حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد[۲۹]. بر اساس نظر ارائه شده توسط ویلیامسون–هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه بلورک و هم چنین کرنشهای درون شبکهای است:

(3-7) (۲–۶) در این رابطه  $B_0 \ e_3 \beta_1$  به ترتیب پهنشدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنشهای شبکهای است. بر اساس معادله استوکس سهم اندازه بلورکها در پهنشدگی قله ( $\beta_s$ ) برابر با عکس اندازه دانه، ( $\frac{1}{D}$ ) است. کرنشهای شبکهای باعث کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می شوند. به منظور تعیین اندازه متوسط بلورکها و کرنش از رابطه ویلیامسون-هال (۲–۲) نیز می توان استفاده کرد این رابطه به شکل زیر تعریف می شود:

$$\beta \text{Cos}\theta = \frac{\cdot / 9\lambda}{D} + \text{\$}\epsilon \text{Sin}\theta \tag{(V-T)}$$

در این رابطه  $\beta$  پهنای قله پراش در نصف بیشینه، D اندازه بلورک،  $\beta$  کرنش شبکه و  $\lambda$  طول موج مورد استفاده می باشند. اگر داده های مربوط به کمیت  $\beta \cos \theta$  بر حسب کمیت Sin $\theta$  برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را به دست آورده و نمودار Sin $\theta$  را بر این نقاط رسم کرد می توان از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدأ آن اندازه بلورک را تعیین کرد. Burker می پراش پرتو X نمونه های تهیه شده در این پایان نامه توسط یک دستگاه Cos مدل الگوهای پراش برتو XnD مدل XRD مدل XRD و مدار معدار کرنش و از روی عرض از مبدأ آن اندازه بلورک را تعیین کرد.



شکل ۲–۳: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X در دانشگاه دامغان ب) محل قرارگرفتن نمونه.

Y-T-T مبكروسكوپ الكتروني روبشي گسيل ميداني ( FESEM ) برخلاف میکروسکوپهای الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترونهای گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی در فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود در میکروسکوپهای الکترونی روبشی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونلزنی استفاده می شود. اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز افزایش می ابد. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترونها فراهم می گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای به دست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاً بسیار بالا نیاز است. الکترونهای ایجاد شده را می توان به کمک میدانهای مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترونهای ثانویه توليد می شوند. علاوه بر الکترون های ثانويه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نيز وجود دارند. یرتو الکترونهای ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند. درصورتی که پرتو الکترونهای پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند [۳۰].

<sup>&#</sup>x27;Field Emission Escanning Electron Microscopy (FESEM)

در آماده سازی مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه ناز کی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونههای پودری ابتدا باید آنها را بر روی یک لایه نازک رسانا پخش کنند تا کاملاً خشک شوند. نمونهها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلولهای پاک کننده آلی و لایههای روغنی باقی مانده باشند. در شکل ۲-۴ تصویری از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به همراه یک طرح شماتیک از اجزای آن نشان داده شده است. برای ثبت تصاویر FESEM نمونههای تهیه شده در این پایاننامه از یک دستگاه FESEM مدل SIGMA VP شرکت ژئیس <sup>۱</sup>ستفاده شد.



شکل ۲-۴: الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی شرکت ZEISS آلمان مدل SIGMA VP در شرکت دی پترونیک و ب) یک طرح شماتیک از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه در یک دستگاه SEM.

## ۲-۳ مشخصهیابی خواص اپتیکی

**۲–۳–۱ طیف سنج مرئی –فرابنفش (UV-Vis)<sup>۱</sup>** طیف سنج مرئی-فرابنفش دستگاه نسبتاً سادهای جهت اندازه گیری بر روی خواص اپتیکی لایه های ناز ک می شود. که با استفاده از روابط فیزیکی وابسته و داده های استخراج شده از طیف های عبور و جذب نمونه ها برخی از پارامتر های اپتیکی آنها نظیر گاف نواری، ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب را به دست آورد. همچنین طیف بازتابی نمونه ها می تواند اطلاعات مفیدی راجع به ویژ گی بازتابی لایه ها در ناحیه ی طول موج مرئی و فروسرخ ارائه نماید. اینکار غالبا توسط دستگاه طیف سنج در گستره طول موجی ۱۱۰۰ – ۲۰۰ با گام های ۱ نانومتری انجام می گیرد. یک نمونه از دستگاه طیف سنجی دو باریکه ای در شکل ۲–۵ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرار گیری نمونه مرجع (لایه نازک) و دیگری برای قرار گیری نمونه شاهد (زیر لایه به تنهایی) می باشد. پس از پردازش



شکل ۲-۵: الف) نمایی از دستگاه طیفسنج مدل SHimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرارگرفتن نمونههای مرجع و شاهد.

<sup>&#</sup>x27;Ultraviolet-visible spectroscopy

۲-۳-۱-۱ ضریب جذب هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده (α) جذب جسم می شود. برای تعیین ضریب جذب در لایه های نازک می توان از رابطه ۲-۸ استفاده نمود[۳۱].

$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{d} \tag{A-Y}$$

که در این رابطه A جذب نمونه و d ضخامت لایه می باشد.

#### ۲-۳-۱ گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی (hv) مساوی یا بزرگتر از انرژی گاف نواری ( $E_g$ ) ماده نیمرسانا باشد، الکترونها از نوار ظرفیت به ترازهای انرژی خالی در نوار رسانش برانگیخته شده بدین ترتیب انرژی فوتون فرودی جذب میشود. اما اگر انرژی فوتونهای فرودی کمتر از این حد باشند فوتونهای فرودی از ماده عبور میکنند. بین گاف نواری و ضریب جذب ( $\alpha$ ) رابطه (۲–۹) موسوم به رابطه تاوک وجود دارد[۳۲].

$$(\alpha h \nu)^m = A(h\nu - E_g) \tag{9-1}$$

در این رابطه (*hv*) انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت است. در مواد نیمرسانا گاف نواری ممکن است مستقیم یا غیر مستقیم باشد. در یک نیمرسانا گاف نواری مستقیم به این معنی است که بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در یک بردار موج باشند. در شکل ۲-۶ گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نشان داده شده است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب m برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن ضریب m برابر h۰ خواهد بود. با رسم نمودار (ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی (hv) و برون یابی بخش خطی این نمودار با محورانرژی میتوان گاف نواری نمونه را به دست آورد. در یک نیمرسانا گاف انرژی در محدودهی ۴ eV - ۲ میکند.

'Tauc



شکل ۲-۶: یک طرح شماتیک برای نمایش الف) گاف نواری مستقیم و ب) غیرمستقیم.

عوامل گوناگونی می توانند بر گاف نواری ماده نیمرسانا تأثیر بگذارند از آن جمله می توان به پدیدههای محدودیت کوانتومی و دنباله نواری <sup>۲</sup>ناشی از حضور ناخالصیها و نارآستیهای بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیدهها پرداختیم.

# الف–محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترونها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک باشند، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی نسبت به حالت حجمی آنها دارند[۳۳]. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت میباشد نسبت به گاف نواری ماده حجمی افزایش مییابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موجهای کوتاهتر (انتقال آبی) می گردد.

<sup>v</sup>Quntum Confinement <sup>v</sup>Band tail <sup>v</sup>De Broglie wavelenght <sup>v</sup>Blue shift

## ۲-۴ طیفسنجی رامان^

دستگاه طیفسنجی رامان برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله شناسایی، تأیید و بررسی خواص متفاوت مواد مورد استفاده قرار می گیرد. طیفسنجی رامان مدهای چرخشی، ارتعاشی، و دیگر مدهای فرکانسی کوتاه در یک سیستم را مطالعه می کند. در جریان این طیفسنجی نور تکفام (فوتونهای تک طول موج در ناحیهی مرئی) دچار پراکندگی غیرالاستیک یا همان پراکندگی رامان میشود. در این طیفسنج غالباً از لیزرهای مرئی، فروسرخ و فرابنفش برای تحریک استفاده میشود. متداول ترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای mm ۴۸۸ و mm ۵۱۴/۹ ،لیزر یون کریپتون با طول موجهای mm ۵۳۱ و ۵۳۱ ۶۴۷ لیزر یون هلیم/نئون با طول موج های ۶۳۲/۸ مور موجهای ۶۳۲

'Donor

<sup>r</sup>Acceptor <sup>T</sup>Imperfection <sup>t</sup>Intrinsic Defects <sup>a</sup>Vacancy

<sup>•</sup>Point Defects

ARaman Spectroscopy

<sup>&</sup>lt;sup>v</sup>Extrinsic Defects

دیودی با طول موجهای ۷۸۲ nm و ۸۳۰ nm و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm. نور لیزر با فونونها و دیگر تحریک پذیرها برهمکنش کرده و در اثر این برهمکنش فوتونهای بازتابیده دارای تغییر فركانس به طول موجهای بالاتر و پایین تر هستند. البته باید توجه داشت كسر قابل توجهی از فوتونها بدون تغییر طول موج از سطح نمونه بازتابیده می شوند. تغییر فرکانس در این پدیده حاوی اطلاعات بسیار مهمی از جنبشهای مولکولی در سیستم است. میتوان گفت که در طیفسنجی رامان، شدت و طول موج نور پراکنده شده که با یک نمونه در وضعیت گاز، مایع، جامد یا پلاسما برهم کنش می کند را اندازهگیری مینماید. به بیانی دیگر سیگنال رامان از برهمکنش نور (فوتونها) با نوسانات فونونها در یک نمونه مورد مطالعه، سرچشمه می گیرند. بررسی و تجزیه و تحلیل اطلاعات بدست آمده در طیفسنجی رامان منجر به تعیین ساختار، اندازه گیری کیفی و در مواردی کمی و همچنین مطالعه اثرات بسیاری از پارامترهای مختلف فیزیکی از قبیل دما، فشار، تنش، کرنش و غیره بر نوسانات بین اتمی و بین مولکولی (فونونها) می گردد. برای مثال طیفهای رامان بلورها شامل قلههایی است که مرتبط به ارتعاشات داخل یاخته واحد (مدهای داخلی) و ارتعاشات شبکه (مدهای شبکه) میباشد. ممکن است تعداد معینی اتم زمانی که کنار یکدیگر قرار می گیرند منجر به یک ساختار خاص گردند که دارای تقارن معینی میباشند. همان مجموعه اتمی میتوانند در شرایط مختلف فیزیکی دارای تقارن متفاوتی باشند. دو وضعیت فوق منجر به طیفهای رامان متفاوت می گردد. لذا هر گونه تغییری در فاصله بیناتمی یا بینمولکولی و همچنین محیط بین آنها از قبیل تغییر و جایگزینی اتمها منجر به جابجایی در فرکانسهای رامان می گردد. غالباً نور لیزر به نمونه برخورد می کند و نور بازتابیده از سطح نمونه بوسیله یک لنز جمع شده و بوسیله فیبری به آشکارساز مربوطه منتقل می شود. طول موجهای نزدیک به طول موج لیزر که ناشی از برهمکنش الاستیک (پراکندگی ریلی) از سطح نمونه هستند بوسیله یک فیلتر جذب میشوند و پرتوهای بازتابیده شدهای که دارای تغییر فرکانسی هستند، عبور میکنند و به آشکارساز میرسند. طول موجهایی که دارای تغییر فرکانس هستند همان سیگنالهای

<sup>&#</sup>x27;Rayleigh scattering
رامان محسوب شده و به این پراکندگی رامان استوکس می گویند[۳۷–۳۵]. سطح مقطع پراکندگی رامان بسیار کوچک است و سخت رین مرحله در این روش جدا کردن پر توهای الاستیک ریلی از پر توهای تغییر یافته فرکانسی رامان است. طیفهای رامان هر مولکول، منحصربه فرد است. از این رو می توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. شکل ۲–۷ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان محصول شرکت Avantes مدل (uRaman-532-Ci) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۲–۷ : دستگاه طیفسنجی رامان مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۵ طیفسنجی پراش انرژی پر تو ایکس EDX ۲

میکروسکوپهای الکترونی با قابلیتهای خود تحولی عظیم در زمینه میکروسکوپی ایجاد کردند. بزرگترین مزیت آنها مجهز بودن به سیستم EDX است که به صورت همزمان، تصویری از نمونه و امکان شناسایی عناصر یا فازهای مختلف نمونه را به ما میدهد[۳۸]. در واقع EDX سیستمی است که به همراه میکروسکوپ الکترونی عبوری SEM بوده و بخشی از این میکروسکوپ به شمار میرود. EDX یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار میرود. این روش به بررسی برهم کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه متکی

<sup>&#</sup>x27;Stokes-Raman spectroscopy

<sup>&#</sup>x27;Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

است. در این روش هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعهی منحصر به فردی از قلهها را در طیف پرتو ایکس ممکن میسازد. برای برانگیختن انتشار پرتو ایکس مشخصه از یک نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی از ذرات باردار مانند الکترون یا پروتون، یا یک دسته پرتو ایکس روی نمونهی در حال مطالعه متمرکز می شود. یک اتم در درون نمونهی در حالت بررسی، شامل الکترونهای حالت پایه (یا برانگیخته نشده) در سطوح گسستهی انرژی است. پرتو اعمال شده ممکن است یک الکترون در پوستهی درونی را تحریک کند و آن را از پوسته خارج سازد، در حالی که باعث ایجاد یک حفره در مکان پیشین الکترون می شود. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از یک لایهی بیرونی، حفره را پر میکند و تفاوت انرژی بین لایهی پر انرژی و لایهی کم انرژی میتواند به شکل پرتو ایکس آزاد شود. تعداد و انرژی پر توهای ایکس ساطع شده از یک نمونه را می توان به کمک یک طیفسنج پراش انرژی پرتو ایکس اندازه گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شدهاند، امکان اندازه گیری ترکیب عناصر نمونه را میدهد. از دیگر مزایای دستگاه EDX سرعت بسیار بالای آنالیز است، یعنی به محض اینکه محفظه خلاً شده و آماده تصویربرداری گردد در همان لحظه می توان آنالیز نمونه را انجام داد. همچنین می توان این آنالیز را برای عناصر یک ماده با مقدار کم و ضخامت بسیار کم انجام داد [۳۹]. این آنالیز درصد عناصری که زیر نیم درصد وزنی هستند را نمی تواند محاسبه کند. شکل ۲-۸ تصویری از دستگاه طیفسنج پراش انرژی پرتو ایکس را نشان میدهد.



شکل FESEM : تصویری از یک دستگاه FESEM شرکت آکسفورد<sup>۱</sup>انگلستان مجهز به سیستم EDX .

## ۲-۶ مشخصهیابی خواص الکتریکی ۲-۶-۱ اثر هال

دکتر ادوین هال در سال ۱۸۷۹ یعنی ۱۸ سال قبل از کشف الکترون پدیده موسوم به اثر هال را کشف کرد. بر اساس تحقیقات دکتر هال وقتی میدان مغناطیسی عمودی یک آهنربا به سطح ناز کی از یک تسمه از جنس طلا که دارای جریان الکتریکی است اعمال شود باعث بوجود آمدن اختلاف پتانسیل در پهنای تسمه می گردد. همچنین او به این نکته پی برد که میزان ولتاژ به اندازه جریان عبوری از رسانا و چگالی شار مغناطیسی عمود بر صفحه مستطیل بستگی دارد. اثر هال اینگونه بیان می کند که اگر جریانی از یک بلور رسانا در جهت عمود بر میدان مغناطیسی یکنواخت اعمال شده عبور کند، رسانا

دارای اختلاف پتانسیلی میان ضلعهای عمود بر جهت جریان و میدان مغناطیسی خواهد شد. اثر هال نتیجه طبیعت جریان عبوری از رسانا (نیمرسانا) است. جریان از حرکت تعداد زیادی حاملهای بار تشکیل میشود که معمولاً الکترونها، حفرهها، یونها یا ترکیبی از هر سه هستند. حاملهای بار هنگام حرکت در میدانی که بر مسیر حرکت آنها عمود است، نیرویی را تجربه میکنند، که نیروی لورنتز نامیده میشود. در غیاب میدان مغناطیسی، بارها تقریباً به صورت مستقیم حرکت مینمایند. اما وقتی یک

Oxford Instrument 'Hall effect

میدان مغناطیسی عمود اعمال شود، مسیر حرکت بارهای الکتریکی منحرف می شود و در یک طرف تجمع می کنند. نتیجه این امر به جای ماندن بارهای مساوی اما با علامت مخالف در طرف دیگر خواهد بود، یعنی همان جایی که کمبود حامل بار وجود دارد و بدین ترتیب یک توزیع نامتقارن از چگالی بار در سطح عنصر هال به وجود می آید که جهت آن عمود بر میدان مغناطیسی و جهت حرکت حاملهای بار است. جدا شدن بارها یک میدان الکتریکی ایجاد میکند که با ادامه مهاجرت بارها مخالفت خواهد کرد، بنابراین یک اختلاف پتانسیل ثابت تا زمانی که جریان ادامه داشته باشد به وجود خواهد آمد. یک ویژگی بسیار مهم اثر هال این است که بین حاملهای مثبت که در یک جهت حرکت میکنند و حاملهای منفی که در جهت دیگر حرکت میکنند، تفاوت میگذارد. اثر هال اثبات میکند جریان الکتریکی در فلزات به وسیله الکترونهای در حال حرکت صورت می گیرد و نه پروتونها. همچنین مطابق با اثر هال، در برخی مواد مخصوصا نیمرسانای نوع P، جریان بهتر است به وسیله حرکت حفرههای الکتریکی در نظر گرفته شود تا الکترونهای در حال حرکت. یکی از عوامل مهم در پیچیدگی اثر هال این است که حفرههایی که در حال حرکت به سمت چپ هستند، در واقع الکترونهای در حال حرکت به سمت راست مي باشند، بنابراين ممكن است شخصي انتظار داشته باشد كه ضريب هال براي الكترون ها و پروتونها یکسان و همعلامت باشد. در هر صورت، رفع این پیچیدگی تنها به وسیله نظریه مکانیک کوانتومی مدرن درباره جابجایی در جامدات ممکن است. پارامترهای مهم قابل اندازه گیری در آزمایش هال شامل: مقاومت صفحهای، مقاومت ویژه، رسانندگی، تحرک، تعداد حاملهای بار و علامت آنها غیره مى باشند.

در یک نیمرسانا تغییرات مقاومت الکتریکی در دمای اتاق در محدوده ی  $\Omega$ .cm  $\Omega$ .cm میباشد که مقاومت ویژه مقدار معمول بین مقاومت الکتریکی مواد رسانا و نارسانا است. این در حالی است که مقاومت ویژه عایقها بین معمول بین مقاومت الکتریکی مواد رسانا و نارسانا است. این در حالی است که مقاومت ویژه عایقها بین  $\Omega$ .cm میباشد که مقاومت ویژه مقاومت ویژه رساناهای خوب در حدود  $\Omega$ .cm میباشد که مقاومت ویژه عایقها بین  $\Omega$ .cm میباشد که مقاومت الکتریکی مواد رسانا و نارسانا است. این در حالی است که مقاومت ویژه عایقها بین میدان میده



شکل ۲-۹: تصویری از یک دستگاه اثر هال مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

# ۲-۷ دستگاه اسپری پایرولیز

این دستگاه به منظور اهدافی از جمله تهیه لایههای نازک و نانو ساختارهای گوناگون طراحی و ساخته شده است. در این سیستم برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده میشود. این دستگاه با ایجاد حرارت بالا بر روی صفحه داغ فلزی که محل قرارگیری زیرلایههاست شرایط را برای تجزیه شیمیایی محلول اسپری شده فراهم میسازد (شکل ۲–۱۰). زیرلایههای مورد استفاده در این روش باید پایداری خوبی داشته باشند. این روش در مقایسه با دیگر روشهای فیزیکی تهیه لایهها روشی کمهزینه و سریع بوده که نیازی به خلاً نداشته و امکان لایهنشانی در سطوح بزرگ را فراهم میسازد.



شکل ۲–۱۰: الف) دستگاه اسپری پایرولیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود. ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز.

این دستگاه شامل سیستمهای کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و افشانه با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه میباشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی افشانه خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری میشود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنتهای تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه میتوان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب میکند. الف) ساخت محلول مورد نظر برای لایه نشانی. ب) شستشو و تمیز کردن زیرلایهها. ج) تمیز کردن و آماده سازی دستگاه اسپری پایرولیز.

### الف) تهیه محلول مورد نیاز جهت سنتز لایههای نازک CuZnS



شکل ۲–۱۱: محلول اولیه تهیه شده (قبل از شفاف شدن) در اینکار برای لایه نشانی CZS به روش اسپری پایرولیز.

ب) آماده سازی زیر لایه
 قبل از انجام فرایند اسپری باید سطح زیر لایه از انواع آلودگیهای سطحی پاک شود.
 فرآیند تمیز سازی شامل چند مرحله به شرح زیر است:

۱) شستشوی زیرلایهها با آب مقطر.

۲) قرار دادن زیرلایهها در محلول آب مقطر و مایع ظرفشویی به منظور چربی زدایی و جوشاندن آنها به مدت ۱۰ دقیقه.

۳) قرار دادن زیرلایهها در دستگاه اولتراسونیک در محلولی از استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه.

۴) خشک کردن زیرلایهها با جریان هوای گرم.

**ج**) تمیز کردن و آماده سازی دستگاه اسپری پایرولیز صفحه یقابل چرخش را ابتدا بوسیله ی سمباده تمیزکاری کرده تا انواع آلودگیهای سطح از بین بروند. سپس مقدار کمی استون و آب مقطر را روی صفحه ریخته و با یک پارچه، صفحه را کاملا تمیز می کنیم. همچنین استوانه ی مدرج مربوط به محلول لایهنشانی را چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده می شود. برای اینکه آهنگ لایهنشانی را به صورت تقریبی بدست آوریم چندین بار با آب مقطر به اندازه ی حجم محلول مورد نظرمان عمل اندازه گیری آهنگ لایهنشانی تکرار شد. در نهایت پس از تنظیم کردن پارامترهای مورد نظر عمل لایهنشانی انجام شد.

۲-۷-۲ پارامترهای لایه نشانی
لایه نشانی به روش اسپری تحت تاثیر متغیرهای مختلف انجام می شود. در اینکار برای انجام عملیات لایه نشانی پارامترهای زیر تغییر داده شدند:
الف) اثر تغییر نسبت مولی پیش ماده های مورد استفاده در محلول لایه نشانی در دمای 2° ۳۵۰.
ب) اثر آهنگ لایه نشانی: ml/min ۳ ml/min ۶ و ml/min ۸.
ج) تاثیر عملیات بازپخت در دمای 2° ۴۵۰ به مدت یک ساعت.
د) تاثیر دمای زیرلایه 2° ۳۵۰ 2° ۴۵۰ و 2° ۵۰۰.

ه) اثر تغییر زیرلایه: شیشه ( لام میکروسکوپ به ضخامت mm ) و FTO ( اکسید قلع آلاییده با فلوئور یک اکسید رسانای شفاف دارای شفافیت اپتیکی بیشتر از ۸۰ درصد، دارای رسانایی الکتریکی مناسب، مقاومت سطحی حدود ۲ Ω/Cm و ضخامت mm ۱/۶). سایر متغیرهایی که در فرایند لایه نشانی ثابت در نظر گرفته شدند عبارت بودند از: الف) فشار گاز حامل (هوا) برابر atm ۱/۴ م ب) ارتفاع نازل تا زیرلایه برابر mc

فسل سوم: مردری برکار کمی انجام شده

۳–۱ بررسی خواص فیزیکی و الکتریکی کرا به روش اسپری پایرولیز (CPS) با در سال ۲۰۱۴ سرجیک و همکارانش [۳] نانو ساختارهای CZS را به روش اسپری پایرولیز (CPS) با نسبتهای مولی مختلف Cu/Zn بر روی زیرلایههای شیشهای تهیه کردند. محلول لایهنشانی شامل پیش مادههای کلرید مس (M ۰۰/۱)، کلرید روی (M ۱۰/۱) و تیوره (M ۲۰/۴) بود. برای لایهنشانی نانو ساختارهای CZS آهنگ لایه نشانی برابر ml/min و فشار گاز حامل برابر ۲۵۴ او دمای زیرلایه نیز برابر ۲۰ ۳۵ انتخاب شد.

در شکل ۳–۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونهها نشان داده شده است که در آن نمونهی S<sub>3</sub> با نسبت مولی ۴: ۱: ۱، نمونهی S<sub>2</sub> با نسبت مولی ۴: ۱: ۴/۰ و نمونهی IS با نسبت مولی ۴: ۱: ۱/۰ نامگذاری شده است. در طرح پراش همهی نمونهها، قله پراش از صفحات (۱۰۲) برجسته است که به فاز کوئولیت CuS با ساختار شش گوشی مربوط می شود. شدت قله CuS در نمونه سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn برابر ۴/۰ و ۱ تقریبا یکسان است. این موضوع نشان می دهد که فاز CuS حتی با غلظت کم Cu/Zn بسیار غنی است.



شکل ۳-۱: الگوهای پراش پر تو ایکس لایههای CZS تهیه شده با نسبتهای مختلف Cu/Zn [۳].

'Sreejith

شکل ۳-۲ طیفهای رامان لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی مختلف Cu/Zn را نشان می دهد دو قله اصلی قابل مشاهده در موقعیتهای <sup>۱</sup>-۲۶۱ cm و <sup>۲</sup>-۴۷۰ به ترتیب مربوط به ساختارهای ZnS و CuS می باشند. تجزیه و تحلیل طیف رامان نشان می دهد که با افزایش غلظت Cu در لایه ها، میزان شدت قله در <sup>۱</sup>-۴۷۰ cm افزایش یافته است.



شکل ۳-۲: طیفهای رامان لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت[۳].

شکل ۳-۳ نمودارهای hv - <sup>۲</sup> ( αhv ) را برای محاسبه گاف نواری مستقیم لایههای ناز CZS نشان میدهد. همانطور که در این نمودار مشاهده می شود همه نمونه ها دارای دو گاف نواری هستند. مقادیر گاف نواری در جدول ۳-۱ گزارش شده است. گاف دو گانه انرژی تایید کننده رفتار آلیاژی ترکیب CZS است. گاف نواری کمتر مربوط به تشکیل ساختار CuS می باشد.

نام نمونه	گاف نواری	گاف نواری
	(eV)	(eV)
$\mathbf{S}_1$	١/٨	٣/۴
$\mathbf{S}_2$	١/٨	۲/٩
$S_3$	١/٨	۲/۶

جدول ۳-۱: مقادیر گافهای نواری لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت[۳].



شکل ۳–۳: نمودارهای hv - <sup>2</sup> ( αhv ) برای لایههای CZS سنتزشده بانسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت [۳]. در شکل ۳–۴ طیفهای عبور لایههای نازک CZS سنتز شده با نسبتهای مولی متفاوت Cu/Zn نشان داده شده است. نمونهی S<sub>3</sub> که دارای درصد مولی بیشتر Cu است، حداقل میزان عبور ۲۶٪ را نشان میدهد. میزان عبور در نمونهی S<sub>2</sub> حدود ۳۴٪ و در نمونهی S<sub>1</sub> حداکثر ۴۸٪ است. به این ترتیب به نظر میرسد که هر چه مقدار Cu در محلول لایهنشانی افزایش مییابد میزان عبور کاهش و میزان جذب افزایش مییابد.



شکل ۳-۴: طیفهای عبور لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی Cu/Zn متفاوت [۳].

در سال ۲۰۱۳ نوریوکی کیتاگاوا <sup>۱</sup>و همکارانش [۴] لایههای CZS را به روش اسپری پایرولیز روی زیرلایههای شیشهای سنتز کردند. محلول اسپری شامل ۱۵۰ سیشماده SC (NH<sub>2</sub>) 2 و ml ۶۰ از مجموع پیش مادههای (2(CuCl<sub>2</sub>+Zn(NO<sub>3</sub>)) بود. در اینکار نسبتهای مولی Cu/Cu+Zn در محدوده مجموع پیش مادههای (2(NO<sub>3</sub>)) در محلول لایهنشانی بر روی زیرلایههای شیشهای در دمای محیط /۶۷- متغیر انتخاب شد. ml از محلول لایهنشانی بر روی زیرلایههای شیشهای در دمای محیط میدهد.



شکل ۳-۶- الف تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM از سطح نمونهی CZS را نشان میدهد. در این تصویر میتوان برخی از نقاط CZS بلوری را که اندازه ذراتش حدود ۱۰ nm هستند مشاهده کرد. شکل ۳-۶-ب الگوی پراش الکترونی ثبت شده از نانو ذرات CZS را نشان میدهد.



شکل ۳-۶: الف و ب) تصاویر TEM و الگوی پراش الکترونی از نمونههای CZS سنتز شده به روش اسپریپایرولیز [۴].

'Noriyuki Kitagawa

شکل ۳–۷ نمودار تغییرات مقاومت ویژه لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مولی مختلف Cu/Cu+Zn را نشان می دهد. همانگونه که در این شکل دیده می شود مقاومت لایههای CZS سنتز شده نسبتا پایین است که با کاهش غلظت Cu از ۶۷٪ به ۱۸/۷٪ مقاومت افزایش یافته است. اندازه گیری اثر هال برای لایه CZS با نسبت مولی Cu /Cu + Zn برابر ۵۰٪ نشان داد که این لایه یک نیمرسانای نوع q بوده که غلظت حاملهای اکثریت و تحرک پذیری به ترتیب  $cm^{-7}$   $cm^{-7}$  × ۱۰<sup>۲۱</sup>  $cm^{-7}$  (v.s) نیمرسانای نوع q بوده که غلظت حاملهای اکثریت و تحرک پذیری به ترتیب  $cm^{-7}$  می از وجه و  $(-(v.s)^{-7})$   $cm^{7}$  (v.s) مربوط باشد.



شکل ۳–۷ : تغییرات مقاومت ویژه ترکیب CZS سنتز شده با نسبتهای مولی مختلف Cu/Cu+Zn [۴].

شکل ۳–۸–الف نمودار تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون را برای لایه CZS سنتز شده با نسبتهای مختلف Cu/Cu+Zn نشان میدهد. همانگونه که در این شکل دیده میشود با افزایش غلظت Cu لبه جذب به سمت انرژیهای پایین جابجا میشود. تغییرات گاف نواری لایههای CZS بر حسب نسبتهای مختلف Cu/Cu+Zn در شکل ۳–۸–ب نشان داده شده است. تغییرات مقادیر گاف نواری بین حدود P/۶ eV می باشد.



شکل ۳-۸: الف) نمودار تغییرات ضریب جذب و ب) نمودار تغییرات گاف نواری نمونههای CZS سنتز شده با نسبتهای مختلف Cu/Cu+Zn [۴].

در سال ۲۰۱۸ جیانگشنگ لی<sup>(</sup>و همکارانشان [۵] برای اولین بار نانو بلورهای CZS را به روش غیر تزریق در دمای پایین رشد دادند، سپس لایههای CuZnS را در دماهای بازپخت مختلف به مدت ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار دادند. به این ترتیب که ابتدا پیشمادههای Cu(OAc)2.H<sub>2</sub>O، Cu(OAc)2.H<sub>2</sub>O و آسکوربات سدیم<sup>۲</sup>را در دی متیل سولفوکسید (DMSO) حل کردند این محلول در دمای C<sup>o</sup> 2.2H<sub>2</sub>O و آسکوربات سدیم<sup>۲</sup>را در دی متیل سولفوکسید (DMSO) حل کردند این محلول در دمای Cac) مدت ۱۶۰ دقیقه حرارت داده شد. در طول این فرآیند، آسکوربات سدیم به عنوان عامل کاهشدهنده ضعیف و عامل بازدارنده پیشماده عمل می کند و در دمای بالا به راحتی اکسید شده و تبدیل به یک حلقه لاکتون<sup>۳</sup>شود. حلقه لاکتون به تدریج به صورت هیدرولیز درآمده و باز می شود و تبدیل به اسید ترئونیک<sup>۴</sup> می شود. قبل از اینکه محلول سولفور غلیظ داخل محلول فلزی قرار گیرد، رنگ محلول واکنش از آبی به زرد و سپس قهوهای تیره تغییر کرد. در نهایت به رنگ مشکی ثابت درمیآید و در طول زمان واکنش ثابت باقی ماند. رنگ مشکی محلول نشان دهندهی آغاز شکل گیری نانو بلورهای CZS بوده و دی متیل سولفوکسید به عنوان حلال و منبع گوگرد در این فرآیند به کار نانو بلورهای ترکت و در مان رای واکنش تابت باقی ماند. رنگ مشکی محلول نشان دهندهی آغاز شکل گیری

"Lactone

<sup>&#</sup>x27;Jiangsheng Li

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup>Ascorbate sodium

<sup>\*</sup>Theronic acid

سپس سولفور تصعید شده به مدت ۵ دقیقه در یک فلاسک سه گردنه ریخته شد. این محلول در دمای ۵° ۲۶۰ به مدت ۳ ساعت نگهداری شد. در طول این فرآیند، نانو بلورهای CZS رشد میکنند. مکانیزم رشد نانو بلورهای CZS در شکل ۳–۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۰ تصویر الگوی پراش پرتو ایکس XRD نانو بلورهای CZS را نشان میدهد. از آنجا که هیچ الگوی XRD استانداردی برای ترکیب سهتایی CuZnS وجود ندارد الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده در اینکار با الگوی XRD مرجع CuS (شماره کارت استاندارد ۴۶۴۰-۰۶) مقایسه میشود. همانطور که مشاهده میشود این الگو نشان دهندهی ساختار شش گوشی CuS در فاز کوئولیت با ثابتهای شبکه Å مشاهده میشود این الگو نشان دهندهی ساختار شش گوشی euS در فاز کوئولیت با ثابتهای شبکه م مشاهده میشود این الگو نشان دهنده یساختار شش گوشی cuS در فاز کوئولیت با ثابتهای شبکه ش مشاهده ماهده میشود این الگو نشان دهنده می ساختار شش گوشی cuS در فاز کوئولیت با ثابتهای شبکه ش مشاهده ماهده میشود این الگو نشان دهنده می ساختار شش گوشی شرا در فاز کوئولیت با ثابتهای شبکه ش مشاهده در این می ده دان دهنده می ساختار شش گوشی ما در فاز کوئولیت با ثابتهای شبکه ش مشاهده دارای ساختار بلوری مناسبی هستند.



شکل ۳–۱۱–الف یک تصویر TEM از نانو بلورهای CZS سنتز شده را نشان میدهد. قطر متوسط نانو بلورهای CZS سنتز شده حدود ۴/۱ nm است. شکل ۳–۱۱–ب تصویر TEM با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) از نانو بلورهای CuZnS که درآن فاصله صفحات بلوری (۰۰۸) برابر Å ۲/۰۵ تخمین زده شده است.



شکل۳–۱۱: الف) تصویر TEM از نانو بلورهای CuZnS و ب) تصویر HRTEM از نانو بلورهای CuZnS و یک تصویر از الگوی پراش الکترونی در زمینه [۵].

شکل ۳–۱۲ طیف رامان نانو بلورهای CuZnS سنتز شده را نشان میدهد. دو قله اصلی طیف در موقعیتهای <sup>۱</sup>-۲۶۷ cm و ۲۶۹ cm مشاهده میشوند که به ترتیب مربوط به ساختارهای ZnS و CuS میباشند.



شکل ۳–۱۳ الگوهای پراش پرتو ایکس نانو بلورهای CuZnS سنتز شده را نشان میدهد. پس از سنتز نانو بلورهای CuZnS، لایههای CuZnS در دماهای بازپخت مختلف به مدت ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که قبلا توضیح داده شد (شکل ۳–۱۰) ساختار شش گوشی فاز کوئولیت CuS با شماره کارت استاندارد ۴۶۴-۰۶۰ در الگوی XRD نمونهها مشاهده گردید. به علاوه ساختار بلوری فاز دیگنیت Cu3S5 مطابق با شماره کارت استاندارد ۱۷۴۸-۴۷ نیز در الگوی XRD نشان داده شده و در شکل ۳–۱۲ وجود دارد. بررسی الگوهای XRD نمونهها نشان میدهد که قلههای اصلی پراش نانو بلورهای Cu2nS با افزایش دما تا ۲۰ ۳۵۰ ناپدید شده و فقط قلههای پراش مربوط به ساختار بلوری 2095 در طرح پراش قابل مشاهده است.



شکل۳-۳۱: الگوهای پراش پر تو ایکس نانو بلورهای CZS سنتز شده در دماهای مختلف [۵].

در شکل ۳–۱۴–الف طیف FTIR نانو بلور CuZnS نشان داده شده است. وجود اسید آسکوربیک و اسید ترئونیک در سطح نانو بلور CuZnS باعث می شود که آنها به عنوان تثبیت کننده هایی برای محافظت از تجمع نانو بلورهای CuZnS عمل کنند. اندازه گیری طیف جذب در ناحیه UV-vis یکی از روش های مفید برای بررسی خواص نوری نانو بلورهای CuZnS است. طیف جذب این نانو بلورها در شکل ۳–۱۴–

نتیجهی آن در شکل ۳-۱۴-ج نشان داده شده است. از اینجا گاف نواری نانو بلورهای CuZnS برابر با ۲/۲۴ eV تخمین زده شده که مقداری بین گاف نواری CuS ( ۲/۰ eV) و گاف نواری ZnS ( ۳/۹ eV) است.



CuZnS، برای نانو بلورهای (  $\alpha hv$  ) $^2$  - hv ) مودار hv -  $^2(\alpha hv$  ) المان (  $\alpha hv$  ) $^2$  - nv ) منتز شده [۵].

در سال ۲۰۱۵ ماسایا ایچیمورا <sup>۱</sup>و همکارش [۷] ساختارهای نامتجانس ۲۰۵ / ZnyS / ZnO را به روش فتوشیمیایی و الکتروشیمیایی روی زیرلایههای از جنس ITO رشد دادند. در اینکار محلول آبی مورد استفاده حاوی ۵ mM CuSO4 و ۵ mM ZnSO4 و ۶۵ mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O3 بود. برای انباشت لایه ZnO روی لایههای  $Cu_xZn_yS$  از یک محلول آبی که حاوی ۱۰۰ mM ماده  $(NO_3)$  استفاده شد. سپس خواص اپتیکی ساختارهای نامتجانس بررسی شد. ضخامت لایههای  $Cu_xZn_yS$  حدود mM ماده  $(NO_3)$  مروط بود. در شکل ۳–10 طیفهای عبور لایههای  $Cu_xZn_yS$  و ZnO نشان داده شده است و عبور متوسط لایهها را در محدودهی مرئی بیش از ۰۶٪ بود.

<sup>&#</sup>x27;Masaya Ichimura



شکل۳–۱۵: طیفهای عبور لایههای Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>S و ZnO [۷].

در شکل ۳–۱۶ منحنی *hv - <sup>۲</sup> ( ahv* ) برای Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>S نشان داده شده که گاف نواری حدود ۳/۷ eV گزارش شده است.



در سال ۲۰۱۷ ادوین حوزی و سانتوش کومار <sup>۲</sup>[۱۰] لایههای نازک بلوری CuZnS را به روش SILAR با نسبتهای مولی مختلف Cu/Cu+Zn در دمای اتاق روی زیرلایههای شیشهای سنتز کردند. هدف از اینکار بررسی خواص اپتیکی CuZnS بود تا بتوان امکان استفاده از این ترکیب را در سلولهای خورشیدی لایه نازک فراهم کرد. روش SILAR بر پایه جذب انتخابی و واکنش یونهای اصلی در محلول شامل پیشمادهها طراحی شده است. سیستم کلی شامل ۴ بشر آزمایشگاهی بود که در ۲ بشر محلول پیشمادههای کاتیونی و آنیونی و در ۲ بشر دیگر آب دوبار یونیزه قرار دارند. پیش مادههای کاتیونی حاوی محلول نمکهای کاتیونی (2002 و CuCl در آب دوبار یونیزه) و پیشمادهی

'Edwin Jose 'Santhosh Kumar آنیونی حاوی محلول نمکی از همان آنیون (Na<sub>2</sub>S در آب دوبار یونیزه) بودند. همچنین از تری اتانول آمینه<sup>۱</sup> به عنوان یک تثبیت کننده و پایدارساز pH در پیشماده کاتیونی استفاده شد. چرخه انباشت به روش SILAR ابتدا با غوطهوری زیرلایه در محلول کاتیونی و جذب کاتیونها بر روی سطح زیرلایه آغاز میشود. سپس برای از بین بردن کاتیونهای اضافی، زیرلایه در آب دوبار یونیزه شستشو داده میشود تا از توزیع یکنواخت کاتیونهای جذب شده اطمینان حاصل شود. در مرحلهی بعد زیرلایه در لیوان حاوی پیشمادهی آنیونی غوطهور میشود. سپس واکنش شیمیایی بین کاتیونهای جذب شده و آنیونهای پیشماده رخ میدهد که منجر به تشکیل ترکیب CuZnS می گردد. در آخر زیرلایه دوباره با آب دوبار یونیزه شستشو داده میشود تا یک لایه یکنواخت بر روی زیرلایه تشکیل شود. با تکرار این چرخه میتوان به لایههای نازک CuZnS با ضخامت موردنظر دست یافت. مکانیزم انباشت لایه CuZnS در شکل ۳–۱۷ نشان داده شده است.



شکل۳–۱۲: طرح وارهای از یک چرخه SILAR برای تشکیل یک لایه CZS [۱۰].

در اینکار نسبتهای Cu/Cu+Zn از مقدار ۱/۰ تا ۸/۰ تغییر داده شدند. نمونههای سنتز شده به ترتیب CZS ۱۰ تعییر داده شدند. به عنوان مثال نمونه ۲۰ CZS حاوی CZS ۱۰ ماره ۲۰ CZS ۱۰ و پیشمادهی در فرایند سنتز همهی نمونهها مقدار Cu+Zn برابر M ۱/۰ و پیشمادهی

'Triethanolamine

آنیونی Na<sub>2</sub>S برابر M ۸/۰۵ ثابت نگه داشته شد. همچنین مدت زمان غوطهوری، شستشو و خشک کردن به ترتیب ۱۵ و ۱۵ و ۵ ثانیه ثابت بود. فرایند چرخه SILAR در اینکار ۵۰ بار تکرار شد. شکل ۳–۱۸ تصویر الگوهای پراش پرتو ایکس XRD لایههای نازک CZS را نشان میدهد. همانطور که قبلا گفته شد از آنجا که هیچ الگوی XRD استانداردی برای ترکیب سه تایی CuZnS وجود ندارد الگوهای پراش پرتو ایکس بدست آمده در اینکار با الگوهای XRD مرجع CuS (شماره کارت استاندارد ۱۰۶۶-۱۰۶۴) و ZnS ( شماره کارت استاندارد ۹-۳۰۰-۶۵ ) مقایسه شدند.



شکل ۳–۱۸: الگوهای پراش پرتو ایکس لایههای نازک CZS سنتز شده [۱۰].

همانطور که مشاهده می شود الگوهای XRD بدست آمده با الگوی مرجع استاندارد CuS شباهت بیشتری دارند. تمام قلههای اصلی مربوط به تشکیل فاز CuS در همهی نمونه بدون جابجایی وجود دارند. از آنجایی که شعاع یونی <sup>2+2</sup> شبیه به <sup>2+2</sup> ( به ترتیب Å ۲/۷۴ و Å ۲/۷۴ ) است لذا احتمال زیادی برای جایگزینی اتمهای Cu<sup>2</sup> با اتمهای Zn در شبکه CuS وجود دارد. درصد اتمی نمونههای ۲۰ CZS، برای جایگزینی اتمهای Cu<sup>2</sup> و ۸۰ CZS در جدول ۳–۲ گزارش شده است.

Sample code	Atomic concentration (%)				
	Cu	Zn	S		
CZS 20	15.94	13.72	70.34		
CZS 40	20.35	11.06	68.59		
CZS 60	27.18	3.25	69.57		
CZS 80	27.89	1.87	70.24		

جدول ۳-۲ : درصد اتمی عناصر موجود در برخی از نمونه های CZS [۱۰].

شکل ۳–۱۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM از سطح نمونههای ۲۰ CZS ۲۰ مشاهده ، ۲۰ CZS ۶۰،CZS و ۸۰ CZS را روی زیرلایههای شیشهای نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود نسبت Cu/Cu+Zn نقش مهمی در مورفولوژی نمونهها ایفا می کند. بررسی تصاویر FESEM نشان میدهد که سطح زیرلایهها کاملا با لایههای CZS پوشیده شدهاند. در نمونههای ۶۰ CZS و نشان میدهد که سطح زیرلایهها کاملا با لایههای CZS پوشیده شدهاند. در نمونههای ۶۰ CZS و نشان میدهد که سطح زیرلایهها کاملا با لایههای CZS پوشیده شدهاند. در نمونههای ۶۰ CZS و نشان میدهد که سطح زیرلایه کاملا با لایه کا یه کا یا توزیع یکنواخت تشکیل شده است. در نمونههای ۲۰ CZS و ۶۰ CZS غلظت Zn بیشتر بوده و سطح لایه از نانو ساختارهای گل مانند تشکیل شده است.



شكل ٣-١٩: تصاوير FESEM از سطح برخي نمونهها [١٠].

شکل ۳-۲۰ طیفهای رامان لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای مختلف Cu/Cu+Zn را نشان میدهد. قلههای قابل مشاهده در موقعیتهای <sup>۱</sup>-۲۹ cm<sup>۱</sup>، ۲۶۲ cm<sup>۱</sup>، ۱۳۴ cm<sup>۱</sup>، <sup>۱</sup>-۱۳۴ cm<sup>۱</sup>، دm<sup>1</sup> cm<sup>1</sup>، <sup>۱</sup> ۶۱ مربوط به تشکیل ساختار CuS میباشند. تجزیه و تحلیل طیف رامان نشان میدهد که با افزایش غلظت Cu در لایههای CZS، میزان شدت قله در موقعیت <sup>۱</sup>-۴۶۹ افزایش یافته است.



برای تخمین گاف نواری لایههای CZS نمودارهای hv - <sup>۲</sup>( αhv ) رسم شدند که نتیجهی آن در شکل ۳ – ۲۱ آمده است. همانطور که مشاهده میشود گاف نواری لایههای ۶۰ CZS - CZS بین دو محدودهی Ve V / - ۱/۶ و Ve - ۲/۳ قرار دارد. همچنین گاف نواری لایههای ۸۰ CZS -CZS ۵۰ در محدودهی CZS ۵۰ – ۲/۶ میباشد. مقادیر گاف نواری لایههای نازک ۵۰ CZS – CZS سنتز شده در جدول ۳-۳ گزارش شده است. در شکل ۳- ۲۱- ج طیفهای عبور لایههای نازک CZS سنتز شده با نسبتهای متفاوت Cu/Cu+Zn نشان داده شده است. مقایسه طیفهای عبور نشان میدهد که نمونههای ۸۰ CZS و ۷۰ CZS از شفافیت بالاتری نسبت به سایر نمونهها برخوردار هستند. نمونههای ۵۰ CZS و ۲۰ CZS از شفافیت بالاتری نسبت به سایر نمونهها برخوردار هستند. نمونههای ۵۰ CZS دارای شفافیت متوسط ۳۳٪ است که در ناحیه مرئی نزدیک mn ۶۰۰ به حداکثر مقدار نمونه در محدود ۲۰ شان داده نظر میرسد که با افزایش غلظت Cu میزان عبور افزایش نافته است.

Sample code	Thickness (nm)	Bandgap (eV)	Average transmittance (%)
CZS 10	434	1.71, 2.20	33.61
CZS 20	509	1.65, 2.33	44.29
CZS 30	547	1.60, 2.31	35.38
CZS 40	514	1.58, 2.14	46.23
CZS 50	274	2,68	36.45
CZS 60	345	2.65	27.13
CZS 70	104	2.51	51.14
CZS 80	72	2.46	63.28

جدول ۳-۳: مقادیر گافهای نواری لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای متفاوت Cu/Cu+Zn [۱۰].



شکل ۳–۲۱: الف و ب) نمودارهای hv - hv ) و ج) طیفهای عبور لایههای CZS سنتز شده [۱۰].

خواص الکتریکی لایههای CZS ( تحرک حاملها، غلظت حاملها و رسانندگی الکتریکی ) با استفاده از اثر هال در دمای اتاق اندازه گیری و نتایج آن در جدول۳-۴ گزارش داده شده است. به طور کلی همهی لایههای نازک ۸۰ CZS - ۱۰ CZS نیمرسانای نوع p و غلظت حاملهای آنها بین <sup>3</sup> ۲۰<sup>۲۱</sup> cm × ۱۰<sup>۲۱</sup> میباشند. نمونه ما است. مقایسه نتایج نشان

میدهد که غلظت حاملها و رسانندگی با افزایش غلظت مس به طور قابل توجهی افزایش داشته است. در نهایت نمونهی ۸۰ CZS می تواند گزینهی بسیار مناسبی برای استفاده در سلولهای خورشیدی باشد.

Sample Bulk o	Bulk conce	concentration (×10 <sup>21</sup> cm <sup>3</sup> )			Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )			Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )				
code	As deposited	After 1 month	After 3 months	After 6 As After 1 After 3 months deposited month months		After 6 months	As deposited	After 1 month	After 3 months	After 6 months		
CZS 10	4.06	3.46	2.26	1.13	1.521	1.402	1.279	0.822	472	386.7	211	205.2
CZS 20	4.80	4.28	2.14	1.99	0.606	0.432	0,362	0,350	195.8	132.4	55.4	40.3
CZS 30	3.19	2.99	1.61	1.35	1.517	1,083	0.745	0.347	438.7	218,7	70.1	46,9
CZS 40	4.45	413	2,97	2.33	2.142	1,305	0.645	0.645	596.4	347.7	133	88,9
CZS 50	5.38	3.70	3.56	2.58	2.710	1.464	1.249	0.927	1231	764.5	464.6	377.1
CZS 60	8.01	7.32	5.97	4.06	1.645	0.748	0.533	0.170	882.6	306.9	61.3	30.5
CZS 70	10.1	7.79	6.40	4.23	2.681	2.726	1.514	1,490	2926	1928	1470	1152
CZS 80	6.64	5.69	2.79	1.34	3.519	3.253	2.927	1,745	2964	2827	2673	2495

جدول ۳-۴: پارامترهای الکتریکی لایههای CZS سنتز شده با نسبتهای متفاوت Cu/Cu+Zn [۱۰].

قس جارم: - سنترنمونه دای CuZnS-نتایج وبحث

#### ۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص اپتیکی، ساختاری، مورفولوژی و الکتریکی نمونههای سنتز شده CuZnS به روش اسپری پایرولیز در شرایط مختلف پرداخته شده است. پارامترهای مورد بررسی نمونههای سنتز شده عبارتند از تغییر نسبت مولی، تغییر آهنگ لایهنشانی، بررسی اثر بازپخت، تغییر دمای زیرلایه و شده عبارتند از تغییر نسبت مولی، تغییر آهنگ لایهنشانی، بررسی اثر بازپخت، تغییر دمای زیرلایه و تغییر نوع زیرلایه. برای بررسی خواص ساختاری نمونهها از دستگاه پراش پرتو ایکس XRD (مدل XRD تغییر نوع زیرلایه. برای بررسی کرو ایمان (مدل uRaman-532-Ci استفاده شد. همچنین برای بررسی مورفولوژی نمونهها از دستگاه میکرو رامان (مدل uRaman-532-Ci استفاده شد. همچنین برای بررسی مورفولوژی نمونهها از یک دستگاه میکرو ساختاری زمدن وبشی گسیل میدانی Acc (مدل yr) برای بررسی مورفولوژی نمونهها از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (EDX) نوع و رامان (مدل SHIT) استفاده شد. همچنین زمان ورمدی عناصر موجود در نمونهها از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (حمتگاه رمدل PESEM) استفاده شد. موزی و ایم رای روبشی گسیل میدانی Sugma CuZnS (مدل Patter Acc و رامان (مدل SHIT)) استفاده شد. همچنین مرای بررسی مورفولوژی نمونهها از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسل میدانی (مدل SHIT) میدانی Sugma Cuze Sugma Cuze Sugma کردی و ایکس (Shimadzu UV-Vis ۱۸۰۰ کردی خواص ایتیکی نمونهها از یک دستگاه طیفسنج ناحیه مرئی-فرابنفش (مدل Ecopia)) استفاده گردید.

**۲–۲ بررسی اثر نسبت مولی پیش مادههای مورد استفاده** لایههای نازک CuZnS از اسپری محلول آبی شامل ترکیبات اولیه کلرید مس، کلریدروی، تیوره و آب مقطر دوبار تقطیر مرک روی زیرلایه شیشهای تهیه شدند. از آب دوبار یونیزه شرکت مرک، به عنوان حلال استفاده شد. جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیهی این محلول و نمونه به روش اسپری پایرولیز در بخش ۲–۲ آمده است. در این قسمت به بررسی اثر نسبت مولی Cu:Zn:S پرداخته میشود. شرایط لایهنشانی برای اینکار در جدول ۴–۱ ذکر شده است. تحت این شرایط چندین بار عملیات سنتز تکرار شد لکن متاسفانه سنتز نمونهها با نامهای اک و S با ساختار بلوری موفقیت آمیز نبود. در ادامهی اینکار با بررسیهای بیشتر و تکرار عملیات سنتز یک نسبت مولی مناسب بدست آمد و سنتز نمونه با

نام نمونه	نسبت مولی Cu:Zn:S	فاصله نازلتا زیرلایه(cm)	فشارگازحامل (atm)	دمای زیرلایه(C°)	آهنگ لایهنشانی (ml/min)
S1	•/4 :1 :4/۵	٣٢	۱/۴	۳۵۰	۵
<b>S</b> <sub>2</sub>	۵/۴: ۱:۱	٣٢	۱/۴	۳۵۰	۵
<b>S</b> 3	۵/۴: ۱: ۲	٣٢	۱/۴	۳۵۰	۵

جدول ۴-۱: یارامترهای لایهنشانی لایههای CuZnS تهیه شده با نسبتهای مولی مختلف.

### ۴-۲-۲ بررسی خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها، الگوی پراش پرتو ایکس (ARD) آنها اندازه گیری شد. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های ا 2 و 22 نشانگر عدم تشکیل نانو ساختار CuZnS بوده و نتیجه اینکه ساختار این نمونه ها آمورف شدند. به عنوان نمونه یک الگوی پراش نمونه ی ا 2 در شکل ۴–۱ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی 3 در شکل ۴–۲ نشان داده شده است. قله های پراش در موقعیتهای <sup>0</sup>۲۷/۹۳ و<sup>0</sup>۳۲/۳۳ و<sup>0</sup>۶۶/۶۶ و<sup>0</sup>۶۴/۹۶ به ترتیب به پراش از دسته صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۰۱) و (۲۰۱) ساختار مکعبی 22 طبق شماره کارت استاندارد (۲۸۲–۰۲) مربوط می باشند. با استفاده از روابط شرر ( ۲–۳ و ۲–۲ و ۲–۱) ثابت شبکه این ساختار برابر ۸ ۵/۸ و اندازه متوسط بلورک آن برابر ۲۰۱۱ ۲۷/۱۲ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های پراش در موقعیتهای <sup>0</sup>۶۶/۸۶ و <sup>0</sup>۲۷/۱۲ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های مربوط می باشند. با استفاده از روابط شرر ( ۲–۳ و ۲–۲ و ۲–۱) ثابت شبکه این ساختار برابر ۱۲۸۰ و اندازه متوسط بلورک آن برابر ۲۰۱۱ ۲۱/۱۲ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های پراش در موقعیتهای <sup>0</sup>۶۶/۸۶ و <sup>0</sup>۶۶/۶۴ و ۱۵/۵۶ به ترتیب به دسته صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) و اندازه متوسط بلورک آن برابر ۲۰۱۲ (سیه صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های پراش در موقعیتهای <sup>0</sup>۶۶/۸۶ و ۱۲/۱۶ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های اندازه متوسط بلورک آن برابر ۲۰۱۲ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های پراش در موقعیتهای <sup>0</sup>۶۶/۸۶ و ۱۲/۱۶ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. همچنین قله های پراش در موقعیتهای ۱۸/۶۶ و ۲۰۱۸ و در ۲۰۱۶ و ۱۰۵/۵۶ به ترتیب به دسته صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) و ۱۸/۳۸ (دسته صفحات اشاره شده) بدست آمد. سایر پارامترهای ساختاری نمونهی در در بخش بعدی



شکل۴-۲: الگوی XRD نمونه S<sub>3</sub>.

**۴–۲–۲ بررسی طیف رامان** شکل ۴–۳ طیف های رامان نمونه های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> و S<sub>2</sub> را نشان می دهد. قله های تشکیل شده در موقعیت ۵۶۰cm<sup>-1</sup> مربوط به شیشه بوده است. همچنین قله تشکیل شده در موقعیت <sup>1–</sup>۴۶۸ cm مربوط به تشکیل ساختار بلوری Cu<sub>2</sub>S بوده است[۳،۵،۱۰]. بررسی طیف رامان نشان می دهد که نسبت مولی مناسب در نمونهی S<sub>3</sub> باعث تشکیل ساختار بلوری شده است.



شکل  $F = \mathbb{S}_2$  و  $S_2$  و  $S_2$  و  $S_2$  و  $S_2$  و  $S_2$ 

۲–۳ بررسی آهنگ لایهنشانی روی لایههای نانوساختار و الکتریکی لایههای نانوساختار CuZnS در این بخش تأثیر تغییر آهنگ لایهنشانی بر خواص ساختاری، اپتیکی، مورفولوژی و الکتریکی لایههای در این بخش تأثیر تغییر آهنگ لایهنشانی بر خواص ساختاری، اپتیکی، مورفولوژی و الکتریکی لایههای نازک CuZnS انباشت شده بر روی زیرلایههای شیشههای به روش اسپری پایرولیز پرداخته شده است. به منظور بررسی اثر آهنگ لایهنشانی، نمونهها در سه آهنگ لایهنشانی مختلف ml/min ۵ ml/min مختلف ماساست ۹ ساختاری به منظور بررسی اثر آهنگ لایهنشانی، نمونهها در سه آهنگ لایهنشانی مختلف ml/min ۵ ml/min و ml/min ۵ ml/min تهیه نمونههای شدند. در تهیه نمونههای ذکر شده سایر پارامترهای لایهنشانی ماند ارتفاع افشانه تا صفحه داغ (۳۰ ۳۲)، فشار هوا جهت اسپری (۳۴ atm) و دمای زیرلایه لایهنشانی مانند ارتفاع افشانه تا صفحه داغ (۳۵ ۳۲)، فشار هوا جهت اسپری (۳۴ ها) و دمای زیرلایه (۲۰ ۵۰ ۳۲) ثابت در نظر گرفته شده است. نمونه دی همان نمونهی دی همان زیره در بخش قبلی (۴–۲) میباشد.

## ۴-۳-۱ بررسی خواص ساختاری

به منظور بررسی خواص ساختاری نمونهها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) آنها اندازه گیری شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونهها در شکل ۴–۴ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از طیفهای پراش پرتو ایکس نشان میدهد که در هر سه نمونهی 3<sub>8</sub> A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> ساختار مکعبی Cu<sub>2</sub>S طبق شماره کارت استاندارد (۱۲۸۷– ۰۲) و ساختار مکعبی ZnS طبق شماره کارت استاندارد (۰۵۶۶– ۰۵) تشکیل شده است. در این الگو هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فازهای ناخالصی مشاهده نمی شود. مقادیر اندازه متوسط بلورکها با استفاده از روابط شرر (۲–۳) و ویلیامسون–هال (۲–۷) برای ساختار Cu<sub>2</sub>S به کمک ممتحصههای مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و برای ساختار ZnS به کمک مشخصههای مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و برای ساختار ZnS به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و (۲۰۱) و را ۲۰۱) و برای ساختار ZnS به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۳۱۱) برای هر سه نمونه ی 3 و  $I_{1}$  محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۲–۴ آمده است. دیگر پارامترهای ساختاری نمونهها از قبیل ثابت شبکه (۵) (رابطه ۲–۲)، کرنش شبکه بلوری (ع)، چگالی در رفتگیها در واحد حجم (δ) (رابطه ۲–۵) محاسبه و در جدول ۴–۲ گزارش شده بلوری (ع)، چگالی در رفتگیها در واحد حجم (δ) (رابطه ۲–۵) محاسبه و در جدول ۴–۲ گزارش شده پراش، کاهش یافته است. درصد فازها برای هر سه نمونه  $I_{4iot}$  می محاسبه و در جدول ۴–۲ گزارش شده پراش، کاهش یافته است. درصد فازها برای هر سه نمونه  $I_{4iot}$  محاسبه و در جدول ۴–۲ گزارش شده پراش، کاهش یافته است. درصد فازها برای هر سه نمونه  $I_{4iot}$  محاسبه و در جدول ۴–۲ گزارش شده پراش، کاهش یافته است. درصد فازها برای هر سه نمونه  $I_{2}$  محاسبه و در جدول ۶ محته مای پراش، کاهش یافته است. درصد فازها برای هر سه نمونه  $I_{2}$  ما و  $I_{4iot}$  سطح زیر منحنی محاسبه شد. در این رابطه  $I_{4iot}$  سطح زیر منحنی قلههای پراش برای فاز موردنظر و  $I_{2}$  سطح زیر منحنی محاسبه شد. در این رابطه  $I_{4iot}$  سطح زیر منحنی قلههای پراش برای فاز موردنظر و  $I_{2}$  منجه منه محاسبه شد. در این رابطه  $I_{4iot}$  مواد در حدول ۴–۲ گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که با کاهش آهنگ لایه نشانی درصد فازها در جدول ۴–۲ گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که با کاهش آهنگ اینه است. مقایسه نتایج نشان می دهد که با کاهش آه در مدو فاز 20 کاهش و درصد فاز 20 کام می دهد که با کاهش آهنگ یا محاسبه مدر که ما محاسبه قد که با کاهش آه می درمد فاز و درمد فاز 20 کاهش و درصد فاز 20 کاهش و درصد فاز 20 کام می می مدم در می در تر و درمد فاز 20 کاهش و درصد فاز 20 کام می مدم در می می مدم در می می مدر در می در که می درم می و درصد فاز 20 کام می مدر در کی کاهش



شكل ۴-۴: الگوی XRD نمونههای S<sub>3</sub> ، A<sub>2</sub> و A<sub>1</sub>

نمودارهای ویلیامسون-هال ( $\beta \cos\theta - \sin\theta$ ) رسم شده برای محاسبه اندازه متوسط بلورکها و همچنین کرنش شبکه بلوری برای نمونههای  $S_1$   $A_2$   $A_1$  و 2A به ترتیب در شکلهای  $4-\delta$  و  $4-\delta$  و  $4-\delta$  و  $4-\delta$  و نشان داده شده است. مقادیر اندازه متوسط بلورکها با استفاده از روابط شرر و ویلیامسون-هال نمونهها اختلاف دارند که میتواند به دلیل حضور کرنش در شبکه بلوری باشد. علامت منفی کرنشهای بدست آمده در فاز  $S_2$  نمونههای  $A_1$  و 2A نشانگر این واقعیت است که کرنش موجود در شبکه بلوری این نمونهها از نوع تراکمی است. بیشترین کرنش برای فاز  $S_1$  نمونه  $S_3$  بورت باشد و اختلاف زیاد اندازه متوسط بلورکهای این فاز بدست آمده با روابط ویلیامسون-هال و شرر نیز میتواند به همین دلیل متوسط بلورکهای این فاز بدست آمده با روابط ویلیامسون-هال و شرر نیز میتواند به همین دلیل




شکل ۴–۷: الف و ب) نمودارهای ویلیامسون – هال نمونهی 🗛.

جدول ۴-۲: پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از دادههای XRD نمونههای S<sub>3 ه</sub>A<sub>1</sub> و A<sub>2.</sub>

نام نمونه	a(A°)	D(nm)	D(nm)	$\delta(\times 1 \cdot )$	( <sup>*, ,</sup> , , ) 3	درصد فاز
		( از رابطه شرر)	(از رابطه	(nm <sup>-2</sup> )		
			ويليامسون-هال)			
S <sub>3</sub> (Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۲	20/12	۲۸/۳۵	۱/۳۶	١/۶٨	۳۷/۹۶
S <sub>3</sub> (ZnS)	۵/۳۷	۱۸/۳۸	۵۷/۵۳	۲/٩۶	37/80	۶۲/۰۳
$A_2(Cu_2S)$	۵/۵۲	۳۷/۰۹	79/49	• /Y	- •/ <b>\</b>	۲۸/۸۵
$A_2(ZnS)$	۵/۳۷	22/28	۳۸/۷۳	۲/۰	१/९४	۷۱/۷۵
A <sub>1</sub> (Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۰	۳۳/۹۹	۲۳/۹۰	• / λ	- 1 / ۲	37/14
A <sub>1</sub> (ZnS)	۵/۳۷	۲۱/۰۵	۳۳/۳۳	۲/۲	١/٨١	87/19

۴-۳-۲ بررسی طیف رامان

شکل ۴–۸ طیفهای رامان نمونههای 3<sub>3</sub>، A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> را نشان میدهد. قله تشکیل شده در موقعیت <sup>۱</sup>-cm ۴۶۸ مربوط به تشکیل ساختاری بلوری Cu<sub>2</sub>S بوده و قلهی بسیار ضعیف دیگر در موقعیت <sup>۱</sup>-۲۶۱ cm مربوط به تشکیل ساختار بلوری ZnS میباشد[۳٬۵٬۱۰]. مقایسه طیفهای رامان نشان میدهد که با کاهش آهنگ لایهنشانی شدت نسبی قلهی <sup>۱</sup>-۴۶۸ cm



شکل ۴-۸: طیفهای رامان نمونههایA<sub>1</sub> ، S<sub>3</sub> و A<sub>2</sub> .

۴–۳–۳ بررسی مورفولوژی نمونهها شکل ۴–۹ مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) از سطح نمونههای ۶۵ مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی مروبشی اثر میدان (FESEM) از مقطع نمونههای ۵۶، ۹۸ و A2 میباشد. بررسی تصاویر FESEM از سطح نمونهها نشان میدهد که با کاهش آهنگ لایهنشانی دانه بندی نمونهها به طور قابل توجهی تغییر کرده و میزان تخلخل تا حد زیادی افزایش مییابد.

بررسی تصاویر FESEM از سطح نمونهی S<sub>3</sub> نشان میدهد که سطح نمونه از خوشههای بهم چسبیده با ابعاد متوسط ۸۲ nm که شامل دانههای ریزتر کروی شکل با ابعاد متوسط ۳۸ ۲۹ میباشند تشکیل شده است. از تصاویر FESEM عرضی ضخامت این لایه حدود ۳۵۵ mm بدست آمد.

بررسی تصاویر FESEM از سطح نمونه یA۱ نشان می دهد که سطح این نمونه شامل نانو ذرات کروی شکل با ابعاد متوسط nm و نانو صفحات درهم فرورفته با ابعاد مختلف و ضخامت حدود nm ۳۵ nm می باشد. از تصاویر FESEM عرضی ضخامت این لایه nm ۱۳۶ بدست آمد.

بررسی تصاویر FESEM نمونه یA2 نشان می دهد که سطح نمونه از نانو صفحات درهم فرورفته ای به ضخامت متوسط ۳۰ nm تشکیل شده است. در فضای بین این صفحات خلل و فرج زیادی وجود دارد. از تصاویر FESEM عرضی ضخامت این لایه حدود ۳m ۴۴۰ بدست آمد.



شکل ۴–۹: تصاویر FESEM از سطح نمونههای A2،S3 و A1 در مقیاسهای ۲۰۰ nm (راست)و μm (چپ).



شکل ۴–۱۰: تصاویر FESEM از مقطع نمونههای S<sub>3</sub>، S<sub>2</sub> و A<sub>1</sub> در مقیاس ۲۰۰ nm .

### EDX بررسی طیف ۴–۳–۴

نتایج مربوط به طیف EDX نمونههای S<sub>3</sub>، A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> به ترتیب در شکل ۴– ۱۱ نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری وجود عناصر Cu و S را در هر سه نمونهی سنتز شده تایید می کند. مقادیر بدست آمده از آنالیز EDX در جدول ۴–۳ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده نشان میدهند که به طور کلی با کاهش آهنگ انباشت درصد اتمی S افزایش و درصد اتمی Cu کاهش یافته است. همچنین با کاهش آهنگ انباشت درصد اتمی R ابتدا قدری کاهش (نمونه A) و سپس به طور قابل توجهی افزایش یافته است (مونه A). در نمونههای S3 و A درصد اتمی Qu و در نمونه A) و سپس به طور قابل توجهی دیگر اتمهای ترکیب A). در نمونههای S3 و A درصد اتمی Qu و در نمونه A) و سپس ای درصد اتمی Cu افزایش افزایش افزایش از از ا

				• • • • •	-	
نام نمونه	درصدوزنی Cu	درصداتمی Cu	درصدوزنی Zn	درصداتمی Zn	درصدوزنی S	درصداتمی S
<b>S</b> <sub>3</sub>	۴۷/۱	34/21	۳۱/۵	20/41	71/4	۳۵/۳۰
A <sub>2</sub>	۴٧/٩	39/15	۲۸/۲	22/27	۲۳/۸	۳۸/۵۱
<b>A</b> <sub>1</sub>	۲۷/۷	21/76	۴۳/۷	۳۳/۴۸	۲۸/۶	44/81

.A2 جدول ۴–۳ : درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای  $\mathbf{S}_3$  و A1 ، $\mathbf{S}_2$ 



شکل ۴-۱۱: طیف EDX نمونه های 3<sub>3</sub>، A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub>.

## ۴-۳-۴ بررسی خواص اپتیکی

طیفهای جذب، عبور و بازتاب نمونهها در بازهی طول موجی nm ۱۰۰۰–۴۰۰ اندازه گیری شدند که نتایج آنها در شکل ۴–۱۲ نشان داده است. مقایسه طیف جذب لایهها نشان میدهد که در سراسر بازهی طول موجی اندازه گیری شده نمونهی A2 دارای بیشترین میزان جذب و نمونهی A1 دارای کمترین میزان جذب است. تغییرات جذب در نزدیکیهای گاف نواری نمونهها قابل توجه میباشد. بررسی طیف عبور لایهها نشان میدهد که نمونهی A1 دارای بیشترین میزان عبور و نمونهی S3 دارای کمترین میزان عبور در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده است. در بررسی طیفهای عبور مشاهده شد که با کاهش آهنگ لایهنشانی لبه جذب نمونهها یک جابجایی آبی (افزایش گاف نواری) از خود نشان می دهد. بررسی طیف بازتاب لایهها نشان میدهد که نمونهی A<sub>1</sub> دارای بیشترین بازتاب در سراسر ناحیه طول موجی اندازه گیری شده است که این میتواند به دلیل مورفولوژی سطح این نمونه در مقایسه با نمونههای دیگر باشد. بررسی تصاویر FESEM از سطح لایهها این رفتار را تایید میکند. همانگونه که در بخشهای قبلی نیز اشاره شد همهی نمونهها دارای دو گاف نواری هستند. گاف نواری کمتر مربوط به تشکیل ساختار Cu2S میباشد و گاف دوگانه انرژی نیز تایید کننده رفتار آلیاژی ترکیب CZS است. گاف نواری مستقیم نمونهها با استفاده از ضریب جذب (۸-۲) و رابطه تاوک (۲-۹) و برونیابی بخش خطی این نمودار با محور انرژی محاسبه شد و در شکل ۴–۱۳ نشان داده است. مقادیر گاف نواری نمونهها در جدول ۴-۴ گزارش شده است. در فاز Cu2S کمترین مقدار گاف نواری در نمونه A2 (۲/۱۳ eV) و بیشترین مقدار گاف نواری در نمونهی A1 (۲/۵۶ eV) و در فاز ZnS کمترین مقدار گاف نواری در نمونه S<sub>3</sub> (۲/۶۸ eV) و بیشترین مقدار گاف نواری در نمونهی A<sub>1</sub> (۳/۴۶ eV) مشاهده شد این نتایج با درصد فاز گزارش شده در جدول ۴–۲ در توافق است. نمونه A2 دارای کمترین درصد فاز Cu2S (۲۸/۸۵) و نمونهی S3 دارای بیشترین درصد فاز Cu2S (۳۷/۹۶) میباشد. نتایج بدست آمده برای گاف نواری تقریبا در توافق با کارهای دیگران است[۵،۱۰].



شکل ۴–۱۲: الف) طیفهای جذب، ب) عبور و ج) بازتاب نمونههای S<sub>3</sub> و A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub>.



.A2 شکل  $h^2$  : منحنی تغییرات (lpha hv) برحسب hv نمونههای  $A_1$   $S_3$  و

 $A_2$  جدول 4-4: گاف نواری نمونههای  $S_3$   $A_1$  و

نام نمونه	S <sub>3</sub> (Cu <sub>2</sub> S)	S <sub>3</sub> (ZnS)	$A_2\left(Cu_2S\right)$	A <sub>2</sub> (ZnS)	$A_1(Cu_2S)$	A <sub>1</sub> (ZnS)
گاف انرژی (eV)	۲/۴۶	۲/۶۸	۲/۱۳	۳/۲۲	۲/۵۶	۳/۴۶

۴-۳-۴ بررسی خواص الکتریکی

خواص الکتریکی نمونههای 3<sub>3</sub> A<sub>1</sub> و A<sub>2</sub> با استفاده از روش اثر هال بررسی و نتایج آن در جدول ۴–۵ نشان داده شده است. علامت مثبت در ضریب هال نشان داد که هر سه نمونه نیمرسانای نوع p هستند. مقایسه مقادیر نشان میدهد که با کاهش آهنگ لایهنشانی رسانندگی ابتدا افزایش و سپس کاهش مییابد. چگالی حاملهای بار نیز از این قاعده تبعیت میکند. نمونه A<sub>2</sub> دارای بیشترین رسانندگی و نمونه A<sub>1</sub> دارای کمترین مقدار رسانندگی میباشند. نتایج بدست آمده برای نمونهی S<sub>3</sub> در توافق با کارهای دیگران است[۴،۱۰].

نام	رسانندگی	مقاومت ويژه	مقاومتصفحهاي	تحرک	چگالی
نمونه	$(\Omega \cdot cm)^{-1} (\times 1 \cdot r)$	$(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot {}^{-r})$	$(\Omega/cm^{r})$	$(cm/v \cdot s)$	حاملهایبار
					$(\times 1 \cdot \tau_1)$
<b>S</b> <sub>3</sub>	• /V&Y	١/٣٢	८४/९४	١/۵٢١	٣/٠٠
<b>A</b> <sub>2</sub>	٣/٧٧	•/٢٧	21/26	•/881	۳۷/۸
A <sub>1</sub>	•/١٩٩	۵/۰۴	•/•۵١	•/• ٣٨	۳۲/۸

جدول ۴–۵: پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونههای 33، A1 و A2.

۴-۴ بررسی تأثیر بازپخت بر لایههای نانو ساختار CuZnS

در این قسمت به بررسی اثر دمای بازپخت روی خواص نانو ساختارهای CuZnS که به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشهای با همان شرایط ذکر شده در بخش ۴-۲ انباشت شدند، پرداخته شده است. معمولا عملیات بازپخت پس از فرایند لایهنشانی می تواند منجر به بهبود کیفیت ساختاری لایه گردد. در اینکار عملیات بازپخت در دمای ۲۰۵۰ در اتمسفر آزمایشگاه به مدت یک ساعت انجام شد. نمونه بدون بازپخت دی و نمونه بازپخت شده در دمای ۲۰۵۰، <sub>S3B</sub> نامگذاری شدند. در ادامه خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و مورفولوژی نمونهها بررسی شدند.

۴-۴-۱ بررسی خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونههای CuZnS بدون بازپخت S<sub>3</sub> و بازپخت شده S<sub>3B</sub> در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. مقایسه نتایج بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونهها به طور واضح نشان دهندهی این واقعیت است که عملیات بازپخت انجام شده به منظور رسیدن به ساختار بلوری موفقیت آمیز بوده است. به همین دلیل در بخش بعدی سنتز نمونهها در دماهای بالاتری نیز انجام شد. مشابه نمونهی  $S_3$  نمونهی  $S_{3B}$  نیز شامل ساختارهای  $S_{2}$  و ZnS و ZnS مکعبی طبق شماره کارتهای استاندارد (۱۲۸۷ – ۰۲) و (۰۵۶۶– ۰۵) میباشد. مقادیر اندازه متوسط بلور کها با استفاده از روابط شرر (۲–۳) و ویلیامسون–هال (۲–۷) برای ساختار  $S_{2}$  به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) و (۲۱۰) و برای ساختار ZnS به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۲۰) و (۱۳۱) (۲۰۰) و (۲۰۰) و (۲۰۱) و برای ساختار ZnS به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و برای هر دو نمونهی  $S_{3}$  محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۴–۶ آمده است. دیگر پارامترهای ساختاری نمونهی  $S_{3}$  از قبیل ثابت شبکه (۵) (رابطه ۲–۲)، کرنش شبکه بلوری (٤)، چگالی در رفتگیها در واحد نمونهی  $S_{3}$  از قبیل ثابت شبکه (۵) (رابطه ۲–۲)، کرنش شبکه بلوری (٤)، چگالی در رفتگیها در واحد حجم (۵) (رابطه ۲–۵) و درصد خلوص فازها از رابطهی  $\frac{A_i}{A_{tot}}$  بدست آمدند و با نمونهی  $S_3$  (بخش ۳–۴) محاسبه شده بود مقایسه و نتایج حاصل در جدول ۴–۶ گزارش شده است. درصد تشکیل فاز ZnS در نمونه  $S_3$  در نمونه  $S_3$  و در نمونه  $S_{3B}$  بیشتر از فاز  $S_{2D}$  است.



شکل ۴–۱۴: الگوی XRD نمونه S₃ (بدون بازپخت) و نمونهی S₃B (بازپخت شده در دمای℃ ۴۵۰).

نمودارهای ویلیامسون-هال رسم شده برای محاسبه اندازه متوسط بلورکها و همچنین کرنش شبکه بلوری برای نمونهی S<sub>3B</sub> در شکل ۴–۱۵ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده در جدول ۴–۶ گزارش شده است. با مقایسه نتایج مشاهده میشود که به طور کلی بر اثر عملیات بازپخت اندازه دانهها افزایش و کرنش در شبکه بلوری کاهش یافته است. علامت منفی در کرنش نمونهی (S<sub>3B</sub>(ZnS نشان دهندهی کرنش فشاری و علامت مثبت در کرنش بقیه نمونهها نشان دهندهی کرنش کششی در این لایهها است. همچنین اندازه متوسط بلور کهای محاسبه شده به روش ویلیامسون-هال در نمونه S<sub>3</sub> و فاز Cu<sub>2</sub>S نمونه S<sub>3B</sub>، نسبت به روش شرر افزایش داشته که میتواند به دلیل وجود کرنش در شبکه بلوری باشد.



شکل ۴-1۵: الف و ب) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونهیS<sub>3B</sub>.

.S3B 9	1 S3	ونههاي	XRD نم	دادههای	ا استفاده از	حاسبه شده د	ساختاری مع	امترهای	۴–9: بار	حدول '
/										

نام نمونه	a(A°)	D(nm)	D(nm)	$\delta(\times 1 \cdot )$	( <sup>7</sup> • ℓ ×) 3	درصد فاز
- ,	, ,	( از رابطه شرر)	(از رابطه	(nm <sup>-2</sup> )		
			ويليامسون-هال)			
$S_3(Cu_2S)$	۵/۵۲	21/12	۲۸/۳۵	۱/۳۶	١/۶٨	۳۷/۹۶
S <sub>3</sub> (ZnS)	۵/۳۷	۱۸/۳۸	۵۷/۵۳	۲/٩۶	۳/۶۵	۶۲/۰۳
S <sub>3B</sub> (Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۲	37/88	۵۱/۹۳	• / ٧ •	• / ٧ ٧	36/21
S <sub>3B</sub> (ZnS)	۵/۴۰	22/1	27/22	۲/۰۴	_•/٣٧	87/47

#### ۴-۴-۲ بررسی طیف رامان

شکل ۴-۱۶ طیفهای رامان نمونههای S<sub>3</sub>و S<sub>3</sub>و را نشان میدهد. قلهی تشکیل شده در موقعیت <sup>1-</sup>cm ۴۶۸ مربوط به تشکیل ساختار بلوری Cu<sub>2</sub>S بوده است[۳،۵،۱۰]. بررسی طیفهای رامان نشان میدهد که شدت نسبی قله Cu<sub>2</sub>S در نمونهی S<sub>3</sub> بیشتر بوده و عملیات بازپخت باعث کاهش قله Cu<sub>2</sub>S در نمونهی S<sub>3B</sub> شده است.



# ۴-۴-۳ بررسی مورفولوژی نمونهها

برای بررسی مورفولوژی نمونه S<sub>3</sub>B و همچنین ضخامت لایه تصاویر FESEM از سطح و مقطع آن ثبت گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و مقطع نمونههای S<sub>3</sub>B و S<sub>2</sub>A ترتیب در شکلهای ۲-۹۲ و ۴-۱۸ در مقیاسهای مختلف نشان داده شده است. مقایسه تصاویر FESEM نمونهی S<sub>3</sub>B با S<sub>3</sub> نشان می دهد که عملیات بازپخت باعث شده نحوهی دانه بندی نمونهی S<sub>3</sub>B بهتر شود. ضخامت لایه S<sub>3</sub> ( بازپخت شده ) mn ۵۵۳ بدست آمد که نسبت به S<sub>3</sub> ( قبل از بازپخت ) تغییر نداشته است. بررسی تصاویر FESEM نمونه S<sub>3</sub>B نشان می دهد که سطح نمونه شامل نانو صفحات و دانههای تقریبا مروی شکل است که نانو صفحات دارای ابعاد متوسط mn ۱۹۶۹ و دانههای کروی دارای ابعاد متوسط m A هستند که سطح زیرلایه را پوشانیدهاند. خلل و فرج موجود در سطح نمونه S<sub>3</sub>B از سطح نمونه S<sub>3</sub>B از سطح نمونه S<sub>3</sub>



شکل ۴–۱۷ : تصاویر FESEM از سطح نمونههای S<sub>3</sub> و S<sub>3</sub> در مقیاسهای ۲۰۰ nm (راست)و μm (چپ).



شکل ۴–۱۸ : تصویر FESEM از مقطع نمونهی S<sub>3B</sub> در مقیاس ۲۰۰ nm.

#### EDX بررسی طیف ۴-۴-۴

نتایج مربوط به طیف EDX نمونهی S<sub>3B</sub> در شکل ۴–۱۹ نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده برای این نمونه که تقریباً مشابه با مقادیر بدست آمده از طیف EDX نمونهی S<sub>3</sub> (شکل ۴–۱۱) می باشد. مقادیر بدست آمده از آنالیز EDX در جدول ۴–۷ گزارش شده است. عملیات بازپخت باعث کاهش محسوس درصد اتمهای Cu و Zn و افزایش S شده است.

نام نمونه	درصد وزنی Cu	درصد اتمی Cu	درصد وزنی Zn	درصد اتمی Zn	درصد وزنی S	درصداتمی S
<b>S</b> <sub>3</sub>	۴۷/۱	34/21	۳۱/۵	20/62	۲۱/۴	۳۵/۳۰
S <sub>3B</sub>	۴۵/۰	36/21	<b>Ld/L</b>	22/22	Y 0/Y	۴۰/۹۷

جدول ۴–۷: درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای S<sub>3</sub>B و S<sub>3</sub>B.



شكل ۴–۱۹ : طيف EDX نمونهي S<sub>3B</sub>.

# ۴-۴-۵ بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونهها طیفهای جذب، عبور و بازتاب آنها در بازهی طول موجی nm ۲۰۰۰–۲۰۰۰ اندازه گیری شدند. منحنیهای جذب، عبور و بازتاب نمونههای S<sub>3</sub> و S<sub>3</sub> در شکل ۴–۲۰ نشان داده شده است. میزان جذب در نمونه S<sub>3</sub> در سراسر ناحیه طول موجی اندازه گیری شده بیشتر از نمونه S<sub>3</sub> است. به طور بالعکس میزان عبور در نمونه S<sub>3</sub> بیشتر از نمونه S<sub>3</sub> است. یک جابجایی قرمز در لبه جذب نمونه بازپخت شده (S<sub>3</sub>) مشاهده می شود که نشان دهنده کاهش گاف نواری این نمونه است. میزان بازتاب از سطح نمونه S<sub>3</sub> می بیشتر از بازتاب از سطح نمونه S<sub>3</sub> می باشد که این با توجه به تصاویر FESEM از سطح نمونهها به نوع مورفولوژی لایهها مربوط میشود. سطح نمونه S<sub>3</sub>B S<sub>3B</sub> دارای خلل و فرج بیشتری نسبت به سطح نمونه S<sub>3</sub> میباشد. گاف نواری مستقیم نمونهی S<sub>3</sub>B با استفاده از ضریب جذب (۸–۲) و رابطه تاوک (۲–۹) eV (۷–۳ و Vov بدست آمدند که با مقایسه با مقادیر گاف نواری نمونه S<sub>3</sub> (جدول ۴–۴) در هر دو فاز S<sub>2</sub>D و ZnS کاهش گاف نواری مشاهده میشود. شکل ۴–۲۱ منحنی تغییرات (<sup>2</sup> م) بر حسب hv نمونههای S<sub>8</sub> و S<sub>3</sub> را نشان میدهد. همانگونه که در بخشهای قبلی نیز اشاره شد هر دو نمونه دارای دو گاف نواری هستند. گاف نواری کمتر مربوط به تشکیل ساختار S<sub>2</sub>D میباشد و گاف دوگانه انرژی نیز تایید کننده رفتار آلیاژی ترکیب CZS است.



شکل ۴-۲۰ : طیفهای الف) جذب و ب) عبور ج) بازتاب نمونههای S3 و S3.



شکل ۴–۲۱: منحنیهای تغییرات (ahv²) برحسب hv نمونههای S3 و S3B.

۴-۴-۶ بررسی خواص الکتریکی خواص الکتریکی نمونهی S3B با استفاده از روش اثر هال بررسی و نتایج آن در جدول ۴-۸ گزارش شده و با نمونهی S3 مقایسه شده است. نمونهی S3B نیز مشابه نمونهی S3 نیمرسانای نوع p بوده است. مقایسه نتایج نشان میدهد که چگالی حاملهای بار و رسانندگی بر اثر عملیات بازپخت افزایش چشمگیری داشته است که میتواند به دلیل بهبود ساختار بلوری و حذف نواقص بلوری با بازپخت باشد.

رسانندگی	مقاومت ويژه	مقاومت صفحهاي	تحرک	چگالی
$(\Omega \cdot cm)^{-1} (\times 1 \cdot ")$	$(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot {}^{-r})$	$(\Omega/cm^{\gamma})$	$(cm/v \cdot s)$	حاملهای بار
				$(\times 1 \cdot \tau)$
•/Y&Y	١/٣٢	<b>۲</b> ٩/٧٩	1/211	٣/٠٠
۶/۲۱	•/181	18/10	1/478	۲۷/۰
	رسانندگی ( $(\Omega \cdot cm)^{-1}( imes 1 \cdot r)$ - /۷۵۷ ۶/۲۱	مقاومت ویژه رسانندگی ( $\Omega \cdot cm$ ) <sup>-1</sup> (× ۱۰ <sup>۳</sup> ) ( $\Omega \cdot cm$ )(× ۱۰ <sup>-۳</sup> ) -/۷۵۷ ۶/۲۱ -/۱۶۱	مقاومت صفحهای       مقاومت ویژه       رسانندگی $(\Omega \cdot cm)^{-1}(\times 10^{-7})$ $(\Omega \cdot cm)(\times 10^{-7})$ $(\Omega/cm^{7})$ $\cdot/Y\Delta Y$ $1/۳7$ $\Upsilon 9/Y9$ $\cdot/Y\Delta Y$ $1/87$ $1/81$	تحرک $(\Omega \cdot cm)^{-1}(\times 1 \cdot ")$ مقاومت ویژه $(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot ")$ رسانندگی $(\Omega / cm^{Y})$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}(\times 1 \cdot ")$ $(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot -")$ $(\Omega / cm^{Y})$ $(1/0 Y)$ $(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot -")$ $(1/0 Y)$ $(1/0 Y)$ $(1/0 Y)$ $(1/0 Y)$ $(1/0 Y)$ $(1/1 Y)$ $(1/1 Y)$ $(1/1 Y)$ $(1/1 Y)$ $(1/1 Y)$

جدول ۴-۸ : پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونههای S<sub>3</sub>B و S<sub>3</sub>B.

۴–۵ تأثیر دمای زیر لایه روی لایه های نانو ساختار CuZnS به منظور رشد لایه های با کیفیت ساختاری بهتر، نمونه های جدیدی در دماهای مختلف زیر لایه ۵۰۴۰، به منظور رشد لایه های با کیفیت ساختاری بهتر، نمونه های جدیدی در دماهای مختلف زیر لایه ۵۰۰۰، ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۲۰۰۰ ماری شدند.

همانگونه که اشاره گردید سایر پارامترهای لایهنشانی شامل ارتفاع افشانه تا سطح داغ (۳۲ cm)، آهنگ لایهنشانی (ml/min ۵)، فشار گاز حامل (۱/۴ atm) ثابت در نظر گرفته شدند و نتایج خواص نمونههای سنتز شده جدید را با نمونهی S<sub>3</sub> مقایسه کردیم.

# ۴-۵-۱ بررسی خواص ساختاری

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونههای CuZnS سنتز شده دماهای زیرلایه متفاوت در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. بررسی طیف پراش نمونه Cu2n تشکیل ساختارهای Cu<sub>2</sub>S و ZnS را نشان می دهد. قلههای مشخص شده با علامت & در طرح پراش مربوط به حضور فاز ناخالصی ZnS می باشد. بررسی طیف پراش نمونههای 500-S و 500-S تشکیل ساختار Cu<sub>2</sub>S را نشان می دهد. قلههای مشخص شده با علامت & و @ در طرح پراش مربوط به حضور فازهای ناخالصی ZnS و CuO می باشد. بر کلی بر خلاف تصور ما افزایش دمای زیرلایه به طور قابل توجهی باعث تضعیف تشکیل فازهای مکعبی Cu<sub>2</sub>S و ZnS شده که این یعنی کیفیت ساختاری لایهها کاهش یافته و تشکیل فازهای ناخالصی ZnO و Cu و ZnS شده که این یعنی کیفیت ساختاری لایهها کاهش یافته و تشکیل فازهای ناخالصی Cu و ZnS شده که این یعنی کیفیت ساختاری لایهها کاهش یافته و تشکیل فازهای ناخالصی Cu و ZnS شده که این یعنی کیفیت ساختاری لایهها کاهش یافته و تشکیل فازهای ناخالصی Cu و ZnC شده که این یعنی کیفیت ساختاری لایهها کاهش یافته و تشکیل فازهای ناخالصی Cu و ZnO و Cu و ZnS بر ان اندازه متوسط بلور کهای نمونهی 400-S به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۰۰) برای ساختار Cu<sub>2</sub>S و قلهی (۱۱۱) برای ساختار ZnS ، نمونهی 450-S به کمک مشخصههای قله (۱۱۱) برای ساختار Cu<sub>2</sub>S و نمونهی 500-S به کمک مشخصههای قلههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و شکر) برای ساختار Cu<sub>2</sub>S با استفاده از روابط شرر محاسبه شدند همچنین کرنش از رابطهی شرر، ثابت شبکه، درصد خلوص فازها و چگالی دررفتگی در واحد حجم، محاسبه و نتایج در جدول ۴–۹ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهد که با افزایش دمای زیرلایه اندازه متوسط بلور کها افزایش و کرنش کاهش یافته است که علت آنرا میتوان به افزایش فازهای ثانویه در نمونهها نسبت داد.



شكل ۴-۲۲ : الگوهای پراش پر تو ایكس XRD نمونههایS ، S-450 ، S-450 و S-450.

جدول ۴-۹ : پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از دادههای XRD نمونههایS-450، S-400، S

نام نمونه	a(A°)	D(nm)	$\delta(\times 1 \cdot )$	(× ) · <sup>-</sup> ″) 3	درصد فاز			
		( از رابطه شرر)	(nm <sup>-2</sup> )	(از رابطه شرر)				
$S_3(Cu_2S)$	۵/۵۲	21/12	۱/۳۶	١/٢٧	۳۷/۹۶			
S <sub>3</sub> (ZnS)	۵/۳۷	۱۸/۳۸	۲/٩۶	١/٩٧	۶۲/۰۳			
S-400 (Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۶	۳۷/۰۴	•/٧٢٨	•/94	40/01			
S-400 (ZnS)	۵/۴۰	30/40	•/४९४	•/٩٧	۶/ • ۸			
S-450 (Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۵	87/88	•/٧•۶	•/٩٢	26/28			
S-500 (Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۴	42/21	•/۵۲۶	٠/٨٢	14/88			

.S-500 g

### ۴-۵-۴ بررسی طیف رامان

طیفهای رامان لایههای نیمرسانای CuZnS سنتز شده در دماهای زیرلایههای متفاوت در محدودهی ۲۵۰-۶۰۰ nm اندازه گیری شدند. در شکل ۴-۲۳ طیفهای رامان نمونههای S<sub>3</sub> و 600-S و S-450 و S-450 م S-500 نشان داده شده است. قله تشکیل شده در موقعیت <sup>1-</sup>۴۸ مربوط به تشکیل ساختار بلوری Cu<sub>2</sub>S بوده است[۳،۵،۱۰]. قلهی تشکیل شده در موقعیت <sup>1-</sup>۵۰ م مربوط به ساختار OnZ و قلهی تشکیل شده در موقعیت <sup>1-</sup>۳۳ مربوط به ساختار CuO میباشد[۴۰]. به طور کلی بررسی طیف رامان تشکیل ساختارهای Cu<sub>2</sub>S و ZnS و البته حضور فازهای ناخالصی OnZ و OD را در نمونهها تایید می کند که با نتایج XRD نمونهها در توافق است. جابجایی کوچک قلههای رامان وابسته به تشکیل



شکل ۴-۲۳ : طیفهای رامان نمونههای S<sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500.

#### ۴-۵-۴ بررسی مورفولوژی نمونهها

برای بررسی مورفولوژی نمونه و همچنین ضخامت لایه ا تصاویر FESEM از سطح و مقطع آنها ثبت گردید. شکلهای ۴-۲۴ مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) از سطح نمونه های 3<sup>3</sup> و 500-S و 500-S و 500-S در مقیاس های مختلف میباشد. شکل ۴-۲۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) از مقطع نمونه های 400-S و 500-S و 500-S نشان میدهد. همانگونه که تصاویر FESEM از سطح نمونه ها نشان میدهد با افزایش دمای زیرلایه مورفولوژی نمونه ها تغییر پیدا کرده است.

بررسی تصاویر FESEM نمونهی S-400 نشان میدهد که سطح لایه از نانو صفحات به طول و ضخامت بررسی تصاویر FESEM نمونهی ۲۲۰ nm ۵۴ می ابعاد متوسط ۵۴ nm تشکیل شده است. همچنین ضخامت این لایه حدود nm ۱۶۷ می باشد. همچنین روی سطح نمونه نانو کرمهای با ابعاد متوسط ۳۶ نیز قابل مشاهده است.

بررسی تصاویر FESEM نمونهی S-450 نشان میدهد که سطح لایه از ذرات کروی که خود متشکل از ذرات ریزتری با ابعاد متوسط ۳۰ nm هستند تشکیل شده است. ضخامت این لایه حدود ۲۷۰ nv میباشد. روی سطح این نمونه نانو کرمهای با ابعاد متوسط ۳۳ nr نیز قابل مشاهده است. بررسی تصاویر FESEM نمونهی S-500 نشان میدهد که سطح لایه از نانو ذرات کروی با ابعاد متوسط بررسی اما ۲۰ و صفحات برگ مانند به قطر متوسط ۳۰ nm و ضخامت متوسط ۳۰ nm تشکیل شده است. ضخامت این لایه حدود ۵۷۰ میباشد. همچنین روی سطح نمونه نانو کرمهای اضافی با ابعاد متوسط ۴۲ nm



شکل FESEM : تصاویر FESEM از سطح نمونههای S<sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500 در مقیاسهای ۲۰۰ nm (راست)و μm (چپ).



شکل ۴–۲۵ : تصاویر FESEM از مقطع نمونههای S-400 و S-450 و S-500 در مقیاس ۲۰۰ nm.

#### EDX بررسی طیف ۴–۵–۴

نتایج مربوط به طیف EDX نمونههای 400-S و 450-S و 500-S در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری وجود عناصر Cu، Cu و S را در نمونه ی 400-S سنتز شده و همچنین وجود عناصر Cu، S و O را در نمونههای 450-S و 500-S تایید می کند. مقادیر بدست آمده از آنالیز EDX در جدول ۴-۱۰ گزارش شده و با نمونه ی S مقایسه شده است. حضور اکسیژن به مقدار قابل توجه تشکیل فازهای ثانویه (ZnO و CuO) را در نمونههای 400-S و 450-S و 500-S تایید می کند. درصد اتمی اکسیژن در نمونه 400-S از سایر نمونهها بیشتر است.

نام نمونه	درصدوزنى	درصداتمي	درصدوزنى	درصداتمى	درصدوزنى	درصداتمي	درصد	درصد
	Cu	Cu	Zn	Zn	S	S	وزنى	اتمى
							Ο	0
<b>S</b> <sub>3</sub>	41/1	۳٩/۲ ۱	۳۱/۵	20/61	71/4	۳۵/۳۰	-	-
G 400								
S-400	۲ • /۷	17/88	۴۸/۷	77/71	۱۲/۹	10/81	۱۷/۷	42/21
S-450	40/4	۳۰/۵۲	۲۵/۹	18/91	۱۸/۲	26/26	۱ • /۶	۲۸/۳۰
S-500	٣٩/٠	20/21	۳۶/۹	20/22	۱۵/۰	51/15	٩/١	20/88

جدول ۴–۱۰ : درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه های S<sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500.



شكل ۴-۲۶ : طيف EDX نمونه هاي S-400 و S-450 و S-500.

## ۴-۵-۵ بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونهها طیفهای جذب و عبور آنها در بازهی طول موجی nm -۱۰۰۰ ۴۰۰ اندازه گیری شدند. منحنی عبور و جذب نمونههای S<sub>3</sub>و S-400 و S-450 و S-500 در شکل ۴–۲۷ نشان داده شده است. بررسی طیفهای عبور وجذب نمونهها نشان میدهد که با افزایش دمای زیرلایه

نمونههای 450-S و 500-S در ناحیه طیف مرئی شفافیت بیشتر و بالعکس جذب کمتری دارند. گاف نواری مستقیم نمونههای 3Sو 400-S و 450-S و 500-S با استفاده از محاسبه ضریب جذب رابطه (۸-۲) و رابطه تاوک (۲-۹) بدست آمده است. همانگونه که در بخشهای قبلی نیز اشاره شد همهی نمونهها دارای دو گاف نواری هستند. گاف نواری کمتر مربوط به تشکیل ساختار Cu<sub>2</sub>S میباشد و گاف دوگانه انرژی نیز تایید کننده رفتار آلیاژی ترکیب CZS است. با برونیابی قسمت خطی منحنی و تقاطع آن با محور انرژی (hv)، گاف نواری نمونهها محاسبه شدند و نتایج بدست آمده در جدول ۴–۱۱ گزارش شده است. نتایج بدست آمده تقریبا در توافق با کارهای دیگران است[۵،۱۰]. تفاوت در گاف نواری لایههای سنتز شده در دماهای مختلف ممکن است به دلیل حضور فازهای ناخالصی ( CuO و CuO)، کرنش و نقصهای موجود در لایهها باشد که البته به بررسی بیشتری نیاز دارد. شکل ۴–۲۸ منحنی تغییرات (۵۹۷<sup>2</sup>) برحسب hv نمونههای 3<sup>3</sup>و 400-S و 500-S و 500-S را نشان میدهد.



شکل ۴-۲۷ : طیفهای الف) جذب و ب) عبور نمونههای S<sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500.



شکل ۴–۲۸ : منحنی تغییرات (۵hv<sup>2</sup>) برحسب hv نمونههای S<sub>3</sub> و S-400 و S-450 و S-500.

نام نمونه	گاف نواری (eV)	گاف نواری (eV)
S <sub>3</sub>	۲/۴۶	۲/۶۸
S-400	۲/۱۴	٣/٣٧
S-450	۲/۴۲	۲/۷۵
S-500	۲/۴۴	۳/۰ ۱

جدول ۴–۱۱ : گاف نواری نمونههای  $S_3$  و 80-S و 8-450 و S-500.

۴–۵–۶ بررسی خواص الکتریکی خواص الکتریکی نمونههای 400-S و 500-S و 500-S با استفاده از روش اثر هال بررسی شده، با نمونهی S3 مقایسه و نتایج آن در جدول ۴–۱۲ گزارش شده است. با افزایش دمای زیرلایه رسانندگی به طور قابل توجهی کاهش یافته و به محدودهی عایقها نزدیک شده است. نمونهی 400-S نیمرسانای نوع p و نمونههای 500-S و 500-S نیمرسانای نوع n هستند. چگالی حاملها نیز با افزایش دمای زیرلایه به طور قابل توجهی ( بیش از سه مرتبه بزرگی ) کاهش یافته است.

نام	رسانندگی	مقاومتويژه	مقاومتصفحهاي	تحرک	چگالی
نمونه	$(\Omega \cdot cm)^{-1}(\times 1 \cdot \tau)$	$(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot {}^{-r})$	$(\Omega/cm^{r})(\times \vee)^{r})$	$(cm/v \cdot s)$	حاملهاىبار
<b>S</b> <sub>3</sub>	•/•Y&Y	١/٣٢	۰/•۲۹ <b>۸</b>	1/211	$+ rac{1}{2} \cdot \cdot \times 1 \cdot \cdot \cdot $
S-400	•/ <b>۵</b> • ۱	• / Y •	r/111	•/۴۶۵	+\$/VTX 1. <sup>r</sup> .
-					
S-450	۰/۰ ١٢٩	•/٧٧۴	<b>NF/TO</b>	<b>۲</b> ٩/۱	-1/•7× 1• <sup>14</sup>
S-500	•/• T • I	•/499	54/54	۳۵/۶	$-\pi/\Delta$ 1 × 1 · ''

جدول ۴–۱۲ : پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونههای S-450، S-400، S<sub>3</sub> وS-500.

۴-۶ تاثیر نوع زیر لایه روی لایههای نانو ساختار CuZnS نمونهی به منظور رشد لایههای با کیفیت ساختاری بهتر و بررسی خواص نانو ساختارهای CuZnS نمونهی جدیدی بر روی زیرلایه TTO به روش اسپری پایرولیز سنتز و با علامت F نامگذاری شد. سایر پارامترهای لایهنشانی شامل دمای زیرلایه <sup>C</sup> ۰۵۰، ارتفاع افشانه تا سطح داغ (<sup>C</sup> ۳۲)، آهنگ لایهنشانی (<sup>C</sup> ۸۰۰)، فشار گاز حامل (<sup>C</sup> ۸۰۰) ثابت در نظر گرفته شد تا بتوانیم با نتایج و خواص نمونهی S مقایسه کنیم. سنتز با زیرلایه TTO چندین بار تکرار شد تا به نتیجهی مطلوب و قابل ارائه رسیدیم.

#### ۴-۶-۱ بررسی خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (ARD) نمونههای  $S_3$  (زیرلایه شیشه) و F (زیرلایه (زیرلایه ۲۹۰) در شکل ۲–۲۹ نشان داده شده است. بررسی طیف پراش نمونه F تشکیل ساختارهای Cu<sub>2</sub>S مکعبی ( شماره کارت استاندارد ۲۰–۱۲۸۷) و ZnS مکعبی ( شماره کارت استاندارد ۵۶۶۰–۰۵ ) را نشان می دهد. در الگوی پراش نمونه F حضور قلههای پراش  $SnO_2$  مربوط به زیرلایه می باشند. مقادیر اندازه متوسط بلور کها با استفاده از روابط شرر (۲–۳) و ویلیامسون–هال (۲–۷) برای ساختار Cu<sub>2</sub>S به کمک مشخصههای قلههای ( ۱۱۱) و ( ۲۰۰) و ( ۲۰۰) و ویلیامسون–هال (۲–۷) برای ساختار Cu<sub>2</sub>S به کمک مشخصههای قلههای و ( ۱۱۱) و ( ۲۰۰) و ( ۲۰۰) و را ۲۳) و برای ساختار ZnS به کمک مشخصههای قلههای ( ۱۱۱) و ( ۲۰۰) و ( ۲۰۰) و ( ۲۰۰) و ( ۲۰۰) و را ۲۰۱ و برای ساختار Cu<sub>2</sub>S به کمک مشخصههای قلههای ( ۱۱۱) و نمونهی F از قبیل ثابت شبکه ( ۵) (رابطه ۲–۲)، کرنش شبکه بلوری ( ٤)، چگالی در رفتگیها در واحد نمونهی F از قبیل ثابت شبکه ( ۵) (رابطه ۲–۲)، کرنش شبکه بلوری ( ۲)، چگالی در رفتگیها در واحد حجم ( آن ( رابطه ۲–۵) و درصد خلوص فازها از رابطهی  $\sum i A_i$  بدست آمدند و با نمونهی S ربخش حجم ( آ) (رابطه ۲–۵) و درصد خلوص فازها از رابطهی آ + ۲۰ گزارش شده است. ثابت شبکه برای ساختار ZnS یکسان و ساختار Cu<sub>2</sub>S افته است.



شکل ۴–۲۹: الگوی پراش پر تو ایکس XRD نمونههای S<sub>3</sub> (زیرلایه شیشه) و F (زیرلایه (FTO).

نام نمونه	a(A°)	D(nm)	D(nm)	$\delta(\times 1 \cdot \cdot \cdot )$	( <sup>*,-</sup> · / ×) 3	درصد فاز
	. ,	( از رابطه شرر)	(از رابطه	(nm <sup>-2</sup> )		
			ويليامسون-هال)			
$S_3(Cu_2S)$	۵/۵۲	TV/17	22/22	۲/۳۶	١/۶٨	۳۷/۹۶
S <sub>3</sub> (ZnS)	۵/۳۷	۱۸/۳۸	۵۷/۵۳	۲/٩۶	37/80	۶۲/۰۳
F(Cu <sub>2</sub> S)	۵/۵۸	41/71	51/58	•/۵٨	۰/۵۶	۳٩/۸۷
F(ZnS)	۵/۳۷	۱۹/۷۸	۱۶/۳۱	۲/۵	-•/ <b>%</b> •	۶۰/۱۳

جدول ۴–۱۳ : پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از دادههای XRD نمونههای S<sub>3</sub> و F

در شکل ۴–۳۰ نمودارهای ویلیامسون-هال نمونهی F نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این نمودار در جدول ۴–۱۳ گزارش شده است. مقایسه نتایج ویلیامسون-هال با شرر نشان میدهد که اندازه بلورکهای محاسبه شده در نمونهی S<sub>3</sub> افزایش و نمونهی F کاهش یافته است. همچنین کرنش در شبکه بلوری با تغییر زیرلایه کاهش یافته است.



۴-۶-۲ بررسی طیف رامان

شکل ۴–۳۱ طیفهای رامان نمونههای S<sub>3</sub> (زیرلایه شیشه ) و F (زیرلایه TO ) را نشان میدهد. قلههای تشکیل شده در موقعیت <sup>1-</sup>۴۶۸ cm مربوط به تشکیل ساختار بلوری Cu<sub>2</sub>S و قلهی ضعیف در موقعیت <sup>1-</sup>۲۶۱ cm مربوط به تشکیل ساختار بلوری ZnS بوده است[۳٬۵٬۱۰]. بررسی طیف رامان نشان میدهد که با تغییر زیرلایه از شیشه به FTO شدت پیک Cu<sub>2</sub>S در نمونهی F افزایش قابل توجهی داشته است و همچنین باعث بهبود قلهی ضعیف ZnS شده است.



شکل ۴–۳۱: طیف رامان نمونههای S<sub>3</sub> (زیرلایه شیشه) و F (زیرلایه (FTO).

#### ۴-۶-۳ بررسی مورفولوژی نمونهها

برای بررسی مورفولوژی نمونهها و همچنین ضخامت لایهها تصاویر MESEM از سطح و مقطع آنها ثبت گردید. شکلهای ۴-۳۲ و ۴-۳۳ به ترتیب مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) از سطح و مقطع نمونهی F میباشد. با تغییر زیرلایه از شیشه به FTO علاوه بر اینکه مورفولوژی نمونهها تغییر پیدا کرده تخلخل هم تا حد زیادی کاهش یافته است. سطح لایه از تودههای بهم چسبیده تشکیل شده که این تودهها خود شامل ذرات کروی شکل به ابعاد متوسط ma میباشند. همچنین ضخامت لایه تشکیل شده حدود ma میباشد.



شکل FESEM : تصاویر FESEM از سطح نمونههای S<sub>3</sub> و F در مقیاسهای ۲۰۰ nm (راست)و μm (چپ).



شکل FESEM : تصویر FESEM از مقطع نمونهی F در مقیاس ۲۰۰ nm.

### EDX بررسی طیف ۴-۶-۴

نتایج مربوط به طیف EDX نمونهی F در شکل ۴–۳۴ نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری وجود عناصر Cn ،Cu و S را در نمونهی F سنتز شده تایید می کند. مقادیر بدست آمده از آنالیز EDX در جدول ۴–۱۴ گزارش شده و با نمونهی S3مقایسه شده است. با تغییر زیرلایه درصد اتمی عناصر Cu و S افزایش و درصد اتمی عنصر Zn کاهش یافته است.

نام نمونه	درصد وزنی Cu	درصد اتمی Cu	درصد وزنی Zn	درصد اتمی Zn	درصد وزنی S	درصد اتمی S
$S_3$	۴٧/١	34/7 I	31/2	20/62	41/4	30/3 ·
F	۵۱/۹	41/80	۲١/۵	18/84	78/8	47/•1

جدول ۴–۱۴ : درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونههای S<sub>3</sub> وF.



شکل ۴–۳۴ : طیف EDX نمونهی F.

# ۴-۶-۵ بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونهی F طیفهای عبور و جذب در بازه یطول موجی I۰۰۰ nm به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ی $S_3$  ( زیرلایه شیشه ) و F ( زیرلایه ( زیرلایه CFTO ) در ۴۰۰ اندازه گیری شدند. منحنی جذب و عبور نمونههای  $S_3$  ( زیرلایه شیشه ) و F ( زیرلایه (  $-\Lambda$ ) و شکل  $+-\infty$  نشان داده شده است. گاف نواری مستقیم نمونه یF با استفاده از ضریب جذب (  $-\Lambda$ ) و رابطه تاوک ( -P) volume -2 منحنی تغییرات ( -2 منحنی از مراب -2 منحنی تغییرات ( -2 منحنی ( -2 منحنی تغییرات ( -2 منحنی ( -2 منحی ( -2

میدهد. همانگونه که در بخشهای قبلی اشاره شد نمونهی F نیز دارای دو گاف نواری است. گاف نواری کمتر مربوط به تشکیل ساختار Cu<sub>2</sub>S میباشد و گاف دوگانه انرژی نیز تایید کننده رفتار آلیاژی ترکیب CZS است. با مقایسه نتایج بدست آمده مشاهده میشود که میزان جذب در نمونهی F کمتر شده و میزان عبور بیشتر شده است. همچنین گاف نواری نمونهی F فاز Cu<sub>2</sub>S حدود ۶ درصد کاهش و فاز ZnS حدود ۱۲ درصد افزایش یافته که با این امر در توافق است.



شکل ۴–۳۵ : طیفهای الف) جذب و ب) عبور نمونههای S<sub>3</sub> (زیرلایه شیشه) و F (زیرلایه (FTO).



شکل ۴–۳۶ : منحنی تغییرات (۵hv<sup>2</sup>) برحسب hv نمونههای S<sub>3</sub> (زیرلایه شیشه) و F (زیرلایه (FTO).

۴-۹-۹ بررسی خواص الکتریکی
خواص الکتریکی نمونه ۲۵ با استفاده از روش اثر هال بررسی شده، با نمونه ۲۵ مقایسه و نتایج آن در
جدول ۴-۱۵ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که رسانندگی در نمونه ۲۵ نسبت
به نمونه ۲۵ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که رسانندگی در نمونه ۲۵ نسبت
به نمونه ۲۵ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که رسانندگی در نمونه ۲۵ نسبت
به نمونه ۲۵ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که رسانندگی در نمونه ۲۵ نسبت
به نمونه ۲۵ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که رسانندگی در نمونه ۲۵ بسبت
به نمونه ۲۵ گزارش در مقاومت ویژه آن کاهش قابل توجهی داشته است. افزایش رسانندگی نمونه ۲۵ می تواند به زیرلایه آن (FTO) مربوط باشد و بنابراین برای اطلاع درست از رسانندگی نمونه ۲۵ بایستی
این مسئله مورد توجه قرار گیرد. همچنین علامت مثبت ضریب هال در نمونه ۲۵ نشان داد که همانند
نمونه ۲۵ آندیمرسانای نوع ۲ می باشد. نتایج بدست آمده تقریبا در توافق با کارهای دیگران است[۲۰].

نام	رسانندگی	مقاومتويژه	مقاومتصفحهاي	تحرک	چگالی
نمونه	$(\Omega \cdot cm)^{-1} (\times 1 \cdot r)$	$(\Omega \cdot cm)(\times 1 \cdot \cdot \cdot )$	$(\Omega/cm^{r})$	$(cm/v \cdot s)$	حاملهایبار
					$(X 1 \cdot 1)$
<b>S</b> <sub>3</sub>	•/Y&Y	١/٣٢	८४/८४	1/211	+٣/٠٠
F	۱ • /٣	٠/•٩٧	۱۰/۹۷	18/5.	+٣/٩۶

جدول ۴-10 : پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثر هال برای نمونههای  ${
m S}_3$  و  ${
m F}$ 

#### ۴–۷ نتیجهگیری

در این پایاننامه خواص ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی لایههای نانوساختار (CZS) CuZnS (CZS) سنتز شده به روش اسپری پایرولیز در شرایط مختلف مطالعه گردیدکه به طور خلاصه نتایج زیر حاصل شد.

#### ۱) اثر نسبت مولی پیشمادههای مورد استفاده

در اینکار لایههای نازک (CZS) CuZnS توسط محلول آبی از پیشمادههای کلرید مس دوآبه (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)، کلرید روی دوآبه (ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)، تیوره (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S.2H<sub>2</sub>O) و آب مقطر دوبار تقطیر به عنوان حلال بر روی زیرلایههای شیشهای با نسبتهای مولی مختلف Cu:Zn:S ( ۱: ۴/۵ ، ۱: ۴/۵ ، ۱ ۱: ۱ ، ۱: ۴/۵ ؛ ۱: ۲ ) در دمای ۲<sup>°</sup> ۳۵۰ تهیه شدند. بررسی خواص ساختاری لایههای CZS سنتز شده نشان داد که لایههای سنتز شده با نسبتهای مولی Cu:Zn:S ( ۱: ۴/۵ ؛ ۱: ۱ ) آمورف بودند و تنها لایهی با نسبت مولی Cu:Zn:S ( ۱: ۲ ) دارای ساختار بس بلوری شامل ساختارهای بلوری مکعبی دوتایی Cu<sub>2</sub>S و ZnS بود.

#### ۲) اثر آهنگ لایهنشانی

در اینکار عملیات لایهنشانی بر روی زیرلایههای شیشهای با دمای <sup>C</sup> ۳۵۰ در سه آهنگ لایهنشانی MI/min ۵، ۴ و ۳ با نسبت مولی Cu:Zn:S (۴/۵؛ ۱: ۲ ) انجام شد. بررسی الگوی XRD لایهها تشکیل ساختارهای بلوری دوتایی Cu<sub>2</sub>S و ZnS مکعبی را برای هر سه نمونه نشان داد. طیفهای رامان نمونهها

نیز تشکیل ساختار بلوری CZS شامل فازهای دوتایی مکعبی Cu<sub>2</sub>S و ZnS را تایید نمود. بررسی مورفولوژی سطح و مقطع لایهها به کمک تصاویر FESEM نشان داد که سطح نمونهی سنتز شده با آهنگ لایهنشانی ml/min ۵ شامل خوشههای بهم چسبیده بود و ضخامت این لایه حدود ۳۵۵ nm بر آورد شد. سطح نمونهی سنتز شده با آهنگ لایهنشانی ۴ ml/min ۴ شامل نانو صفحات درهم فرورفته بود و ضخامت این لایه حدود ۴۴۰ nm برآورد شد. سطح نمونهی سنتز شده با آهنگ لایهنشانی ml/min ۳ شامل نانو ذرات کروی شکل بود و ضخامت این لایه حدود nm ۱۳۶ برآورد شد. بررسی تصاوير FESEM از مقطع لايهها نشان داد كه با كاهش آهنگ لايهنشاني ضخامت لايهها ابتدا افزايش. و سپس کاهش می یابد. مقایسه تصاویر FESEM نشان داد که به طور کلی با کاهش آهنگ لایهنشانی میزان تخلخل در نمونهها افزایش می یابد. بررسی طیف EDX این نمونهها وجود عناصر Zn و S را در همهی نمونههای سنتز شده تایید کرد. بررسی طیف جذب نمونهها نشان داد که نمونهی سنتز شده با آهنگ لایهنشانی ml/min ۴ دارای بیشترین و نمونهی سنتز شده با آهنگ لایهنشانی ۳ ml/min دارای کمترین میزان جذب میباشد. این رفتار متناسب با نحوه تغییرات ضخامت لایهها بود. رفتار طیف عبور لایهها نیز با رفتار طیف جذب آنها در توافق بود. با توجه به ساختار بلوری دوتایی لایهها، همهی نمونهها دارای دو گاف نواری بودند که گاف نواری کمتر مربوط به فاز مکعبی Cu<sub>2</sub>S بود. تفاوت در گاف نواری نمونهها به تغییرات کرنش در شبکه بلوری و نقصهای موجود در لایهها نسبت داده شد. گاف دوگانه انرژی تایید کننده رفتار آلیاژی ترکیب CZS است. بررسی خواص الکتریکی نمونهها نشان داد که هر سه نمونه نیمرساناهای نوع p هستند و با کاهش آهنگ لایهنشانی، رسانندگی و چگالی حاملهای بار ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.

۳) عملیات باز پخت

به منظور بهبود کیفیت بلوری لایهها، نمونهی با آهنگ لایهنشانی ml/min ۵ در دمای °C ۴۵۰ در اتمسفر هوا به مدت یک ساعت بازپخت شد. بررسی الگوی XRD لایهها نشان داد که ساختار بلوری تحت عملیات بازپخت بهبود مییابد. طیفهای رامان نمونهها نیز تشکیل ساختار بلوری CZS شامل
فازهای مکعبی Cu<sub>2</sub>S و Cu<sub>2</sub>S را تایید نمود. بررسی تصاویر FESEM نشان داد که سطح نمونه ی بازپخت شده از نانو صفحات و دانههای تقریبا کروی شکل تشکیل شده است. ضخامت لایه با استفاده از تصاویر مقطعی FESEM حدود m شده ایرور شد. به طور کلی عملیات بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری لایه کرد. Vaadas ردید. بررسی طیف Tab برآورد شد. به طور کلی عملیات بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری لایه کرد. لایه See را ما تایید کرد. بررسی طیف جذب نمونه ایشان داد که نمونه ی بازپخت شده وجود عناصر Zn را ی و S را تایید کرد. بررسی طیف جذب نمونه ایشان داد که نمونه ی بازپخت شده وجود عناصر Zn را ی و S را تایید کرد. بررسی طیف جذب نمونه ایشان داد که نمونه ی بازپخت شده دارای میزان جذب بیشتری نسبت به بررسی طیف جذب نمونه ایشان داد که نمونه ی بازپخت شده دارای میزان جذب بیشتری نسبت به نمونه ی بازپخت است. یک جابجایی قرمز در لبه جذب نمونه ی بازپخت شده مشاهده شد که نشان دهنده ی کاهش گاف نواری این نمونه است. میزان بازتاب از سطح نمونه ی بازپخت بیشتر از نمونه ی بازپخت شده میزان جذب بیشتری نسبت به نشان دهنده ی کاهش گاف نواری این نمونه است. میزان بازتاب از سطح نمونه ی بازپخت بیشتر از نمونه ی بازپخت شده میزان جذب بیشتری نسبت به نمونه ی بازپخت است. یک جابجایی قرمز در لبه جذب نمونه ی بازپخت شده میزان باز از باز تاب از سطح نمونه ی بازپخت بیشتر از نمونه ی بازپخت این میزان بازتاب از سطح نمونه ی بازپخت بیشتر از نمونه ی بازپخت بیشتر از نمونه ی بازپخت شده می بازپخت شده نیمونه ی بازپخت به مور و میشود. گاف دو گانه انرژی این نمونه نیز تایید کنده رفتار آلیاژی ترکیب ZZS سنتز شده بود. بررسی خواص الکتریکی نمونهها نشان داد که نمونه ی بازپخت شده نیمرسانای نوع p بوده و رساندگی و چگالی حاملهای بار آن به طور قابل توجهی افزایش یافته است.

۴) تأثیر دمای زیرلایه

به منظور رشد لایههای با کیفیت ساختاری بهتر، عملیات لایهنشانی بر روی زیرلایههای شیشهای در سه دمای C<sup>o</sup> ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ با آهنگ لایهنشانی ml/min ۵ تحت شرایط سنتز نمونههای اشاره شده در قسمتهای قبلی انجام شد. الگوی XRD لایهها نشان داد که افزایش دمای زیرلایه به طور قابل توجهی باعث تضعیف تشکیل فازهای مکعبی Cu<sub>2</sub>S و ZnS شده و بدلیل تشکیل فازهای ناخالصی کیفیت ساختاری لایهها کاهش یافته است. طیفهای رامان نمونهها نیز با این امر در توافق بود. بررسی تصاویر FESEM نشان داد که سطح نمونهی سنتز شده در دمای C<sup>o</sup> ۴۰۰ شامل نانو صفحات و نانو ذرات کروی شکل بود. روی سطح این نمونه نانو کرمهای اضافی با ابعاد مختلف مشاهده گردید. ضخامت این لایه حدود mr ۱۶۷ برآورد شد. سطح نمونهی سنتز شده در دمای C<sup>o</sup> ۴۰۰ از ذرات کروی که خود متشکل از ذرات ریزتری بودند پوشیده شده بود. روی سطح این نمونه نیز نانو کرمهای اضافی با ابعاد مختلف مشاهده گردید. ضخامت این لایه حدود mr  $^{\circ}$  ۵۰۰ شامل نانو ذرات کروی و صفحات برگ مانند بود. همچنین روی سطح این نمونه نیز نانو کرمهای اضافی با ابعاد مختلف مشاهده گردید. ضخامت این لایه حدود ۸۳۰ ۵۷۰ بدست آمد. طیف کرمهای اضافی با ابعاد مختلف مشاهده گردید. ضخامت این لایه حدود ۲۰۰ مرسی خواص اپتیکی نمونهها tet و EDX وجود عناصر Zn، Zn، ک و O را در همهی این نمونهها تایید کرد. بررسی خواص اپتیکی نمونهها نشان داد که نمونههای سنتز شده در دماهای زیرلایه  $^{\circ}$  ۴۵۰ و  $^{\circ}$  ۵۰۰ در ناحیه طیف مرئی دارای شفافیت بیشتری هستند. تفاوت بدست آمده در مقادیر گاف نواری لایههای سنتز شده در دماهای زیرلایه  $^{\circ}$  ۴۵۰ و  $^{\circ}$  ۵۰۰ در ناحیه طیف مرئی دارای شفافیت بیشتری هستند. تفاوت بدست آمده در مقادیر گاف نواری لایههای سنتز شده در دماهای متفاوت به حضور فازهای ناخالصی و کرنش در شبکه بلوری و نقصهای موجود در لایهها نسبت داده مد. بررسی خواص الکتریکی نمونهها نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه رسانندگی و چگالی حاملهای بار به طور قابل توجهی ( بیش از سه مرتبه بزرگی ) کاهش می یابد. بررسی خواص الکتریکی لایههای سنتز شده در دماهای نشان داد که نمونههای سنتز شده در دماهای بار به طور قابل توجهی ( بیش از سه مرتبه بزرگی ) کاهش می یابد. بررسی خواص الکتریکی لایه ای افزایش دمای زیرلایه رسانندگی و چگالی حاملهای نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه رسانندگی و چگالی حاملهای بار به طور قابل توجهی ( بیش از سه مرتبه بزرگی ) کاهش می یابد. بررسی خواص الکتریکی لایه ای نشان داد که نمونه می یابد. بررسی خواص الکتریکی لایه ای بار به طور قابل توجهی ( بیش از سه مرتبه بزرگی ) کاهش می یابد. بررسی خواص الکتریکی لایه ای بار به مود قابل توجهی ( بیش از سه مرتبه بزرگی ) کاهش می یابد. بررسی خواص الکتریکی لایه ای نشان داد که نمونه می می بار به مونه می مونه در دمای  $^{\circ}$  ۲۰۰ نیمرسانای نوع q و نمونههای سنتز شده در دماهای نور  $^{\circ}$  ۲۰۰ و می مونه می می بار در ماهای مونه می مونه می می می مواص الکتریکی لایه مرک می موجود و موام الکتریکی و مره مربه بر می موام می مواص الکتریکی و مونه می مونه می مونه می موام می موام می موام می موام می مور موام موله موام می موام می موله می موام می

۵) تاثیر نوع زیرلایه

در اینکار لایههای CZS روی زیرلایههای مختلف FTO و شیشه تحت عملیات لایهنشانی با شرایط یکسان در دمای زیرلایه C<sup>o</sup> ۳۵۰ تهیه شدند. بررسی الگوی XRD نمونهی سنتز شده روی زیرلایه FTO تشکیل ساختارهای بلوری دوتایی Cu<sub>2</sub>S و Cu<sub>2</sub>S مکعبی را نشان داد. طیف رامان این نمونه نیز تشکیل فاز دوتایی Cu<sub>2</sub>S و Cu<sub>2</sub>S مکعبی را تایید نمود. به طور کلی کیفیت ساختاری این نمونه نسبت به نمونهی سنتز شده روی زیرلایه شیشهای افزایش قابل توجهی داشته است. تصاویر FESEM از سطح نمونهی سنتز شده روی زیرلایه شیشهای افزایش قابل توجهی داشته است. تصاویر FESEM از سطح شکلی بودند را نشان داد. ضخامت لایه حدود m ۲۷۵ برآورد شد. به طور کلی با تغییر زیرلایه از شیشه به TTO علاوه بر تغییر مورفولوژی نمونهها، تخلخل در سطح لایهها نیز تا حد زیادی کاهش یافت. بررسی طیف EDX نمونهها وجود عناصر Zn و Z را تایید نمود. بررسی طیف جذب نمونهها نشان داد که نمونهی سنتز شده روی زیرلایه FTO دارای میزان جذب کمتری است. یک جابجایی قرمز نیز در لبه جذب نمونهی CZS سنتز شده روی زیرلایه FTO دارای میزان جذب کمتری است. یک جابجایی قرمز نیز گاف نواری آن است. بررسی خواص الکتریکی لایهها نشان داد که نمونهی CZS سنتز شده روی زیرلایه FTO، نیمرسانای نوع p بوده و رسانندگی و چگالی حاملهای بار آن نسبت به نمونهی سنتز شده روی زیرلایه شیشهای به طور قابل توجهی افزایش یافته است.

## ۸-۴ پیشنهادات

بررسی پارامترهای فوتوولتایی آن.

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه که در این پایاننامه میسر نشد در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می شود. ۱-استفاده از نسبتهای مولی Cu:Zn:S مختلف در تهیه محلول اولیه. ۲-بررسی اثر تغییر حجم محلول هنگام تهیه محلول اولیه. ۳-انجام عملیات بازپخت در حضور گازهای Ar، یا N2 یا H2S بانجام عملیات بازپخت در حضور گازهای Ar، یا N2 یا H2S خواص فیزیکی نمونهها. ۵-طراحی و ساخت سلول خورشیدی با استفاده از لایههای CZS سنتز شده به عنوان لایه جاذب و

## مراجع

[۱] چارلز پی.پول، فرانک جی.اونسز، (۱۹۳۷)، "مقدمهای بر نانو فناوری" نیما تقوینیا، چاپ چهارم، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.
[۲] حسینی نسب ف، افسری ولایتی م، قاسمینژاد م، (۱۳۹۱)، "علوم و فناوری نانو ۱ (مباحث عمومی)"، انتشارات کوچک آموز.

[3] Sreejith M, Deepu D, Kartha CS, Rajeevkumar K and Vijayakumar K, (2014). "Tuning the properties of sprayed CuZnS films for fabrication of solar cell", Applied Physics Letters, 105(20): p. 202107.

[4] Kitagawa N, Ito S, Nguyen D-C and Nishino H, (**2013**). "Copper zinc sulfur compound solar cells fabricated by spray pyrolysis deposition for solar cells", **Natural Resources**, 4(01): p. 142.

[5] Li, J, Kuang C, Zhao M, Zhao C, Liu L, Lu F, Wang N, Huang C, Duan C and Jian H, (**2018**). "Ternary CuZnS Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Interfacial Application in Perovskite Solar Cells", **Inorganic chemistry**, 57(14): p. 8375-8381.

[6] Dula M, Yang K and Ichimura M, (**2012**). "Photochemical deposition of a p-type transparent alloy semiconductor  $Cu_xZn_yS$ ", **Semiconductor Science and Technology**, 27(12): p.125700.

[7] Ichimura, M. and Y. Maeda, (2015). "Heterojunctions based on photochemically deposited  $Cu_xZn_yS$  and electrochemically deposited ZnO", Solid-State Electronics, 107: p. 8-10.

[8] Yang, K. and M. Ichimura, (**2011**). "Fabrication of transparent p-Type CuxZnyS thin films by the electrochemical deposition method", **Japanese Journal of Applied Physics**, 50(4R): p. 040202.

[9] Yildirim, M.A., A. Ateş, and A. Astam, (2009). "Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41(8): p. 1365-1372.

[10] Jose, E. and M.S. Kumar, (**2017**). "Room temperature deposition of highly crystalline Cu-Zn-S thin films for solar cell applications using SILAR method", **Journal of Alloys and Compounds**, 712: p. 649-656.

[11] Diamond, A. M., Corbellini, L., Balasubramaniam, K., Chen, S., Wang, S., Matthews, T. S., Wang, L. W., Ramesh, R. and Ager, J. W, (2012). "Copper-alloyed ZnS as a p-type transparent conducting material", **Physics status solidi (a)**, 209(11): p. 2101-2107.

[12] Ezenwa, I. and N. Okoli, (2015). "Characterization of Chemically Synthesized Copper Zinc Sulphide (CuZnS<sub>2</sub>) Thin Films", European Open Applied Physics Journal, 1(1): p. 1-9.

[13] Guan, X.-H., Qu, P., Guan, X., and Wang, G.-S, (**2014**). "Hydrothermal synthesis of hierarchical CuS/ZnS nanocomposites and their photocatalytic and microwave absorption properties", **RSC Advances**, 4(30): p. 15579-15585.

[14] Kulkarni, P., S. Nataraj, R. G. Balakrishna, D. H. Nagaraju and M. Reddy, (2017). "Nanostructured binary and ternary metal sulfides: synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices", Journal of Materials Chemistry A, 5(42): p. 22040-22094.

[15] Uhuegbu, C. and E. Babatunde, (2010). "Spectral analysis of copper zinc sulphide ternary thin film grown by solution growth technique", American Journal of Scientific and Industrial Research, 1(3): p. 397-400.

[16] Yang, K., Y. Nakashima, and M. Ichimura, (**2012**)."Electrochemical deposition of  $Cu_xS$  and  $Cu_xZn_yS$  thin films with p-type conduction and photosensitivity", **Journal of The Electrochemical Society**, 159(3): p. 250-254.

[17] Salazar, R., Sanchez S., Delamoreanu A., Lévy-Clément C and Ivanova V., (**2011**)." ZnO nanowire arrays sensitized with different absorber materials for fabrication of nanostructured solar cells", **ECS transactions**, 41(4): p. 119-128.

[18] Ling, C.Y., Hirvi, J. T., Suvanto, M., Bazhenov, A. S., Ajoviita, T., Markkula, K., and Pakkanen, T. A., (**2015**)." A computational study of adhesion between rubber and metal sulfides at rubber–brass interface", **Chemical Physics**, 453: p. 7-12.

[19] Hoa, T.T.Q., The, N. D., McVitie, S., Nam, N. H., Canh, T. D., and Long, N. N., (2011). "Optical properties of Mn-doped ZnS semiconductor nanoclusters synthesized by a hydrothermal process", **Optical Materials**, 33(3): p. 308-314.

[20] Kumar, V., Saroja, M., Venkatachalam, M., and Shankar, S., (**2016**). "Structural, optical and magnetic properties of ZnS, MZS & CZS thin films prepared by sol-gel spin coating method", **Thin Film Tech**, 93: p. 39409-34411.

[21] Randhawa, H., Bunshah, R., Brock, D., Basol, B., and Stafsudd, O., (1982). "Preparation of  $Cu_xS$  thin films by activated reactive evaporation technique", Solar Energy Materials, 6(4): p. 445-453.

[22] Yamamoto, T., Tanaka, K., Kubota, E., and Osakada, K., (**1993**). " Deposition of copper sulfide on the surface of poly (ethylene terephthalate) and poly (vinyl alcohol) films in aqueous solution to give electrically conductive films", **Chemistry of Materials**, 5(9): p. 1352-1357.

[23] S.-Y., W. and Z.-H. Lu, "Asynchronous-Wang, Wang, (2003).ultrasonic pyrolysis deposition (x=1-2) pulse of Cu<sub>x</sub>S thin spray films", Materials Science and Engineering: B, 103(2): p.184-188.

[24] Singh, A. K. (2005). Advanced x-ray techniques in research and industry. IOS Press.

[25] B. Fultz. and J. Howe., (2007), "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer.

[26] S. Dabbous. T. Nasrallah. J. Ouerfelli. K. Boubaker. M. Amlouk. S. Belgacem . (2009), "Study of structural and optical properties of sprayed  $WO_3$  thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)", Journal of Alloys and Compounds, 487, 286–292.

[27] A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, A. Hosny, (**2010**), "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", **Physica B**, 405, 3412–3420.

[28] B. D. cullity, (**1979**), "Elements of X-ray Diffraction", Addison- Wesley, Reading, Massachusetts PP35.

[29] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, (2012), "Modified Scherrer to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", Word Journal of Nano Science and Engineering, 2, 154-160.

[30] Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li. (2004) Mater Sci. Eng. A, 371, 236.

[31] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, (2007) Thin Solid Films. 515, pp 3448.

[32] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, (2009), Applied Surface Science. 255, 4579–4584.

[33] I. Puspitasari, T. P. Gujar, Matt. Sci. EngB140 (2007) 199-202.

[34] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, NewYork, (1981).

[35] Holler, F.J., Skoog D.A, and Crouch S.R, (2007), "Principles of instrumental analysis". Belmont: Thomson.

[36] Dragnea B, (**2004**), "Near-Field Scanning Optical Microscopy", Chemical Imaging, in Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Taylor & Francis. pp. 2703-2712.

[37] Ohno, T., Suzuki D, and Ida T, (2004), "Size effect for barium titanate nano-particles", KONA Powder and Particle Journal, 22, pp 195-2.

[38] M. AbdMutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, (2017), "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy–Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy", Membrane Characterization, pp 161-179.

[39] M.D.A. Pereira-da-Slive, F.A. Ferri, (**2017**), "Scanning Electron Microscopy", **Nano Characterization Techniques**, pp 1-35.

[40] Reddy, A.J., Kokila, M., Nagabhushana, H., Rao, J., Shivakumara, C., Nagabhushana, B., and Chakradhar, R., (2011), "Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 81(1): p. 53-58.

## Abstract

In this thesis, nanostructured CuZnS (CZS) layers were synthesized by spray pyrolysis method. Then the structural, morphological, optical and electrical properties of the films using XRD patterns, Raman spectroscopy, FESEM images, UV-Vis spectroscopy and Hall's effect has been studied. The considered growth parameters were: molar ratio of the precursors Cu: Zn: S (2:1:4.5, 1:1:4.5, 0.4:1:4.5), deposition rate (5, 4 and 3 ml/min), annealing treatment (450 °C at one hour), substrate temperature (350 °C, 400 °C, 450 °C and 500°C) and different substrates (glass and FTO).

The structure of CZS layers synthesized with deposition rate of 5 ml/min at 350 °C substrate temperature with molar ratios Cu: Zn: S (1:1:4.5, 0.4:1:4.5) were amorphous and the CZS layer synthesized with molar ratio Cu: Zn: S (2:1:4.5) was polycrystalline. The recorded XRD pattern for the layer (2:1:4.5) showed the formation of binary and cubic crystalline structures of Cu<sub>2</sub>S and ZnS.

Also, XRD patterns for the samples synthesized with a deposition rates of 4 and 3 ml/min at 350°C substrate temperature confirmed the formation of  $Cu_2S$  and ZnS binary and cubic crystal structures. However, the surface morphology of the layers significantly changed with the decrease of deposition rate. This study showed that the overall crystalline structure of the layers was reduced by decreasing the deposition rate. Investigation of the optical properties of these layers showed that the bandgap layers were direct. The bandgap of  $Cu_2S$  phase of the layers was found to be in the range of 2.13-2.56 eV and it was in the range of 2.68-3.46 eV for the ZnS phase bandgap. Examination of the electrical properties of the synthesized samples showed that all samples were P-type semiconductors.

In this work also, the synthesized layer with molar ratio Cu: Zn: S (2:1:4.5) at 350 °C substrate temperature and deposition rate 5 ml/min was annealed temperature in 450 °C for at 1 hour in the laboratory atmosphere. The XRD pattern of this sample confirmed the formation of CZS nanostructure and also showed that the crystallinity of the layers was improved by the annealing. Moreover, the investigation of the optical properties of the sample showed that the bandgap of the layers in both Cu<sub>2</sub>S and ZnS phases) significantly reduced.

Investigation of the substrate temperature (350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C) on the structure of the layers synthesized with molar ratio Cu: Zn: S (2:1:4.5) and deposition rate 5 ml/min showed that as substrate temperature increases, the crystallite quality decreases and the impurity phases are formed in the layers. Also, the investigation of the optical properties of the layers showed that the bandgap of the Cu<sub>2</sub>S phase was in the range of 2.14-2.46 eV and the bandgap of the ZnS phase was in the range of 2.68-3.37 eV.

The effect of substrate change showed that CZS layers synthesized with molar ratio Cu:Zn:S (2:1:4.5) at 350 °C substrate temperature and deposition rate 5 ml/min on the FTO substrate had the better crystalline quality. Also, the optical properties of the sample showed that by changing the substrate from glass to FTO the bandgap of the Cu<sub>2</sub>S phase decreased by about  $\frac{7}{6}$  6 and the ZnS phase increased by about  $\frac{7}{12}$ .

**Keywords**: Nanostructured CuZnS (CZS), Spray Pyrolysis Method, Structural properties, Optical properties, Electrical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

## Synthesis and Characterization of CuZnS Nanostructures

By: Zahra Foroughi

Supervisors: Dr. Morteza Izadifard Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Advisor: Dr. Mohammad Hosein Amerioun

September-2019