

دانشکده: فیزیک گروه: فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه یابی نانوساختارهای سولفید کادمیم

نگارش:

مهديه ظهورى تالى

استاد راهنما :

دکتر حسین عشقی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تير 1390

تقديم به يدرو مادر عزيزم كه از آغاز تا بميشه ايام، جرعه نوش جام مهرباني، ايثار و حایتهای بی در بغشان بوده ام . تقديم به بمسر عزيزم كه پيوسة، اميد بخش تحظه ما ، بناه خسكي ما وسك صبور يي حوصلكي مايم بوده و مت. تقدیم به خواهر عزیز م که ہمراہ ، ہمدل و ہمیار ہمیں کیم درطول سال کا بودہ و

مت .

خداوندا تو را سپاس بر آنچه از وجود مبارکت بر ما شناساندی و بر آنچه از شکرت که به ما الهام فرمودی و بر آن درهایی از دانش که به پروردگاریت بر ما گشوده ای و ما را بدانها بر توحید و یگانگیت رهنمون شده ای. تو را سپاس ،چنان سپاسی که با آن در حلقه سپاس گزارانت در آییم و بر هر که به خشنودی و بخشایشت پیشی جسته، سبقت گیریم. بار الهی تو را سپاس به عدد تمام کاینات که دانش تو بر آنها احاطه دارد، سپاسی که حدش را پایانی و پایانش را نهایتی نیست. سپاسی که معبر رسیدن به بخشش تو ،پناه از انتقام تو و سبب رضا و خشنودی تو باشد.

سپاس و امتنانِ بیکران، خدمت استاد فرهیخته و بزرگوارم جناب آقای دکتر عشقی که با مساعدت های بی شاعبه و رهنمودهای راهگشای خود، صحیفه های سخن را علم پرور نمودند و همواره، چراغ وجودشان روشنگر راه من در اتمام واکمال این پایان نامه بوده است. تقدیر و درودِ شایسته خدمت استاد ارزشمند و گرامی، جناب آقای دکتر عرب که در این مدت از راهنمایی ها و مشاوره ارزشمند ایشان بهره مند گشتم.

تقدیر و سپاسگزاری بی پایان، خدمت پدر و مادر عزیز، دلسوز و بزرگوارم که وجودم جز هدیه وجودشان نیست، آنها که الفبای زندگی را به من آموختند و خورشید وجودشان، سخاوتمندانه به سرزمینِ دلم گرما می بخشد و همواره همچون کوهی استوار، حامی بی منتِ من در تمام طول زندگیند.

سپاس و تشکرِ بیکران، بر همدلی، همراهی و همگامیِ همسر مهربان و فداکارم که مسیح وار با صبر زیبایش در تمامی لحظات، رفیق راه من بود و تنها در سایه همیاری و حمایت های بی دریغش به این منظور نائل گشتم.

با تشکرِ خالصانه از دوستان عزیز و مهربانم خانم ها رستمی وحمیدی و تمامی عزیزانی که به نوعی مرا در دستیابی به این مهم یاری نمودند. دانشجو تأیید می نماید که مطالب مندرج دراین پـایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نو آوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) . متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد

ماه و سال

چکیدہ:

با توجه به کاربردهای وسیع نیمرسانای کادمیوم سولفید (CdS)، در این تحقیق به رشد لایه های نانوساختار این ماده بر روی زیرلایه شیشه به روش رسوب در حمام شیمیایی (CBD) پرداخته و تاثیر پارامترهای گوناگون از جمله مدت زمان رشد و PH محلول را بر خواص نمونه ها مطالعه نموده ایم. همچنین تاثیر فرآیند حک مرطوب شیمیایی و مولاریته و دمای اسید در محلولِ حک نیز بر خواص فیزیکی نمونه های رشد یافته مورد بررسی قرار گرفته است.

نمونه های رشد داده شده به روش های مختلف تحت مشخصه یابی قرار گرفته اند که عبارتند از: بررسی خواص اپتیکی با اندازه گیری طیف عبوری (UV-Vis) ، آنالیز ساختاری به کمک طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، مورفولوژی سطحی از طریق عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز ترکیب شیمیایی لایه ها با اندازه گیری طیف EDX.

نتایج بدست آمده گویای آن است که خصوصیات فیزیکی لایه ها از جمله: ریخت نانوساختارهای سطح، خواص ساختاری (آمورف/بسبلور) و پارامترهای وابسته به خواص اپتیکی (ضریب عبور نوری، گاف نواری، دنباله نواری) تا حد زیادی متاثر از پارامترهای رشد می باشد. بنابراین با بهینه سازی شرایط ِ رشد می توان لایه های نانوساختاری این ماده را با کیفیتی مطلوب، جهت انواع کاربردها تولید نمود.

کلمات کلیدی: کادمیوم سولفید، رسوب در حمام شیمیایی، نانوساختار، فرآیند حک مرطوب شیمیایی.

ليست مقالات مستخرج از پايان نامه

Nahdiyeh Zohouri, Hosein Eshghi, Mansour Arab chamjangali, «THE EFFECT OF WET CHEMICAL ETCHING ON THE SYNTHESIZED CdS NANOSTRUCTURES GROWN BY CHEMICAL BATH DEPOSITION (CBD) METHOD», International Congress on Nanosciense And Nanotechnology, Shiraz, Y. Y.

مهدیه ظهوری تالی، حسین عشقی، منصور عرب چم جنگلی، « رشد نانوساختارهای کادمیوم سولفید (CdS) به روش رسوب حمام شیمیایی و بررسی اثر حک شیمیایی مرطوب بر خواص اپتیکی
آنها. » هفدهمین کنفرانس انجمن اپتیک و فوتونیک ایران، کرمان، مرکز تحقیقات تکنولوژی پیشرفته ماهان، 1389

3. مهدیه ظهوری تالی، حسین عشقی، منصور عرب چم جنگلی، «ساخت نانوساختارهای کادمیم سولفید(CdS) به روش رسوب در حمام شیمیایی (CBD) و بررسی فرآیند حک مرطوب شیمیایی بر خواص فیزیکی این نانوساختارها. » نهمین همایش دانشجویی فناوری نانو، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، 1389

4. مهدیه ظهوری تالی، حسین عشقی، منصور عرب چم جنگلی، «بررسی اثر حک شیمیایی مرطوب بر خواص فیزیکی نانوساختارهای کادمیوم سولفید (CdS) رشد یافته به روش رسوب در حمام شیمیایی . » *اولین کنفرانس ملی علوم و فناوری نانو*، دانشگاه پیام نور یزد، 1389

صفحه	عنوان
	فصل اول: معرفی کادمیم سولفید و روش های رشد آن
2	1-1 مقدمه
2	2-1 كادميم سولفيد (خواص وكاربردها)
4	3-1 روش های رشد
5	1-3-1 لايه نشانی بخار فيزيکی
5	الف تبخیر گرمایی در خلا
6	ب کندوپاش
7	2-3-1 لایه نشانی بخار شیمیایی
7	الف) روش اسپری پایرولیزیز
7	ب) روش سل-ژل
8	ج) روش رسوب در حمام شیمیایی
8	1-4 مزایای روش رسوب در حمام شیمیایی
وساختار كادميم سولفيد9	5-1 مروری بر کارهای انجام شده روی لایه های نازک و نانو
9	1-5-1 بررسی اثر زمان لایه نشانی سیسیسی
13	PH در محلول لایه نشانی
17	۱-۶ بررسی فرآیند حک مرطوب شیمیایی
ه های ناز ک	فصل دوم: ابزار وتئوری های فیزیکی جهت مشخصه یابی لای
22	1-2 مقدمه
22	2-2 مشخصه يابی ساختاری (طيف يراش يرتو X)
23	2-3 ميكروسكوپ الكترونى روبشى (SEM)
24	4-2 آنالیز شیمیایی (مشخصه یابی EDAX)

25	5-2 مشخصه یابی های نوری
25	2-5-1 طيف عبور نوری در محدوده مرئی- فرابنفش (UV-VIS)
26	2- 5-5 تعيين ضخامت
26	2-5-2 ضريب جذب
27	4-5-2 گاف نواری
27	5-5-2 انرژی اورباخ (پهنای دنباله نواری)
	فصل سوم: روش کار آزمایشگاهی
30	1-3 آماده سازی و گردآوری سامانه حمام شیمیایی
32	3-2 معرفی مراحل تهیه محلول شیمیایی ، لایه نشانی و انجام حک مرطوب شیمیایی
36	3-3 طبقه بندی نمونه ها، شرایط رشد و پارامترهای مورد بررسی
	فصل چهارم: نتایج تجربی
40	1-4 مقدمه
40	2-4 بررسی تاثیر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی نمونه ها
40	2-4- 1 خواص ساختارى
41	4-2-4 مورفولوژی سطح
42	2-4-5 خواص اپتيكى
44	الف) ضريب جذب
45	ب) گاف نواری
45	ج) انرژی اورباخ (دنباله نواری)ج) انرژی اورباخ (دنباله نواری)
47	4-2-4 مشخصه يابی EDAX
48	3-4 بررسی تاثیر PH محلول حمام شیمیایی
49	4-3-4خواص ساختارى
50	4-3-4 مورفولوژی سطح
51	3-4-3 خواص اپتيكى

الف) ضريب جذب
ب)گاف نواری
ج)انرژی اورباخ (دنباله واری)
4-4 مطالعه پارامترهای موثر در حک شیمیایی5
1-4-4 بررسی تاثیر دمای HCl بر خواص فیزیکی نمونه ها
1-4-4-الف خواص ساختارى
1-4-4ب مورفولوژی سطح
1-4-4-ج خواص اپتيكى
ضريب جذب
گاف نواری
انرژی اورباخ (دنباله نواری)
4-4-2بررسی اثر غلظت HCl بر خواص فیزیکی نمونه ها
4-4-2-الف خواص ساختارى
2-4-4 مورفولوژی سطح
66
ضريب جذب
گاف نواری
انرژی اورباخ (دنباله نواری)
5-4 نتيجه گيرى
پيوست الف
مراجع

شکل

45	شکل 4-5: نمودار محاسبه گاف نواری نمونه ها
46	شکل 4-6: نمودار محاسبه انرژی اورباخ در نمونه های T2 ، T1 و T3
48	شكل 4-7: طيف EDAX نمونه ها
49	شکل A-4: طیف XRD نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت
50	شکل A-9: تصاویر SEM مربوط به الف) نمونه S _{P1} ب) نمونه S _{P2} و ج) نمونهS _{P3}
51	شكل 4-10: طيف عبور نمونه ها بر حسب طول موج سيسيسيسيسيسيسي
52	شکل 4-11: شکل (4-11) : نمودارضریب جذب لایه ها بر حسب طول موج
53	شکل 4-12: نمودار محاسبه گاف نواری نمونه ها
54	شکل 4-13: نمودار محاسبه دنباله نواری (انرژی اورباخ)
57	شکل 4-14: طیف XRD نمونه های حک شده دردماهای مختلف اسیدی
58	شکل 4-15: تصاویر SEM نمونه های حک شده در اسید با دماهای مختلف
59	شكل 4-16: نمودار طيف عبور نمونه ها
61	شکل 4-17: نمودارضریب جذب لایه های حک نشده و حک شده
62	شکل 4-18: نمودار محاسبه گاف نواری نمونه ها
63	شکل 4-19: نمودار محاسبه دنباله نواری در نمونه ها
65	شکل 4-20: طیف XRD نمونه های حک شده در اسید با غلظت های متفاوت
66	شکل 4-21: تصاویر (SEM) نمونه های حک شده در اسید با غلظت های مختلف
67	شكل 4-22: نمودار طيف عبور نمونه ها
68	شکل 4-23: نمودارضریب جذب لایه ها بر حسب طول موج
متفاوت69	شکل 4-24: نمودار محاسبه گاف نواریِ نمونه های حک شده در غلظت های اسیدی ه
ت اسیدی70	شکل 4-25 : نمودار محاسبه دنباله نواری نمونه های حک شده در غلظت های متفاون

صفحه	جدول
3	جدول(1-1) : برخی خواص فیزیکی نیمرسانای کادمیم سولفید در دمای اتاق
16	جدول(1-2): اندازه گاف نواری نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت
37	جدول (3-1) : طبقه بندی نمونه های رشد یافته در زمان های لایه نشانی متفاوت
37	جدول (2-3) : طبقه بندی نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت
38	جدول (3-3) : طبقه بندی نمونه های حک شده در اسید با دماهای مختلف
38	جدول (3-4) : طبقه بندی نمونه های حک شده در غلظت های متفاوت اسید
43	جدول (1-4) : مقادیر ضخامت نمونه های رشد یافته در مدت زمان های متفاوت
47	جدول(4-2) : مقادیرانرژی اورباخ برای نمونه های T۲٬۲۱ و T۳
47	جدول (4-3) : درصد عناصر تشکیل دهنده در نمونه های مورد بررسی
52	جدول(4-4) : مقادیر ضخامت برای نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت
55	جدول(4-5) : مقادیردنباله نواری در نمونه های مورد بررسی
60	جدول (6-4) : مقادیر ضخامت نمونه های حک شده در دماهای مختلف
63	جدول (4-7) : مقادیر دنباله نواری نمونه های حک شده در دماهای مختلف
ت67	جدول (4-8) : مقادیر ضخامت برای نمونه های حک شده در اسید با غلظت های متفاو
70	جدول(4-9) : مقادیر دنباله نواری نمونه های حک شده در غلظت های متفاوت



روش کمی رشد آن

1–امقدمه

در چند سال اخیر بررسی های بسیاری بر روی روش های لایه نشانی و مشخصه یابی لایه های نازک نیمرسانا، انجام شده است. امروزه نه تنها لایه های نازک، بلکه نانوساختار های این مواد نیز با توجه به پتانسیل کاربردی بالای آنها در زمینه ساخت ابزارهای نانو مقیاس، توجه بسیاری از محققان و دانشمندان را به خود جلب کرده اند.

دست یابی به روش های رشد نیمرسانا با نانوساختارهایی به اشکال مختلف، از قبیل نانو صفحه ها¹، نانو ذرات نانو میله ها²و از اهمیت ویژه ای برخوردار شده است. چرا که با محدود کردن راستای رشد این مواد، به دو بعد (نانو صفحه)، تک بعد (نانومیله) و صفر بعد (نانوذره)، امکان اصلاح بسیاری از خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی شامل اندازه گاف نواری، ضریب جذب، نوع رسانندگی، چگالی حالت ها در نیمرساناها وجود دارد[1]. در این بین بهینه سازی فرآیندهای مختلف رشد، برای رسیدن به تکنیکی با کیفیت مناسب، قابل دسترس، ارزان و کارآمد در مقیاس صنعتی ، همیشه مورد توجه و مطلوب بوده است. یکی از مهمترین نیمرساناهایی که در هر دو حوزه لایه نازک و نانوساختار کاربرد وسیعی داشته و مطالعات بسیاری را بخود اختصاص داده است، کادمیم سولفید می باشد که در ادامه به معرفی برخی ویژگی ها ،کاربردها و تکنیک های رشد این ماده می پردازیم.

2-1 كادميم سولفيد (CdS) (خواص وكاربردها)

کادمیم سولفید (CdS) یکی از نیمرساناهای گروه 6-2 بوده که کاربردهای زیادی در عرصه های گوناگون دارد.

برخی از خواص فیزیکی این نیمرسانا در جدول زیر خلاصه شده است.

'nanoplates

'nanorods

2/4 eV	اندازه		نقطه		ساختار
2/4 6 V	ونوع گاف	1750 ^о с	ذوب	هگزاگونال <i>ا</i> مکعبی	
مستعيم	نوارى				
	نوع		ضريب	4/825	چگالی
نوع n	رسانندگی	α= 10× 6 /26 ⁻⁶ رسانندگے	انبساط	4/023	g/cm ^{-*}
			(k ⁻)		
	رنگ		گرمای		جرم
زرد متمایل	ظاهری	0/47	ويژه	144/447	مولكولى
به نارنجی			J/g.K		g/mol

جدول(1-1) : برخی خواص فیزیکی نیمرسانای کادمیم سولفید در دمای اتاق

کادمیم سولفید، بدلیل داشتن گاف نواری مستقیم و نسبتا پهن (V 2-3 eV) که متناظر با محدوده انرژی فوتونهای نور مرئی است، از نیمرساناهای مهم در ساخت انواع قطعات اپتیکی و اپتو الکترونیکی از قبیل سلول های خورشیدی[2،3و4]، حسگر های نوری، لیزر و انواع دستگاه های اپتیکی غیر خطی بشمار می رود[35]. این ماده همچنین بجهت دارا بودن خاصیت فوتوالکتروشیمیایی در ساخت انواع سلول های فوتوالکتروشیمیایی¹ مانند پیل فوتوالکتروشیمیایی، کاربرد دارد[5و6]. از دیگر موارد کاربرد های این ماده، استفاده از آن در ساخت فیلترهای نوری، دیودهای نورگسیل چندلایه ای² [7]، آشکارسازهای نوری [8]، ترانزیستورهای لایه نازک اثر میدانی [8،9و1] و سنسورهای گازی [10،11و21] را می توان نام برد.

PEC cells

[']multi layer light emitting diods

گذشته از کاربردهای فراوان لایه های نازک کادمیم سولفید، نانوساختارهای این نیمرسانا نیز کاربردهای فراوانی در حوزه های مختلف دارند. بطور مثال، نانوخوشه های کادمیم سولفید بهمراه حالت کپه ای آن می توانند دیودهایی با بازدهی بسیار بالا تشکیل دهند[13 و14]. نانومیله های کادمیم سولفید در ساختمان سلول های خورشیدی نسل جدید، بکار رفته و در افزایش بازده این سلول ها نقش عمده ای دارند[1 و15]. همچنین ترکیب های میکرو/ نانو (مانندلایه های نازک از نانوساختارهای گل مانند) کادمیم سولفید در ساخت سلول های فوتوالکتروشیمیایی با بازدهی بالا بکار

3-1 روش های رشد

برای رشد لایه های نازک کادمیم سولفید روش های مختلفی وجود دارد[16]. این روش ها به سه گروه تقسیم بندی می شوند: روش های فیزیکی و شیمیایی[17]. از روش های فیزیکی می توان روش های رشد وابسته به لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD)¹ را نام برد، که از آنجمله می توان به تبخیر گرمایی در خلاء و کندوپاش اشاره کرد. روش های مبتنی بر لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)² [18] از قبیل اسپری پایرولیزیز، سل- ژل و رسوب در حمام شیمیایی (CBD)³ [19]، نمونه هایی از روش های شیمیایی به حساب می آیند. که در ادامه به توضیح مختصری در مورد هر کدام، پرداخته ایم.

Physical Vapor Deposition

^{&#}x27;Chemical Vapor Deposition

[°]Chemical Bath Deposition

1-3-1 لايه نشاني بخار فيزيكي

لایه نشانی به روش بخار فیزیکی، فرآیندی است که لایه نازک ماده مطابق با مراحل زیر بر روی زیرلایه نشانده می شود.

1- تبخیر ماده مورد نظر.
2- عبور بخار از ناحیه ای با فشار پایین.
3- چگالش بخار بر روی زیرلایه بصورت یک لایه نازک.
از جمله مهمترین روش های رشد وابسته به لایه نشانی بخار فیزیکی می توان روش تبخیر

گرمایی¹ [20]در خلا و کندوپاش²[21] را نام برد.

الف) تبخیر گرمایی در خلا

در این روش نمونه ای جامد از کادمیم سولفید، در داخل بوته ای که در یک محفظه خلا (به بزرگی(torr ⁷⁻10⁻⁷ - 10) واقع است قرار داده می شود. در این محفظه شرایط خلا ، این اطمینان را حاصل می کند که اتم ها یا مولکول های تبخیر شده با کمترین برخورد با دیگر اتم ها یا مولکول های گازی در داخل محفظه، به زیر لایه برسند. در این شرایط، ماده به کمک یک رشته تنگستن (تبخیر مقاومتی) یا پرتو الکترون (تبخیر پرتو الکترونی) گرم شده و بخار می گردد. از امتیازات این روش می توان به بالا بودن آهنگ لایه نشانی، آسیب ندیدن سطح زیرلایه در طی لایه نشانی، و کاهش احتمال وجود ناخالصی در نمونه بجهت وجود خلا را نام برد. پارامترهای مهمی که در روش لایهنشانی تبخیر حرارتی به آن باید توجه داشت: انتخاب نوع و جنس بوته و زیرلایه میباشد.

Sputtering

^{&#}x27;Thermal evaporation

دستگاه تبخیر حرارتی شامل محفظه لایهنشانی (که شامل محل قرار گرفتن بوته و زیر لایه و ضخامت سنج و اتصالات الکتریکی میباشد)، پمپ خلاء مکانیکی، پمپ جت بخار، خلاسنج پیرانی که تا محدوده mbar^{۲۰}۰۱ مقدار خلاء ایجادشده توسط پمپ مکانیکی را نشان میدهد، خلاسنج پنینگ که خلاء تولیدشده پمپ جت بخار را نمایش میدهد، اتصالات الکتریکی مناسب و سیستم سردکننده پمپ جت بخار میباشد. در شکل (1-1) طرح یک سلول تبخیر حرارتی نشان داده شده است.



ب)کندوپاش

در این روش، اتم ها در نتیجه بمباران با یون های پر انرژی از سطح ماده جدا شده و بر روی زیرلایه چگالیده می شوند. شکل (1-2) طرحی از دستگاه لایه نشانی به روش کندویاش را نشان می دهد.



شکل (2-1) : طرح شماتیکی از دستگاه لایه نشانی به روش کندوپاش

این روش دارای امتیازاتی است که از آن جمله می توان به امکان استفاده در هدف هایی با اندازه های بزرگ و دستیابی به لایه های نازک با ضخامت های کاملا یکنواخت را نام برد. از معایب این روش می توان به هزینه بسیار بالای آن اشاره کرد.

1-3-2: لایه نشانی بخار شیمیایی

در این روش کادمیم سولفید به صورت مولفه ای از فاز گازی، با انجام واکنشی شیمیایی روی سطح یک زیرلایه، بصورت لایه نازک جامدی، چگالیده می شود.

الف) روش اسپری پایرولیزیز

در این روش محلولی شامل مواد اولیه (نمکهای معدنی-فلزی حل شده در آب یا الکل) تحت فشار یک گاز خنثی (مثل نیتروژن) به صورت پودری در آمده و بر روی زیرلایه قرار می گیرند. ذرات ریز محلول اسپری با رسیدن به زیرلایه بسیار داغ، تجزیه گرمایی شده، در نتیجه بخش فلزی آن رسوب کرده و حلالِ آن (آب یا الکل) تبخیر می شود. این روش علاوه بر سادگی، مزایای دیگری نیز دارد که عبارتند از امکان آلایش محلول به میزان مورد نظر، عدم نیاز به محیط خلا و قابلیت لایه نشانی بر روی سطوح بزرگ.

ب)روش سل - ژل

روش سل ژل یک تکنیک لایه نشانی است که در آن معمولا از یک محلول شیمیایی (سل) برای تولید یک ژل یکپارچه استفاده می شود. بطور کلی فرآیند سل- ژل شامل گذار سیستم از فاز مایع به جامد است. ماده اولیه ای که معمولا در این مورد استفاده می شود نمک های فلزی هستند. بعد از انجام واکنش های هیدرولیز و پلیمریزاسیون (واکنش های چگالش) ژل کلوئیدی شکل می گیرد سپس با استفاده از روش فروبری یا پوشش دهی چرخشی، ژل بطور یکنواختی بر روی سطح بستر، گسترده می شود.

ج) روش رسوب در حمام شیمیایی

در روش رسوب در حمام شیمیایی، واکنش شیمیایی اصلی در یک محیط مایع با دمای کمتر از ^oc 100 اتفاق می افتد و لایه های مورد نظر، با استفاده از روش فرو بری و یا چرخشی زیر لایه ها در یک محلول قلیایی (مثلا در مورد کادمیم سولفید در PH بزرگتر یا مساوی 9) تشکیل می شوند. اجزای تشکیل دهنده محلول در این مورد عبارتند از یک نمک کادمیم (مانند سولفات کادمیم (،CdSO)، کلرید کادمیم (rdCl) و یا یدیدکادمیم (rdl)، یک عامل کمپلکس ساز (مانند آمونیاک) و یک منبع گوگرد (S) مانند تیوره (rdl).

لایه های بدست آمده از این روش ویژگی های مهمی دارند که برخی از آنها عبارتند از: کوچکی اندازه ریزدانه های سطح تا کمتر از 100 nm [22]، امکان رشد بلورهای کادمیم سولفید در ساختار های مختلف مکعبی، هگزاگونال و ترکیبی مکعبی-هگزاگونال [23و24]؛ حساسیت نوری¹ بالا و زمان افت جریان طولانی[25و26] و سرانجام امکان رشد لایه هایی با ضخامت بسیار کم (کمتر از 50nm). [27].

4-1 مزایای روش رسوب در حمام شیمیایی

روش رسوب در حمام شیمیایی از مزایایی نسبت به دیگر روش های رشد برخوردار است که در ذیل به برخی از آنها اشاره می کنیم.

1- ارزان بودن و عدم نیاز به سیستم های لایه نشانی با هزینه های بالا[28]

2- عدم نیاز به دمای بسیار بالا برای لایه نشانی

Photosensitivity

3- امکان لایه نشانی در مقیاس بزرگ برای کاربرد در صنعت[29و30]

- 4- امکان کنترل خواص فیزیکی محصول، با تغییر پارامترهای مختلف به هنگام لایه نشانی
 - 5- امکان کنترل سرعت لایه نشانی، با تغییر در صد محلول های اولیه [28]
- 6- امکان تشکیل لایه هایی یکنواخت و همسان، با پایین آوردن سرعت لایه نشانی [28و31]
 - 7- امکان تولید لایه های نازک نانوساختار، با ضخامت هایی در محدوده نانومتر.
- 8- امکان تولید لایه هایی با تراکم بالا که سطح زیرلایه را تقریبا به طور کامل پوشش می دهند[3] .

9- عدم نياز به تجهيزات پيشرفته لايه نشاني

علیرغم امتیازات فراوان روش رسوب در حمام شیمیایی، ضعیف بودن ساختار بلوری لایه های رشد یافته به این روش، نسبت به برخی از روش های دیگر، از معایب آن به حساب می آید[32و33].

5-1 مروری بر کارهای انجام شده روی لایه های نازک و نانوساختار کادمیم سولفید

با توجه به موضوع تحقیقی ما در خصوص، لایه های نازک کادمیم سولفید و پژوهش های فراوانی که پیرامون رشد این لایه ها با روش رسوب در حمام شیمیایی انجام گرفته است[35،34،33و36]، در ادامه به شرح مختصری از این تحقیقات انجام شده می پردازیم.

1-5-1 بررسی اثر زمان لایه نشانی

مولکیا و همکاران[37]، لایه های نازک سولفید کادمیم را با روش رسوب در حمام شیمیایی از واکنش سولفات کادمیم ، هیدروکسید آمونیم (NH₁OH) و تیوره (CS(NH₁)) در دمای 50 درجه سانتیگراد و PH ثابتِ 11 تهیه کردند. خواص فیزیکی این لایه ها بر حسب تابعی از زمان (در بازه 15 تا 90 دقیقه) لایه نشانی مورد بررسی قرار گرفته است که از ویژگی های ذیل برخوردار بوده اند:

الف) مطالعه خواص ساختاری

شكل (1-3) طيف XRD اين نمونه ها را نشان مي دهد[37].



شکل(3-1) : طیف XRD نمونه های رشد یافته در زمان های متفاوت[37]

مطالعه خواص ساختاری، نشان داده است که لایه ها از ساختار مکعبی با راستای ترجیحی (111)، برخوردار بوده اند. از دیگر راستاهای موجود در این نمونه ها می توان به راستاهای (111)، (220) و (311) اشاره کرد. از مقایسه طیف نمونه ها مشخص می شود که با افزیش مدت زمان لایه نشانی، ساختار بلوری نمونه ها بهبود یافته است. در مورد نمونه رشد یافته در مدت 30 دقیقه یک قله دیگر در زاویه 43 درجه نیز مشاهده شده است که نماینده صفحه بلوری (101) از ساختار اورتورومبیک در زاویه 43 درجه نیز مشاهده شده است که نماینده صفحه بلوری (101) از ساختار اورتورومبیک می مشاهده شده است که نماینده صفحه بلوری (101) از ساختار اورتورومبیک در زاویه 43 درجه نیز مشاهده شده است که نماینده صفحه بلوری (107) از ساختار اورتورومبیک مدر زاویه 30 درجه نیز مشاهده شده است که نماینده صفحه بلوری (107) از ساختار اورتورومبیک می مشاهده می شوند که مربوط به راستاهای (040) و (053) از ساختار اورترومبیک می باشند. گزارش مشاهده می مختلفی مبنی بر رشد لایه های نازک کادمیم سولفید با ترکیب ساختاری مکعبی/هگزاگونال در

ب)مطالعه ضخامت وخواص اپتيكى

شکل (1-4) نمودار تغییرات ضخامت این نمونه ها را بر حسب مدت زمان لایه نشانی نشان می دهد. با توجه به این نتایج، اندازه ضخامت نمونه ها با افزایش مدت لایه نشانی، به صورت خطی افزایش یافته است.



شكل (1-4) : تغييرات ضخامت بر حسب زمان لايه نشاني[37]

با استفاده از داده های اپتیکی، اندازه گاف نواری و دنباله نواری وابسته به بی نظمی های بلوری برای این نمونه ها محاسبه شده که نتایج در شکل (1-5) ارائه شده است. همانطور که پیداست، تغییرات اندازه گاف نواری با زمان بر عکس تغییرات دنباله نواری بر حسب زمان می باشد این بدان معنی است که بی نظمی های شبکه ای می توانند بزرگی گاف نواری در نمونه ها را تحت تاثیر قرار دهند[37]. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش مدت زمان لایه نشانی، اندازه دنباله نواری نمونه ها کاهش یافته و نمونه ها ساختار بلوری منظم تری پیدا کرده اند.



شكل (1-5) : تغییرات اندزه گاف نواری و انرژی اورباخ بر حسب مدت زمان لایه نشانی[37]

یک نمونه دیگر که پارامتر زمان در آن به عنوان متغیر لایه نشانی در نظر گرفته شده است متعلق به لیو و همکاران [38]، می باشد. لایه های نازک کادمیم سولفید را با روش رسوب در حمام شیمیایی به همراه تابش پرتو میکروویو ، در مدت زمان های متفاوت (6.5 و 7 دقیقه) رشد دادند. مواد اولیه بکار رفته در این مورد، عبارت بودند از کادمیم کلرید، تیوره و هیدروکسید آمونیم. PH محلول حمام شیمیایی برابر 12 است. حمام شیمیایی، در دمای اتاق و تحت یک تابش میکروویو با قدرت 200 تا 300 وات قرار داشته که در اثر این تابش، محلول پس از 3 تا 5 دقیقه به نقطه جوش می رسد[38].

الف) مطالعه مورفولوژی سطح

شکل (6-1) تصاویر SEM این نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که در این تصویر پیداست، سطح نمونه رشد یافته در 5 دقیقه، صاف بوده و از لایه نازکی متشکل از ریزدانه های کادمیم سولفید با ابعاد80 تا 100 نانومتر تشکیل شده است. در نمونه رشد یافته به مدت 6 دقیقه، لایه دیگری متشکل از تکه های برگ مانند با ابعاد 1 تا 2/5 میکرون نیز قابل مشاهده است. در مورد آخرین نمونه که به مدت 7 دقیقه لایه نشانی شده است، سطح نمونه تقریبا بطور کامل از صفحات برگ مانند پوشیده شده است در حقیقت این نمونه دربرگیرنده لایه تخت پایینی متشکل از ریزدانه ها و لایه بالایی متشکل از ورقه های برگی شکل است که این دو لایه به هم پیوند خورده اند. این تصاویر چگونگی تشکیل یک ساختار متخلخل را در سطح نمونه، با افزایش زمان لایه نشانی نشان می دهند[38].





شكل (1-6) : تصاوير SEM نمونه هاى رشد يافته در b ، 5 (a) 6 و C دقيقه[38]

2-5-1 بررسی اثر **PH** در محلول لایه نشانی

اثر PH محلول حمام شیمیایی بر خواص فیزیکی لایه های کادمیم سولفید رشد یافته به روش رسوب در حمام شیمیایی، توسط آقای کریمی و همکاران [39] مورد بررسی قرار گرفته است. مواد اولیه بکار برده شده در رشد لایه ها عبارت بودند از کادمیم کلرید دی هیدرات بعنوان منبع کادمیم، تیوره بعنوان منبع گوگرد و سدیم سیترات دی هیدرات (۲۲۰-۲۹) بعنوان عامل کمپلکس

ساز. لایه ها بر روی زیرلایه شیشه در دمای 70 درجه و PH های 10، 11 و 12 و به مدت 30 دقیقه، رشد یافته اند.

الف)مطالعه خواص ساختاری

شکل زیر طیف XRD این نمونه ها را نشان می دهد. بارزترین قله در زاویه 27 درجه مشاهده می شکل زیر طیف که مربوط به راستای (111) ساختار مکعبی و نیز (002) از ساختار هگزاگونال است. دو قله ضعیف تر نیز در زوایای 43 و 52/5 درجه نیز قابل مشاهده هستند که مربوط به راستاهای (220) و (331) از ساختار مکعبی و یا صفحات (110) و (112) از ساختار هگزاگونال می باشند.



شکل(۱-۷) : طیف XRD نمونه های رشد یافته در A۱ ، ۹۱ = PH و PH و PH و IT (A۳ و A۳) (۹۳ [39]

بنابراین ساختار نمونه ها ترکیبی از مکعبی و هگزاگونال است. با افزایش PH، قله های مشاهده شده شدت بیشتری می یابند که نشاندهنده تقویت ساختار بلوری نمونه ها می باشد[39].

ب)مطالعه مورفولوژی سطح

رن و همکاران [40] نیز برای بررسی تاثیر PH محلول، بر خواص نانو ذرات کادمیم سولفید، به ساخت چهار نمونه به روش هیدروترمال¹ در PH های 11،10.9 و 12 پرداختند. مواد اولیه بکار رفته توسط آنها عبارتند از محلول های نیترات کادمیم (Cd(NOr))، هیدروکسید آمونیم و تیوره. در این روش محلول های تهیه شده در یک محفظه تفلون، کاملا با هم مخلوط شده و سپس دمای آنها تا 150 درجه سانتیگراد بالا برده می شود و به مدت 12 ساعت در این دما قرار می گیرند.



شكل(1 -8) : تصاوير TEM نمونه هاى رشد يافته در PH=12 (e, PH=11(d, PH=10(c, PH=9(b) : تصاوير M-12 (e)]

در نهایت ذرات زرد رنگ کادمیم سولفید، در ته ظرف رسوب می کنند[40]. شکل زیر تصاویر TEM نمونه ها را نشان می دهد. ابعاد نانوذرات در سه نمونه اول حدود 8 نانومتر و در نمونه چهارم بزرگتر از 10 نانومتر می باشد. با افزایش PH اندازه ریزدانه های نمونه نیز افزایش پیدا کرده است[40].

hydrothermal

ج)مطالعه خواص اپتيكى

طیف جذب نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت در شکل (1-9) نمایش داده شده است، همانطور که در تصویر قابل مشاهده است، با افزایش PH محلول، در حین رشد، میزان جذب نمونه ها نیز افزایش پیدا کرده است. با استفاده از اطلاعات طیف جذب نمونه ها، اندازه گاف نواری برای هر نمونه محاسبه شده و این مقادیر در جدول (1-1) نمایش داده شده است.



شکل (P-1) : طیف جذب نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت [40]

جدول(1-2): اندازه گاف نواری نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت

11	10	9	8	PH محلول
2/23	2/00	2/07	2/14	اندازه گاف نواری (eV)

از مقایسه مقادیر گاف نواری، مشاهده می شود که با افزایش PH، اندازه گاف نواری کاهش می یابد، بجز نمونه رشد یافته در PH =11 که رفتار متفاوتی نشان می دهد. این روند تغییرات اندازه گاف، با تصاویر TEM نمونه ها سازگار است[40].

6-1 بررسی فرآیند حک مرطوب شیمیایی

دانگره و همکاران[6]، با تهیه لایه های نانو ساختار کادمیم سولفید به روش رسوب در حمام شیمیایی بر روی زیرلایه ای از جنس پلیمر ی پلاستیکی با ساختار بلورین هگزاگونال و انجام حک مرطوب شیمیایی بر روی این نمونه ها، خواص فیزیکی نمونه ها را بررسی کرده ا ند. مواد اولیه آنها در حمام شیمیایی عبارتند از: کادمیم سولفات، هیدروکسید آمونیم و تیوره. لایه نشانی در این مورد به مدت 5 ساعت،در محلول با PH، نزدیک به 12 در دمای اتاق انجام شد. در روش بکار گرفته شده توسط این گروه، زیرلایه ها که از جنس پلاستیک شفاف بودند در طول مدت لایه نشانی داخل مدود به مدت 5 ساعت،در محلول با PH، نزدیک به 12 در دمای اتاق انجام شد. در روش بکار گرفته شده توسط این گروه، زیرلایه ها که از جنس پلاستیک شفاف بودند در طول مدت لایه نشانی داخل محلول حمام شیمیایی ثابت نبوده و با سرعت دورانی حدود 251 دور بر دقیقه در حال چرخش بودند. برای انجام حک مرطوب شیمیایی، لایه ها بلافاصله پس از اتمام لایه نشانی، به مدت 5 ثانیه بودند. برای انجام حک مرطوب شیمیایی، لایه ها بلافاصله پس از اتمام لایه نشانی، به مدت 5 ثانیه بودند. برای انجام حک مرطوب شیمیایی، لایه ها بلافاصله پس از اتمام لایه نشانی، به مدت 5 ثانیه بودند. برای انجام حک مرطوب شیمیایی، لایه ها بلافاصله پس از اتمام لایه نشانی، به مدت 5 ثانیه بودند. برای انجام حک مرطوب شیمیایی، لایه ها بلافاصله پس از اتمام لایه نشانی، به مدت 5 ثانیه بودند. برای انجام حک مرطوب شیمیایی، لایه ها بلافاصله پس از اتمام لایه نشانی، به مدت 5 ثانیه به مدت 5 ثانیه به مدت 5 ثانیه به محلول رقیق (M 1/0) اسید هیدروکلریک (HCI) در دمای 27 درجه سانتیگراد قرار گرفتند.

الف)مطالعه خواص ساختاری

شکل زیر طیف XRD نمونه حک شده را نشان می دهد. یک قله تیز نمودار در زاویه 26/12، و یک قله ضعیف در 53/78 درجه مشاهده شده است که به ترتیب مربوط به صفحات (111) و (002) از ساختار مکعبی و نیز راستاهای (002) و (004) از ساختار هگزاگونال می باشند. از طرفی سه قله ضعیف دیگر در 21/14، 27/4 و 21/94 و 60/2 وجود دارند که نماینده صفحات (100)، (103) و (112) در ساختار هگزاگونال هستند[41]. دو قله دیگر در زوایای 13و 26/64 قابل مشاهده هستند مربوط به ساختار بلوری زیرلایه پلیمر پلاستیکی هستند[42]. با توجه به طیف به دست آمده می توان نتیجه گرفت که نمونه دارای ساختار ورتزایت هگزاگونال با راستای ترجیحی (002) می باشد که با ساختار بلوری زیرلایه موازی است[43].



ب)مطالعه مورفولوژی سطح و نحوه دانه بندی

(الف)

تصاویر SEM از نمونه های قبل و بعد از حک مرطوب شیمیایی، درشکل (1-11) نشان داده شده اند.



(ب)

شکل (1-11) : تصاویر SEM نمونه الف) حک نشده و ب) حک شده در اسید[6] همانطور که در تصاویر مشاهده می شود، سطح نمونه حک نشده سطحی نا صاف بوده و توده هایی که از تجمع ریزدانه های کوچک تشکیل شده اند در سطح نمونه مشاهده می شوند. در تصویر نمونه حک شده، میله های تار مانند بهم پیوسته ای مشاهده می شوند که خوشه های نانوذرات کادمیم سولفید را در بین خود جای داده اند. نانوسیم ها ابعادی در حدود 50 تا 150 نانومتر را دارا هستند [6]. تشکیل نانوسیم ها از نانو ذرات اولیه می تواند طی فرآیند تبلور دوباره¹ (انحلال-چگالش²) انجام پذیرفته باشد[44].

ج)مطالعه ضخامت و خواص اپتيكى

اند[45].

ضخامت لایه های رشد یافته برابر434 نانومتر گزارش شده است. همانطور که پیداست، نمونه حک شده از شفافیت بیشتری در ناحیه مرئی نسبت به نمونه حک نشده برخوردار است. آنها این تغییرات را به جهت از بین رفتن لایه اکسید، توسط اسید در فرآیند حک مرطوب نسبت داده



شکل (1-1) : نمودارطیف عبور نمونه های a) قبل و b) بعد از حک شیمیایی[6]

با استفاده از اطلاعات طیف عبور لایه ها و در اختیار داشتن ضخامت، اندازه گاف نواری برای نمونه های قبل و بعد از حک مرطوب شیمیایی به ترتیب برابرev 2/58 و 2/48 ev محاسبه شده است؛ که به معنای کاهش اندازه گاف نواری ماده پس از عمل حک شیمیایی است[6].از آنجا که تشکیل نانو سیم ها در اثر حک، توسط فرآیند حل شدن و رسوب دوباره انجام می شود، می توان

Recrystallization

[']Dissolution_Condensation

گفت که میزان حلالیت کادمیم سولفید در اسید، مهمترین عامل تاثیر گذار بر رشد ساختار بلوری نمونه بعد از فرآیند حک مرطوب است(شکل 1-10).

گزارش های دیگری مبتنی بر حک نمونه های کادمیم سولفید در محلولی بجز اسید هیدروکلریک نیز وجود دارد. بعنوان مثال، چن و همکاران[46]، با حک نمونه های کادمیم سولفید در اتیلن ادیامین، توانستند ساختارهای میله ای بهم پیچیده ای را از نانو ذرات کروی شکل این ماده بدست آورند. اما به جهت حل شوندگی پایین کادمیم سولفید در این محلول، برای انجام حک در این محلول، به دمای بسیار بالایی نیاز است[46]. لیکن از آنجا که اسید هیدروکلریک رقیق، بعنوان محلول حک، قابلیت حل پذیری بالایی دارد، فرآیند حک به دمای بالا احتیاج ندارد. از طرفی بالا بودن بسیار زیاد دمای اسید و یا بالا بودن غلظت اسید در محلول حک، می تواند باعث حل شدن بیش از حد کادمیم سولفید شده و با تشکیل یک محلول فوق اشباع بر ساختار بلوری نمونه حک شده تاثیر بگذارد[6].



انراروتثوری کمی فنریکی حهت

مشخصة ماتى لايه ماي نازك

2–1 مقدمه

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

2-2 مشخصه یابی ساختاری (طیف پراش پرتو XRD))

پراش پرتوX روش مطمئنی به منظور مشخصه یابی ساختاری نمونه ها به شمار می رود. به کمک این روش می توان از بلوری، بسبلوری و یا آمورف بودن لایه، ساختار بلوری و انواع فازهای ممکن در ماده و همچنین ثابت های شبکه و نیز تنش های موجود در آن اطلاع پیدا کرد. شکل (1-2) دستگاه پراش پرتو X مورد استفاده ما در آنالیز نمونه ها را نشان می دهد. در این دستگاه از پرتوهای X وابسته به خط تابش CuKa با طول موج 1/54 آنگستروم استفاده می شود. نگهدارنده نمونه در این دستگاه، قابلیت چرخش داشته و می تواند شرایط لازم را برای فرود پرتو X، در محدوده زاویه ای 70–20=20، را بر سطح لایه فراهم نماید[54].



شکل(D-500 : دستگاه پراش پرتو X مدل D-500 در دانشگاه دامغان

2-3 میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می تواند در بررسی مورفولوژی سطح لایه ها شامل مشاهده شکل ظاهری، مقایسه اندازه ریزدانه ها ی تشکیل دهنده لایه و نحوه مرزبندی آنها مورد استفاده قرار گیرد. این دستگاه شامل یک تفنگ الکترونی است که پرتو الکترونی را با شتاب بسیار زیاد (NeV 2-1) پس از گذر از عدسی های متمرکز کننده الکترومغناطیسی با قطری در حدود 2 تا10 نانومتر به سطح نمونه می تاباند. تصاویر بدست آمده می تواند اجزای بیرونی سطوح را با بزرگنمایی 10 تا 100،000 برابر و با قدرت تفکیک در حد(mn 100-3) ارائه نماید.

در این دستگاه، از آنجا که پرتو الکترونی برای شتاب گیری به سوی سطح نمونه نیاز به سطحی رسانا دارد، لایه های نارسانا و نیمرساناها با رسانندگی پایین، قبل از تصویر برداری، معمولاً با لایه نازکی (حدود 10nm) از طلا پوشش داده میشوند. شکل زیر تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده ما واقع در دانشکده فنی دانشگاه تهران را نشان می دهد.



شکل(2-2): دستگاه (SEM) مدلHitachi S- 4160 دانشکده فنی دانشگاه تهران

2-4 آنالیز شیمیایی (مشخصه یابی EDAX).

برای بررسی عناصر شیمیایی تشکیل دهنده نمونه، درصد وجود هر عنصر و میزان ناخالصی های احتمالی، از آنالیز پرتوهای X گسیلی از عناصر حاضر در ماده بر اثر فرود یک باریکه الکترونی پر انرژی بر نمونه جامد است. با توجه به این که طیف این پرتوها برای هر عنصر، طیفی منحصر بفرد است، به کمک آن می توان عناصر موجود در لایه ها را شناسایی نمود.

از آنجا که به هنگام کار با دستگاه SEM، در اثر برخورد باریکه الکترونی با ریزدانه ها، مقدار قابل توجهی پرتو X نیز تولید می شود، انتظار می رود بتوان به هنگام تصویربرداری به روش SEM، از پرتوهای X گسیل شده نیز استفاده نمود. این کار از اوایل دهه 1950 در دستگاه های مزبور به طور همزمان مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر اینکه از طریق بررسی طیف پرتو X منتشر شده می توان امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه را فراهم ساخت، با اندازه گیری تعداد فوتون های هر نوع پرتو X گسیل شده در هر ثانیه، می توان مقدار درصد هر عنصر را در نمونه به طور کمی تعیین نمود. با توجه به مطالب ذکر شده، طیف XED، مشتمل بر مجموعه ای از قله هاست به طوری که هر قله در این نمودار مختص یک عنصر به خصوص بوده و ارتفاع هر قله متناسب با میزان تراکم عناصر در ماده می باشد.

آنالیز EDAX برای نمونه های مورد مطالعه ما توسط سیستم SEM مدل ۲۳۰۰-S واقع در موسسه تحقیقاتی پر طاووس وابسته به شرکت لعاب مشهد انجام شده است، که تصویر آن در شکل (3-2) نشان داده شده است.

Energy Dispersive X ray


شکل (SEM/EDAX) : دستگاه (SEM/EDAX) مدل ۲۳۰-S موسسه تحقیقاتی پر طاووس (شرکت لعاب مشهد)

5-2 مشخصه يابي هاي نوري

2-5-1 طيف عبور نوری در محدوده مرئی - فرابنفش (UV-VIS)

استفاده از طیف عبور اپتیکی به عنوان یک روش مفید در مشخصه یابی لایه های نازک به شمار می آید. به کمک این روش می توان پارامترهای فیزیکی گوناگونی از جمله ضخامت لایه ها، ضریب جذب، گاف نواری و دنباله نواری (انرژی اورباخ) را محاسبه نمود.

نمونه های مورد بررسی در این تحقیق، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر دو باریکه ای در گستره طول موجی 1100- 300 نانومتر مورد مطالعه قرار گرفته اند. این دستگاه، شامل دو مسیر برای عبور پرتو نوری است که در مسیر اول، نمونه مورد مطالعه جای گرفته و در مسیر دوم نمونه شاهد (زیر لایه به تنهایی)، مستقر می شود. دستگاه پس از پردازش داده ها درصد عبور لایه مورد نظر را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد. شکل (4-2) تصویری از دستگاه مورد استفاده ما واقع در دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل(4-2): دستگاه اسپکتوفوتومتر مدل Shimadzu(uv-۱۲۰) دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود

2-5-2: تعيين ضخامت

با در اختیار داشتن اطلاعات طیف سنجی نمونه ها ، به کمک نرم افزار پوما (PUMA) (پیوست الف) می توان ضخامت لایه ها را محاسبه کرد. اساس کار این نرم افزار بر پایه الگوریتم کمینه سازی غیر مقید استوار بوده و دقت ضخامت های بدست آمده در حد 1 نانومتر است. شرح مختصری از نحوه عملکرد این نرم افزار در پیوست الف ارائه شده است.

2-5-2: **ضريب جذب**

ضریب جذب یکی از پارامترهای مهم اپتیکیِ نمونه هاست که در تعیین اندازه گاف نواری و دنباله نواری نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد. ضریب جذب لایه ها، با جایگذاری ضخامت های محا سبه شده، در فرمول قانون تجربی لامبرت [1-2] به صورت

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln(T) \tag{2-1}$$

قابل محاسبه است. در این رابطه d ضخامت لایه، و T درصد عبور اپتیکی در هر طول موج است.

2-5-4 گاف نواری

گاف نواری یکی از مهمترین پارامتر های مشخصه یک نیمرساناست که بزرگی و نوع آن (مستقیم-غیرمستقیم) تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی ماده می گذارد.

هرگاه فوتونهایی با انرژی $h\nu$ بر ماده ای فرود آیند، بسته به میزان انرژی آنها، می توانند از ماده عبور کرده، یا جذب آن شده و یا توسط ماده بازتاب گردند. در یک نیمرسانا چنانچه انرژی فوتون های فرودی کمتر از گاف نواری ماده باشد، پرتوها عبور کرده و در صورتی که انرژی آنها بزرگتر از گاف نواری باشد، جذب می شوند. بزرگی و نوع گاف نواری یک ماده نیمرسانا را می توان با استفاده از رابطه تائوکی¹ [2-2] به صورت:

$$(\alpha h\nu)^{m} = A(h\nu - E_{g})$$
(3-2)

مورد مطالعه قرار داد. در این رابطه E_g گاف نواری ماده و A یک ثابت است. در صورتی که نوع گذار مستقیم باشد m=2 و اگر غیرمستقیم باشد m=1/2 خواهد بود. اندازه گاف نواری، با برون یابی بخش خطی نمودار، با محور افقی ($h\nu$) بدست می آید.

2-5-5 انرژی اورباخ (پهنای دنباله نواری²)

دنباله نواری، محدوده ای از نواحی بالایی (و یا پایینی) گاف نواری در مجاورت لبه نوار رسا نش (نوار ظرفیت) است که بر اثر تراکم سنگین ناخالصی ها و یا نواقص شبکه ای بومی در ماده نظیر تهیجاها و اتم های جایگشت شده و غیره ایجاد می شوند. حضور این دنباله در گاف نواری می تواند سبب جذب فوتون های نوری با انرژی های کمتر از گاف نواری نیمرسانا گردیده و در نتیجه طیف

[`]Taucki

[°] Band tailing

جذب این مواد در نزدیکی گاف نواری، بجای داشتن تغییرات تیز، به صورت یک تابع نمایی تغییر می کند.

از آنجا که در اکثر روش های رشد شیمیایی از جمله روش CBD، فرآیند رشد در محیط محلول انجام گرفته و در این شرایط امکان وجود ناکاملی های بلوری افزایش می یابد، وجود دنباله نواری در گاف نواری لایه ها، امری قابل انتظار است. پهنای انرژی این دنباله که به انرژی اورباخ (E₀) موسوم است را می توان از رابطه پانکوف¹ [3-2] به صورت:

$$\alpha(h\nu) = BE_0^{3/2} e^{h\nu/E_0} \qquad h\nu < E_g \qquad (4-2)$$

بدست آورد که در آن B یک ضریب ثابت و E_0 انرژی اورباخ یا عرض حالت های جایگزیده در داخل گاف نواری است. برای تعیین این کمیت می توان با توجه به تعیین ضریب جذب از معادله (1-2)، با رسم نمودار $\ln(\alpha)$ با $\ln(\alpha)$ در انرژی های نزدیک به لبه گاف نواری، شیب تغییرات را بدست آورد. بدیهی است که وارون شیب این نمودار نشانگر مقدار E_0 در نمونه مورد نظر خواهد بود.

' Pankof



روش کار آ زمایشگایی

3-1 آماده سازی و گردآوری سامانه حمام شیمیایی

برای لایه نشانی نانوساختارهای کادمیم سولفید به روش رسوب در حمام شیمیایی، ابتدا سیستم مورد نیاز جهت رشد نمونه ها را طراحی کردیم. این سیستم متشکل از اجزای مختلفی به شرح ذیل است که در شکل (1-3) نشان داده شده است.

1- محفظه اصلی، شامل یک بشر یک لیتری که محلول اولیه حمام شیمیایی درون آن تشکیل شده و کلیه واکنش ها و درنهایت لایه نشانی در داخل آن انجام می گیرد.

2- المان حرارتی مجهز به ترموکوپل، که دمای حمام را تا درجه مورد نظر برای لایه نشانی بالا برده و سپس آن را در طول رشد نمونه ثابت نگه می دارد.

PH -3 متر ديجيتال.

4- منبع چرخش با تعداد دور قابل تنظیم، این قطعه شامل یک موتور چرخنده (آرمیچر) و یک دیمر است که بصورت سری به منبع تغذیه ای با ولتاژ قابل تنظیم متصل است. از این مدار بعنوان منبع تولید حرکت دورانی محلول، با تعداد دور دلخواه استفاده می شود.

5- گیره نگهدارنده زیرلایه ها، این وسیله توسط میله ای کاملا مستقیم به موتور چرخنده متصل بوده و قادر است یک زوج شیشه (به عنوان زیرلایه) را که کاملا به هم جفت شده اند بصورت عمودی نگه داشته و آنها را در داخل محیط مایع حمام با سرعت دورانی ثابت به چرخش درآورد.

6- همزن مغناطیسی، که محیط مایع درون حمام شیمیایی را تا هنگام ورود زیرلایه ها وقبل از لایه نشانی کاملا یکنواخت نگه می دارد.

7- درپوش حمام، که جهت جلوگیری از خروج بخارهای شیمیایی و کاهش تبخیر آمونیاک و در نتیجه تثبیت PH محلول. این درپوش باید حاوی حفره هایی جهت عبور حسگر های دماسنج ، PH متر و میله متصل به زیرلایه ها، به داخل حمام باشد.



شکل(1-3) : اجزای سیستم طراحی شده جهت لایه نشانی به روش CBD

3-2 معرفي مراحل تهيه محلول شيميايي ، لايه نشاني و انجام حک مرطوب شيميايي

نمونه های مورد بررسی، طی مراحل زیر تهیه شده اند: الف- شستشو، خشک کردن و آماده سازی زیرلایه ها ب- آماده سازی محلول حمام (تنظیم دما و H محلول) ج- قرار دادن زیرلایه ها در حمام و انجام لایه نشانی د- خارج کردن نمونه ها و شستشوی دوباره آنها ه- انجام فرآیند حک مرطوب شیمیایی روی نمونه های مورد نظر

الف - شستشو، خشک کردن و آماده سازی زیرلایه ها.

در این مرحله ابتدا زیرلایه ها شستشو داده شدند. بدین منظور اسلایدهای شیشه ای نخست با آب مقطر و صابون کاملا شسته شده و سپس به مدت 30 ثانیه در اسید هیدروکلریک رقیق قرار گرفتند. سپس شیشه ها مجددا با آب مقطر شستشو داده شده و به مدت دو دقیقه در استون قرار داده شدند. آنگاه برای اطمینان از زدوده شدن استون از روی سطح شیشه ها، آنها را دوباره با آب مقطر شسته و به مدت 460 ثانیه در حمام آلتراسونیک حاوی آب مقطر قرار دادیم.

پس از تمیز شدن سطح شیشه ها، برای خشک کردن آنها، بلافاصله پس از خارج کردن زیرلایه ها از حمام آلتراسونیک، آنها را در معرض گاز نیتروژن قرار داده تا قطرات آب از سطح شیشه ها پاک شده و سطح نمونه ها کاملا خشک شدند.

ب- آماده سازی محلول حمام

قبل از آماده سازی محلول ابتدا بشر اصلی را با آب مقطر و استون کاملا شستشو داده و سپس محلول رقیق اسید هیدروکلریک را به مدت 5 دقیقه داخل این بشر می جوشانیم تا کاملا تمیز شود.

آنگاه با مخلوط کردن محلول های سولفات کادمیم (CdSO²) 1/0 مولار (0/769 گرم CdSO² در 10cc آب)، هیدروکسید آمونیم (NH²OH) 10مولار و تیوره ClSO(NH¹) مولار (O/076 گرم 10cc گرم 10cc گرم 10cc آب)، هیدروکسید آمونیم (NH²OH) 10مولار و تیوره cdSO¹ و 7(NH¹) مولار (O/076 گرم عنوره در 10cc و radio and the second and the

ج - قرار دادن زیرلایه ها در حمام و انجام لایه نشانی

به منظور مخلوط سازی محلول های فوق، بشر تمیز و کاملا خشک شده را روی گرماده با همزن مغناطیسی گذاشته، 10میلی لیتر محلول 4CdSO و 50 میلی لیتر محلول هیدروکسید آمونیم، داخل آن می ریزیم. پس از روشن کردن دستگاه، دمای آن بر روی ^o 00[1] تنظیم می شود. همزمان با بالا رفتن دما، محلول هیدروکسید آمونیم را به آرامی، به داخل حمام شیمیایی، اضافه کرده و همزمان محلول لحظه به لحظه کنترل می شود تا به مقدار مورد نظر برسد. (به منظور بررسی اثر PH حمام شیمیایی، سه نمونه در محلول هایی با 10/64 م 10/60 و 10/6 لایه نشانی شدند). از آنجا که افزودن محلول هیدروکسید آمونیم (که در دمای اتاق قرار داشته) باعث پایین آمدن دمای حمام می شود، لذا آهنگ اضافه کردن آن باید طوری تنظیم شود که همزمان با رسیدن محلول به دمای 60 درجه سانتیگراد، PH آن نیز به مقدار مورد نظر برسد. در این هنگام، 10 میلی لیتر محلول تیوره به محلول حمام، افزوده می شود. افزودن تیوره به آرامی محلول را به رنگ زرد متمایل کرده و با پیشرفت لایه نشانی، این رنگ به نارنجی پرتقالی می گراید. بلافاصله پس از اضافه کردن تیوره، باید زیرلایه ها وارد حمام شده و لایه نشانی آغاز گردد. در این هنگام، همزن مغناطیسی را خاموش کرده و شیشه ها با روشن کردن موتور چرخنده زیرلایه ها، شروع به چرخش می نمایند.

لازم به ذکر است که بزرگی سرعت چرخش زاویه ای زیر لایه ها، کمیت مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد در صورتی که این سرعت دورانی خیلی زیاد باشد لایه هایی که استحکام و چسبندگی کمتری دارند ممکن است از سطح شیشه پاک شوند و چنانچه سرعت دستگاه خیلی کم باشد محلول داخل حمام ممکن است در مدت لایه نشانی کاملا همگن نبوده و لایه های نانوساختاری یکنواخت تشکیل نمی دهد. اندازه سرعت چرخش زاویه ای در نمونه های تهیه شده ما تقریبا 120rpm بوده است.

د - خارج کردن نمونه ها و شستشوی دوباره آنها

پس از اتمام مدت زمان لایه نشانی، موتور چرخنده را خاموش کرده و زیرلایه ها را از محلول خارج می کنیم. سپس نمونه ها توسط یک آبفشان با فشار ملایم، با آب مقطر شستشو داده می شوند تا ذرات معلق احتمالی در محلول، بر سطح نمونه باقی نباشند. پس از جدا کردن شیشه ها از گیره نگه دارنده، برای اطمینان از تشکیل لایه فقط در یک طرف هر زیرلایه، پشت شیشه ها با پنبه ای آغشته به اسید هیدروکلریک رقیق کاملا تمیز شده و با آب مقطر شستشو داده شده و نهایتا به مدت دو روز در هوا خشک می شوند. ه - انجام فرآیند حک مرطوب شیمیایی روی نمونه های مورد نظر

برای مطالعه تاثیر حک مرطوب بر خواص فیزیکی لایه ها، نمونه های مورد نظر بلافاصله پس از اتمام مراحل لایه نشانی در حمام، به مدت 5 ثانیه تحت فرآیند حک مرطوب شیمیایی، در محلول رقیق اسید هیدروکلریک قرار گرفتند. به منظور بررسی تاثیر پارامترهای غلظت و دمای اسید در فرآیند حک، محلول های اسید هیدروکلریک در دو غلظت 1/1 و2/0 مولار و همچنین دو دمای 30 و 60 درجه سانتیگراد تهیه شدند. پس از تکمیل فرآیند حک و خارج کردن نمونه ها از اسید، سطح آنها به آرامی با آب مقطر شستشو داده می شود تا لایه اسید کاملا پاک گردد.

همانطور که قبلا ذکر شد، پارامترهای مختلف از قبیل زمان و PH محلول در جریان لایه نشانی، و همچنین متغیرهای دما و غلظت اسید در فرآیند حک، بر خواص فیزیکی نمونه ها تاثیر می گذارند. لذا با تغییر هر یک از این پارامترها و تهیه نمونه ها در شرایط مختلف، به بررسی تاثیر تک تک آنها بر خواص محصول، پرداختیم. به منظور مقایسه آسانتر، نمونه های مختلف، شرایط رشد، و پارامتر مورد بررسی در هر مورد، در جداول(1-3) تا (4-3) خلاصه شده اند. 3-3 طبقه بندی نمونه ها، شرایط رشد و پارامترهای مورد بررسی

الف) زمان لایه نشانی

نمونه های تهیه شده در این قسمت عبارتند از Tr·T۱ و Tr. که به ترتیب به مدت 20، 30 و 45 دقیقه لایه نشانی شده اند. دمای حمام برای هر سه نمونه برابر 60 درجه و PH محلول لایه نشانی برابر 11/64 بوده است جدول (1-3).

ب) PH حمام شیمیایی

نمونه های تهیه شده در این قسمت عبارتند از Spr · Spr ، Spr و Spr ، Spr های P/64 های 9/64 و 10/6 و 10/64 مای 10/64 و مدت زمان ، 10/4 و 10/64 رشد یافته اند. در هر سه مورد، دمای حمام برابر 60 درجه سانتیگراد و مدت زمان لایه نشانی، 45 دقیقه بوده است جدول (3-2).

ج) دمای اسید در فرآیند حک مرطوب شیمیایی

نمونه های تهیه شده عبارتند از Se₁ ،S₀ و Se₂ که هر سه در دمای 65 درجه سانتیگراد PH برابر 11/64 و به مدت 25 دقیقه در حمام شیمیایی لایه نشانی شده اند. سپس نمونه Se₁ در اسید هیدروکلریک رقیق با دمای 30 درجه و نمونه Se₂ در همین اسید با دمای 60 درجه به مدت 5 ثانیه تحت فرآیند حک مرطوب قرار گرفتند جدول (3-3).

د) PH اسید در فرآیند حک مرطوب شیمیایی

PH نمونه های رشد یافته عبارتند از Se₃ ،S₀ و Se₄ که هر سه در دمای 65 درجه سانتیگراد PH برابر 11/64 و به مدت 25 دقیقه در حمام شیمیایی لایه نشانی شده اند. سپس نمونه Se₃ در اسید هیدروکلریک 1/0 مولار و نمونه Se₄ در همین اسید با غلظت 0/2 مولار، به مدت 5 ثانیه تحت فرآیند حک مرطوب قرار گرفتندجدول (3-4).

نام نمونه	دمای حمام شیمیایی (°C)	PH حمام شیمیای	مدت زمان رشد (min)
T ₁	60	11/64	20
T ₂	60	11/64	30
T ₃	60	11/64	45

جدول (1-3) : طبقه بندی نمونه های رشد یافته در زمان های لایه نشانی متفاوت

جدول (2-3) : طبقه بندی نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت

نام نمونه	دمای حمام شیمیایی(C°)	PH حمام شیمیای	مدت زمان رشد(min)
Sp	60	9/64	45
S _{P2}	60	10/64	45
S _{P3=} T ₃	60	11/64	45

نام نمونه	دمای اسید در فرآیند حک (⁰ C)	دمای حمام شیمیایی (⁰ C)	PHحمام شیمیایی	مدت زمان رشد (min)
S ₀		65	11/64	25
Se ₁	30	65	11/64	25
Se ₂	60	65	11/64	25

جدول (3-3) : طبقه بندی نمونه های حک شده در اسید با دماهای مختلف

جدول (3-4) : طبقه بندی نمونه های حک شده در غلظت های متفاوت اسید

نام نمونه	غلظت اسید در	دمای حمام	PHحمام	مدت زمان
	فر آیند حک(M)	شیمیایی(^O C)	شیمیای	رشد(min)
\mathbf{S}_0	=	65	11/64	25
Se ₃	0/1	65	11/64	25
Se ₄	0/2	65	11/64	25





4-1مقدمه

همانطور که قبلا ذکر شد در لایه نشانی به روش رسوب در حمام شیمیایی، با تغییر پارامترهای مختلف محلول، می توان تاثیر هر یک از آنها را بر خواص فیزیکی نمونه ها مطالعه کرد. در این فصل تاثیر متغیر های زمان (بخش 1-4) و PH در محلول لایه نشانی (بخش 2-4) و همچنین تاثیر فرآیند حک مرطوب شیمیایی مشتمل بر اثرات دما و غلظت محلول اسیدی در فرآیند حک (بخش 4-3)، بر خواص لایه های رشد یافته در حمام شیمیایی، مورد مطالعه قرار گرفته اند.

4-2بررسی تاثیر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی نمونه ها

برای مطالعه چگونگی تاثیر زمان بر خواص فیزیکی لایه ها، سه نمونه را که در مدت زمان های متفاوت رشد یافته اند بررسی می نماییم (بخش 3-3-الف). این نمونه ها عبارتند از T1، 27 و TT که به ترتیب به مدت 20، 30 و 45 دقیقه، در حمام شیمیایی تحت لایه نشانی قرار گرفته اند.

4-2-1 بررسی خواص ساختاری

شکل (4-1) طیف XRD نمونه های مورد آزمایش را نشان می دهد. با توجه به طیف برای نمونه رشد یافته به مدت 20 دقیقه، ساختار بلوری و سمتگیری خاصی در طیف مورد نظر قابل مشاهده نیست و این نشاندهنده فاز آمورف در این نمونه ها است. از مقایسه طیف های وابسته به نمونه های 20 و ۳۲ با نمونه را به نظر می رسد با افزایش زمان لایه نشانی، ساختار بلوری به نمونه های 20 و ۳۲ با نمونه را ۲ به نظر می رسد با افزایش زمان لایه نشانی، ساختار بلوری به تدریج در حال شکل گیری است. در این شرایط پیک های ضعیفی در حال نمایان شدن هستند به موری که شدیدترین آنها به ترتیب در زاویه 26/7 و 43 درجه بوده و نشاندهنده راستاهای (111) و 200) در ساختار مکیری است. در این شرایط پیک های ضعیفی در حال نمایان شدن هستند به طوری که شدیدترین آنها به ترتیب در زاویه 20/7 و 43 درجه بوده و نشاندهنده راستاهای (201) و 200) در ساختار مکعبی، معادل با جهات (200) و (101) درساختار هگزاگونال می باشند[39]. از مقایسه دقیق طیف های ARD می توان در یافت که با افزایش مدت زمان لایه نشانی، به مرور از فاز

آمورف خارج شده و ساختار بلوری ترکیبی مکعبی/ هگزاگونال پیدا می کنند. تقویت ساختار بلوری لایه ها در اثر افزایش زمان لایه نشانی توسط دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است[37و47].



شکل (1-4) : طیف XRD نمونه های رشد یافته در مدت زمان های متفاوت (جدول 3-1).

4-2-2 مورفولوژی سطح

شکل (4-2) تصاویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه ها را در دو منظر با بزرگنمایی های مختلف نشان می دهند. همانطور که پیداست، سطح نمونه T1 تقریبا بطور کامل از نانوذرات کروی شکل پوشیده شده است، همچنین از تجمع این ریز دانه ها نانو خوشه های بزرگتری روی سطح شکل پوشیده شده است، همچنین از تجمع این ریز دانه ها نانو خوشه های بزرگتری روی سطح تشکیل شده اند که در تصویر قابل مشاهده هستند. با توجه به تصاویر نمونه T2 می توان لایه دیگری را متشکل از ساختار هایی برگ مانند مشاهده هستند. با توجه به تصاویر نمونه T3 می توان لایه دیگری را متشکل از ساختار هایی برگ مانند مشاهده نمود که نانو ذرات کروی شکل لایه قبلی را دیگری را متشکل از ساختار هایی برگ مانند مشاهده نمود که نانو ذرات کروی شکل لایه قبلی را به صفحات برگ مانندی تبدیل شده اند که در این لایه جدید، ریزدانه های گوی مانند و کروی، تغییر شکل یافته و به صفحات برگ مانندی تبدیل شده اند که بین ریزدانه ها مشترکند. سر انجام در نمونه T7

ساختارهای برگ مانند، تقریبا سطح نمونه را بطور کامل پوشانیده و سطح نمونه، تقریبا به ساختاری متخلخل تبدیل شده است.



شکل(SEM : تصاویر SEM مربوط به الف) نمونه T۱ ب) نمونه T۲ و ج) نمونه T3

4-2-3 خواص اپتيكى

طیف عبوری نمونه های مورد آزمایش در شکل (4-3) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان لایه نشانی از میزان شفافیت نمونه ها کاسته شده است. به طوری که نمونه ۲۱ از بیشترین و نمونه T۳ ازکمترین شفافیت برخوردار می باشد. این نتایج با طیف های XRD نمونه ها نیز مطابقت دارد. زیرا همانگونه که ملاحظه شد، با افزایش مدت لایه نشانی، لایه ها به مرور از خود رفتار بسبلوری نشان داده و با تشکیل بلورک ها امکان پراکندگی فوتون های نوری از مرز آنها افزایش می یابد و می تواند سبب کاهش عبور اپتیکی از لایه گردد.



با استفاده از طیف عبور نمونه ها و به کمک نرم افزار پوما ضخامت لایه ها را محاسبه کردیم.

نتيجه اين محاسبات در جدول 4-1زير ارائه شده است.

جدول (1-4) : مقادیر ضخامت نمونه های رشد یافته در مدت زمان های متفاوت

نام نمونه	$\mathbf{T}_{\mathbf{y}}$	۲۲	T٣
ضخامت (nm)	150	173	195

چنانچه ملاحظه می شود، با افزایش مدت زمان لایه نشانی، ضخامت لایه ها از 150 به 195 نانومتر افزایش یافته است که امری قابل انتظار می باشد. این خود می تواند عاملی دیگر در کاهش عبور اپتیکی در نمونه ها بر اثر پدیده جذب باشد.

ضريب جذب

با در اختیار داشتن طیف عبوری و ضخامت لایه ها، ضریب جذب (α) نمونه ها را می توان از رابطه (2-1) محاسبه کرد. نمودار تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای این نمونه ها در شکل (4-4) نشان داده شده است.



شكل (4-4) : نمودارضريب جذب لايه ها بر حسب طول موج

همانطور که در شکل قابل ملاحظه است، ضریب جذب نمونه ها با کاهش طول موج فوتون های فرودی π 550 > λ، روندی افزایشی دارد. این رفتار می تواند ناشی از نزدیکی انرژی فوتون های تابشی با انرژی گاف نواری نمونه ها باشد که در ادامه به آن پرداخته ایم. نتایج مشابه در این مورد، توسط دیگران گزارش شده است[48].

گاف نواری

برای محاسبه گاف نواری با توجه به رابطه (3-2) از رسم نمودار ^۲ (αhv) بر حسب hv و برونیابی نمودار در قسمت خطی در محدوده انرژی بالا استفاده نموده ایم. شکل (3-4) این نمودار و جزئیات عملیات برونیابی با محور افقی را نشان می دهد.



شکل (4-5) : نمودار محاسبه گاف نواری نمونه ها

همان طور که ملاحظه می شود، گاف نواری برای این نمونه ها (Tr ، T و Tr) به ترتیب برابر . 2/35 و 2/42 محاسبه شده است. بنابراین نتایج، در نمونه با مدت زمان لایه نشانی کمتر، گاف نواری نیز کوچکتر است.

انرژی اورباخ (دنباله نواری)

پهنای دنباله نواری که به انرژی اورباخ معروف است، نشاندهنده میزان بی نظمی ها و ناکاملی های در ساختار بلورین نمونه ها است. با توجه به مطالب ارائه شده در بخش 2-5-5 به کمک لگاریتم گیری از طرفین رابطه پانکوف و رسم نمودار (α) ln بر حسب hv در نزدیکی لبه نواری می توان به یک نمودار خطی دست یافت که عکس شیب این خط بزرگی انرژی اوباخ را با تقریب خوبی نشان می دهد. شکل (4-6) جزئیات این محاسبات را برای هر نمونه نشان می دهد.



 T_{r} و T_{r} ، T_{1} و T_{r} ، T_{1} ی اورباخ در نمونه های $\ln(\alpha)$: تغییرات (b-4) : تغییرات (b-4) به منظور محاسبه انرژی اورباخ در نمونه های $\ln(\alpha)$

مقادیر مربوط به پهنای دنباله نواری در این نمونه ها در جدول (4-2) ارائه شده است.

T٣	Тт	T١	نام نمونه
760	950	1055	انرژی اورباخ (meV)

جدول(2-4) : مقادیرانرژی اورباخ برای نمونه های T₂ ،T₁ و T

با توجه به این نتایج ملاحظه می شود که نمونه T_1 از پهنترین دنباله نواری و نمونه T_3 از کمترین پهنا برخوردار است. این نتیجه می تواند به معنی کاهش تراکم ترازهای وابسته به نقایص بلوری، با افزایش زمان لایه نشانی باشد. این تغییرات با نتایج بدست آمده توسط مولکیا¹ و همکاران [37]که در شکل (1-5) نشان داده شده است، هماهنگی دارد.

2-4-4مشخصه يابی (EDAX)

EDAX برای آگاهی از عناصر تشکیل دهنده و درصد آنها در یک لایه، می توان از مشخصه یابی EDAX استفاده کرد. شکل (4-7) طیف اندازه گیری شده و جدول (4-3) نتایج بدست آمده در این نمونه ها را نشان می دهد.

T ₃	T ₂	T ₁	نام نمونه
45/59	44/91	43/25	Cd
54/40	55/08	56/74	S

جدول (3-4) : درصد عناصر تشکیل دهنده در نمونه های مورد بررسی

^{&#}x27; Moualkia

این نتایج حاکی از کوچکتر بودن درصد اتم های Cd نسبت به اتم های S در نمونه ها می باشد، که عاملی در شکل گیری نقایص بلوری در پیوندهای انتظاری Cd-S در ماده است. همانگونه که پیداست در طیف نمونه ها علاوه بر قله های وابسته به اتم های Cd و S دو قله دیگر نیز حضور دارند. این قله ها یکی وابسته به اتم های Si (موجود در شیشه) و دیگری مربوط به اتم های طلاست که قبل از تصویر برداری، با ضخامت ناچیز چند ده نانومتر بر روی نمونه لایه نشانی شده است.



شكل (EDAX : طيف EDAX نمونه ها

3-4 بررسی تاثیر **PH محلول حمام شیمیایی**

CdS یکی دیگر از پارامترهای مهمی که می تواند بر خواص فیزیکی و نانوساختاری نمونه های CdS رشد یافته به روش CBD تاثیر گذار باشد، PH محلول حمام در هنگام لایه نشانی است. در این قسمت برای مطالعه تاثیر این کمیت بر خواص نمونه ها، سه نمونه را در PH های مختلف، مورد بررسی قرار داده ایم. این نمونه ها (S_{P2} و S_{P3} و S_{P3}) به ترتیب در PH های 4/06 و 11/64 و 11/64 رشد یافته اند(جدول 2-3).

4-3-1 بررسی خواص ساختاری

شکل ((8-8) طیف XRD نمونه های مورد آزمایش را نشان می دهد. همانطور که پیداست، طیف نمونه $_{SP1}$ نشانگر حالت آمورف در این نمونه می باشد. در حالیکه در طیف نمونه (S_{P3}) قله ای در زاویه 26/7 قابل مشاهده است. که نماینده صفحه (111) از ساختار مکعبی و نیز صفحه (002) از ساختار هگزاگونال در این نمونه می باشد. قله ضعیف تری نیز در زاویه 43 درجه وجود دارد که نماینده صفحه (220) از ساختار مکعبی و نیز (110) از ساختار هگزاگونال است. قله های مذکور در مورد نمونه (S_{P2}) نیز با شدت کمتری قابل مشاهده هستند. بنابراین می توان گفت دو نمونه S_{P3} و از ساختار بلوری ترکیبی مکعبی *ا*هگزاگونال برخوردارند. با توجه به این نتایج می توان دریافت که با افزایش PH محلول، ساختار بلوری لایه ها به مرور از حالت آمورف به سوی ساختار بلورینگی تمایل پیدا کرده است. این تغییرات با نتایج گزارش شده توسط آقای کریمی و همکاران[39] که در شکل (1-7) نمایش داده شده است در توافق هستند.



شکل (B-4): طیف XRD نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت

4-3-2 مورفولوژی سطح

شکل (9-4)، تصاویر (SEM) این نمونه ها را با دو بزرگنمایی مختلف نشان می دهد.



شکل(Se4) : تصاویر SEM مربوط به الف) نمونه S_{P1} ب) نمونه S_{P2} و ج) نمونهS_{P3}

از مقایسه تصاویر با بزرگنمایی بیشتر، مشاهده می شود که با افزایش PH محلول، ذرات تشکیل دهنده نمونه فشرده تر و ابعاد آنها به تدریج افزایش یافته اند. بزرگتر شدن ریزدانه ها درPH های بالاتر را می توان با بررسی واکنش های شیمیایی صورت گرفته در محلول اصلی حمام شیمیایی، توجیه کرد. همانطور که در فصل سوم ذکر شد، کنترل PH محلول با تغییر مقدار NH₁OH در آن حاصل می شود. بنابراین بالابردن PH محلول، منجر به تولید مقدار قابل توجهی OH می شود. از طرفی واکنش های صورت گرفته، بگونه ای است که هر چه مقدار OH بیشتر باشد، محلول حمام، می تواند مقدار بیشتری یون ^{-۲}S را برای تولید ذرات کادمیم سولفید آزاد کند و در نتیجه ریزدانه های نمونه بیشتر رشد پیدا کنند[39].

3-3-4 خواص اپتيكى

طیف عبوری نمونه های مورد آزمایش در شکل (4-10) نشان داده شده است. همانطور که پیداست با افزایش PH در محلول، عبور اپتیکی لایه ها از حدود 85٪ به 60٪ کاهش یافته است. این کاهش می تواند متناظر با شکل گیری بلورک ها با افزایش PH محلول در حمام شیمیایی باشد.



همانند بخش 4-1-ج با استفاده از اطلاعات طیف سنجی و به کمک نرم افزار پوما ضخامت لایه ها را برای این نمونه ها نیز محاسبه کرده ایم. مقادیر ضخامت بدست آمده برای نمونه ها، در

جدول (4-4) نمایش داده شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، با افزایش PH محلول،ضخامت لایه ها، بیشتر شده است. این خود می تواند علتی دیگر در جهت کاهش ضریب عبور نمونه ها باشد.

جدول(4-4) : مقادیر ضخامت برای نمونه های رشد یافته در PH های متفاوت

S _{p3}	S _{P2}	\mathbf{S}_{P1}	نام نمونه
195	153	145	ضخامت (nm)

ضريب جذب

با استفاده از طیف عبوری و ضخامت لایه ها می توان ضریب جذب نمونه ها را از رابطه (1-2) بدست آورد. شکل (4-11) این نمودارها را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود ضریب جذب در نمونه ها نیز در طول موج های کوتاه افزایش زیادی پیدا کرده اند. این افزایش می تواند مرتبط با بزرگی گاف نواری در این نمونه ها باشد. همچنین با افزایش PH، ضریب جذب نمونه ها بیشتر شده است. این نتایج با گزارش رن و همکاران که در شکل (1-9) نشان داده شده است، در توافقند.



شكل (4-11) : نمودارضريب جذب لايه ها بر حسب طول موج

گاف نواری

شکل (12-4) نمودار ^۲(αhv) بر حسب hv را برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها نشان می دهد. از برون یابی نمودار در انرژی های بالا، اندازه گاف نواری برای هر نمونه محاسبه شده است.



شكل (4-12) : نمودار محاسبه گاف نوارى نمونه ها

چنانچه ملاحظه می شود، گاف نواری برای نمونه های SP2 ، SP1 و SP2 به ترتیب برابر 2/33 2/26 و 2/24 الکترون ولت می باشد. بنابراین در این نمونه ها با افزایش PH محلول، اندازه گاف نواری کاهش یافته است بجز نمونه SP3 که رفتار متفاوتی نشان داده است. همانطور که در قسمت قبل ذکر شد با توجه به تصاویر SEM، اندازه ریزدانه ها با افزایش PH محلول بزرگتر می شوند که این امر با کاهش اندازه گاف نواری نمونه ها سازگار است؛ زیرا همانطور که قبلا ذکر شد، به علت وقوع فرآیند حبس کوانتومی، بزرگی گاف نواری با اندازه ریزدانه ها در نمونه ها در نمونه رابطه عکس دارد. علت رفتار متفاوت ِ گاف نواری در نمونه SP2 را می توان اینگونه توضیح دادکه در مورد این نمونه، اندازه ذرات آنقدر بزرگ شده اند که به حالت کپه ای نزدیکترند، لذا گاف نواری این نمونه نیز از روند تغییرات دو نمونه قبلی تبعیت نکرده و صرفا به مقدار گاف نواری در حالت کپه ای (2/4الکترون ولت) نزدیک شده است. این روند تغییرات، با نتایج بدست آمده توسط رن و همکاران که در جدول (2-1) ارائه شده اند، هماهنگی دارد.

انرژی اورباخ (دنباله نواری)

در اینجا نیز به کمک لگاریتم گیری از طرفین رابطه پانکوف و محاسبه عکس شیب خط نمودار (α) ایر حسب hv در نزدیکی لبه نواری می توان بزرگی انرژی اوباخ را با تقریب خوبی بدست آورد. شکل (13-4) نمودار (α) ایر حسب hv را برای هر نمونه نشان می دهد. در هر مورد، عکس شیب نمودار، اندازه تقریبی دنباله نواری (انرژی اورباخ) را تعیین می کند.



شكل (4-13) : نمودار محاسبه دنباله نوارى (انرژى اورباخ)

$\mathbf{S}_{p^{r}}$	\mathbf{S}_{P2}	\mathbf{S}_{P1}	نام نمونه
760	1200	1000	انرژی اورباخ (mev)

جدول(4-5) : مقادیردنباله نواری در نمونه های مورد بررسی

با توجه به نتایج بدست آمده، مشاهده می شود که با افزایش PH از 4/64 به 10/64 دنباله نواری نیز افزایش یافته اما در نمونه با PH=11/64، چنین نیست و دنباله نواریِ آن باریکتر است که حاکی از وجود نقایص ذاتی کمتری در آن می باشد. بدیهی است هر چه دنباله نواری در گاف انرژی باریکتر باشد، انتظار می رود گاف نواری بزرگتر شود. این موضوع به خوبی با مقایسه نمودارهای گاف نواریِ نمونه های مورد بررسی صادق است. بنابراین می توان گفت نمونه رشد یافته در PH برابر 11/64 بلور کاملتری نسبت به دو نمونه دیگر داشته و از نظم شبکه بیشتری برخوردار است. اگر تغییرات گاف نواری نمونه ها را با تغییرات دنباله نواری آنها مقایسه می کنیم مشخص می شود که نمونه با بیشترین اندازه گاف نواری، دارای کوچکترین دنباله نواری است و برعکس این رابطه بین اندازه گاف نواری و بزرگی دنباله نواری، توسط مولکیا و همکاران نیز گزارش شده است [37]

4-4 مطالعه پارامترهای موثر در حک شیمیایی

یکی از عوامل تاثیر گذار بر خواص فیزیکی لایه های نانوساختار کادمیم سولفید، انجام عملیات حک مرطوب شیمیایی است.

ما در مطالعه خود تغییرات دو پارامتر دما و غلظت محلول اسید HCl را مورد بررسی قرار داده ایم که در ادامه به آن می پردازیم. 4-4 -1 بررسی تاثیر دمای HCl بر خواص فیزیکی نمونه ها

برای بررسی چگونگی تاثیر کمیت دمای اسید، در حک مرطوب، سه نمونه S_0 ، S_0 و S_{e2} که به ترتیب عبارتند از نمونه بدون حک و نمونه های حک شده در دماهای 30 و60 درجه را مورد مطالعه قرار داده ایم (جدول3-3).

4-4-1- الف خواص ساختاری

شکل (4-13) طیف XRD این سه نمونه را نشان می دهد. در نمونه S₀ وجود قله (111) از ساختار مکعبی و نیز (002) از ساختار هگزاگونال در زاویه 26/4 و قله (220) از ساختار مکعبی و نیز (110) از ساختار هگزاگونال در زاویه 43 درجه، نشاندهنده ساختار ترکیبی مکعبی/هگزاگونال در این نمونه است. نتایج مربوط به طیف نمونه Se1، نشانگر آن است که علاوه بر قله های فوق، قله دیگری نیز در زاویه 24/7 قابل مشاهده است که نماینده صفحه (100) از ساختار هگزاگونال می باشد [49]. بنابراین می توان نتیجه گرفت که پس از انجام حک در دمای 30 درجه، ساختار نمونه از ترکیب (مکعبی- هگزاگونال)، به هگزاگونال تبدیل می شود. مشابه این نتیجه توسط دیگر یژوهشگران نیز گزارش شده است[52]. در مورد نمونه S_{e2}، قله خاصی در طیف، مشاهده نمی شود و نمونه حالت آمورف دارد. دلیل این امر، با توجه به گزارش دانگره و همکاران[6]، می تواند ناشی از بالا بودن بیش از حد دمای اسید در فرآیند حک باشد، که در طی آن ذرات کادمیم سولفید ابتدا در اسید حل شده و سپس در جریان یک فرآیند تبلور دوباره، لایه های جدید بر روی سطح زیرلایه تشکیل می شوند. بالا بودن بسیار زیاد دمای اسید باعث می شود که ذرات ماده، بیش از حد در اسید حل شده و یک محلول فوق اشباع تشکیل شود که منجر به تشکیل نمونه جدید در حالت آمورف و یا بصورت پودری می شود[6]. بدین ترتیب می توان دریافت که انجام فرآیند حک مرطوب در دمای پایین می تواند باعث تقویت ساختار بلوری نمونه شود در حالیکه در دماهای بالا تر، لایه ساختار بلوری خود را از دست داده و به حالت آمورف تبدیل می شود.



شکل (14-4) : طیف XRD نمونه های حک شده دردماهای مختلف اسیدی

4-4-1-ب مور فولوژی سطح

شکل (4-14) تصاویر SEM این نمونه ها را با دو بزرگنمایی نشان می دهد. از مقایسه تصاویرمی توان تا حدودی به تفاوت در دانه بندی، تغییرات شکل ظاهری ریزدانه ها و نحوه مرزبندی آنها قبل و بعد از حک، در دماهای مختلف پی برد. نمونه قبل از حک (50) عمدتا از ریزدانه هایی گوی مانند و با مرزبندی مشخص تشکیل شده است در حالیکه در نمونه های حک شده، نانو ذرات تشکیل دهنده لایه ها، حالت کروی و گوی شکل خود را از دست داده اند و به نانوساختارهای متفاوتی تبدیل شده اند.



 S_{e2} و S_{e1} ، S_0 نمونه های S_0 : تصاویر SEM نمونه (15-4) د شکل (15-4) د S_{e2}

این ریزدانه ها در نمونه Se، به ورقه هایی برگ مانند و یا میله ای شکل با ساختاری بهم پیوسته تبدیل شده اند در حالیکه هنوز بخشی از نانوذرات کروی، در بین آنها، دیده می شوند. این نحوه دانه بندی می تواند در اثر خورده شدن مرزهای برخی ریزدانه ها در اسید، هنگام انجام حک، باشد. بنابراین در اثر حک در دمای 30 درجه، نانوذرات گوی مانند، عمدتا به نانوساختارهای دو بعدی وگاهی به نانومیله ها، تبدیل شده اند. در مورد نمونه Se۲، سطح با تراکم پایین تری از ذرات به هم پیوسته تشکیل شده است که شکل خاصی ندارند. از نتایج حاصل از این تصاویر، می توان به بزرگتر شدن اندازه ریزدانه ها درنمونه های حک شده در مقایسه با نمونه حک نشده اشاره کرد. همانطور که درتصاویر با بزرگنمایی بیشتر قابل مشاهده است با افزایش دمای محلول اسیدی اندازه ریزدانه ها بزرگتر شده اند. این تغییر در اندازه ذرات نیز می تواند ناشی از تاثیر اسید بر مرز ریزدانه های تشکیل دهنده در نمونه باشد.

4-4-1-ج خواص اپتيكى

طیف عبوری نمونه ها در شکل (4- 15) نشان داده شده است. این طیف گویای آن است که نمونه های حک شده، شفافتر از نمونه حک نشده هستند. به طوریکه .با افزایش دمای اسید، میزان عبور اپتیکی نمونه ها رو به فزونی گذارده اند.



شكل (4-16) : نمودار طيف عبور نمونه ها

با استفاده از این اطلاعات و به کمک نرم افزار پوما، ضخامت لایه ها را محاسبه کرده ایم که مقادیر آن در جدول (6-4) نشان داده شده است.

 Set
 Set
 Set

 145
 185
 195
 (nm)

جدول (6-4) : مقادیر ضخامت نمونه های حک شده در دماهای مختلف

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که ضخامت لایه های حک شده در اسید نسبت به نمونه حک نشده،کمتر بوده و با افزایش دمای اسید، لایه ها نازکتر شده اند. این نتایج با توجه به خورده شدن بخشی از لایه سطحی نمونه در اسید، امری قابل توجیه است. از طرفی، افزایش دمای محلول اسیدی، می تواند باعث افزایش حلالیت اسیدی شده و در نتیجه مقدار بیشتری از ضخامت لایه ها را در خود حل می کند.

ضريب جذب

با در اختیار داشتن طیف عبوری و ضخامت لایه ها، ضریب جذب نمونه ها، با استفاده از رابطه (2-1) قابل محاسبه است. نتیجه این محاسبات در شکل (4-16) نشان داده شده است. با دقت در این طیف، درمی یابیم که لبه جذب (خیزش α)، در این نمونه ها در بازه طول موجی 500 تا 600 نانومتر روی می دهد. نتایج مشابهی در این مورد، توسط دیگر پژوهشگران گزارش شده است[15]. همچنین برای هر سه نمونه، ضریب جذب لایه ها با افزایش طول موج، کاهش می یابد که نتیجه ای قابل انتظار است.


شکل(4-17) : نمودارضریب جذب لایه های حک نشده و حک شده

گاف نواری

مطابق بخش های قبل با بررسی تغییرات (αhv) بر حسب hv و انجام عمل برونیابی در ناحیه خطی با محور افقی می توان گاف نواری نمونه ها را تعیین کرد. جزئیات این محاسبات در شکل (4-(4- ثنان داده شده است. نتایج محاسبات ما برای گاف نواری نمونه های S_e و S_e و S_e به ترتیب برابر 2/42، 2/42 و 2/35 الکترون ولت می باشد. این نتایج بیانگر آن است که اندازه گاف نواری در نمونه های حک شده نسبت به نمونه حک نشده کاهش یافته است. این موضوع با توجه به ریزساختارهای بدست آمده که پس از حک شیمیایی قدری بزرگتر شده اند (شکل 4-14) و در نظر گرفتن اثرات حبس کوانتومی¹ مطابقت دارد. بنابراین کاهش اندازه گاف نواری در نمونه های حک شده، با توجه به بزرگتر بودن اندازه ذرات آنها، قابل توجیه بوده و هر دو نتیجه موید یکدیگر می باشند.

Quantum confime nt 🛛

کاهش اندازه گاف نواری در اثر فرآیند حک مرطوب شیمیایی، توسط دانگره و همکاران نیز گزارش شده است[6].



شكل (4-18) : نمودار محاسبه گاف نوارى نمونه ها

انرژی اورباخ (دنباله نواری)

با آگاهی از تغییرات ضریب جذب، بر حسب طول موج (شکل4-16) و به کمک لگاریتم گیری از طرفین رابطه پانکوف و رسم نمودار (α) nn بر حسب hv در نزدیکی لبه نواری می توان به یک نمودار خطی دست یافت که عکس شیب این خط بزرگی انرژی اوباخ را با تقریب خوبی نشان می دهد. شکل (4-18) جزئیات این محاسبات را برای نمونه های مختلف نشان می دهد. مقادیر دنباله نواری بدست آمده برای نمونه ها در جدول (4-7) ارائه داده شده است. از مقایسه این مقادیر مشاهده می شود که مقدار این کمیت در نمونه S_{e1} کمترین مقدار را نسبت به دو نمونه دیگر دارا می باشد. از طرفی از آنجا که بزرگی دنباله نواری در هر نمونه می تواند به عنوان مقیاسی از میزان بی نظمی ها و نواقص بلوری در آن ماده تلقی شود، این نتیجه می تواند به معنی کمتر بودن کاستی های بلوری در این نمونه باشد.



جدول (7-4) : مقادیر دنباله نواری نمونه های حک شده در دماهای مختلف

Ser	Sev	S.	نام نمونه
1130	680	760	اندازه دنباله نواری(meV)

این نتایج با طیف های پراش پرتو X نمونه ها (شکل 4-13) نیز هماهنگی دارند. چنانکه در این تصاویر ملاحظه شد، نمونه S_{e1} در مقایسه با نمونه های S_0 و S_{e2} ، از ساختار بلوری بهتری برخوردار است.کاهش بی نظمی و بهبود ساختار نمونه در شرایط حک در دمای30 درجه می تواند ناشی از خوردگی لایه فوقانی سطح نمونه در اسید باشد؛ چرا که با حل شدن این سطح بسیاری از نواقص، ناراستی ها و بی نظمی های سطحی نمونه از بین می روند[52].

4-4-2 بررسی اثر غلظت HCl بر خواص فیزیکی نمونه ها

در این بخش به بررسی تاثیر غلظت اسید در محلول حک، بر لایه های نازک کادمیم سولفید می پردازیم (جدول 3-4). در این مورد نمونه S۰، بدون حک و نمونه های Ser و Se² و se² به ترتیب، در اسیدهای 0/1 مولار و 0/2 مولار حک شده اند.

4-4-2-الف بررسی خواص ساختاری

شکل (4-19) طیف XRD نمونه های حک شده به همراه نمونه حک نشده (.S) را نشان می دهد. از مقایسه طیف ها می توان دریافت که نمونه Se3 از ساختار بلوری تقریبا بهتری نسبت به نمونه S۰ برخوردار است در حالیکه نمونه ٤sk از فاز بلوری خارج شده و به حالت آمورف در آمده است. بنابراین انجام حک در غلظت های معین می تواند موجب بهبود ساختار بلوری ماده شود در حالیکه افزایش بیشتر غلظت اسید، تاثیر معکوسی بر ساختار بلوری ماده داشته و نمونه را به حالت آمورف نزدیک می کند. این تاثیر دوگانه، با آگاهی از سازوکار رویداد حک شیمیایی مبتنی بر فرآیند انحلال_چگالش، قابل توجیه است. در این شرایط نیز با افزایش بیشتر غلظت اسید، یک محلول فوق اشباع کادمیم سولفید تولید شده در حالیکه برای بدست آوردن ساختار بلوری منظم در نمونه حک محلولی با حلالیت متعادل دارد که مقدار کادمیم سولفید حل شده در آن کمتر از حد فوق اشباع باشد[6]. در نتیجه نمونه های حک شده در محلول با غلظت بالای اسید، به صورت آمورف و یا حتی یودری تولید می شوند.



شکل (20-4) : طیف XRD نمونه های حک شده در اسید با غلظت های متفاوت

4-4-2-ب مورفولوژی سطح

شکل (4-20) تصاویر SEM این نمونه ها را با دو بزرگنمایی نشان می دهد. همانطور که پیداست نمونه S۰ شامل ریزدانه هایی کروی شکل، با مرزبندی تقریبا مشخص است در حالی که بعد از حک، در نمونه Ser مرز بین ریزدانه ها تا حدی توسط اسید خورده شده و ذرات، شکل کاملا کروی خود را از دست می دهند و سطح نمونه دارای ساختاری تقریبا بهم پیوسته از ورقه های برگی شکل شده است. در نمونه Se^{*}، سطح نمونه دارای ساختاری تقریبا بهم زیرسته از ورقه های برگی شکل شده دوری از هم قرار گرفته اند. همانطور که در شکل پیداست، اندازه ریزدانه ها در نمونه های حک شده بزرگتر از نمونه قبل از حک می باشند.





شکل (Se۳ (: ۲۹) : تصاویر (SEM) نمونه های الف) .S، ب) Se۳ و ج) se۴

4-4-2-ج خواص اپتيكى

طیف عبوری نمونه های مورد بررسی در شکل (4-21) نشان داده شده است. این نتایج گویای آن است که نمونه ها پس از حک، شفافتر از نمونه حک نشده بوده و با افزایش غلظت اسید میزان شفافیت لایه ها افزایش یافته است. این امر با توجه به انحلال بخشی از لایه های سطحی در اسید و کاهش ضخامت نمونه، قابل توجیه است.



شكل (4-22) : نمودار طيف عبور نمونه ها

با استفاده از اطلاعات طیف سنجی و به کمک نرم افزار پوما ضخامت لایه ها در هر نمونه را محاسبه کردیم (جدول 4-8).

جدول (8-4) : مقادیر ضخامت محاسبه شده برای نمونه های حک شده در اسید با غلظت های متفاوت

S _e ź	S _e r	S ₀	نام نمونه
147	185	195	ضخامت (nm)

ضريب جذب

با در اختیار داشتن طیف عبوری و ضخامت، ضریب جذب هر نمونه را از رابطه (2-1) بدست آورده و نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج را برای هر نمونه بدست آوردیم (شکل 4-22).



شكل (4-23) : نمودار ضريب جذب لايه ها بر حسب طول موج

به طوری که مشاهده می شود در مورد این نمونه ها نیز همانند دیگر نمونه های مورد بررسی در بازه 500 تا 600 نانومتر، لبه جذب از روند افزایشی نسبتا سریعی برخوردار است و با افزایش غلظت اسید، این لبه به سوی طول موج های بلند جابجا می شود. این نتایج با بزرگی گاف نواری نمونه ها که در ادامه به آن پرداخته ایم در توافق است.

گاف نواری

همانند بخش های قبل، در اینجا نیز از برون یابی نمودار ^۲ (αhv) بر حسب hv برای محاسبه بزرگی گاف نواری نمونه ها، استفاده شده است. شکل (4-23) این نمودار را با جزئیات بیشتر برای هر نمونه نشان می دهد. مقادیر گاف نواری بدست آمده برای سه نمونه Ser ،S، و Ser به ترتیب برابر 2/42، 2/44 و 2/23 الکترون ولت بدست آمده است. این نتایج با توجه به بزرگتر شدن ابعاد دانه ها (تصاویر SEM) و ضعیف تر شدن اثر حبس کوانتومی پس از انجام حک شیمیایی، امری قابل انتظار است.



شکل (4-24) : نمودار محاسبه گاف نواری برای نمونه های حک شده در غلظت های اسیدی متفاوت **انرژی اورباخ (دنباله نواری)**

با توجه به بررسی های انجام شده در دیگر نمونه ها، پهنای دنباله نواری (انرژی اورباخ) وابسته به نقایص بلوری را می توان از طریق محاسبه معکوس شیب نمودار (α) ال بر حسب hv بدست آورد. شکل (4-2) جزئیات مربوط به این بررسی ها و جدول (4-9) نتایج بدست آمده را نشان می دهد. همان طور که پیداست، بزرگی دنباله نواری در نمونه ser نسبت به نمونه SV کاهش یافته اما با افزایش بیشتر غلظت اسید در نمونه ser، مقدار این کمیت افزایش یافته است. از آنجا که بزرگی دنباله نواری می تواند به عنوان محکی از میزان بی نظمی ها در ساختار ماده بدون ناخالصی تلقی شود، می توان گفت غلظت اسیدی در محلول حک شیمیایی، می تواند میزان نواقص بلوری نمونه را تحت تاثیر قرار دهد. منظم تر شدن ساختار نمونه در اثر حک در اسید 100مولار همانطور که پیشتر ذکر شد می تواند مربوط به خورده شدن لایه فوقانی سطح نمونه و در نتیجه حذف نواقص و ناکاملی های موجود در این لایه باشد. حذف ترازهای ناشی از اثرات حبس کوانتومی، پس از انجام حک در این شرایط نیز، می تواند عامل دیگری در کوچکتر شدن پهنای دنباله نواری در این نمونه باشد.



شکل (4-25) : نمودار محاسبه دنباله نواری نمونه های حک شده در غلظت های متفاوت اسیدی

جدول(9-4) : مقادیر دنباله نواری نمونه های حک شده در غلظت های متفاوت

Set	Ser	S.	نام نمونه
1060	680	760	اندازه دنباله نواری(meV)

5-4 نتيجه گيرى

از آزمایش های انجام شده در این فصل دریافتیم که تغییر پارامترهای مختلف حمام شیمیایی (مانند دما و PH) به هنگام رشد لایه ها و همچنین متغیرهای غلظت و دمای اسید در فرآیند حک مرطوب شیمیایی، تاثیر به سزایی بر خواص فیزیکی لایه های نازکِ نانوساختار کادمیم سولفید دارند.

بطور خلاصه، بررسی پارامتر زمان لایه نشانی حاکی از این است که افزایش زمان لایه نشانی باعث تشکیل فاز بلوری و تقویت ساختار بلوری لایه ها، کاهش درصد عبور نوری، افزایش ضریب جذب، افزایش گاف نواری و کاهش پهنای دنباله نواری در آنها شده است.

مطالعه پارامتر PH محلول در حمام شیمیایی، نشاندهنده این است که افزایش PH باعث بزرگتر شدن ریزدانه ها شده و به لحاظ ساختاری، نمونه ها را از حالت آمورف خارج کرده بطوری که قله های بلوری در طیف آنها نمایان می شوند. . این تغییرات می تواند به نوبه خود سبب تغییر درصد عبور نوری ، ضریب جذب، گاف نواری و میزان نواقص بلوری در لایه مورد نظر شود.

نتایج مربوط به انجام فرآیند حک مرطوب شیمیایی، بر روی نمونه ها گویای این مطلب است که پارامترهای دما و غلظت اسید در فرآیند حک مرطوب نیز، می توانند منجر به ایجاد تغییراتی در خواص فیزیکی نمونه های حک شده شوند. این موضوع با توجه به توصیف فرآیند حک مرطوب شیمیایی به صورت ترکیبی از یک فرآیند انحلال و رسوب دوباره و تاثیر دمای اسید در قابلیت انحلال پذیری لایه، امری منطقی است.

انجام فرآیند حک در دمای معینی از محلول اسیدی می تواند منجر به بهبود ساختار بلوری، کاهش بی نظمی های شبکه، افزایش درصد عبور نوری، کاهش ضریب جذب و کاهش گاف نواری لایه کادمیم سولفید شود. در حالی که افزایش بیش از حد دمای محلول، باعث تشکیل لایه ها بصورت آمورف شده و پهنای دنباله نواری را افزایش می دهد.

همچنین انجام حک در محلول اسیدی با غلظت پایین، باعث می شود ساختار بلوری نمونه، تقویت شده، نواقص و بی نظمی های شبکه بلوری کاهش یابند، درصد عبور نوری بیشتر شده و ضریب جذب افزایش یابد. در حالی که غلظت بالای محلول اسیدی در فرآیند حک، لایه ها را بصورت آمورف تبدیل می کند و دنباله نواری نمونه را افزایش می دهد.

بنابراین با کنترل پارامترهای مختلف حمام شیمیایی در هنگام رشد لایه ها و بهینه سازی شرایط حک مرطوب شیمیایی، می توان به لایه هایی با کیفیت بالا و خواص فیزیکی مطلوب دست یافت.

پيوست (الف)

شرح مختصری از نحوه ضخامت سنجی توسط نرم افزار پوما

یکی از مهم ترین کاربرد های نرم افزار پوما در آنالیز لایه های نازک، ضخامت سنجی آنها با استفاده از داده های طیف عبور این لایه ها می باشد. اساس کار این نرم افزار بر مبنای الگوریتم کمینه سازی غیر مقید است. برای اجرا کردن این برنامه باید مجموعه اطلاعاتی شامل مقادیر طیف عبوری لایه بر حسب طول موج (مقادیر بین صفر و 1)، بازه طول موجی که قرار است محاسبات در آن بازه انجام شود و مقادیر حداقل و حداکثر حدسی برای ضخامت لایه به همراه گام تغییرات این مقادیر را به عنوان ورودی به نرم افزار وارد شود. برنامه در سه مرحله اجرا می شود که عبارتند از: مرحله اول، در این گام، فرض می شود که خطا خیلی بزرگ (از مرتبه ¹⁰)) است. مقادیری برای مینیمم و ماکزیمم ضخامت و گام تغییرات، به برنامه داده می شود. تعداد دفعات اجرای برنامه در این مرحله، به طور پیش فرض 3000 مرتبه تعریف شده است. نرم افزار با فراخوانی داده های طیف بینوری و به کمک روابط نظری، ضخامت لایه را به ازای هر طول موج محاسبه می کند. خروجی این برنامه فایلی است شامل مقادیر پیشنهادی برای ضخامت بر حسب طول موج و خطای محاسبه ضخامت.

مرحله دوم: در این مرحله، خطای مرحله اول، به عنوان ورودی دریافت می شود. مینیمم ضخامت پیشنهادی در این مرحله برابر ضخامت به دست آمده در مرحله قبل منهای گام تغییرات و ماکزیمم ضخامت پیشنهادی برابر ضخامت به دست آمده در مرحله اول به علاوه گام تغییرات، در نظر گرفته می شود. گام تغییرات ضخامت در این مرحله برابر 1 نانومتر انتخاب شده و برای اینکه خطا به حداقل برسد، تعداد دفعات انجام برنامه به 5000 بار افزایش می یابد. خروجی این مرحله مقداری را برای ضخامت با خطای 1 نانومتر به دست می دهد.

مرحله سوم: در این مرحله، خطای مرحله دوم به عنوان ورودی توسط برنامه دریافت شده و با کوچکتر شدن محدوده ضخامتی که برنامه در آن اجرا می شود و افزایش تعداد دفعات اجراء به 50000 بار، اندازه نهایی ضخامت با کمترین میزان خطا، محاسبه می شود. [1]: B.R. Mehta, F.E. Kruis / Solar Energy Materials & Solar Cells $^{\circ}$ ($^{\circ}$...) $^{\circ}$

[γ]: K.G.U. Wijayanthaa, Laurence M. Petera, L.C. Otley/ Solar Energy Materials & Solar Cells $\Lambda \gamma (\gamma \cdot \cdot \xi) \gamma \gamma \gamma_{-} \gamma \gamma_{-}$

[\mathcal{T}]: A. Morales-Acevedo / Solar Energy $\wedge \cdot$ ($\mathcal{T} \rightarrow \mathcal{T}$) $\mathcal{T} \circ = \mathcal{T} \wedge \mathcal{T}$

[2]: Olivia Niitsoo, Shaibal K. Sarkar, Christophe Pejoux, Sven R^uhle,David Cahen, Gary Hodes / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 141 (1.1) 1.1_717

[¹]: J.K. Dongre, Vikas Nogriya, M. Ramrakhiani/ Applied Surface Science Yoo (Y...9) TIIO_TIY.

[^V]: M.E. Calixto, P.J. Sebastian, Sol. Energy Mater. Sol. Cells og (1999) To.

[^]: U. Pal, R. Silva-Gonzalez, G. Martinez-Montes, M.Gracia-Jimenez, M.A. Vidal, Sh. Torres, *Thin Solid Films* ۲۰۰ (۱۹۹۷) ۳٤۰.

[[¶]]: J.H. Schon, O. Schenker, B. Batlogg, *Thin Solid Films* ^{TAO} (^T···) ^{TVI}.

[1.]: J.Levinson, F.R. Shepherd, P.J. Scanlon, W.D. Westwood, G. Este, M. Rider,
J. Appl. Phys. or (1) (1941) 1197.

[11]: K. Nebesny, G.E. Collins, P.A. Lee, *Chem. Mater.* T (1991) $\Lambda T9$.

[17]: C.W. Tong, Appl. Phys. Lett. $\leq \wedge$ (19 \wedge 7) 1 \wedge ".

[1[°]]:S.K.Mandal, D.Bhattacharya, S.Chaudhuri, A.K.Pal ,in:k.p.jain(Ed), *Physics of Semiconductor Nanostructures*, 1997, p. [°]V

[\circ]:K.B.Jinesh, C Sudha Kartha , K.P.Vijayakumar, *Appl.Surf.Sci* $(1-\xi)$ $(1-\xi)$ $(1-\xi)$ $(1-\xi)$

[1]: S. Prabahar, M. Dhanam. /Journal of Crystal Growth $\Lambda \circ (1 \cdot \cdot \circ) \leq 1 - \xi \Lambda$

[$\uparrow \forall$]: S.P. Mondal, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, *Nanotechnology* $\uparrow \land (\uparrow \cdot \cdot \lor) \land \circ \uparrow \cdot \uparrow, \neg$ pp.

[$\uparrow \uparrow$]: A. Abdi, L.V. Titova, L.M. Smith, H.E. Jackson, J.M. Yarrison-Rice, J.L. Lensch, L.J.Lauhon, *Appl. Phys. Lett.* $\land \land (\uparrow \cdot \cdot \uparrow) \notin \uparrow \uparrow \land \land \uparrow pp$ [$\uparrow \cdot$]:C. Li, Z. Liu, Y. Yang, *Nanotechnology* $\land (\uparrow \cdot \cdot \uparrow) \land \land \circ \uparrow \cdot \land \circ \lor$.

[1]: Çetinörgü et al. / Thin Solid Films olo (100) 1744-179

[^{YY}]: D. Lincot and R. Ortega-Borges, *Philosoph, Mag*, B, ^{TA}, ^{YAO}, (^{YAY}).

 $[\Upsilon^{m}]$ I. Kaur, D. K. Pandya, and K. L. Chopra, J. *Electrochm. Soc.*, Υ^{V} , \mathfrak{gg}^{r} , (Υ^{A}) .

[^{ξ}] T. L. Chu, S. S. Chu, N. Schultz, C. Wang, and C. Q. Wu, J. Electrochm. Soc., ^{χ}^{χ}^{ξ}^{ξ}^{ξ}^{ξ}^{ξ}^{χ}^{ξ ^{ξ}^{ξ ^{ξ}^{ξ}}}

[^{γ} o] P.K. Nair, J. Campos, M.T.S. Nair, Semicond. Semicond. Sci. Technol., $\tilde{\gamma}$, $1\tilde{\tau} \epsilon_{,}(19\lambda\lambda)$.

[^ү] R. H. Bube, Photoelectronic Properties of emiconductors, *Cambridge University*, (¹^۹^γ).

[$^{\gamma\gamma}$] R. W. Birkmire, B. E. McCandless, W. N. Shafarman, and R. D. Varrin,Proceedings of the ^{*d*}th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Freiburg,Germany, $^{\gamma\gamma\xi}$, $(^{19A9})$.

 $[\uparrow \land]$: J.N. Ximello-Quiebrasa, G. Contreras-Puentea, G. Rueda-Moralesa, O. Vigila, G. Santana-Rodrı´guezb, A. Morales-Acevedoc / Solar Energy Materials & Solar Cells $\uparrow \cdot (\uparrow \cdot \cdot \uparrow) \lor \uparrow \lor \lor \lor$

[^{γ}]: H. Cachet, H. Essaaidi, M. Froment, G. Maurin, J. Electroanal . Chem. ^{γ}^{γ}(1990) 1Vo.

 $[^{r} \cdot]$: D.R. Pratt, M.E. Langmuir, R.A. Boudreau, R.D. Rauh, *J.Electrochem. Soc.* $1^{r} \wedge (1^{q} \wedge 1)$ $1^{r} \vee$.

[n]:. J.N. Ximello-Quiebrasa, G. Contreras-Puentea, J. Aguilar-Hern!andeza, G. Santana-Rodriguezb, A. Arias-Carbajal Readigos/ Solar Energy Materials & Solar Cells n (n ...) n

[^{rr}]: J. Aguilar-Herna´ndez, J. Sastre-Herna´ndez, N. Ximello-Quiebras,

R. Mendoza-Pe'rez,O. Vigil-Gala'n, G. Contreras-Puente, M. Ca'rdenas-*Thin Solid* Films.

[""]: P.K. Ghosh, S. Jana, U.N. Maity, K.K. Chattopadhyay/ Physica E " \circ (" $\cdot\cdot$ ") $\gamma\gamma_{-1}\gamma\gamma$

 $[\degree \varepsilon]$: P. Roy, S.K. Srivastava / Materials Chemistry and Physics $9\circ(9\circ(9\circ1))$ $9\circ(9\circ1)$ $[\degree \circ]$:H. Metin, R. Esen / Journal of Crystal Growth $9\circ\wedge(9\circ1)$

[^m]: S. Varghese et al. /Materials Letters of (^r··^r))·^vA_)·A^m

[$^{\gamma}$]: H. Moualkia ,S. Hariech a, M.S. Aida /*Thin Solid Films* ($^{\gamma}$ ·· 9), doi: $^{\gamma}$ ·· $^{\gamma}$ /j.tsf. $^{\gamma}$ ·· 9 · $^{\xi}$ ·· $^{\gamma}$

[^m^A]: Y. Liu, T. Tan, B. Wang *, R. Zhai, X. Song, E. Li, H. Wang, H. Yan/ Journal

of Colloid and Interface Science $\forall \uparrow \cdot (\uparrow \cdot \cdot \land) \circ \vdots \cdot _ \circ \vdots \lor$

[^{rq}]: Meysam Karimi, Mohammad Rabiee, Fathollah Moztarzadeh

Mohammadreza Tahriri, Masoud Bodaghi/ Current Applied Physics 9 (۲۰۰۹) ۱۲۱۳– ۱۲۱۸

 $[\mathfrak{t} \cdot]$: Xiaoxiao Ren, Gaoling Zhao*, Hong Li, Wei Wu, Gaorong Han/ Journal of Alloys and Compounds $\mathfrak{tio}(\mathfrak{t} \cdot \mathfrak{i}) \circ \mathfrak{r} \mathfrak{t_org}$

[\mathfrak{t}]: K. Senthil, D. Mangalaraj¹, S.K. Narayandass, B. Hong, Y. Roh, C.S. Park, J. Yi, *Semiconduct. Sci. Technol.* $\mathcal{V}(\mathfrak{t},\mathfrak{t})\mathfrak{q}_{-1}\mathfrak{r}$.

[٤٣]: R.M.Ma, X.L.Wei, L.Dai, H.B.Huo,G.G.Qin, *Nanotechnology* ۱۸(۲۰۰۷)۲۰۰۲۰۰, ه pp.

[$\xi \xi$]: G. Cao, *Nanostructure and Nanomaterials*, δt ed., Imperial College Press, London, $\delta \cdot \cdot \xi$.

[\mathfrak{so}]: B.W. Maynor, J. Li, C. Lu, J. Liu, J. Am. Chem. Soc. $\mathfrak{VT}(\mathfrak{res}) \mathfrak{T\mathfrak{so}} \mathfrak{soc}$.

[ξ]: M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y. Xiong, S. Zhang, Y. Qian, X. Liu, J. *Mater. Chem.* χ (χ , χ) χ ξ A_Vo χ .

[ξ^{q}]: A. Cortesa, H. G!omeza, R.E. Marottib, G. Riverosa,c,E.A. Dalchiele/ Solar Energy Materials & Solar Cells $\wedge \Upsilon$ ($\Upsilon \cdot \cdot \xi$) $\Upsilon \setminus -\Upsilon \xi$

 $[\circ \cdot]$: M.F. Kotkata et al. / *Physica E* $(\uparrow \cdot \cdot \uparrow) \uparrow \circ \lor _ \uparrow \circ \lor$

[°1]:S.P. Mondal et al. / Materials Science in Semiconductor Processing (, , ,) $\wedge \circ_{-} \in$

[°^{γ}]: Shadia J. Ikhmayies a , Riyad N. Ahmad-Bitar/ Applied Surface Science ^{$\gamma \circ \circ \circ (\gamma \cdot \cdot \gamma) \land \xi \gamma \cdot _ \land \xi \gamma \xi$}

[53]: اعتمادفر، س، (1389)، پایان نامه کارشناسی ارشد، [رشد و مشخصه یابی لایه های نازک Cd_(1-x)Co_xS]، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[54]: محمودزاده پیروحشی، م، (1389)، پایان نامه کارشناسی ارشد، [بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانومتری اکسید روی (ZnO)]، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

Abstract

Due to wide applications of cadmium sulfide (CdS) as a semiconductor material in this experimental research we have tried to deposit a thin nanostructure of this material on glass substrate by chemical bath deposition (CBD) method. In this study we have investigated various parameters including the deposition time duration, PH of the solution, molarity and the temperature of the acid in the solution, and finally the effect of chemical wet etching on physical properties of the samples.

The synthesized samples were characterized by various techniques such as UV-Vis for their optical properties, X-ray diffraction (XRD) for structural properties, scanning electron microscopy (SEM) for surface morphology and Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) for chemical composition analysis of the layers.

Our results show that the physical properties of the grown samples such as nanostructure morphology, structure (polycrystalline/amorphous) and the related optical properties parameters (absorption coefficient, band gap and band tail width) are very sensitive to the grown parameters. Thus by optimization of the growth conditions can lead to a desirable quality for this material for various applications.

Keywords: cadmium sulfide, chemical bath deposition, nanostructure, chemical wet etching.



Shahrood University of Technology

Faculty : physics

Synthesis and characterization of (CdS) nanostructures

Mahdiyeh Zohouri

Supervisor(s):

Dr. Hosseyn Eshghi

Date:

July ۲۰۱۱