



دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

# رشد و مشخصهیابی لایههای نازک ZnSe آلایش یافته با عناصر گروه IIIA

مونس ثابتى

اساتید راهنما: دکتر محمد ابراهیم قاضی دکتر مرتضی ایزدی فرد

## تير ۱۳۹۴

میں تقدیم یہ: مادرم که مرااز محبت و مهر سیراب کرد. یدرم که الفبای ریاضیات را به من یاد داد. آموزگار کلاس اولم که الفبای خواندن و نوشتن را به من آموخت. همه آموزگاران و دسیرانی که اجماعی بودن را به من آموختند. ہمه معلان و اساتیدی که به دانشجویانشان در س باہم بودن وبرای ہم زندگی کر دن رامی آموزند. دانشجویانی که آرزوایی فراتر از کسب مدرک، ثروت و پول را در ذهن دارند. دانشجویانی که جهان و مردم جهان راخانه و خانواده خویش می شارند و در راه ساختن خانه ای آباد و خانواده ای موفق تلاش می کنند. وتقديم به بمه كسانى كه مى انديشدوروز مركى رانمى يذيرند.

سپاسکزارم از اسانید بزرگوارم آقایان دکتر جشید قنسری، دکتر محد حسین طیرانی، دکتر علی آ بنج، دکتر فدوی اسلام، خانم دکتر صالحی وديكر اساتيد محترم كروه فنريك دانتگاه خيام مثهد. بهار سپاسکزار اسانید بزرکوارم آقایان دکتر عثقی، دکتر حسامی، خانم دکتر مولاروی و دیگر اسانید کرانقدرم در کروه فنریک دانشگاه شاهرود، شتم. سیار سپسکزار زحات بی منت و سخاو تمندانه آقایان دکتر قاضی و دکتر ایزدی فرد که مئولیت را منایی پایان نامه حقیر را بر دوش کشید، <sup>مع</sup>تم وبرای ایثدان از ایردیکتا، شادی و موفقیت را آرزومندم . و<sup>تهچ</sup>نین از اسانید بامحبتم آقایان دکتر رحانی و دکتر انصداری <sup>ب</sup>م که زحمت داوری پایان نامه رابر عهده داشتند سپاسکزارم . از جناب مهندس عسکری که در امور آ زمایشگاه صمیانه یاری و راهماییم کردند بسیار سپاسکزار م و برای ایثیان آ رزوی شادی و موفقیت جا دارداز زحات و محبت بهی بی دیغ دوستان عزیز م اعظم زشگی، مریم تهمنی، مریم قربانی، فرشه کافی و دیگر دوستانی که در طول دوره دانشجویی در دانشگاه شاهرود صمیانه در کنارم بودند مشکر کنم .

## تعهد نامه

اینجانب مونس ثابتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصهیابی لایههای نازک ZnSe آلایش یافته با عناصر گروه IIIA تحت راهنمائی جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

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

#### تاريخ: ۱۳۹۴/۴/۲۲

#### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

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

#### چکیدہ

در این پایان نامه خواص ساختاری و اپتیکی لایههای ناز ک سلنید روی (ZnSe) که به روش تجزیه گرمایی افشانهای بر روی زیرلایههای شیشهای ر شد داده شدند، مورد برر سی قرار گرفته است. سپس اثر پارامترهای گوناگون ر شد مانند: آهنگ شارش محلول انبا شت (۴، ۸ و ۱۰ml/min)، حجم محلول انباشت (۵۰، ۷۵ و ۱۰۰۱۱)، دمای زیرلایه ( ۳۸۰، ۴۰۰ و ۲۰۰۳) و عملیات بازپخت و همچنین حضور ناخالصی آلومینیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی آنها مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی خواص ساختاری نمونهها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و پراش سنج اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. برای برر سی خواص اپتیکی نمونهها از اندازه گیری طیف عبور با یک دستگاه طیف سنج نوری (UV-Vis) استفاده گردید.

طیفهای XRD ثبت شده از نمونهها، تشکیل ساختار مکعبی سلنید روی با راستای ترجیحی (۱۱۱) را تایید نمود. برر سی اثر آهنگ شارش محلول نشان داد که این پارامتر بر خواص ساختاری و اپتیکی نمونهها تاثیر قابل ملاحظهای دارد بطوریکه با افزایش آهنگ شارش محلول، ساختار نمونهها از حالت چند بلوری به آمورف تبدیل شده و گاف نواری مستقیم نمونه ها حدود ۱۳۰ افزایش می یابد. کاهش حجم محلول نیز موجب کاهش بلورینگی نمونهها و افزایش گاف نواری می شود.

برر سی اثر دمای زیرلایه و بازپخت نشان داد که نمونه تهیه شده در دمای C<sup>°</sup> ۴۰۰ نسبت به سایر نمونهها دارای ساختار بلوری بهتر و اندازه بلورک بزرگتری است. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونهها نشان داد که تحت عملیات بازپخت اندازه دانهها نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته است. همچنین تحت عملیات بازپخت عبور متوسط و گاف نواری نمونهها به طور محسوسی کاهش مییابد. بررسی اثر آلایش AI نشان داد که با افزایش آلایش تا ۳٪ وزنی، عبور اپتیکی و همچنین اندازه بلورکها افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر آلایش تا ۷٪، عبور و اندازه بلورکها کاهش مییابد.

كلهات كليدى: سلنيد روى، لايه نازك، خواص سلختارى، خواص اپتيكى ، تجزيه گرمايى

افشانەاي.

#### لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

1- M. Sabeti , M. Izadifard and M. E. Ghazi, (2014), "Effect of flow rate on the structural and optical properties of ZnSe thin films grown by spray pyrolysis technique", proceedings of 17th Iranian Physical Chemistry Conference, 21-23 October, Page: 1042-1043.

2- M. Sabeti , M. Izadifard and M. E. Ghazi, (2014)," Effect of solution volume on structural and optical properties of ZnSe thin layers prepared by spray pyrolysis technique", proceedings of 17th Iranian Physical Chemistry Conference, 21-23 October, Page: 1044-1045.

۳- ثابتی، مونس؛ محمدابراهیم، قاضی، مرتضی، ایزدیفرد، (۱۳۹۳)، "بررسی اثر دمای زیر لایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک سلنید روی رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانهای"، دوازدهمین کنفرانس فیزیک ماده چگال، ۸ و ۹ بهمن ماه ۱۳۹۳، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فس اول: مقدمه ای برلایه بهی نازک سلنیدروی و مروری بر کار بهی انجام شده

	۱–۱ مقدمه
۲	۲-۱ لایههای نازک
۳	۱-۳ خواص فیزیکی ترکیبات نیمرسانای نوری گروه III-IV
۴	۲-۱ لایههای نازک ZnSe و کاربردهای
۵	۱-۵ مروری بر کارهای انجام شده روی لایههای نازک سلنید روی
ی لایههای نازک سلنید روی۵	۱-۵-۱ بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژ؟
11	۲-۵-۱ بررسی نسبت Zn:Se
۱۷	۱-۶ بررسی اثر آلایش بر ساختارهای سلنید روی
۱۷	۱-۶ بررسی اثر آلایش بر ساختارهای سلنید روی
۱۷ ۱۷ ۲۲	۱-۶ بررسی اثر آلایش بر ساختارهای سلنید روی ۱-۶-۱ بررسی اثر آلایش نیتروژن ۱-۶-۲ بررسی اثر آلایش آلومینیوم
۱۷ ۱۷ ۲۲ ۲۴	۱-۶ بررسی اثر آلایش بر ساختارهای سلنید روی ۱-۶-۱ بررسی اثر آلایش نیتروژن ۱-۶-۲ بررسی اثر آلایش آلومینیوم ۱-۶-۳ بررسی اثر آلایش آهن

فسل دوم: معرفى برخى روش بلى متحضه يابى لليديدى نارك

۲۸	۱–۲ مقدمه
۲۸	۲-۲ مورفولوژی سطح

۲۹	۲-۳ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۲	۲-۴ مشخصه یابی اپتیکی
۳۲	۲-۴-۲ طیف عبور اپتیکی
۳۳	۲-۴-۲ ثوابت اپتیکی
۳۴	۲-۴-۲ تعیین ضخامت با استفاده از نرم افزار پوما
٣٧	۲-۳-۴-۲ رامن رفا <sup>ج</sup> ۴-۴-۲

فسل موم: مراحل آ زمایی کابی رشدالدیای نازک سلنیدروی به روش تجزیه کرمایی افتانه ای

۲۰	۳–۱ مقدمه
۴۲	۲-۳ روشهای رشد لایههای نازک
۴۲	۳-۳ تهیه لایههای نازک به روش تجزیه گرمایی افشانهای (اسپری پایرولیزیز)
۴۳	۳-۳-۱ جزییات دستگاه اسپری پایرولیزیز
۴۳	۴-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)
۴۳	۳–۴–۱ آماده سازی زیر لایه
۴۴	۳-۴-۲ تهیه محلول جهت ساخت لایههای نازک سلنید روی
۴۵	۳-۴-۳ بارامترهای لابه نشانی

فسل چارم: نتایج وبحث مطالعه خواص فنریکی لایہ پسی مازک سلنیدروی خالص و آلایش یافتہ با آلومینیوم

۲۸ مقدمه	۴_
۲۰ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی۴۸	-۴
۳۰ بررسی اثرتغییر حجم محلول انباشت بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)۵۵	-۴

های نازک سلنیدروی قبل و د م	ی (دمای زیرلایه) بر خواص فیزیکی لایه،	۴-۴ بررسی اثر دمای لایه نشانی
۶۱		بعد از عملیات بازپحت
<i>۶</i> ۲	ونهها قبل از عمليات بازپخت	۴-۴-۱ بررسی خواص فیزیکی نم
۶۸	ونهها بعد از عملیات بازپخت	۴–۴–۲ بررسی خواص فیزیکی نم
وى٩٧	بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنیدر	۴–۵ بررسی اثر آلایش آلومینیوم
۷۵	ونهها قبل از عمليات بازپخت	۴–۵–۱ بررسی خواص فیزیکی نم
Υ٩	ونهها بعد از عملیات بازپخت	۴–۵–۲ بررسی خواص فیزیکی نم
۸۵		نتيجه گيرى
٨٨		پیشنهادات
٨٩		منابع

فهرست شكل ٤

صفحه عنوان شکل ۱-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe تهیه شده در دماهای زیرلایهای مختلف. ........... شکل ۱-۲: جزئیات مربوط به محاسبه گاف نواری اپتیکی نمونههای تهیه شده در دماهای مختلف....۸ شکل ۱-۳: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe در دماهای مختلف ....... شکل ۱-۴: تصاویر AFM از سطح لایههای نازک ZnSe بازیخت شده در خلا به مدت ۱ ساعت در دمای (الف) C ° ۰۰ او (ب) ° ۳۰۰ .... شکل ۱-۵: (الف) طیف تراگسیل لایههای ZnSe بازیخت شده در دماهای مختلف (ب) نمودار تغییرات ۱۰ بر حسب hv برای نمونه های بازیخت شده در دمای C ۱۰۰ و n۰۰۳ برای نمونه های بازیخت شده در دمای cشـکل ۲-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe با نسـبت Se/Zn:۱/۸۷ انباشـت شـده در دماهای متفاوت زيرلايه ..... شـکل ۲-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe، لایه نشانی با غلظتهای متفاوت قبل از بازیخت (الف)، بعد از یازیخت (ب): (a) (.): (a) ۰/۴:۱ (d) ۰/۴:۱ (c) ۰/۲:۱ (b) ۱:۱ (a) ۰/۸:۱ (e) ۰/۸:۱ (l) ۱:۱ (d) شـكل ۱-۸: طيف عبور نمونهها با نسـبتهاي مختلف: ۰۰/۲۰۱ ،۰۱٬۴۰۱ ،۰۱٬۶۰۱ ،۰۱٬۸۰ و ۱:۱ (الف) قبل و (ب) بعد از بازپخت ..... شکل ۱-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe تهیه شده با مقادیر مختلف زینک سولفات....... ۱۵ شکل ۱۰-۱۱: تصاویر SEM لایههای نازک ZnSe با مقادیر مختلف زینک سولفات ................................ شکل ۱۱-۱۱: طیفهای تراگسیل لایههای نازک ZnSe تهیه شده با مقادیر مختلف زینک سولفات... ۱۶

ونی، دارای مقادیر نیتروژن:	ZnS (الف) قبل از کا شت ی	لایههای نازک e	طیفهای XRD	شکل ۱-۱۲: د
۱۸		$\frac{ions}{cm^2}$ (2) $.5 \times 10^{10}$	$\frac{1}{cm^2}$ (ج) ،1×1	$10^{16} \frac{ions}{cm^2}$ (ب)
کاشت یونی	, نازک ZnSe قبل و بعد از	تراگسیل لایههای	ودار طیفهای	شکل ۱-۱۳: نه
۱۹	ن فرودی	حسب انرژی فوتور	ودار <sup>۲</sup> (αhv) بر ۰	شکل ۱-۱۴: نه
(الف) ۰۰/۱ Mol L <sup>-1</sup> (ب)	۲ تهیه شــده با مقدار Zn:	X لایههای ZnSe	طیفهای RD	شـــکل ۱۵-۱۵
۲۰	N و آلايش N	• و (د) Mol L <sup>-1</sup>	(ج) ۳Mol L <sup>-1</sup> (ج)	$\cdot \cdot / \Upsilon$ Mol L <sup>-1</sup>
Mol (ب)، (ب) Mol L <sup>-1</sup>	، شده با مقادیر Zn: (الف)	بەھاى ZnSe تھيە	صاویر SEM لای	شکل ۱-۱۶: ت
۲۱	با آلایش N	• /۳ Mol L <sup>-1</sup> (۵)	∙./۳ Mol L	<sup>1</sup> (ج) ۲/۲، (ج)
۲۲	Zr	نمونههای Se:Al	یفهای XRD	شکل ۱۷-۱۱ :ط
با انرژی فوتون ورودی برای	و (ب) تغییرات گاف نواری	ضــريب جذب و	: (الف) تغييرات	شـــکل ۱۸-۱
۲۳			ZnSe:Al	لايەھاي نازک
Fe (d) و(۳ Fe (c)، ۲۰ Fe	ZnS، (a) بدون آلایش،(b)	ز لایههای ناز <i>ک</i> e	طیفهای XRD	شکل ۱-۱۹: ،
7۴				
/، (ج) Fe ۲٪ و (د) Fe ۵٪	) بدون آلایش، (ب) Fe ۱	ەھاى ZnSe، (الف	صاویر SEM لای	شکل ۱-۲۰: ت
۲۵				
78	و آلاييده ZnSe	مونههای خالص	یفهای XRD ن	شکل ۲۱-۱: ط
FESEN مستقر در دانشگاه	ی روبشی گسیل میدانی 1/	رو سكوپ الكترون	۔) نمایی از میک	شکل ۲-۱: (الف
طح نمونه	عبور باریکه الکترونی تا س	جزاء داخلی مسیر	یر شماتیک از ا	تهران (ب) تصو
، براگ	وری برای نشان دادن قانون	ی از یک شبکه بل	ح شماتیکی پراث	شکل ۲-۲: طر
Unisa) موجود در دانه گاه	ِتو ایکس مدل (nce S300	د ستگاه پراش پر	ف) ت صویری از	شکل ۲-۳: (ال

۳١	شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونهها
(ب	شـــكل ۲-۴: (الف) دســـتگاه اســـپكتروفوتومتر (Shimadzu (UV-1800 در دانشــگاه شــاهرود (
٣٣	جایگاههای قرارگیری نمونههای مرجع و شاهد
41	شکل ۳-۱: مراحل شکل گیری لایه نازک
44	شکل ۳-۲: دستگاه اسپری پایرولیزیز به کار گرفته شده در دانشگاه شاهرود
۴۵	شکل ۳-۳: محلول اولیه تهیه شده برای لایه نشانی به روش تجزیه گرمایی افشانهای
49	شکل ۴-۱: طیفهای XRD نمونههای R۸ ،R۴ و R۱۰
۵۲	شکل ۴-۲: طیفهای عبور اپتیکی نمونههای R۸ ، R۴ و R۱۰
۵۲	شکل ۴-۳: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونههای R۸، R۴ و R۱۰
R٨	شــکل ۴-۴: نمودارهای تغییرات <sup>۲</sup> (hva) برحسـب انرژی فوتون فرودی (hv) برای نمونههای R۴،
۵۳	و ۲۱۰
R.	شکل ۴-۵: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونههای R۸ ،R۴ و ۰
54	
۵۵	شکل ۴-۶: تغییرات ضریب خاموشی نمونههای R۸، R۴ و R۱۰ برحسب طول موج
۵۶	شکل ۴-۷: طیفهای پراش پرتو X نمونههای ۷۵۰، ۷۷۵ و ۷۱۰۰
۵۷	شکل ۴-۸: طیفهای عبور اپتیکی نمونههای ۷۵۰، ۷۷۵ و ۷۱۰۰
۵٨	شکل ۴-۹: نمودار تغییرات ضریب جذب نمونههای ۷۵۰، ۷۷۵ و ۷۱۰۰
۵٩	شکل ۴-۱۰: نمودار تغییرات گاف نواری مستقیم نمونهها بر حسب انرژی فوتون
۶.	شکل ۴-۱۱: تغیرات ضریب شکست نمونههای ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰
۶.	شکل ۴-۱۲: تغیرات ضریب خاموشی نمونههای ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰
97	شکل ۴-۱۳: طیفهای XRD نمونههای ۲۳۸۰، ۲۴۰۰ و ۲۴۲۰
	ن

ومتر و ۲ میکرومتر.	T و ۲۴۰۰ با مقیاسهای ۵۰۰ نان	ی FESEM نمونههای ۳۸۰	شــکل ۴-۱۴: طيفهای
۶۳			
۶۴	۲۴۰۰ و T۴۰۰.	ر اپتیکی نمونههای ۲۳۸۰،	شكل ۴-١۵: طيف عبور
۶۵	T۴۰۰ ، T۴۰۰ و T۴۲۰	فهای جذب نمونههای ۸۰	شکل ۴-۱۶: نمودار طیا
<i>99</i>	ی فوتون فرودی (hv)	بیرات <sup>2</sup> (hvα) برحسب انرژی	شکل ۴-۱۷: نمودار تغی
<i>99</i>	ها بر حسب طول موج	بيرات ضريب شكست نمونه	شکل ۴-۱۸: نمودار تغی
ر حسب طول موج.	ینههای ۲۴۸۰، T۴۰۰ و ۲۴۲۰ ب	ییرات ضریب خامو شی نمو	شکل ۴-۱۹: نمودار تغ
۶۷			
باز پخت)۶۸	, از بازپخت) و B (T۴۰۰ پس از	X نمونههای A (۲۳۸۰ پس	شکل ۴-۲۰: طیف RD
ی از بازپخت)۷۰	Tپس از بازپخت) و B (۲۴۰۰ پس	FESEI نمونههای A (۳۸۰	شکل ۴-۲۱: تصاویر M
از بازپخت)۷۱	قبل و بعد از بازپخت (A وB بعد	ر نمونههای T۳۸۰و T۴۰۰	شكل ۴-۲۲: طيف عبور
بازپخت (A و Bبعد	مای T۳۸۰و T۴۰۰ قبل و بعد از	ییرات ضریب جذب نمونهه	شکل ۴-۲۳: نمودار تغ
۷۲			از بازپخت)
ت) و B (T۴۰۰ پس	مونههای A (۲۳۸۰پس از بازپخت	(αhv) بر حسب hv برای نا	شکل ۴-۲۴: تغییرات آ
۷۲			از بازپخت)
و B (۲۴۰۰ پس از	نههای A (۲۳۸۰پس از بازپخت)	، ضــريب شــكســت نمو	شــكل ۴-۲۵: تغييرات
۷۳			باز پخت)
ل از بازپخت)۷۴	ُپس از بازپخت) و B (T۴۰۰ پس	موشی نمونههای A (۲۳۸۰	شکل ۴-۲۶: ضریب خا
۷۵	2 قبل از بازپخت	X لایههای نازک ZnSe:Al	شکل ۴-۲۷: طیف RD
٧۶	ىدھاى مختلف AI	ر لایههای ZnSe:Al با درص	شكل ۴-۲۸: طيف عبور
٧٧	, یافته با Al برحسب طول موج	ِیب جذب نمونههای آلایش	شکل ۴-۲۹: نمودار ضر

٧٨	شکل ۴-۳۰: منحنی <sup>2</sup> (αhv) بر حسب hv برای نمونههای خالص و آلایش یافته با Al
٨	شکل ۴-۳۱: طیفهای XRD نمونههای C1، C2 وC3
۸۱	شکل ۴-۳۲: تصاویر FESEM نمونههایC1 ، C2 و C3
۸۳	شکل ۴-۳۳: طیف عبور نمونههای C <sub>1</sub> ، C <sub>1</sub> و C <sub>3</sub>
۸۳	شکل ۴-۳۴: ضریب جذب نمونههای C1، C2 و C3
۸۴	شکل ۴-۳۵: نمودار <sup>2</sup> (αhv) بر حسب <i>hu</i> برای نمونههای C <sub>1</sub> ، C <sub>1</sub> و C <sub>3</sub>

فهرست جدول

صفحه عنوان

جدول ۱-۱: برخی از ویژگیهای ZnSe
جدول ۲-۱: پارامترهای ســـاختاری لایههای نازک ZnSe تهیه شـــده در دماهای زیرلایهای
مختلف.
جدول ۲-۱: اندازهی دانهها برای نسبتهای مختلف Zn:Se قبل و بعد از بازپخت
جدول ۱-۴: گاف نواری نمونهها قبل و بعد از بازپخت۱۴
جدول ۱-۵: پارامترهای لایه نشانی و خواص لایههای نازک ZnSe
جدول ۱-۶: مقادیر پهنا در نصف شـدت ماکزیمم (FWHM) برای قلههای (۱۱۱) و (۲۲۰) و
مقادیر گاف نواری قبل و بعد از کاشت یونی استان از ماند از کاشت از ماند از ماند از ماند از ماند از ماند از

جدول ۴-۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده از طرحهای پراش نمونهها
جدول ۴-۲: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونههای مختلف
جدول ۴-۳: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای نمونه ۷۱۰۰
جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونهها
جدول ۴-۵: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونهها
جدول ۴-۶: مشخصات ساختاری لایهها
جدول ۴-۲: مقادیر گاف نواری لایههای مورد مطالعه
جدول ۴-۸: مشخصات ساختاری لایه ها پس از بازپخت
جدول ۴-۹: مقادیر گاف نواری نمونههای ۲٫۵، 2٫۵ و ۲٫

فصل اول

مقدمهای برلایه پای نازک سکنیدروی

ومرورى بركاريمي انحام شده

١

#### ۱-۱ مقدمه

فناوری لایههای نازک، قدمتی چند هزار ساله دارد و امروزه نیز یکی از پیچیدهترین شاخههای علمی و فنی را به خود اختصاص داده است. این فناوری به طور همزمان، هم یکی از قدیمی ترین هنرها و هم یکی از جدیدترین علوم میباشد. زرکوبی و طلاکاری برای تزئین و مقاوم سازی سطوح نمونههای بارزی از این هنر در گذشته میباشد. صرف نظر از امکان استفاده از لایههای نازک، فناوری تولید لایهی نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. اما امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، جزء موضوعهای پژوهشی بسیار تو سعه یافته ای است که بخش بزرگی از پیشرفت در زندگی مدرن امروزی را مدیون توسعهی صنعت لایه نشانی میدانند.

اهمیت عمده ی لایه های ناز ک استفاده در صنایع الکترونیک، میکروالکترونیک و صنایع نوری می باشد که در سال های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، ر شد قابل ملاحظه ای را در ا صلاح خواص سطحی مواد داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است.

#### ۲-۱ لایههای نازک

به طور کلی یک لایه نازک که به صورت پوششی بریک سطح یا ماده می نشیند می تواند باعث ایجاد خواص الکتریکی، مکانیکی و فیزیکی سطحی جدید شود که خصوصیات سطحی زیر لایه را ارتقاء می دهد. معمولا اگر ضخامت لایه نازک تشکیل شده کوچکتر از ۲۰۰۳ – ۱۰۰۰ با شد، خواص فیزیکی جدیدی از خود بروز می دهد که با خواص همان لایه به صورت توده ای متفاوت است و در فناوری های نوین کاربرد فراوانی پیدا می کند. چگالش ذرات اتمی، مولکولی یا یونی برای تشکیل لایه بر روی زیرلایه به وسیله فرآینده ای مختلف فیزیکی یا شیمیایی صورت می گیرد. اگر لایه نازک شامل تمام یا بخشی از خواصی نظیر پایداری شیمیایی در محیط مورد استفاده، چسبندگی نسبتا خوب به سطح بخشی از خواصی نظیر پایداری شیمیایی در محیط مورد استفاده، چسبندگی نسبتا خوب به سطح زیرلایه، ضخامت یکنواخت و چگالی نقایص بلوری پایین باشد مفید خواهد بود.

لایههای نازک را از نظر رسانندگی الکتریکی میتوان به سه گروه کلی رسانا، عایق و نیمرسانا دسته بندی نمود. از ویژگیهای جالب مواد نیمرسانا، که آنها را از مواد رسانا متمایز می کند، چگونگی تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی آنها با تغییرات دما است. بر خلاف رسانا، در نیمرسانا افزایش دما موجب کاهش مقاومت ویژهی الکتریکی میشود. علاوه بر افزایش دما، با اضافه کردن مقادیر کمی ناخالصی به مادهی نیمرسانا نیز میتوان تعداد حاملهای بار الکتریکی را به طور قابل ملاحظهای افزایش داد. به این ترتیب مقاومت ویژهی الکتریکی کاهش مییابد و رسانایی الکتریکی نیمرسانا به افزایش داد. به این ترتیب مقاومت ویژه یی الکتریکی کاهش مییابد و رسانایی الکتریکی نیمرسانا به بزرگی گاف نواری آنها بستگی دارد [۱].

#### II-IV خواص فیزیکی ترکیبات نیمرسانای نوری گروه

رشد نیم رساناهای ترکیبی گروه II–VI توجه قابل ملاحظهای را به سبب خواص فیزیکی جدید و دامنه یوسیع کاربردشان در قطعات اپتو الکترونیکی به خود جلب کرده است. کاربرد نیمرساناهای ترکیبی گروه II–VI مثل سولفیدها (S)، سلنایدها (Se) و تلورایدهای (Te) کادمیوم (Cd)، روی (Tn) و جیوه (Hg) به عنوان موادی با ضریب شکست بالا در تولید پوششهای اپتیکی چندلایه جالب توجه ه ستند زیرا همگی دارای جذب پایین در یک بازه طول موجی گ سترده می اشند. این ترکیبات در حال حاض به طور گسترده برای تهیه عناصر نیم ر سانا مورد استفاده قرار می گیرند. لایه های نیم رسانای ترکیبی IV–II علاوه بر کاربردهای گسترده در الکترونیک تجاری، نقش مهمی در توسعه فیزیک قطعات نیم رسانا ایفا کردهاند. از میان این مواد، لایههای نازک ZnS به دلیل کاربردهای وسیعشان در ساخت قطعات اپتو الکترونیکی مختلف و سلول های خورشیدی علاقه زیادی را طی سالها به خود معطوف کردهاند [۲]. که در ادامه به بررسی بیشتر آنها پرداخته شده است.

## ۴-۱ لایههای نازک ZnSe و کاربردهای آن

سلنید روی یک ترکیب نیمر سانای دوتایی از گروه II-VI است. ساختار بلوری آن به دو صورت مکعبی (زینک بلند) و شش گو شی (هگزاگونال) میبا شد که فاز مکعبی آن پایدارتر است [۳]. گاف نواری مستقیم آن در دمای اتاق حدود ۲/۷eV است لذا ماده منا سبی برای کاربردهای اپتوالکترونیکی در ناحیه طول موج سبز-آبی از جمله دیودهای نورگسیل و لیزرها میباشد. این ماده به دلیل گاف انرژی بزرگ و شفافیت در یک گسترهی بزرگ طول موجی برای استفاده به عنوان لایه پنجره در سلولهای خورشیدی مناسب است. ZnSe به عنوان مادهای در تولید اجزاء نوری (پنجرهها، لنزها، منشورها) برای گسترهی طول موجی مادون قرمز قابل استفاده است. این ماده طیف عبوری نوری مناسبی با اتلاف حجمی کم در جذب و پراکندگی دارد [۴].

F۴۳ m	گروه فضایی
•/۵۶۶ nm	ثابت شبکه مکعبی
$1$ FF/TA $\frac{gr}{mol}$	جرم مولی
$\Delta/\Upsilon Y \frac{gr}{cm^3}$	چگالی
$1070^{\circ}C$	دمای ذوب
محلول در اسید نیتریک غیر محلول در آب	انحلال پذیری
۲/۴۵ (در طول موج ۶۰۰nm)	ضریب شکست
$\cdot / \lambda \frac{W}{Cm^{\circ}C}$	رسانندگی گرمایی
$\gamma \cdot {}^{\vee}\Omega cm$	مقاومت ويژه

جدول ۱-۱: برخی از ویژگیهای ZnSe [۶٫۵].

ر شد لایههای نازک سلنید روی نوع n ونیز نوع p امکان پذیر است. ZnSe نوع n را می توان به راحتی از طریق آلایش آن با عناصر هالوژن تهیه نمود. اما تهیه نوع p آن دشوارتر است. با این حال پژوهشگران با استفاده از آلاینده نیتروژن، موفق به تولید ZnSe نوع p شدهاند [۳]. برخی دیگر از ویژگیهای سلنیدروی در جدول (۱–۱) گزارش شده است.

۵-۱ مروری بر کارهای انجام شده روی لایههای نازک سلنید روی

۱-۵-۱ برر سی اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی لایههای نازک سلنید روی

لایههای ناز ک ZnSe به روش تجزیه گرمایی افشانهای توسط گروه متین بدیر <sup>۱</sup> و همکارانش [۷] از محلول آبی مخلوط کلرید روی و سلنیوم دیاکساید ۲۰۵۵ مولار با نسبت I=Zn/Se آهنگ لایهنشانی ml/min ۲۰، فاصله نازل تا زیرلایه ۲۰ ۲۰ در دماهای زیرلایه ای ۴۰۰، ۴۱۰، ۴۲۰، ۴۳۰، ۴۴۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد بر روی زیرلایههای شیشهای لایه نشانی شدهاند. خواص ساختاری نمونهها که از طریق طیف پراش اشعه X (XRD) مورد بررسی قرار گرفته اند (شکل۱-۱) ، نشان میدهد که در همهی دماها نمونهها دارای ساختار مکعبی چند بلوری با راستای ترجیحی (۱۱۱) میبا شند. با افزایش دمای زیرلایه تا ۲<sup>°</sup> ۴۳۰ شدت قلهها افزایش می یابد که نشان دهندهی بلورینگی بیشتر با جهتگیری معین (۱۱۱) است. با افزایش بیشتر دمای زیرلایه، ممکن است تجزیه جزئی اتفاق بیفتد که این میتواند باعث کاهش شـدت قلهها شـود. برای این نمونهها ثابت شـبکه، اندازه دانه، میکروکرنش و چگالی دررفتگی با استفاده از روابط مربوطه محا سبه شدهاند. نتایج این محا سبات، که

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Metin Bedir

در جدول (۱–۲) آمده است، نشان میدهند که ابتدا ثابت شبکه با افزایش دمای زیرلایه کاهش یافته و در دمای  $C^{\circ}$ ۴۳۰ به کمترین مقدار خود میرسد و سپس با افزایش دما افزایش مییابد. تغییر در ثابت شبکه نشان میدهد که دانهها دچار کرنش شدهاند که ممکن ا ست در نتیجه تغییر در مقدار نواقص ذاتی باشد. اندازه دانهها نیز با دمای زیرلایه تغییر میکند و در دمای  $C^{\circ}$ ۴۳۰ به کمترین مقدارش میرسد.



شکل ۱-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe تهیه شده در دماهای زیرلایهای مختلف[۷].

Substrate Temp. (°C)	$2\theta$ (Degrees)	(hkl)	Lattice const. (Å)	d(Å) Grain size	$\varepsilon (10^{-3})$ Microstrain	$ ho(10^{11}) { m cm}^{-2}$ Dislocation density
400	26.98	(111)	5.7190	59	6.56	6.4
	44.82	(220)	5.7146	-	-	-
	53.28	(311)	5.6974	-	-	-
410	27.12	(111)	5.6900	63	6.07	6.87
	45.02	(220)	5.6904	-	-	-
	53.22	(311)	5.7703	-	-	-
420	27.18	(111)	5.6777	53	7.29	5.79
	45.22	(220)	5.6666	-	-	-
	53.16	(311)	5.7093	-	-	-
430	27.24	(111)	5.6654	50	7.77	5.47
	45.28	(220)	5.6595	-	-	-
	53.36	(311)	5.6895	-	-	-
440	27.06	(111)	5.7024	57	6.80	6.2
	44.98	( 220 )	5.6953	-	-	-
	53.08	(311)	5.7173	-	-	-
450	27.02	(111)	5.7173	61	6.32	6.62
	44.92	( 220 )	5.7025	-	-	-
	53.14	(311)	5.7133	-	-	-

جدول ۲-۱: پارامترهای ساختاری لایههای نازک ZnSe تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف [۷].

در شــکل (۱-۲) تغییرات گاف نواری اپتیکی لایهها در دماهای زیرلایه ۴۵۰، ۴۳۰، ۴۰۰ درجه سانتیگراد داده شده است. نتایج این برر سی نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه از ۲°۴۰۰ تا ۲° ۴۵۰، مقدار گاف نواری افزایش مییابد.

در کار دیگر لایههای نازک سلنید روی توسط گروه قیوم<sup>۱</sup> و همکاران به روش تبخیر حرارتی روی زیرلایههای شلیشهای رشد داده شدند [۸]. در این تحقیق آنها اثر دمای بازپخت را روی

<sup>\</sup> Qayyum

ویژگیهای ساختاری و اپتوالکترونیکی این نمونهها مورد بررسی قرار دادند.



شکل ۲-۱: جزئیات مربوط به محاسبه گاف نواری اپتیکی نمونههای تهیه شده در دماهای مختلف [۷].

اندازه گیریهای طیف پراش ا شعه X این نمونهها نشان دادند که همه آنها دارای ساختار چند بلوری مکعبی بوده وراستای ترجیحی تشکیل بلور راستای (۱۱۱) است (شکل ۱–۳). این گروه با استفاده از دادههای طیف XRD پارامترهای ثابت شبکه، فاصله بین صفحات، اندازه بلور کها، کرنش و چگالی دررفتگی نمونهها را محاسبه کردند. بررسی این نتایج نشان داد که با افزایش دمای بازپخت اندازه بلور کها افزایش یافته در حالیکه کرنش و چگالی دررفتگی کاهش مییابند. در نتیجه به نظر میرسد ساختار بلوری نمونهها با افزایش دمای بازپخت بهبود یافته است.

تصاویر AFM ثبت شده از سطح نمونهها (شکل ۱-۴) نشان دادند که لایهها یکنواخت و پیوسته هستند. این تصاویر همچنین مشخص می کند، با افزایش دمای بازپخت اندازه دانهها افزایش می یابد که با نتایج حاصل از انداز گیری های XRD در توافق است.



شکل ۲-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe در دماهای مختلف [۸].

مطالعه خواص اپتیکی این نمونهها با استفاده از اندازه گیریهای طیف تراگسیل آنها انجام شد (شکل ۱–۵ الف). محاسبه گاف نواری مستقیم نمونهها، با استفاده از برون یابی خطی نمودار <sup>۲</sup>(αhv) بر حسب انرژی فوتون فرودی، نشان داد که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری از eV ۲/۶۰ به ۲/۶۷ eV افزایش مییابد (شکل ۱–۵ب).



شکل ۱-۴: تصاویر AFM از سطح لایههای نازک ZnSe بازپخت شده در خلا به مدت ۱ساعت در دمای (الف)  $^{\circ}C$  ۲۰۰ [۸].



(lphahv) شکل ۱-۵: (الف) طیف تراگسیل لایههای ZnSe بازپخت شده در دماهای مختلف (ب) نمودار تغییرات (lphahv) شکل ۱-۸: (الف) طیف تراگسیل لایههای بازپخت شده در دمای C ۲۰۰ و C ۳۰۰ [۸].

در کار دیگر لایههای نازک ZnSe توسط اونگ و همکارانش [۹] روی زیر لایههای شیشه در دماهای (C-۲۵۰  $^{\circ}C$ -۲۵۰ ) به روش انباشت باریکه مولکولی (C-۲۵۰  $^{\circ}C$ ) رشد داده شدند.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Herng-Yih Ueng

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Molecular beam deposited (MBD)



شکل ۱-۶: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe با نسبت Se/Zn:۱/۸۷ انباشت شده در دماهای متفاوت زیرلایه [۹].

برر سی طیفهای XRD این نمونهها (شکل ۱–۶)، نشان داد که شدت قلهها در نمونه انباشت شده در دمای زیرلایه C ۳۰۰ بیشتر از C ۳۵۰ است.

### Zn:Se بررسی نسبت

لایههای نازک ZnSe به روش تجزیه گرمایی افشانه توسط گروه بدیر و همکاران [۱۰] با استفاده از مواد اولیه سلنیوم دی کساید (SeO2) و کلرید روی (ZnCl2) در دمای  $^{\circ}$  ۴۳۰ تهیه شدند. سپس به مدت ۱ ساعت در دمای  $^{\circ}$  ۴۰۰ تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند.

در شکل (۱–۷) طیفهای پراش پرتو X نمونهها نشان داده شده است. با استفاده از دادههای طیف XRD اندازه دانهها قبل و بعد از بازپخت برای لایههای تهیه شده با نسبتهای مختلف Zn:Se محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۱–۳) گزارش شده است. این نتایج نشان دادند که برای نمونههای بدون بازپخت با کاهش نسبت Zn:Se اندازه دانهها افزایش می یابد. مقایسه نتایج بدست

'Bedir

آمده نشان دادند که همچنین اندازه دانهها بعد از عملیات بازپخت اندکی افزایش مییابد. در شکل (۱-۸) طیفهای عبور نمونهها قبل و بعد از بازپخت نشان داده شده است.

نسبت Zn:Se	اندازه دانه (Å) قبل از بازپخت	اندازه دانه (ْA) بعد از بازپخت
•/٢:١	٣٢	۳۳/۴
۰/۴:۱	29	٣٠/٨
•/8:1	۲۳	۲۴/۹
• /٨:١	٢٣	۲۴ <i>/۶</i>
۱:۱	٢٢	22/2

جدول ۱-۳: اندازهی دانهها برای نسبتهای مختلف Zn:Se قبل و بعد از بازپخت [۱۰].



شکل ۱-۲: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe، لایه نشانی با غلظتهای متفاوت قبل از بازپخت (الف)، بعد از پازپخت (ب): (a) ۱:۱، (b) ۱:۱، (c) ۱:۱/۰۰ (c) ۱:۱/۰۰ (e) ۲:۱۰ و (e) ۱۰/۰۰۱ [۰۰].

مطالعه طیفهای عبور لایهها نشان دادند که با کاهش نسبت Zn:Se گاف نواری نیز کاهش مییابد و برای نمونه با نسبت Zn:Se، ۰/۲:۱، به کمترین مقدار میرسد.



شکل ۱-۸: طیف عبور نمونهها با نسبتهای مختلف: ۰۰/۲۰۱ ،۰/۴۰۱ ،۰/۶۰۱ ،۰/۸۰۱ و ۱:۱ (الف) قبل و (ب) بعد

از بازپخت [۱۰].

مقادیر گاف نواری مستقیم نمونهها (Eg) قبل و بعد از عملیات بازپخت برای نسبتهای مختلف

Zn:Se در جدول (۱–۴) داده شده است.

$(\mathrm{ev})$ قبل بازپخت ( $\mathrm{ev}$	(ev) بعد بازپخت ( ${ m E_g}$
۲/۶۵	۲/۶۳
۲/۶۷	۲/۶۵
۲/۶۹	۲/۶۷
۲/۷۰	۲/۶۹
۲/۷۱	۲/۷۰
	(ev) قبل بازپخت ۲/۶۵ ۲/۶۷ ۲/۶۹ ۲/۶۹ ۲/۷۰

جدول ۱-۴: گاف نواری نمونه ها قبل و بعد از بازیخت [۱۰].

وی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۱] با استفاده از مواد اولیه سدیم سلنوسولفات (NaSeSO<sub>3</sub>)، آمونیا (NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O)، هیدروزین هیدرات(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) ، زینک سولفات (ZnSO<sub>4</sub>) و آب دوبار تقطیر در دمای ۸۰<sup>°</sup>*C* و به مدت ۱ ساعت لایههای نازک ZnSe را به روش حمام شیمایی <sup>۲</sup>(CBD) تهیه کردند. به منظور مطالعه اثر مقدار زینک سولفات بر خواص لایههای نازک ZnSe، مقدار این ماده از M ۸۰٬۰۰ منظور مطالعه اثر مقدار زینک سرولفات بر خواص لایههای نازک ZnSe، مقدار این ماده از ۲۰۰۵ (۲۰۰۵ را بات در نظر گرفته شدند.

خواص ساختاری این لایهها با استفاده از انداز گیریهای XRD مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱-۹). این انداز گیریها نشان دادند که لایهها دارای ساختار بس بلوری مکعبی، با راستای ترجیحی (۱۱۱) میبا شند [۱۱]. اندازه دانهها در این نمونهها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شدند نتایج این محاسبات نشان دادند که اندازه دانهها با افزایش مقدار زینک سولفات افزایش مییابد (جدول ۱-۵).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Aixiang Wei

 $<sup>^{</sup>r}$  Chemical bath deposition



شکل ۱-۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe تهیه شده با مقادیر مختلف زینک سولفات [۱۱].

مقدار M) ZnSO <sub>4</sub> (M)	D (nm)	E <sub>g</sub> (ev)
•/••۵	-	-
•/•٢	۶/۱	٣/١۴
۰/۰۳۵	-	-
۰/۰۵	۶/٣	٣/١٢
۰/۰۶۵	_	-
•/•٨	۶/٩	٣/•٣

جدول۱-۵: پارامترهای لایه نشانی و خواص لایههای نازک ZnSe [۱۱].

تصاویر ثبت شده از سطح SEM نمونهها (شکل ۱-۱۰) نشان دادند که با افزایش مقدار زینک سولفات در محلول واکنش، قطر و چگالی ذرات کروی ZnSe نیز افزایش مییابد.



شکل ۱۰-۱۱: تصاویر SEM لایههای نازک ZnSe با مقادیر مختلف زینک سولفات [۱۱].



شکل ۱-۱۱: طیفهای تراگسیل لایههای نازک ZnSe تهیه شده با مقادیر مختلف زینک سولفات [۱۱].

مقادیر گاف نواری نمونهها، که از دادههای طیف تراگ سیل محا سبه شدند (جدول ۱–۵) نشان میدهد که مقادیر گاف نواری لایههای نازک بزرگتر از گاف نواری نمونههای حجمی (۲/۷eV) است. بزرگ بودن گاف نواری به کوچک بودن اندازه دانهها در لایههای نازک (کمتر از nm) نسبت به نمونههای حجمی به دلیل اثر حبس کوانتومی نسبت داده شده است. با افزایش مقدار زینک سولفات، اندازه دانههای نمونههای تهیه شده افزایش یافت که و منجر به کاهش گاف نواری شد.

## ۶-۱ بررسی اثر آلایش برساختارهای سلنیدروی

۱-۶-۱ بررسی اثر آلایش نیتروژن

لایههای نازک ZnSe به روش تجزیه گرمایی افشانهای توسط گروه متین بدیر و همکاران [۱۲] روی زیرلایههای شیشهای و با استفاده از مواد اولیه کلرید روی و سلنیوم دیاکساید رشد داده شدند. در این تحقیق اثر کاشت یونی<sup>۲</sup> نیتروژن روی ویژگیهای ساختاری و اپتیکی این لایهها با استفاده از اندازه گیریهای طیف پراش اشعه X، طیف تراگسیل و نمودار ضریب جذب بررسی شد.

الگوی پراش ا شعه X نمونههای بد ست آمده تو سط این گروه ( شکل ۱–۱۲) نشان داد که این نمونهها دارای ساختار مکعبی بس بلوری بوده و راستای ترجیحی تشکیل بلور راستای (۱۱۱) است.

مقادیر محاسبه شده پهنای قلهها در نصف شدت ماکزیمم<sup>۳</sup> (جدول ۱–۶) نشان میدهد که در اثر کاشــت یونی پهنای مربوط به قله (۱۱۱) افزایش و پهنای قله (۲۲۰) کاهش یافته اســت که این ممکن است به دلیل تخریب شبکه بلوری هنگام کاشت یونی و در نتیجه کاهش جهت گیری صفحات

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Metin Bedir

 $<sup>^{</sup>r}$  Ion implantation

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Full Width at half maximum (FWHM)

در راستای (۱۱۱) و افزایش جهت گیری در راستای (۲۲۰) باشد.

جدول ۱-۶: مقادیر پهنا در نصف شدت ماکزیمم (FWHM) برای قلههای (۱۱۱) و (۲۲۰) و مقادیر گاف نواری قبل و بعد از کاشت یونی [۱۲].

Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	(111) Peak	(220) Peak	$E_{\rm g}~({\rm eV})$
As-deposited	0.409	1.230	2.70
$1 \times 10^{16}$	0.416	1.075	2.66
$5 \times 10^{16}$	0.455	0.984	2.62
$1 \times 10^{17}$	0.473	0.967	2.60



شکل ۱-۱۲: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe (الف) قبل از کاشت یونی، دارای مقادیر نیتروژن: (ب)

$$.[17] 1 \times 10^{17} \frac{ions}{cm^2} \text{ (s) } .5 \times 10^{16} \frac{ions}{cm^2} \text{ (g) } .1 \times 10^{16} \frac{ions}{cm^2}$$

طیفهای تراگسیل اندازه گیری شده تو سط این گروه ( شکل ۱–۱۳) نشان دادند که با افزایش درصد آلایش نیتروژن شفافیت لایهها کاهش مییابد. ضمن آنکه حضور فریزهای تداخلی در طیف
تمام نمونهها آلایش و بدون آلایش، نشانگر کیفیت فصل مشترک لایهها میباشد. همچنین لبه جذب با افزایش در صد آلایش به سمت انرژیهای کمتر جابجا می شود که این میتواند نشانگر کاهش گاف نواری لایهها باشد.



شکل ۱-۱۳: نمودار طیفهای تراگسیل لایههای نازک ZnSe قبل و بعد از کاشت یونی [۱۲].



شکل ۱۴-۱: نمودار <sup>۲</sup>(ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی [۱۲].

این گروه مقادیر گاف نواری نمونه بدون آلایش را ۲/۷ eV گزارش کردهاند که در اثر کاشت یونی به ۲/۶۶ eV کاهش مییابد (جدول ۱–۶). مقادیر گاف نواری لایهها از برونیابی قسمت خطی نمودار ۲(αhv) بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست آمده است (شکل ۱–۱۴) [۱۲].

در کار دیگر منزلی<sup>۱</sup> و همکاران [۱۳] اثر آلایش نیتروژن بر خواص لایههای سلنیدروی که به روش ولتامتری روی زیرلایههای FTO تهیه شدند را مورد برر سی قرار دادند. محلول ZnSe با استفاده از SeO<sub>2</sub> و SeO<sub>2</sub> در  $^{-1}$  Mol L<sup>-1</sup> تهیه شدند را مورد برر سی قرار دادند. محلول SeO<sub>2</sub> با استفاده از SeO<sub>2</sub> و SeO<sub>2</sub> در  $^{-1}$  Mol L<sup>-1</sup> سید سولفوریک در دمای  $^{\circ}$  ۶۰ تهیه شد. مقدار Se برای تمام حالات  $^{-1}$  Mol L<sup>-1</sup> و مقدار  $^{-1}$  Mol L<sup>-1</sup> و مقدار SeO<sub>1</sub> الیش شدند.

(11) • • 1 ■ SnO<sub>2</sub> · SeO2 ZnSe (311) ۵ Intensity(a.u) 3 ب .. الف 20 40 60 80 20(degrees)

در شکل (۱۵–۱۵) طیفهای XRD نمونهها نشان داده شده است.

شکل ۱۵-۱۱: طیفهای XRD لایههای ZnSe تهیه شده با مقدار Zn: (الف) <sup>1-</sup> Mol L<sup>-۱</sup> (ب) ۰/۱۰ (ب) Mol L<sup>-1</sup> (ب) ۱۵-۱۲: (ج) ۰/۲۰ (ج) ۰/۲۰ و (د) ۲/۳ Mol L<sup>-1</sup> و آلایش N

<sup>\</sup> Manzoli

بعضی قلههای مشاهده شده، که در شکل مشخص شدهاند مربوط به تشکیل ساختار مکعبی سلنیدروی می با شند. برر سی طیفهای XRD ن شان می دهد که با افزایش مقدار <sup>+2</sup> Rn شدت قلهها افزایش یافته است. البته لایه آلاییده با N (د) نسبت به لایه بدون آلایش با همان نسبت <sup>+2</sup> Rn (ج)، دارای شدت قله ضعیف تری است که احتمالا به دلیل کاهش بلورینگی بعد از آلایش می باشد.

تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونهها ( شکل ۱–۱۶) نشان میدهد که ساختار نمونهها دانه دانه و نسبتا یکنواخت است.



شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM لایههای ZnSe تهیه شده با مقادیر Zn: (الف) ۰/۱ Mol L<sup>-1</sup> (ب) ۰/۲ Mol L<sup>-1</sup> ، (ب) ۲۰/۲ Mol L-۱ (ج) ۰/۳ Mol L<sup>-1</sup> و (د) ۲۰/۳ Mol L<sup>-1</sup> با آلایش N

۱-۶-۲ بررسی اثر آلایش آلومینیوم

لایههای نازک سلنید روی تو سط گروه چادهوری<sup>۱</sup> و همکاران [۱۴] به روش تبخیر لیزری روی زیر لایههای شیشهای در دمای <sup>C</sup> ۲۵۰ رشد داده شدند و سپس اثر آلایش آلومینیوم روی ویژگیهای ساختاری و اپتیکی این نمونهها مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه گیری های طیف پراش پرتو ایکس (شــکل ۱–۱۷) در این نمونه ها نشــان دادند که همه نمونه ها دارای ساختار بس بلوری مکعبی با راستای ترجیحی (۱۱۱) میباشند.



شكل ۱۷-۱۷ :طيفهای XRD نمونههای IV-۱ [۱۴].

بررسی طیفهای XRD نشان داد که با افزایش مقدار آلومینیوم تا ۲٪، شدت قله (۱۱۱) به تدریج کاهش مییابد در حالیکه شدت سایر قلهها افزایش مییابند و همچنین موقعیت قلهها اندکی به سمت زوایای بزرگتر جابجا میشوند.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Choudhury

در این برر سی ضریب جذب نمونهها با استفاده از اندازه گیریهای طیف تراگسیل آنها بد ست آمد (شـکل ۱–۱۸الف). این انداز گیریها نشـان دادند که با افزایش انرژی فوتون ورودی ضـریب جذب نمونهها افزایش مییابد. در شکل (۱–۱۸ب) تغییرات گاف نواری مستقیم لایهها نشان داده شده است. مقادیر بدسـت آمده نشـان میدهد که گاف نواری از مقدار ۲/۶۲ eV برای نمونه بدون آلایش به eV مقادیر برای نمونه ٪۳ آلایش کاهش یافته اسـت. بنابراین با افزایش مقدار آلایش، لبه جذب نمونهها به سمت انرژیهای پایین تر جابجا شده است.



شکل۱۰-۱۸: (الف) تغیرات ضریب جذب و (ب) تغیرات گاف نواری برحسب انرژی فوتون فرودی برای لایههای نازکZnSe:Al [۱۴].

۱-۶-۳ بررسی اثر آلایش آهن

لایههای نازک سلنیدروی به همراه ناخالصی آهن توسط فولاری<sup>۱</sup> و همکاران [۱۵] به روش Mm (SeO<sub>2</sub>) ۰۰/۲۵ M (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) الکتروانباشت در یک حمام الکلی آبی با استفاده از مواد اولیه (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) رو (SeO<sub>2</sub>) ۰۰/۲۵ M (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ا ۱ و ۰/۲۵ M (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) در دمای ۰<sup>2</sup> ۶۰ تهیه شدند قرار گرفت. عملیات لایه نشانی با اعمال چگالی جریان<sup>2</sup>-۷۰ µAcm انجام شد.

در شکل (۱۹-۱۹) طیفهای پراش پرتو ایکس لایههای تهیه شده نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهد که نمونهها دارای ساختار چند بلوری شش گوشی هستند.



شکل ۱۹-۱۱: طیفهای XRD لایههای نازک ZnSe، (۵) بدون آلایش،(۲۶ Fe (۵)، ۲۶ M)، و(۵) Fe ٪ و(۲). [۱۵].

برر سی تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونهها (شکل ۱-۲۰) نشان میدهد ساختار نمونهها قبل از آلایش متشـکل از ذرات کروی مانند بوده که پس از آلایش به فرم نانولولههایی به قطر حدود

<sup>\</sup> Fulari

(۲۰۰ nm) در آمده است. مقادیر گاف نواری نمونههای تهیه شده نشان داد که با افزایش مقدار آلایش آهن گاف انرژی از مقدار ۲/۴۴eV تا ۲/۶۰eV افزایش می یابد.



شکل ۱-۲۰: تصاویر SEM لایههای ZnSe، (الف) بدون آلایش، (ب) Fe ۱٪، (د) Fe ۳٪ و (د) Fe ۵٪ [۱۵].

۱-۶-۴ بررسی اثر آلایش نقره

نینا جاگی<sup>۱</sup> و همکاران [۱۶] نانو پودر های ZnSe:Ag را به روش هیدروتر مال تهیه کردند. بررسی خواص ساختاری نمونهها (شکل ۱–۲۱)، تشکیل فاز مکعبی را برای نمونههای بدون آلایش نشان داد، در حالیکه با افزودن ناخال صی، فازهای دیگری Zn<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>Se نیز در ساختار مشاهده شد. مقایسه مقادیر اندازه بلورکها که از اندازگیریهای طیف XRD بدست آمدند نشان داد که ابعاد

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Neena Jaggi

(111) \* represents Ag<sub>2</sub>Se peak 1200 ZnSe Zn<sub>0.99</sub>Ag<sub>0.01</sub>Se (220) 900 Zn<sub>0.97</sub>Ag<sub>0.03</sub>Se Intensity(a.u) Zn<sub>0.95</sub>Ag<sub>0.05</sub>Se (311) 600 (400) (331) 300 0 50 2θ(degrees) 20 60 30 40 70 80

بلور کها از حدود ۴/۲ nm به حدود ۱۳/۵ nm برای لایههای آلاییده افزایش می یابد.

شکل ۲۱-۱: طیفهای XRD نمونههای خالص و آلاییده ZnSe [۱۶].

فصل دوم

معرفي برخى روش ماى مشخصه ما بي لايه ماي نازك

۲-۱ مقدمه

قابلیت برر سی خواص فیزیکی ماده و ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص مشاهده شده، در واقع به پیشرفت تجهیزات و تکنیکهای مشخصهیابی فیزیکی و ساختاری بستگی دارد. امروزه تعیین خواص مواد به منظور کاربردی تر شدن این ساختارها، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است.

در این پایاننامه خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک ZnSe خالص و آلاییده با روشهای متفاوتی مورد ارزیابی قرار گرفتند که در ادامه این روشهای مشخصهیابی معرفی شدهاند.

#### ۲-۲ مورفولوژی سطح

انواع گوناگونی از طیفنگاریهای الکترونی و یونی برای بررسی ترکیبات شیمیایی لایهها، تعیین مقدار ناخالصیها وتحلیل سطح به کار میروند. یکی از این روشها ثبت تصاویر از سطح مقطع لایهها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> گسیل میدانی است.

در شکل (۲–۱) تصویر میکرو سکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM) استفاده شده در این تحقیق به همراه یک طرح شماتیک از نحوه عملکرد آن نشان داده شده است. در میکروسکوپهای الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود. با اعمال میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز به دلیل کاهش سد پتانسیل الکترون، احتمال پدیده تونل زنی از سطح افزایش یافته و شار بزرگی از الکترونها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. برای تولید باریکه الکترونی مناسب میتوان الکترونهای ایجاد شده را به کمک میدانهای مغناطیسی

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

(موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرد. الکترونهای ثانویه در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده تولید می شوند. علاوه بر الکترونهای ثانویه، الکترونهای پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترونهای ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترونهای پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می با شند [۱۷]. برای برقراری اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه معمولا سطح نمونه هایی که رسانندگی الکتریکی پایینی دارند را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوش می دهند. سلنید روی از جمله این مواد می باشد.



شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM مستقر در دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۱۷].

## ۲-۳ مطالعه پراش پر تو ایکس (XRD)

خواص الکتریکی و اپتیکی لایهها ممکن است تحت تأثیر طبیعت بلوری آنها باشند. یک قانون پایه که روش پراش آنالیز ساختاری را شامل می شود، قانون براگ است. شبکه بلوری، یک مجموعهای از صفحات موازی را تشکیل می دهد. هنگامی که امواج پرتو ایکس تکفام بر روی اتمهای شبکه بلوری فرود می آیند، هر اتم به عنوان یک منبع پراکننده عمل می کند. در صورتی که مسیر متفاوت بین دو موج بازتاب شده از دو صفحه متفاوت مضرب درستی از  $\lambda$  باشد، شدت پرتو بازتابیده در زوایای خاصی بیشینه می شود (شکل ۲-۲). این شرط به قانون براگ مرسوم بوده و توسط رابطه (۲-۱) تعریف می شود:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda\tag{1-T}$$

در این رابطه، b فا صله بین صفحات موازی متوالی، hkl اندیسهای میلر ( شکل ۲–۲)،  $\lambda$  طول -7 موج پرتو ایکس، n مرتبه پراش و  $\theta$  زاویه براگ است. اکنون با معلوم شدن b و با استفاده از رابطه (۲- -7)، که برای ساختارهای مکعبی تعریف می شود، می توان ثابت شبکه بلوری (a) را بدست آورد [۱۸]:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
 (Y-Y)



شکل ۲-۲: طرح شماتیکی پراش از یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [۱۸].

در فیزیک لایه های نازک می توان از طیف پراش پر تو ایکس اطلاعاتی راجع به ساختار بلوری، راستای ترجیحی، ابعاد بلورکها، فازهای بلوری و همچنین شاسایی مواد مختلف با استفاده از بانکهای اطلاعاتی موجود نظیر کارتهای استاندارد <sup>۱</sup> JCPDS بدست آورد. شکل(۲-۳) نمونهای از دستگاه پراش پرتو ایکس را نشان میدهد.



شکل ۲-۳: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Unisance S300) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایاننامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونهها.

لایههای مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش Cu:Ka (برابر با طول موج  $^{\circ}$  موج  $^{\circ}$  (۱/۵۴۰۶*A*) به سـطح نمونه فرود میآید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش اسـت، پرتوی فرودی می تواند در محدوده زاویهای ( $^{\circ}$ ۷۰ - $^{\circ}$ ۱۰ = $^{\circ}$ ۱۰) سـطح لایه نازک را جاروب کند. متوسط ابعاد بلورکها (D) را می توان با استفاده از فرمول شرر محاسبه کرد [۱۹]:

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

در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\beta$  بزرگی تمام پهنا در نصف بیشینه <sup>۲</sup> (FWHM) و  $\theta$  زاویه پراش براگ است. از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونهها، میتوان کمیتهای دیگری مانند کرنش (3) و چگالی دررفتگی  $(\delta)$  را محاسبه نمود. کمیت کرنش (3) که از بزرگی تمام پهنا در نصف بیشینه

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Joint Committee of Powder Difraction Society

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Full Width of Half Maximum

قلههای مشاهده شده در طیف XRD نمونهها بدست میآید، با رابطه (۲-۴) تعیین می شود [۱۹]:

$$\mathcal{E} = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$
 (۴-۲)  
همچنین چگالی در رفتگی (δ)، که به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می شود،  
از رابطه (۲–۵) بدست می آید که در این رابطه D، ابعاد بلورک نمونه است [۱۹]:

$$\delta = \left(\frac{1}{D^2}\right) \tag{Δ-T}$$

تعداد بلوركها در واحد سطح لايهها با استفاده از رابطه (۲-۶) تعيين مي شود [۱۵]:

$$N = \frac{t}{D^3} \tag{F-T}$$

که در این رابطه t ضخامت لایهها و D اندازه بلور کهاست.

# ۲-۴ مشخصه یابی اپتیکی

# ۲-۴-۲ طيف عبور اپتيکی

با استفاده از کمک طیف عبور اپتیکی لایههای نازک و روابط فیزیکی مربوطه میتوان برخی از پارامترهای وابسته به خصوصیات اپتیکی ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و گاف نواری و همچنین ضخامت نمونه را بدست آورد. یک نمونه از دستگاه اندازه کیری طیف عبور نمونهها در شکل (۲–۳) نشان داده شده است. این دستگاه شامل یک مسیر برای قرار گیری نمونه لایهنشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای نمونه شاهد (زیرلایه) است. پس از پردازش دادهها، دستگاه ضریب عبوری نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد بدست میدهد.



شکل ۲-۴: (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu (UV-1800 در دانشگاه شاهرود (ب) جایگاههای قرار گیری نمونههای مرجع و شاهد.

#### ۲-۴-۲ ثوابت اپتیکی

به کمک دادههای طیف عبوری و با داشتن ضخامت نمونهها که با استفاده از نرمافزار پوما محاسبه می شود، می توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونهها را با استفاده از قانون لامبرت [۲۰] بدست آورد:  $\alpha = \frac{1}{t} \ln(\frac{1}{T})$ (۷-۲) در این رابطه t ضخامت لایه و T میزان عبور اپتیکی است.

ضریب شکست در محیطهای رسانا به صورت  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  تعریف می شود که شریب شکست،  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  شامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی ضریب شکست،  $\tilde{n}(\omega)$  و قسمت موهومی ضامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی ضریب شکست،  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega)$  در مرتبط است [۲۱]: ضریب خاموشی<sup>۲</sup>،  $(\omega)$  نامیده می شود. این کمیت با ضریب جذب به صورت زیر مرتبط است [۲۱]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{A-T}$$

در این رابطه  $\lambda$  طول موج نور فرودی ا ست. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب

' PUMA

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Extinction coefficient

جذب به بیشترین مقدار خود می سد، در نتیجه در اثر افزایش تراکم الکترونی ماده خاصیت فلز-گونی  $(k_e, k_e)$  پیدا می کند. از آنجا که ضریب شکست توسط رابطه  $n = \sqrt{k_e}$  با ثابت دی الکتریک نسبی ( $k_e$ ) متنا سب است، می توان گفت در نزدیکی گاف نواری ضریب شکست و ضریب خامو شی از بیشترین مقدار برخوردار ند. این دو کمیت با افزایش طول موج کاهش و در طول موج های بلند به یک مقدار تقریبا ثابت میل می کنند.

۲-۴-۲ تعیین ضخامت با استفاده از نرم افزار پوما

از جمله موارد مهمی که بایستی بررسی شود تعیین ضخامت لایههای ناز ک است. برای اندازه گیری ضخامت لایهها به شکل تئوری میتوان از نرم افزار پوما استفاده کرد. این نرم افزار که توسط چامبولیرون و همکارانش <sup>۱</sup> [۲۲] طراحی شده، برای تعیین ضخامت لایهها و ثوابت اپتیکی استفاده میشود. برای اجرای این برنامه ابتدا باید طیف عبور را به اعدادی بین صفر تا یک تبدیل کنیم (اگر دادههای اندازه گیری شده بر حسب در صدند آنها را بر صد تقسیم میکنیم) و سپس در یک فایل text با پسوند dat با پسوند میکنیم. در ادامه فایل متنی دیگری بنام parameter شامل اطلاعات زیر

ايجاد ميكنيم:

FNAME NALYERS SLAYER SUBSTRATE DATATYPE NOBS LAMBDAmin LAMBDAmax maxIT QUAD INIT THICKNESSmin THICKNESSmax THICKNESSstep INFLEmin INFLEmax INFLEstep N0ini N0fin N0step NFiniNFfinNFstep K0ini K0fin K0step

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

<sup>&#</sup>x27; Chambouleyron et al.

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

۲۰، توصیف می کند. ۱۰ برای زیر لایههای شیشهای ۲۰۰ برای زیر لایههای شیشهای ۲۰۰ مربوط به زیرلایه بلوری سیلیکون ۳۰۰ برای زیرلایه کوارتز، ۴۰ برای اسلایدهای شیشهای و ۵۰ مربوط به زیرلایه بروسیلیکات.

T : حرفی است که نوع داده را توصیف می کند، برای دادههای طیف عبور حرف برای دادههای بازتاب حرف R و برای هر دو حرف B استفاده می شود.

NOBS: تعداد نقاطی است که در فرایند بهینه سازی استفاده می شود. این تعداد نقاط در محدوده طول موجی LAMBDAmin و LAMBDAmax از بین کل نقاط انتخاب می شوند. توصیه می شود که این تعداد برابر با ۱۰۰ انتخاب شود.

LAMBDAmin: حد پایین بازه طول موجی است که در آن بازه ثابتهای اپتیکی تخمین زده می شوند. این پارامتر باید بزرگتر یا مساوی کوچکترین طول موجی باشد که در فایل داده ورودی (FNAME-dat.tex) ارائه شده است.

LAMBDAmax: حد بالای بازهی طول موجی است که در آن بازه ثابتهای اپتیکی تخمین زده میشوند. این پارامتر باید کوچکتر یا مساوی بزرگترین طول موجی باشد که در فایل دادههای ورودی (FNAME-dat.tex) آمده توجه داشته باشید که LAMBDAmin الزامی است.

ی بیشترین تعداد تکرار برای حل بهینه است. برای هر ترکیب ضخا مت و MAXIT: بیشترین تعداد تکرار برای حل بهینه است. برای هر ترکیب می SINFLEPOINT یک مسئله بهینه سازی غیر خطی برای تخمین ثابتهای اپتیکی  $k(\lambda)$  و $n(\lambda)$  حل

می شود. پیشنهاد می شود که برای اجرای اول عدد ۳۰۰۰، برای اجرای دوم عدد ۵۰۰۰ و برای اجرای سوم عدد ۵۰۰۰ انتخاب شود.

QUAD: میزان خطای بهترین ثوابت اپتیکی تخمین زده شده است. در اجرای اول یک عدد بزرگتر مانند 1e<sup>100</sup> پیشنهاد می شود و خطای بد ست آمده در اجرای قبلی به عنوان خطای اولیه برای اجرای جدید استفاده می شود. اگر در اجرای جدید تخمین بهتری (خطای کمتری ) بدست نیاید ضخامت صفر گزارش می شود.

INIT: یک عدد صحیح برای انتخاب کردن بین اجرای تخمین اولیه (برای اجرای اولیه صفر) و یا استفاده از تقریب قبلی به عنوان حدس اولیه (برای اجرای دوم و سوم) است.

در آخرین اجرا یا وقتی که تقریبهای قبلی برای اجرای جدید استفاده می شوند پارامترهای از می از می از می از می از می Noini ,NOfin ,NOstep ,NFini ,NFfin,NFstep ,KOini ,KOfin ,KOstep به جای تمام آن ها عدد ۹ قرار می گیرد.

THICKNESSmin: حد پایین بازهای که برای ضخامت لایه حدس میزنیم. بازهای که در این پارامتر به همراه پارامتر بعدی ایجاد می کند [THICKNESSmin, THICKNESSmax] باید به گونه ای تعریف شود تا ضخامت واقعی که به دنبال آن هستیم، داخل این بازه قرار گیرد، بنابراین نوعی علم پیش بینی برای تعیین این پارامتر ها لازم است.

THICKNESSmax : حد بالای بازهای که برای ضــخامت لایه حدس میزنیم. توجه داشــته باشید که THICKNESSmax = THICKNESSmin الزامی است.

THICKNESSstep : عدد مشـخص کننده گام در بازه ضـخامت اسـت. برای بدسـت آوردن ضخامت واقعی نمونه در هرگام داریم THICKNESS= THICKNESSmin+w \* THICKNESSstep,w=0,1,2,...

INFLEmin: حد پایین نقطه عطف ضریب میرایی است. در دستورالعمل نرم افزار پوما، تابع ضریب میرایی (λ با تابعی تقریب زده می شود که در بازه [LAMBDAmin,INFLEPOINT] مقر و در بازه [LAMBDAmin,INFLEPOINT] محدب است. بازهای که این پارامتر به همراه پارامتر بعدی ایجاد می کند [INFLEPOINT, LAMBDAmin] محدب است. بازهای که این پارامتر به همراه پارامتر بعدی ایجاد می کند [INFLEmin,INFLEmax] باید به گونهای تعریف شود تا نقطه عطف واقعی که بعدی ایجاد می کند [INFLEmin,INFLEmax] باید به گونهای تعریف شود تا نقطه عطف واقعی که بعدی ایجاد می کند [INFLEmin,INFLEmax] باید به گونهای تعریف شود تا نقطه عطف واقعی که بعدی ایجاد می کند [INFLEmax] باید به گونهای تعریف شود تا نقطه عطف واقعی که بعدی ایجاد می کند [INFLEmax] باید به گونهای تعریف شرود این بازه و کران پایین آن به دنبال آن هستیم، داخل این بازه قرار گیرد. اگر هیچ اطلاعی درمورد این بازه و کران پایین آن ندارید، از مسلحی ایز این بازه و کران پایین آن

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

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

INFLEPOINT=INFLEmin+w \* INFLEstep ,w=0,1,2,...

پارامترهای NOfin ,NOstep ,NFini ,NFfin ,NFstep ,KOini ,KOfin ,KOstep ,پارامترهای Nofin ,NOfin ,NStep ,NFini ,NFfin ,NFstep ,KOini , بازههایی که برای ضرایب شکست و خاموشی حدس میزنیم، همچنین گام به کار رفته در این بازهها را مشخص میکنند.

# ۲-۴-۴ گاف نواری اپتیکی

هنگامی که نوری با فوتونهایی با انرژی hv بر مادهای نیمرسانا فرود می آید بسته به بزرگی انرژی فوتون فرودی ممکن است از نمونه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتون فرودی بیشتر از گاف نواری باشد فوتون فرودی جذب و در صورتی که کمتر باشد عبور می کند. فرآیند جذب در نیمر ساناها تابع مستقیم و یا غیر مستقیم بودن گاف نواری ماده مورد نظر است. غالبا این پدیده توسط رابطه (۲–۹) [۲۴٫۲۳]:

$$(\alpha h \upsilon)^m = A(h \upsilon - E_g) \tag{9-7}$$

بیان می شود. در این رابطه hv انرژی فوتون فرودی،  $E_g$  گاف نواری لایه و A یک ثابت ا ست. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم با شد ضریب m برابر ۲ در صورت غیر مستقیم برابر  $\Lambda$  خواهد بود. از این معادله میتوان برای تعیین بزرگی گاف نواری نمونه از طریق برون یابی بخش خطی نمودار  $(\alpha hv)^m$  بر حسب hv در انرژیهای بالا با محور افقی (+=hv) استفاده کرد.

هل موم

م<sup>را</sup>حل آ زمایشگاہی رشدلایہ مای نارک سلنیدروی یہ

روش تجزیه کرمایی افشانه ای

۳–۱ مقدمه

روشهای به کار گرفته شده در رشد لایههای نازک نقش کلیدی و بسیار مهمی در تعیین خواص فیزیکی آنها بازی می کند. شیوههای متفاوت، لایه هایی با مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی گوناگون بد ست میدهند. د ستیابی به لایه های نازک با کیفیت منا سب با کنترل پارامترهای موثر در فرآیند ر شد که مهمترین آنها دما ( دمای ر شد و بازپخت)، نوع زیرلایه ( آمورف یا بلوری )، و زمان فرآیند لایهنشانی میباشد، امکان پذیر است.

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

الف) ممكن است به دليل سرعت عمودى زياد، دوباره از سطح جدا شود.

ب) ذره ممکن است پس از برخورد به سطح، مولفه عمود بر سطح خود را از دست بدهد و بر روی زیرلایه جذب سطحی فیزیکی یا جذب سطحی شیمیایی شود. نام این نوع جذبها بر اساس نوع پیوندهای ایجاد شده بین ذره و سطح است که معمولا در نوع فیزیکی، پیوندها از نوع واندروالس هستند و جذب سطحی شیمیایی از نوع پیوندهای یونی و قطبی میبا شند. پس از جذب سطحی ذره شروع به حرکت بر سطح میکند، این حرکت را مهاجرت یا پخش سطحی مینامند. هنگامی که این ذرهها در حال حرکتند به یکدیگر برخورد کرده و خوشههای اتمی را تشکیل میدهند.

ج) با برخورد بیشتر ذرهها، خوشهها بزرگتر می شوند تا در یک پایداری ترمودینامیکی که اندازه خوشه از یک مقدار آستانه گذشت، هستهها تشکیل می شوند. در مرحله هسته سازی، خوشه سازی کاهش مییابد و عمدتا ذرهها به هستهها می پیوندند و باعث بزرگتر شدن آنها می شوند. با بزرگتر شدن هستهها و به هم پیوستن آنها، جزایر تشکیل می شوند.

د) پس از آنکه جزایر از نظر بزرگی به حد بحرانی خود رسیدند، مرحله به هم پیوستگی رخ میدهد که در آن جزایر به هم متصل می شوند. در این حالت، سطح قسمتی از زیرلایه که پو شیده نشده است، کاهش مییابد و فضاهای کوچکی بین جزایر به هم پیوسته ایجاد میشود که حفره و کانال نامیده می شوند. این نوع لایه را لایهی شبکهای متخلخل مینامند که در ادامه با پر شدن این حفره و کانالها، یک لایه پیوسته و یکنواخت حاصل میشود. شکل (۳–۱) مراحل مختلف تشکیل لایه را نشان میدهد [۲۵].



شکل ۳-۱: مراحل شکل گیری لایه نازک.

## ۲-۳ روشهای رشد لایههای نازک

برای رشـد لایههای نازک روشهای مختلفی وجود دارد که هر کدام از این روشها از مزایا و معایبی برخوردارند. با اسـتفاده از روشهایی مانند لایه نشـانی بخار شـیمیایی فلز آلی <sup>۱</sup> (MOCVD) و روآراسـتی پرتو مولکولی<sup>۲</sup> (MBE) میتوان لایههای با کیفیت بسـیار بالا تولید کرد. ایراد وارد بر این روشها پیچیدگی دسـتگاهی و نیز پر هزینه بودن لایههای حاصـل از آن اسـت. روشهای دیگر مانند هیدروترمال<sup>۳</sup>، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار فیزیکی <sup>۴</sup> (PVD) لایه نشانی با لیزر پالسی <sup>۵</sup>(PLD)، سل-شهدروترمال<sup>۳</sup>، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار فیزیکی <sup>۴</sup> (PVD) لایه نشانی با لیزر پالسی <sup>۵</sup>(PLD)، سل-ژل<sup>2</sup>، الکتروانبا شت، روش تجزیه گرمایی افشانهای، تبخیر حرارتی روشهای ساده و اقتصادی با امکان پارامترهای لایه نشانی است. به طور کلی، روشهای وارد بر این روشها عدم امکان کنترل مناسـب بر پارامترهای لایه نشانی است. به طور کلی، روشهای به کار رفته در لایه نشانی نانوساختارها را بر اساس

در ادامه با توجه به رشـد لایههای نازک به روش تجزیه گرمایی افشـانهای در این پایان نامه، به توضیح دقیق تر این روش می پردازیم.

## **۳-۳ تهیه لایههای نازک به روش تجزیه گرمایی افشانهای (اسپری پایرولیزیز)**

در این روش ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Metal-Orginic Chemical Vapor Deposition

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Molcular Beam Epitaxy (MBE)

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

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Physical Vapor Deposition (PVD)

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Pulse Laser Deposition (PLD)

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Sol-gel

فشار یک حامل بر روی سطح زیرلایه ا سپری می شود. محلول ا سپری به گونهای انتخاب می شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر، ترکیبی از ماده مورد نظر روی سطح زیرلایه نشانده شود.

# ۳-۳-۱ جزئیات دستگاه اسپری پایرولیزیز

شکل (۳–۲) دستگاه اسپری پایرولیزیز و قسمتهای مختلف آن را نشان میدهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، فاصله زیرلایه تا نازل، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش زیرلایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد. این دستگاه شامل سیستم کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه میباشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری میشود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از سیمهای تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه میتوان دمای سطح حفحه داغ را عالبا تا دمای (*C*<sup>0</sup> دمای) تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری

#### ۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)

# ۳-۴-۲ آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام ا سپری لازم ا ست سطح زیرلایه از انواع آلودگیهای سطحی پاک شود. فرآیند تمیز سازی برای زیرلایههای شیشه شامل چند مرحله به شرح زیر است:

۱- شستشوی زیرلایهها با آب مقطر و مایع شوینده
 ۲- قرار دادن زیرلایه در محلول آب مقطر و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه
 ۳- التراسونیک در محلول استون و الکل به مدت ۱۵ دقیقه

۴- خشک کردن زیرلایهها با گاز نیتروژن.



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

# ۳-۴-۳ تهیه محلول جهت ساخت لایههای نازک سلنید روی

gr/mol) برای تهیه لایههای نازک سلنید روی خالص از محلول آبی مخلوط کلرید روی (M=۱۳۶/۲۸ /۰۰۵ M) و سلنیوم دی کساید (M=۱۳۶/۲۸ gr/mol) استفاده شد. غلظت هر دو ماده M ۰/۰۵ M) انتخاب شدند (نسبت Zn/Se=۱). علاوه بر این برای تهیه محلول می توانیم این دو ماده را با نسبت های مولی مختلف با هم مخلوط کنیم.

برای آماده سازی محلول خالص اولیه با غلظت ۰/۰۵ (Zn/Se=۱)، ابتدا جرم پودرهای کلرید

روی و سلنیوم دیاکساید را بدست آوردیم. جرم کلرید روی مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۵ M به صورت زیر محاسبه می شود:

 $100ml: 0.05 \frac{mol}{1000ml} \times 100ml \times 136.28 \frac{gr}{mol} = 0.6814gr$ 

و جرم سلنیوم دی کساید M ۰۵/۰۵ بارت است از:

 $100ml: 0.05 \frac{mol}{1000ml} \times 100ml \times 110.95 \frac{gr}{mol} = 0.5547 gr$ 

سپس مقادیر حاصل از هر دو ماده را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار یونیزه حل کرده و می گذاریم به اندازه کافی هم بخورد تا محلول شفاف و یکنواختی برای عملیات لایه نشانی بدست آید (شکل۳–۳).



شکل ۳-۳: محلول اولیه تهیه شده برای لایه نشانی به روش تجزیه گرمایی افشانهای.

۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری میتواند تحت تأثیر پارامترهای گوناگون باشد. ما در این تحقیق برای لایه نشانی پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کردهایم:

- ۱) آهنگ لایه نشانی: ۴ ml/min ، ۸ و ۱۰
- ۲) حجم محلول اولیه: ۲۱ ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰
  - ۳) دمای زیرلایه: C° ۳۸۰، ۴۰۰ و ۴۲۰
- ۴) آلایش آلومینیوم با نسبت وزنی [Al]/[Zn]: ۱٪، ۳٪، ۵٪ و ۷٪

سایر پارامترهای موثر در لایه نشانی که در تمام مراحل ساخت، به صورت ثابت در نظر گرفته شدهاند عبارتند از:

۱- فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۵ cm
۲- فشار گاز حامل (هوا) : ۱/۵ bar
۳- نوع زیرلایه: شیشه
۴- غلظت محلول: M ۰/۰۵ M
۵- نسبت مولی: 1=[Zn]/[Se].

فصل جهارم

نبأبج وبحث

مطالعه خواص فنربكي لايه ماي نارك سلنيدروي خالص

وآلابش بافته باآلومينوم

#### ۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک سلنید روی تهیه شده در شرایط رشد مختلف به روش تجزیه گرمایی افشانهای می پردازیم. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل مطالعه اثر آهنگ لایه نشانی، تغییر حجم محلول اولیه، تغییر دمای زیرلایه و اثر بازپخت و تاثیر آلایش نمونه با آلومینیوم می باشد.

۲-۴ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی

مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک سلنید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانهای تا حد زیادی تابع پارامترهای مختلفی از قبیل ترکیب محلول اولیه، دمای زیرلایه و آهنگ لایه نشانی است. در اینجا لازم به ذکر است که آهنگ شارش محلول لایه نشانی از نازل افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، باید دارای یک حد بهینه باشد تا مولکولها پس از برخورد به زیرلایه، از آن جدا نشده و توانایی تشکیل هستهها و در ادامه جزیرهها و نهایتا لایهای یکنواخت را روی سطح زیرلایه فراهم آورند. زمانی که آهنگ شارش محلول از نازل افشانه و سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه، کم باشد، ممکن است ذرات جایگزیده قبل از شرکت در فرایند هسته بندی، بازتبخیر شوند. همچنین هنگامی که سرعت فرود ذرات به روی زیرلایه از یک حد بهینه بیشتر باشد، به دلیل انرژی و سرعت زیاد ذرات برخورد کننده به سطح زیرلایه، آنها نمی توانند به خوبی باشد، به دلیل انرژی و سرعت زیاد ذرات برخورد کننده به سطح زیرلایه، آنها نمی توانند به خوبی روی زیرلایه جایگزیده شده و به حالت تعادل بر سند و در نتیجه امکان ر شد یک لایه یکنواخت را به

به منظور مطالعه اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی، عملیات لایه نشانی روی زیرلایههای شیشه در سه آهنگ رشد مختلف ۸۰۴ ml/min ۴ ۸ و ۱۰ انجام شد. در تهیه نمونههای مورد نظر سایر پارامترهای ر شد مانند حجم محلول (۱۰۰ml) و دمای زیرلایه (<sup>C</sup> ° <sup>°</sup> ° ) در تمام حالات فوق ثابت در نظر گرفته شـدند. نمونههای تهیه شـده به ترتیب (آهنگ R۴ (۴ ml/min) ۴) ۴ (آهنگ R۸ (۸ ml/min و (آهنگ R۱۰ (۱۰ ml/min نامگذاری شدند. در ادامه به بررسی نتایج حاصل از مشخصهیابی نمونهها پرداخته شده است.

# بررسی خواص ساختاری

در شکل (۴–۱) الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونههای R۴ ، R۸ و R۱۰ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این طیفها حاکی از آن است که نمونههای R۴ و R۸ به صورت بس بلوری در ساختار مکعبی زینک بلند متبلور شده به گونهای که جهت گیری ترجیحی آنها در امتداد صفحات بلوری (۱۱۱) تحت زاویه براک (۲۹) برابر ۲۷/۳۷ در جه می باشـد. این نتیجه با گزارش گروههای تحقیقاتی دیگر در توافق است [۲۸، ۲۹، ۳۰]. نتایج این برر سی نشان می دهد که نمونه تهیه شده با آهنگ لایه نشانی Nml/min (۲۰ (۳۱۰) آمورف است.



شکل ۴-۱: طیفهای XRD نمونههای R۸ ، R۴ و R۱۰.

مقایسه طیفهای پراش پرتو X ثبت شده برای لایهها نشان میدهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی، ساختار نمونهها از حالت چند بلوری به حالت آمورف تبدیل می شود و شدت قلههای پراش ۴۹ کاهش مییابد که این نشان دهنده کاهش کیفیت بلورینگی نمونهها با افزایش آهنگ لایه نشانی است. مقایسه موقعیت زاویهای قله مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱) نشان میدهد که این موقعیت در نمونه RA نسبت به نمونه R۴ به اندازه ۲۰۱۸=۲۵ به سمت را ست جابجا شده ا ست. این جابجایی ممکن است به دلیل افزایش کرنش در لایهها با افزایش آهنگ شارش، ایجاد شده باشد که البته نیاز به بررسی بیشتر دارد. نکته قابل ذکر دیگر در این مورد آنکه فاز ثانوی ZnO نیز در نمونههای R۴ و R۸ تشکیل شده است [۳۱].

نمونه	(hkl)	۲θ(٥)	D	d <sub>(hkl)</sub>	3	$\delta \times 1 \cdot - \pi$	a(Å)	t	N
			(nm)	(Å)		(nm) <sup>-1</sup>		(nm)	×1.10
R۴	(111)	20/20	19/04	۳/۲۶	•/••١٨	۲/۶	0/84	10.	۲۰/۱۰
R۸	(111)	20/20	14/28	٣/١٩	•/••74	۴/۹	۵/۵۲	۲۰۰	91/91
R۱۰	_	_	_	_	_	_	_	۲۳۰	_

جدول ۴-۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده از طرحهای پراش نمونهها.

مقادیر متوسط ثابتهای شبکه بدست آمده (a =۵/۵۸ Å) تقریبا در توافق با مقادیر گزارش شده در کارتهای استاندارد JCPDS (a =۵/۶۶۸ Å) است [۳۲].

ضخامت نمونهها (t) با استفاده از نرم افزار PUMA محاسبه شدند. همان طور که این نتایج نشان می دهد با افزایش آهنگ شارش ضخامت لایه ها افزایش یافته است. علت افزایش ضخامت با افزایش آهنگ شارش محلول ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش شارش، تعداد ذراتی که به سطح زیرلایه می رسند افزایش و امکان تبخیر ذرات از سطح زیرلایه کاهش می یابد و احتمال تشکیل جوانه-هایی با شعاع بحرانی نیز افزایش می یابد، در نتیجه شاهد تشکیل لایه هایی با ضخامت بیشتر خواهیم بود. نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان کرنش و تراکم در رفتگی ها نیز افزایش یافته است که این می تواند منجر به کاهش کیفیت بلوری لایه شود. کاهش شدت نسبی قله این افزایش یافته است که این می تواند منجر به کاهش کیفیت بلوری لایه شود. کاهش شدت نسبی قله

# بررسى خواص اپتيكى

طیف عبور اپتیکی نمونـههای R۸ ، R۴ و R۱۰ در محـدوده طول موجی m نمان میدهد که با اندازه گیری شد که در شکل (۴–۲) نشان داده شده است. نتایج طیفهای عبور نشان میدهد که با افزایش آهنگ لایهنشـانی طیف عبور لایهها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شـده از ۸۱٪ به ۷۳٪ کاهش یافته است و رفتار طیف عبور برای همه نمونهها یکسان است. روند کاهشـی میزان عبور از نمونهها به خوبی با تغییرات مربوط به ضخامت و اندازه بلورکها در این لایهها (جدول ۴–۱ و شکل ۴– ۱) سازگار است، به طوریکه نمونه با اندازه بلورک بزرگتر و ضخامت کمتر (نمونه R۴) دارای بیشترین عبور بوده و دیگر نمونهها با ضـخامت بیشـتر و ابعاد بلورکی کمتر، عبور اپتیکی کمتری از خود نشـان میدهند. این موضـوع با توجه به افزایش میزان پراکندگی فوتونها به هنگام عبور از مرز دانهها امری قابل انتظار است [۳۳]. بعلاوه در نزدیکی لبه جذب تغییرات طیف عبور شـدید بوده که این میتواند نشانگر دخالت گذارهای فقط مستقیم در این ناحیه طیفی باشد. همچنین با افزایش آهنگ شارش لبه جذب یک جابجایی به ســمت طول موجهای کوتاهتر (جابجایی آبی) به دلیل تغییر گاف نواری از خود نشان میدهد.



شکل ۴-۲: طیفهای عبور اپتیکی نمونههای R۸، R۴ و R۱۰.

از کمیتهای مهم در یک نیمر سانا میزان جذب اپتیکی آن است. این کمیت مو سوم به ضریب جذب (α) از رابطه (۲–۷) قابل محاسبه است. در شکل (۴–۳) تغییرات ضریب جذب نمونهها بر حسب طول موج نشان داده شده است.



شکل ۴-۳: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های R۸، R۴ و R۱۰.

این نتایج نشانگر آن است که میزان جذب لایههای مورد برر سی در گستره نور مرئی از مقدار بالایی حدود (<sup>۱</sup>-۳ <sup>۴</sup> ۰ <sup>۱</sup>) برخوردار بوده است که نشان دهنده ی جذب فوتونها در این گستره ی طول موجی و مناسب بودن این لایهها برای استفاده در لایههای جاذب نور مرئی میباشد. همچنین برای هر سه نمونه در نزدیکی لبه جذب، ضریب جذب به طور سریع افزایش مییابد و در سایر نواحی طول موجی مقدار ضریب جذب به کمترین مقدار خود کاهش یافته و ثابت میماند.

اکنون با معلوم شـدن ضریب جذب لایه ها بزرگی گاف نواری آنها به کمک رابطه (۲-۹) و برونیابی بخش خطی نمودار با محور انرژی قابل محاسبه است. شکل(۴-۴) جزئیات این تحلیل و نتایج حاصل از برونیابی داده ها را نشان می دهد.



شکل ۴-۴: نمودارهای تغییرات <sup>۲</sup> (ahv) برحسب انرژی فوتون فرودی (hv) برای نمونههای R۸ ،R۴ و R۱۰.

جدول ۴-۲: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونههای مختلف.

نمونه	R۴	R۸	R۱۰
E <sub>g</sub> (eV)	۲/۸۵	۲/۹۰	۲/۹۸

در جدول (۴–۲) مقادیر گاف نواری اپتیکی (E<sub>g</sub>) به دست آمده برای لایهها ارائه شده است. مقادیر گاف نواری بدست آمده در توافق با مقادیر گاف نواری گزارش شده توسط گروه نینا جاگی و همکاران می با شد [۱۶]. چنانچه پیدا ست با افزایش آهنگ لایه نشانی و کاهش ابعاد بلورکها، بزرگی گاف نواری مستقیم نمونهها به مرور از Ve ۲/۸۵ در نمونه R۴ به ۲/۹۰ eV در نمونه R۸ و سرانجام به ۲/۹۸ eV در نمو نه ۲۱۰ افزایش می یا بد، افزایش پهنای گاف نواری می تواند ناشی از اثر حبس

تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایههای تهیه شده با آهنگهای شارش مختلف با استفاده از نرم افزار پوما محاسبه شدند. نتیجه این بررسی در شکل (۴–۵) نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد که برای تمام نمونهها ضریب شکست همان گونه که انتظار می رود با افزایش طول موج از لبه جذب به سمت انرژی های کمتر کاهش یافته و سپس تقریبا ثابت می شود. با توجه به شکل (۴–۵) ضرایب شکست برای نمونههای ۹۴، ۸۸ و ۹۱۰ به ترتیب برابر ۱/۵۹، ۱/۷۰ و ۱/۷۱ بدست آمدند. این نتایج نشان میدهد مقدار ضریب شکست برای نمونهای که عبور بیشتر از خود نشان میدهد (نمونه ۹۴) کمتر است.



شکل ۴-۵: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونههای R۴، R۴ و R۱۰.
همچنین در این کار تغییرات ضرایب خاموشی برای نمونهها بر حسب طول موج فوتون فرودی برر سی شدند. نتایج این برر سی در شکل (۴–۶) نشان داده شده است. نمودارهای مربوطه نشان می دهند که مقدار تغییرات ضریب خاموشی در محدوده طول موجی نزدیک به لبه جذب نسبت به سایر نواحی طول موجی شدیدتر است. در سایر نواحی طولی موجی (بعد از لبه جذب) که میزان جذب در نمونهها به طور قابل توجهی کاهش می یابد ضریب خاموشی نیز کاهش می یابد. در این ناحیه طول موجی مقدار ضریب خاموشی هر سه نمونه یکسان است که نشان می دهد تغییر آهنگ لایه نشانی تاثیر قابل توجهی بر خواص رسانایی نمونهها نداشته است.



شکل ۴-۶: تغییرات ضریب خاموشی نمونه های ۲۹، ۸۸ و ۲۱۰ برحسب طول موج.

۴-۳ بررسیی اثر تغییر حجم محلول انباشت بر خواص فیزیکی لایه های نازک (ZnSe) سلنید روی (ZnSe)

در این بخش به مطالعهی تاثیر تغییر حجم محلول انباشت بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانهای می پردازیم. به منظور برر سی این اثر، عملیات رشد نمونهها به ازای حجمهای مختلف محلول انباشت (۵۰، ۵۵ و ۱۰۰۳۱) بر روی زیرلایههای شی شهای در دمای زیرلایه ک° ۴۰۰ و با آهنگ شارش ۴ ml/min انجام شد. نمونههای تهیه شده با

توجه به حجم محلول انباشت به ترتیب ۷۵۰، ۷۷۵ و ۷۱۰۰ نام گذاری شدند. در ادامه نتایج حاصل از این کار مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

#### بررسی خواص ساختاری

در شـکل (۴–۷) الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) اندازه گیری شـده برای نمونهها نشـان داده شده ا ست. نتایج بد ست آمده حاکی از آن ا ست که نمونه ۷۱۰۰ دارای ساختار ب صورت بس بلوری مکعبی زینک بلند با را ستای ترجیحی (۱۱۱) تحت زاویه براگ (۲۵) برابر ۲۷/۳۷ درجه میبا شد. قله ضعیف مربوط به پراش از صفحات (۲۰۰) ساختار مکعبی زینک بلند نیز در این طیف دیده می شود.

مقایسه طیفهای پراش پرتو X ثبت شده برای لایهها نشان میدهد که با کاهش حجم محلول اولیه، ساختار نمونهها از حالت چند بلوری به حالت آمورف تبدیل می شود و تنها فاز ضعیف مربوط به ساختار ZnO در آن دیده می شود. این نشان دهنده کاهش کیفیت بلورینگی لایهها با کاهش حجم محلول و همچنین کاهش ضخامت لایهها است [۳۴]. بنابراین می توان گفت نمونه با حجم محلول ۱۰۰ml



شکل ۴-۲: طیفهای پراش پرتو X نمونههای ۷۵۰، ۷۷۵ و ۷۱۰۰.

با اســـتفاده از داده های طیف پراش پرتو X اندازه بلورک ها (D)، چگالی دررفتگی ها (δ)، کرنشهای بلوری (ع) و تعداد بلورکها در واحد سـطح (N) برای نمونه ۷۱۰۰ محاسـبه شـدند. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۴–۳) گزارش شده است. با توجه به عدم حضور قلههای پراش قابل رؤیت در دو نمونه دیگر امکان انجام این محاسبات برای این نمونهها فراهم نگردید.

ثابت شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده در کارتهای استاندارد JCPDS (a =۵/۶۶۸ Å) المتاندارد a =۵/۶۶۸ Å) در توافق است.

نمونه	(hkl)	Υθ(°)	D (nm)	d <sub>(hkl)</sub> (Å)	3	$\delta \times 1 \cdot -r$ (nm)-r	a(Å)	t (nm)	N × \ · <sup>\d</sup>
V۱۰۰	(111)	20/20	19/04	۳/۲۶	•/••١٨	۲/۶	0/84	10.	۲۰/۱۰

جدول ۴-۳: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای نمونه ۷۱۰۰.

## بررسى خواص اپتيكى

طیفهای عبور اپتیکی نمونههای مورد مطالعه در بازه طول موجی nm ۱۱۰۰–۳۵۰ اندازه گیری شدند. نتایج این اندازه گیریها در شکل (۴–۸) نشان داده شده است.



نتایج بدست آمده بیانگر این است که با کاهش حجم محلول میزان شفافیت نمونهها افزایش پیدا کرده است، به طوری که درصد عبور نور در طول موج ۵۵۰ m از ۸۱ درصد در نمونهی ۷۱۰۰ به ۸۸ و ۹۳ درصد به ترتیب در نمونههای ۷۷۵ و ۷۵۰ افزایش یافته است. این روند افزایشی عبور اپتیکی نمونهها با توجه به کاهش حجم محلول میتواند ناشی از کاهش ضخامت نمونهها باشد [۳۵].

ضـخامت نمونههای مورد مطالعه با اسـتفاده از نرم افزار پوما محاسـبه شـدند. براسـاس این محاسـبات ضـخامت نمونههای ۷۱۰۰، ۷۱۵ و ۷۵۰ به ترتیب ۱۵۰، ۱۵۰ و ۱۰۰ بدسـت آمدند. با اسـتفاده از دادههای طیف عبور، ضـریب جذب لایهها (۵) در بازهی طول موجی اندازه گیری شـده به کمک قانون لامبرت (۲–۷) محاسبه شد. شکل (۴–۹) ضریب جذب نمونهها را بر حسب تابعی از طول موج نشان میدهد. نتایج بدست آمده نشان میدهند که جذب نمونهها در ناحیه فرابنفش (نزدیکی لبه جذب) قابل توجه بوده که با کاهش حجم محلول انبا شت مقدار آنها اندکی کاهش یافته ا ست [۳۶]. همچنین به وضـوح شـاهد افزایش سـیسـتماتیکی جابجایی قرمز لبه جذب با کاهش ضخامت لایهها هستیم. تفاوت لبه جذب لایهها به دلیل اختلاف در مقادیر گاف نواری آنها می باشد.



شکل ۴-۹: نمودار تغییرات ضریب جذب نمونه های ۷۵۰، ۷۷۵ و ۷۱۰۰.

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونهها، نمودار hv -<sup>2</sup>(αhv) در بازه طول موجی اندازه گیری شده رسم شدند. در شکل (۴–۱۰) این نمودارها نشان داده شده است. گافهای نواری بدست آمده از برونیابی قسمت خطی نمودارها با محور انرژی برای نمونهی ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰ به ترتیب برابر ev ۲/۸۵، V و V۶ ۴ ev ۲/۹۴ میباشند. این نتایج نشان میدهد همانگونه که انتظار میرود گاف نواری با افزایش ضخامت لایهها قدری کاهش یافته است [۳۶]. چون با افزایش ضخامت معمولا اندازه بلور کها افزایش میابد لذا کاهش در گاف نواری با افزایش ضخامت معمولا اندازه بلور کها افزایش مییابد لذا کاهش در گاف نواری با افزایش ضخامت میتواند به دلیل افزایش اندازه بلور کها بوده باشد. مقادیر گافهای نواری بدست آمده در توافق با مقادیر گاف نواری گزارش شده برای لایههای نازک سلنیدروی توسط گروههای تحقیقاتی دیگر است [۶۲]. و علاوه بر آن با کاهش حجم محلول در جدول (۴–۴) گزارش شده است.



شکل ۴-۱۰: نمودار تغییرات گاف نواری مستقیم نمونهها بر حسب انرژی فوتون.

جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونهها.

نمونه	V۱۰۰	V۷۵	V۵۰
E <sub>g</sub> (eV)	۲/۸۵	۲/۹۷	۳/۰۴

در شکل (۴–۱۱) تغییرات ضریب شکست نمونههای ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰ به صورت تابعی از طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. با توجه به نمودار تغییرات ضریب شکست نمونهها مقادیر ضریب شکست نمونههای ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰ به ترتیب برابر ۱/۸۴، ۱/۷۰ و ۱/۵۵ بدست آمدند. به این ترتیب با افزایش ضخامت لایهها ضریب شکست آنها نیز افزایش یافته است.



شکل ۴-۱۱: تغیرات ضریب شکست نمونههای ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰.

در شکل (۴–۱۲) نمودار تغییرات ضریب خامو شی بر حسب طول موج برای نمونههای ۷۱۰۰،



۷۷۵ و ۷۵۰ نشان داده شده است.

شکل ۴-۱۲: تغیرات ضریب خاموشی نمونههای ۷۱۰۰، ۷۷۵ و ۷۵۰.

ضریب خاموشی یک محیط میتواند مقیاسی برای اندازه گیری جذب یک موج الکترومغناطیسی در یک محیط با شد. همانطور که در شکل دیده می شود ضریب خامو شی با افزایش طول موج کاهش مییابد. کاهش ضریب خامو شی به معنای کاهش آن بخش از نور است که به دلیل پراکندگی و جذب تلف شده است [۸۸]. همچنین با افزایش حجم محلول اسپری ضریب خامو شی نمونهها افزایش یافته است. این نتیجه نشان میدهد که جذب نور در نمونه با ضخامت بیشتر (نمونه ۲۰۰۰) بیشتر از سایر نمونهها است. بنابراین جذب حاملهای آزاد در ناحیه مرئی و فرو سرخ در نمونه ۷۱۰۰ بیشتر از سایر

۴-۴ بررسی اثر دمای لایه نشانی (دمای زیرلایه) بر خواص فیزیکی لایه های نازک سلنیدروی قبل و بعد از عملیات باز پخت

انتخاب دمای لایهنشانی مناسب یکی از پارامترهای بسیار مهم در روش تجزیه گرمایی افشانهای برای شکل گیری لایههای با کیفیت ا ست. برای برر سی تاثیر دمای لایهنشانی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک سلنیدروی، عملیات لایهنشانی در دماهای <sup>2</sup> ۳۸۰ <sup>2</sup> ۳۰۰ و <sup>2</sup> ۴۰۰ بر روی زیر لایههای شیشهای انجام شد. محلول نهایی با حجم ۱۰۰ تهیه شد و آهنگ شارش محلول trrn بود. با توجه به دمای لایه نشانی، نمونههای تهیه شده به ترتیب ۲۳۸۰، T۴۰۰ و T۴۰۰ و T۴۰۰ د نام گذاری شدند. سپس نمونههای ۲۳۸۰ و ۲۴۰۰ تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند.

انجام فرایند بازپخت بعد از اتمام مراحل لایه نشانی گاهی میتواند، به منظور حذف گروههای شیمیایی اضافی از سطح لایهها صورت پذیرد. از این رو در این گونه موارد فرایند بازپخت را میتوان ق سمتی از فرایند ر شد به حساب آورد. انتخاب دمای بازپخت و مدت زمان منا سب آن از فاکتورهای مهم در رسیدن به این منظور میباشد. برای این منظور نمونههای ۲۳۸۰ و ۲۴۰۰ در دمای C° ۴۰۰ به مدت یک ساعت در یک کوره الکتریکی (مدل: 30X8-30X5) و در شرایط خلا تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. در ادامه نتایج حاصل از بررسی خواص فیزیکی نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت مورد بررسی قرار گرفته است.

(لازم به ذکر است که از این بخش به بعد دستگاه اسپری که جهت عملیات لایه نشانی به کار گرفته شد، عوض شده بنابراین خواص فیزیکی نمونهها را تحت تاثیر قرار داده است.)

۴-۴-۱ بررسی خواص فیزیکی نمونه ها قبل از عملیات باز پخت

خواص ساختاری

برای بررسی خواص ساختاری نمونهها، طیف پراش پرتو X آنها در بازه از ° ۷۰- ° ۲۰= (۲۰) درجه اندازه گیری شدند. نتایج این بررسی در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۳: طیفهای XRD نمونههای ۲۳۸۰، ۲۴۰۰ و ۲۴۰۰.

در طیفهای XRD هر سه نمونه هیچ قلهای مربوط به تشکیل ساختار بلوری سلنید روی مشاهده نمی شود و در واقع همه نمونههای تهیه شده در این مرحله آمورف میبا شند. همانطور که از شکل پیداست ساختار هر سه نمونه دارای فاز ناخالصی اکسید روی بوده که با افزایش دمای انباشت شدت قلههای ناخالصی کاهش یافته است. به طور کلی افزایش دمای زیرلایه بهبودی در ساختار بلوری لایهها ایجاد نکرده است.

### مور فولوژی سطح

در ادامه برای برر سی بیشتر ساختار لایهها و ریخت شنا سی سطوح آنها، از سطح نمونههای تهیه شده در دماهای T۳۸۰ و T۴۰۰ تصاویر FESEM تهیه شد.



شکل ۴-۱۴: طیفهای FESEM نمونههای ۲۳۸۰ و ۲۴۰۰ با مقیاسهای ۵۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر.

نتایج این اندازه گیریها برای دو مقیاس ۵۰۰nm و ۲µm در شکل (۴–۱۴) نشان داده شده است. همانطور که در این شکلها دیده می شود دانهبندی سطح هر دو نمونه نسبتا یکنواخت بوده و افزایش دمای لایه نشانی تاثیر قابل توجهی در مورفولوژی سطح لایهها ایجاد نکرده است.

## خواص اپتيكى

در شکل (۴–۱۵) طیفهای عبور نمونهها نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود در ناحیه طول موجی (۲۰۰ – ۲۰۰۰) شفافیت متو سط نمونههای ۲۳۸۰، ۲۳۸۰ و ۲۴۲۰ در حدود ۸۱٪–۷۷٪ بوده و با افزایش دمای لایه نشانی شفافیت نمونهها کاهش مییابد [۳۴]. کاهش عبور اپتیکی نمونهها میتواند به دلیل افزایش ضخامت لایهها با شد. ضخامت نمونهها (۱) با استفاده از نرم افزار پوما برای نمونه های ۲۳۸۰، ۲۳۸۰ و ۲۴۲۰ به ترتیب برابر ۲۰۰ ۲۰۰ و ۲۰۰ تخمین زده شد. همچنین طیف عبور نمونهها نشان می دهد که با افزایش دمای لایه نشانی از  $2^\circ$ ۰۰۰ به  $2^\circ$ برا افزار به میتواند به سیمت طول موجهای بزرگتر (انرژی کمتر) جابجا می شود که این میتواند به دلیل کاهش گاف نواری باشد [۱۲]. همچنین طیف عبور نمونههای ۲۳۸۰ و ۲۳۰۰ و بر



شکل ۴-۱۵: طیف عبور اپتیکی نمونههای ۲۳۸۰، ۲۴۰۰ و ۲۴۰۰.

با استفاده از اطلاعات حاصل از طیفهای عبور و به کمک رابطه لامبرت (معادله ۲-۷) ضریب

جذب لایهها (α) را بدست آمدند. نمودار تغییرات ضریب جذب نمونهها بر حسب طول موج فوتون فرودی در شکل (۴–۱۶) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۶: نمودار طیفهای جذب نمونههای ۲۳۸۰، ۲۴۰۰ و ۲۴۰۰.

این نتایج نشان میدهند که با افزایش دمای لایه نشانی تا دمای <sup>°</sup> ۴۲۰ ضریب جذب اندکی افزایش یافته است. برای هر سه نمونه ضریب جذب در نزدیکی لبه جذب، به طور سریع افزایش می یابد و در نواحی طول موجی بزرگتر از طول موج ناحیه جذب مقدار ضریب جذب به کمترین مقدار خود کاهش می یابد.

بزرگی گاف نواری مستقیم نمونهها، با استفاده از نمودار hv - <sup>۲</sup>(αhv) بد ست آمدند (شکل ۴-(۱۷). در جدول (۴–۵) مقادیر گاف نواری اپتیکی به د ست آمده برای لایهها گزارش شده ا ست. نتایج بدست آمده نشان میدهد که با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری از مقدار eV ۳/۳۰ به ۳/۳۸ eV کاهش یافته است. کاهش گاف نواری با افزایش ضخامت لایهها در توافق است [۳۶]. با توجه به تشکیل فاز ناخال صی ZnO در ساختار، مقادیر گاف بد ست آمده احتمالا مربوط به گذارهای بین نواری نزدیک گاف نواری ZnO میباشد.



شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات  $^{(lpha hv)}$  برحسب انرژی فوتون فرودی (hv).

نمونه	Т٣٨٠	Т۴۰۰	Т۴۲.
E <sub>g</sub> (eV)	٣/٣	٣/٣٣	٣/٢٨

جدول ۴-۵: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونهها.

تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایههای تهیه شده در دماهای زیرلایهای

مختلف با استفاده از دادههای طیف عبور و نرم افزار پوما بررسی شدند.



شكل ۴-۱۸: نمودار تغييرات ضريب شكست نمونهها بر حسب طول موج.

نتایج این بررسی در شکل (۴–۱۸) نشان داده شده است. این بررسی نشان میدهد که مقادیر ضریب شکست نمونهها به طور طبیعی در لبه جذب با تغییرات سریعی همراه بوده و در سایر نواحی طول موجی تقریبا ثابت است. مقادیر ضریب شکست بد ست آمده برای نمونه های ۲۴۰۰، T۴۰۰ و T۴۲۰ به ترتیب برابر ۱/۹۱، ۱/۹۲ و ۲/۰۱ می باشد. بنابراین با افزایش دمای لایه نشانی مقدار ضریب شکست نمونهها کمی افزایش یافته است.

همچنین در ادامه اینکار ضریب خامو شی نمونهها نیز محا سبه شدند. نمودار تغییرات ضریب خامو شی بر حسب طول موج در شکل (۴–۱۹) نشان داده شده است. این برر سی نشان میدهد که مقدار ضریب خاموشی در نواحی طولی موجی نزدیک لبه جذب سریعا افزایش مییابد. همچنین مقادیر ضریب خاموشیی نمونهها در طول موجهای بالاتر در حدود (۱۰۰۰m) دوباره به طور قابل توجهی افزایش مییابد. مقایسه ضرایب خاموشی نمونهها نشان میدهد که با افزایش دمای زیرلایه ضریب خاموشی افزایش مییابد. افزایش ضریب خاموشی نشان میدهد که رسانندگی نمونههای سنتز شده با



شکل ۴-۱۹: نمودار تغییرات ضریب خاموشی نمونه های ۲۳۸۰، ۳۴۰۰، ۳۴۲۰ بر حسب طول موج.

۴-۴-۲ بررسی خواص فیزیکی نمونهها بعد از عملیات بازپخت

در ادامه به منظور بررسی اثر بازپخت روی خواص فیزیکی نمونهها، دو نمونه ۲۳۸۰ و ۲۴۰۰ در شرایط یکسان در دمای ۲°۴۰۰ و تحت خلا به مدت یک ساعت بازپخت شدند و سپس خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی آنها مورد برر سی قرار گرفت. در این قسمت این دو نمونه با عناوین A (نمونه ۲۳۸۰ بازپخت شده) و B (نمونه ۲۴۰۰ بازپخت شده) نامگذاری شدند. و در ادامه نتایج بررسی و تحلیل ساختار بلوری و خواص اپتیکی نمونهها ارائه شده است.

خواص ساختاری



در شکل (۴–۲۰) طیفهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونههای A و B نشان داده شده است.

شکل ۴-۲۰: طیف XRD نمونههای A (۲۳۸۰ پس از بازپخت) و B (۲۴۰۰ پس از بازپخت).

نمونه ۲۳۸۰ پس از بازپخت (A) همچنان آمورف بوده و در طیف XRD آن فقط قله ضعیف مربوط به تشکیل فاز ناخالصی اکسید روی دیده می شود. اما طیف XRD نمونه B شامل قلههای پراش از صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) و مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری مکعبی سلنید روی می باشد. طیف XRD مربوطه با نتایج زو<sup>۱</sup> و همکاران برای لایههای نازک سلنید روی تهیه شده به روش هیدروترمال در توافق است [۳۹].

با استفاده از دادههای طیف XRD اندازه بلورکها، فاصله صفحات بلوری، چگالی در رفتگی، کرنش، ثابت شبکه و تعداد بلورکها در واحد سطح برای نمونه B محاسبه شدند که نتایج این محاسبات در جدول شماره (۴-۶) گزارش شده است.

نمونه	(hkl)	7θ(°)	D (nm)	dhkl ° (A)	$\frac{\delta \times 1 \cdot - {}^{\epsilon}}{(nm^{-1})}$	3	a (A)	t (nm)	N × \ · <sup>\d</sup>
В	(111)	78	۳۸/۴	٣/٣٧	۶/۷	•/•••٩	۵/۸۳	74.	4/77

جدول ۴-۶: مشخصات ساختاری لایهها.

#### مورفولوژی سطح

در شکل (۴–۲۱) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونههای A و B در مقیاسهای ۲µ۳ و در شکل (۴–۲۱) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونههای A در این شکلها دیده می شود پس از عملیات بازپخت دانه بندی در سطح لایه است. همانگونه که در این شکلها دیده می شود پس از عملیات بازپخت دانه بندی در سطح لایه است. مانگونه که در این شکلها دیده می شود پس از عملیات بازپخت بازپخت افزایش دانه بندی در سطح لایه است. تحت تاثیر عملیات بازپخت تغییر کرده است. تحت تاثیر عملیات بازپخت اندازه دانه های مربوط به تشکیل ساختار بلوری سلنید روی نسبت به قبل از بازپخت افزایش یازپخت اندازه دانه های مربوط به تشکیل ساختار بلوری سلنید روی نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته ا ست که این با نتایج حاصل از اندازگیری های XRD برای نمونه B در توافق ا ست.در سطح هر دونمونه قطعات تقریبا مستطیل شکل بزرگی دیده می شود که احتمالا از تجمع دانه های کوچکتر ایجاد شده اند. با توجه به نوع دانه بندی به نظر می سد زبری سطح نمونه B از زبری سطح نمونه A بی شتر

'Shaolin Xue

با شد. دانههای مشاهده شده در سطح نمونه B برجسته تر از دانهها در سطح نمونه A می با شند. ابعاد متوسط دانهها در هر دو نمونه در حدود ۵۰ nm می باشد.



شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونههای A (۲۳۸۰ پس از بازیخت) و B (۲۴۰۰ پس از بازیخت).

خواص اپتيكى

طیفهای عبور نمونههای مورد بررسی بر حسب تابعی از طول موج در شکل (۴–۲۲) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود میزان عبور نمونهها پس از بازپخت در ناحیه طول موج مرئی کاهش یافته است. منحنیهای باریکتر مربوط به حالت قبل از بازپخت نمونهها می باشد.

ضخامت نمونههای A و B پس از بازپخت با استفاده از نرم افزار پوما به ترتیب برابر nm ضخامت نمونههای برابر ۲۲۰ و ۲۴۰ بدست آمدند. مقایسه ضخامت نمونهها قبل و بعد از بازپخت نشان میدهد که بازپخت باعث افزایش ضخامت شده است و افزایش ضخامت با انجام عملیات بازپخت نیاز به مطالعه و برر سی بیشتر 

شکل ۴-۲۲: طیف عبور نمونههای T۳۸۰ و T۴۰۰ قبل و بعد از بازپخت (A وB بعد از بازپخت).

طیف جذبی نمونهها که در ناحیه طول موجی nm ۱۱۰۰– ۳۰۰ اندازه گیری شده در شکل (۴– ۲۳) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود با انجام عملیات بازپخت لبه جذب به طور مح سو سی یک جا به جایی قرمز از خود نشان میدهد، در حالی که لبه جذب نمونهها قبل از بازپخت نسبت به نمونههای بازپخت شده به طور قابل توجهی به سمت انرژیهای بزرگتر جابجا شده است. تفاوت لبه جذب نمونهها به دلیل اختلاف در مقادیر گاف نواری آنها میباشد. میانگین جذب در ناحیه طول موج مرئی برای نمونههای بازپخت شده از نمونه بدون بازپخت بیشتر است.



شکل ۴-۲۳: تغییرات ضریب جذب نمونههای ۲۳۸۰و T۴۰۰ قبل و بعد از بازپخت (A وB بعد از بازپخت).

با استفاده از دادههای مربوط به جذب و رسم نمودار αhv)<sup>۲</sup>-hv) گاف نواری مستقیم نمونهها محا سبه شدند ( شکل ۴–۲۴). نتایج به د ست آمده نشان داد که گاف نواری از مقدار ۲/۷۳ eV برای نمونه A به مقدار V۶۹ eV در نمونه B کاهش یافته است. همچنین افزایش ضخامت لایهها پس از باز پخت میتواند عامل دیگری در کاهش مقدار گاف نواری باشد. گاف بدست آمده نمونهها بعد از بازپخت، با نتایج گروه بدیر و همکاران برای این ترکیب در توافق است [۱۰].



شکل ۲۴-۴؛ تغییرات (αhv) بر حسب hv برای نمونههای A (۲۳۸۰ پس از بازپخت) و B (۲۴۰۰ پس از

بازپخت).

در ادامه برر سی خواص اپتیکی نمونه ها تغییرات ضریب شکست آن ها نیز بر حسب طول موج فوتون فرودی با استفاده از نرم افزار پوما محاسبه شدند و این محاسبات در شکل (۴–۲۵) نشان داده شده است. با مقایسه تغییرات ضریب شکست نمونه ها مشاهده می شود، که نمونه B دارای ضریب شکست بزرگتری نسبت به نمونه A میباشد. مقادیر ضریب شکست نمونه های A و B به ترتیب ۱/۹۸ و ۴ ۲/۰۴ میبا شد. همچنین با مقایسه مقادیر ضریب شکست نمونه ها مشاهده می شود که با افزایش ضخامت نمونه ها، مقدار ضریب شکست نیز افزایش مییابد. ضریب شکست به چگالی فضاهای خالی و کسر پکیدگی آنها که وابسته به چگالی ماده است بستگی دارد. لذا افزایش ضریب شکست با افزایش ضخامت ممکن ا ست به دلیل ماهیت ف شرده و چیدمان دانه ها با شد که متنا سب با ضخامت لایه و ترکیب دانه ها تغییر میکند.



شکل ۴-۲۵: تغییرات ضریب شکست نمونههای A (۲۳۸۰ پس از بازپخت) و B (۲۴۰۰ پس از بازپخت).

در بررسی خواص اپتیکی نمونهها ضریب خاموشی آنها نیز محاسبه شدند. تغییرات ضریب خاموشی نمونهها بر حسب طول موج در شکل (۴–۲۶) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود ضریب خامو شی نمونههای A و B نسبت به حالت قبل از بازپخت در ناحیه طول موج مرئی افزایش یافته است. مقادیر ثابت خاموشی از مرتبه ۲-۱۰ است. مقادیر نسبتا بزرگ ضریب خامو شی در اینجا میتواند بدلیل نقایص بلوری مانند مرزدانهها و در صد فضاهای خالی در بین دانهها باشد. مقادیر بزرگتر ضریب خاموشی در نمونه B که ضخامت بیشتری دارد ممکن است بدلیل افزایش پراکندگی و اتلاف اپتیکی ناشی از افزایش ناهمواری سطح با افزایش ضخامت باشد [۴۰].



شکل ۴-۲۶: ضریب خاموشی نمونههای A (۲۳۸۰ پس از بازپخت) و B (۲۴۰۰ پس از بازپخت).

## ۴-۵ بررسی اثر آلایش آلومینیوم بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنیدروی

آلایش لایههای نازک سلنید روی با آلومینیوم (<sup>۲۰</sup> AI) میتواند خواص فیزیکی لایهها را تحت تاثیر قرار دهد. به همین دلیل در این کار تاثیر میزان ناخالصی آلومینیوم بر روی خواص فیزیکی لایههای سنتز شده در دمای زیرلایه  $2^{\circ} \cdot 10^{\circ}$  و با آهنگ شارش min/min و حجم محلول M·۱۰ بررسی شده است (در این بخش به دلیل کمبود ماده اولیه، حجم محلول به MI · ۵۰ کاهش یافت). برای انجام آلایش از آلومینیوم کلرید به عنوان منبع ناخالصی استفاده شد. میزان آلایش آلومینیوم متفاوت و برابر ۱، ۳، ۵ و۷ درصد وزنی انتخاب گردید. نمونهها پس از سلنتز به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی، در دمای  $2^{\circ} \cdot \cdot 3$  و در خلاء تحت بازیخت قرار گرفتند. در ادامه به بررسی نتایج حاصل قبل و بعد از عملیات بازیخت پرداخته شده است. ۴-۵-۲ بررسی خواص فیزیکی نمونه ها قبل از عملیات بازپخت

## خواص ساختاری

در شکل (۴–۲۷) طیف های پراش پرتو X لایههای نازک سلنید روی خالص و همچنین آلایش یافته با ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی آلومینیوم نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، هیچ قله واضحی که نشانگر تشکیل ساختار بلوری باشد، ایجاد نشده است و افزایش آلایش تغییری در ساختار بلوری لایهها ایجاد نکرده است و تمام نمونهها آمورف میباشند.



شکل ۴-۲۷: طیف XRD لایههای نازک ZnSe:Al قبل از بازپخت.

#### خواص اپتيكى

شکل (۴–۲۸) طیفهای عبور اپتیکی لایههای سلنیدروی خالص و آلایش یافته را در بازهی طول موجی ۱۱۰۰nm–۳۶۰ نشان میدهد. بررسی نمودارها نشان میدهند که عبور اپتیکی لایههای سلنید روی خالص در ناحیه مرئی حدود ۲۰٪ است که با افزایش آلایش تا ۳٪ وزنی مقدار عبور به حدود ۸۰٪ افزایش یافته و سـپس با افزایش بیشـتر آلایش (تا ۷٪ وزنی) مجددا به حدود ۶۰٪ کاهش مییابد، این افزایش و کاهش طیف عبور با افزایش آلایش با نتایج گروه جاگی و همکاران در توافق است [۱۶]. بررسی رفتار طیف عبور نمونهها نشان میدهد که با افزایش آلایش تا ۳٪ وزنی لبه جذب نسبت به لبه جذب نمونه خالص به سمت طول موجهای بلندتر (جابجایی قرمز) جابجا میشود یعنی به نظر میرسد گاف انرژی نمونهها نسبت به نمونه خالص کاهش مییابد. همچنین با افزایش بیشتر آلایش تا ۷٪ مجددا لبه جذب به سمت طول موجهای کوتاهتر (جابجایی آبی) جابجا میشود که به معنی افزایش گاف انرژی نمونهها نسبت به نمونه خالص است. کاهش و افزایش عبور اپتیکی با درصدهای آلایش مختلف میتواند ناشی از اثرات متفاوتی نظیر پراکندگی از مرزدانهها و حضور نواقص بلوری و جذب ایجاد شده باشد.



شکل ۴-۲۸: طیف عبور لایههای ZnSe:Al با درصدهای مختلف Al.

با استفاده از اطلاعات وابسته به طیف عبور و به کمک رابطه لامبرت (معادله ۲-۷) ضریب جذب لایهها (۵) بدست آمدند. ضخامت میانگین لایهها با استفاده از نرمافزار پوما حدود ۱۰۰nm تخمین زده شد. نمودار ضریب جذب لایهها برحسب طول موج فوتون فرودی در شکل (۴–۲۹) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۹: نمودار ضریب جذب نمونههای آلایش یافته با Al برحسب طول موج.

این نتایج حاکی از ضریب جذب بالای نمونهها (از مرتبه ۱۰<sup>۵</sup>) در ناحیه طیف فرابنفش است. رفتار مشاهده شده در طیفهای عبور، در طیفهای جذب نیز دیده می شود یعنی با افزایش غلظت آلومینیوم تا ۳٪ جذب لایهها نسبت به نمونه خالص به طور منظم کاهش یافته و با آلایش بیشتر از ۳٪ به طور محسوسی افزایش مییابد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش آلایش تا ۳٪، لبه جذب به سمت انرژیهای کمتر (جابجایی قرمز) جابجا شده است. این جابجایی لبه جذب با افزایش آلایش در نیمرساناها یک اثر قابل توجه محسوب شده و در بعضی ترکیبات و اکسیدهای نیمرسانا مشاهده می شود [۴۲,۴۱].

گاف نواری مستقیم نمونهها با برونیابی بخش خطی نمودار hv-<sup>2</sup>(αhv) بدست آمدند. نتایج این برر سی مربوط به لایههای نازک ZnSe آلایش یافته با در صدهای مختلف (۷٪-۰) آلومینیوم در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است و نتایج حاصل در جدول (۴-۷) گزارش شده است. مقادیر گاف نواری بدست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده برای گاف نواری لایههای نازک سلنید روی تهیه شده توسط گروههای تحقیقاتی دیگر میباشد [۱۱٫۳۷].



. Al شکل ۴-۳۰: منحنی  $^{2}(lpha h v)$  بر حسب hv برای نمونههای خالص و آلایش یافته با

د مطالعه.	ای مورد	, لايەھ	، نواري	ر گاف	مقادي	:Y <b>-</b> ۴	جدول
-----------	---------	---------	---------	-------	-------	---------------	------

نمونه	·/.•	7.1	۳./	۷.۵	'/.Y
Eg(eV)	٣/١٨	۳/۱۵	٣/١٢	۳/۱۸	٣/٢١

#### ۴-۵-۲ بررسی خواص فیزیکی نمونهها بعد از عملیات باز پخت

در ادامه به منظور بهبود ساختار بلوری لایهها، نمونههای بدون آلایش (۰۰) و آلاییده با مقادیر ۳٪ و ٪۵ در شرایط یکسان در دمای ۲°۴۰۰ و تحت خلا به مدت یک ساعت تحت عملیات باز پخت قرار داده شدند و نمونههای تهیه شده با علائم ۲<sub>۰</sub>، ۲<sub>۰</sub> و ۲<sub>۳</sub> به ترتیب برای آلایشهای ۰٪، ۳٪ و ٪۵ نامگذاری شدند. در ادامه خواص ساختاری و اپتیکی نمونهها مورد مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

#### خواص ساختاری

نتایج اندازه گیری XRD برای بررسی ساختار بلوری نمونه ها در شکل (۴–۳۱) نشان داده شده است. طیفهای پراش پرتو X بدست آمده نشان دهنده تشکیل ساختار چند بلوری مکعبی زینک بلند سلنید روی است که دارای سه قله مشخصه مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۳۱۱) می باشند. مقایسه نسبی شدت قلهها نشان میدهد که در تمام نمونهها پراش از صفحه (۱۱۱) نسبت به سایر جهات قویتر است که میتواند نشانگر این واقعیت باشد که این راستا میتواند به عنوان راستای ترجیحی تشکیل بلور نامگذاری شود. طیفهای XRD اندازه گیری شده با گزارش گروههای تحقیقاتی دیگر در توافق است [۱۶]. در طیفهای XRD اندازه گیری شده قلههای ضعیف مربوط به تشکیل فاز ثانویه اکسید روی نیز دیده میشوند. برر سی دقیق، موقعیت قلهها و مقایسه آنها یک جابجایی کوچک در موقعیت زاویهای قله ترجیحی (۱۱۱) برای نمونههای آلایئده نسبت به نمونه خالص را نشان میدهد. این تغییر در موقعیت زاویه پراش میتواند بدلیل تغییر در ثابت شبکه ماده میزبان، ایجاد شده با شد. با این فرض که اتمهای ناخالهی آلومینیوم به جای اتمهای روی در ماده میزبان جانشین شده با شد. با این فرض که اتمهای ناخالهی آلومینیوم به جای اتمهای روی در ماده میزبان جانشین شده باشند، این تغییر بسیار اندک در موقعیت قلهها میتواند بدلیل کوچکتر بودن شعاع اتمی یونهای (Å



شکل ۴-۳۱: طیفهای XRD نمونههای C<sub>1</sub> ، C<sub>1</sub> و C<sub>1</sub>.

با استفاده از دادههای طیف XRD نمونهها و روابط مربوطه بعضی پارامترهای ساختاری آنها محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول (۴–۸) گزارش شده است.

نمونه	(hkl)	۲θ	d <sub>(hkl)</sub>	D	δ×1·- <sup>r</sup>	3	a (Å)	t (nm)	N
,			(Å)	(nm)	(nm)				×1.10
C,	(111)	۲٧/۳۰	۳/۲۶	18/73	۳/۵۷	•/••٢•	۵/۶۵	17.	20/82
C۲	(111)	20/46	۳/۲۵	17/88	۳/۲۰	٠/٠٠١٩	۵/۶۱	17.	۲ ۱/۷۸
C٣	(111)	21/21	۳/۲۵	14/18	4/8	•/••٢٣	۵/۶۳	17.	۳۷/۳۱

جدول ۴-۸: مشخصات ساختاری لایهها پس از بازپخت.

همانگونه که م شاهده می شود با افزایش مقدار آلومینیوم تا ۳٪ اندازه بلور کها افزایش یافته در حالیکه کرنش، چگالی دررفتگی و تعداد بلور کها در واحد سطح کاهش مییابند. اما با افزایش بی شتر آلایش تا ۵٪، اندازه بلور کها کاهش و کرنش، چگالی دررفتگی و تعداد بلور کها در واحد سطح افزایش می یابد که با نتایج گروه فولاری و همکاران برای لایه های ناز ک سلنید روی تهیه شده به روش

# مورفولوژی سطح



شکل ۴-۳۲: تصاویر FESEM نمونههای C<sub>1</sub> ، C<sub>1</sub> و C.

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونههای C<sub>1</sub> ، C<sub>1</sub> و C<sub>7</sub> در دو مقیاس ۲µ۳ و ۵۰۰۳ در شکل (۴–۳۲) نشان داده شده است. با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکرو سکوپ الکترونی روبشی میتوان جزئیات بیشتری از ساختار نمونهها را مشاهده نمود.در تصویر FESEM مربوط به نمونه خالص حضور دانه های کروی کما بیش محسوس است. با انجام آلایش تا ۳٪ چگالی دانهها و کلوخههای تقریبا کروی شیکل مجزای از یکدیگر در سطح نمونه به طور نامنظم افزایش یافته در حالیکه با افزایش بیشتر آلایش تا ۵٪ پیوستگی این دانهها افزایش یافته و یکنواختی ساختار سطح نیز افزایش مییابد. که با نتایج حاصل از اندازه گیریهای XRD نیز در توافق است.

#### خواص اپتيكى

در شـکل (۴–۳۳) طیف عبور اپتیکی نمونههای ۲، ۲۰ و ۲۰ اندازه گیری شـده برحسب طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. چنانچه پیداست شکل طیف عبور لایهها نسبت به حالت قبل از بازپخت آنها کمی متفاوت شده است. یعنی جذب در لایهها خیلی زودتر از ر سیدن لبه جذب ا صلی شروع شده است. البته رفتار تغییرات عبور نمونهها نسبت به نمونه بدون آلایش همچنان مانند رفتار طیف عبور برای نمونههای قبل از بازپخت است. با افزایش آلایش تا ۳٪ وزنی (۲۰) ابتدا مقدار عبور افزایش یافته و سـپس با افزایش بیشتر آلایش تا ۵٪ وزنی (۲۰) مجددا کاهش می یابد. البته در اینجا میزان کاهش عبور نمونه ۲۰ نسبت به نمونه بدون آلایش از حالت نمونههای بدون بازپخت است. افزایش عبور برای نمونه با آلایش ۳٪ (۲۰) میتواند به دلیل افزایش اندک اندازه بلورکها و در نتیجه کاهش پراکندگی از مرز دانهها با شد. کاهش عبور برای نمونه با آلایش ۵٪ (۲۰) نیز می تواند به طور عکس به دلیل کوچکتر شدن اندازه بلورکها و در نتیجه افزایش مرز دانهها و افزایش پراکندگی از این مرز دانهها باشد.



شکل ۴-۳۳: طیف عبور نمونههای ۲۰ ، ۲۳ و ۲۰.

با استفاده از دادههای مربوط به طیف عبور و رابطه لامبرت (۲–۷) ضریب جذب لایهها محاسبه شدند. نتایج حاصل از این بررسی در شکل (۴–۳۴) نشان داده شده است. رفتار ضریب جذب نمونههای بازپخت شده نسبت به نمونه خالص شبیه رفتار ضریب جذب نمونههای بدون بازپخت نسبت به نمونه خالص است.



شکل ۴-۳۴: ضریب جذب نمونههای ۲، ۲۰ و ۲۰.

نتایج محاسبه ضریب جذب نمونهها نشان میدهد که ضریب جذب با افزایش میزان ناخالصی تا /۲ (نمونه ۲۰) کاهش یافته است و با افزایش بیشتر ناخالصی تا ٪۲ (نمونه ۲۰) افزایش مییابد که با

توجه به تغییر در مقدار مرز دانهها به دلیل تغییر الگوی دانهبندی نمونهها و همچنین افزایش بینظمی در ساختار بلوری آنها امری قابل انتظار میبا شد. مرزدانه ساختارهای بینظم میتوانند مانند چاه عمل کرده و منجر به یک سهم مشخصی از جذب اپتیکی شوند [۱۴].

در شکل (۴–۳۵) برای محا سبه مقادیر گاف نواری مستقیم لایههای C<sub>1</sub> ، C<sub>1</sub> و C<sub>7</sub> نمودارهای c(αhv)<sup>2</sup>-hv) ترسیم شدهاند. به طور کلی مقادیر گاف نواری نمونههای بازپخت شده نسبت به گاف نواری نمونههای بدون بازپخت کاهش یافته است. ضمنا کاهش گاف نواری نمونههای بازپخت شده در توافق با نتایج گزارش شده تو سط گروه بدیر و همکاران میبا شد [۱۰]. همچنین گاف اپتیکی نمونه آلایش یافته تا ۳٪ نسبت به نمونه خالص کاهش و سپس با افزایش آلایش تا ۵٪ مجددا افزایش یافته است که با تغییرات اندازه بلور کها در نمونهها در توافق است [۴۴,۴۳]. مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول (۴–۹) گزارش شده است.



شکل ۴-۳۵: نمودار $^{(lpha hv)^2}$  بر حسب hu برای نمونههای  $C_7$  ،  $C_7$  و  $C_7$  .

جدول ۴-۹: مقادیر گاف نواری نمونههای ۲، ۲، C و C.

نمونه	$C_{1}$	C۲	$C_r$
E <sub>g</sub> (eV)	٣	۲/۸	٣/•٧

نتيجه گيرى:

در این پایان نامه خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی (ZnSe) رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانهای روی زیرلایههای شیشهای مورد بررسی قرار گرفت.

۱- بررسی اثر آهنگ شارش محلول بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)

لایههای نازک سلنید روی توسط محلول پیش مادههای کلرید روی و دی اکسید سلنیوم با آهنگهای شارش محلول ۴ ml/min ، ۶ و ۸ تهیه شدند. طیف XRD لایهها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مکعبی در راستاهای (۱۱۱) و (۲۰۰) بود. تحلیل دادهها نشان داد که بلورینگی نمونهها در آهنگ شارش ۴ml/min از سایر نمونهها بهتر است. لایهها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی بالا برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازهی V9 ۸۹۸– ۲/۹۸ بودند. این نتایج نشان داد که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورک (نمونه R۴) دارای کوچکترین گاف نواری و نمونه با ساختار آمورف (نمونه (دمونه ای بزرگترین گاف نواری است. نتایج به دست آمده نشان داد که تغییرات گاف نواری در نمونهها توسط ابعاد بلورکها کنترل میشود.

۲- بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)

لایههای نازک سلنید روی با حجمهای متفاوت (۵۰، ۷۵ و ۲۰۱۱) توسط محلول پیش مادههای کلریدروی و دیاکسید سلنیوم با آهنگ شارش بهینه ۴ml/min در دمای ۲<sup>o</sup> ۴۰۰ تهیه شدند. طیف XRD لایهها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مکعبی در راستاهای (۱۱۱) و (۲۰۰) برای نمونه ۷۱۰۰ و ساختار آمورف به همراه فاز ناخالصی اکسید روی برای ۷۷۵ و ۷۵۰ بود. تحلیل دادهها بیانگر بهینگی ابعاد بلورکها در حجم ۱۰۰ml است. لایهها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی بالایی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازهی ۳/۰۴ –۲/۸۵ هستند به طوری که نمونه لایه نشانی شده با حجم محلول ۱۰۰ml دارای کمترین گاف نواری نسبت به سایر نمونههاست. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونهها با کاهش حجم محلول و در نتیجه کاهش ضخامت لایهها تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل می شود.

۳- بررسی اثر دمای زیرلایه و بازپخت بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)

لایههای نازک سلنید روی در دماهای متفاوت ۳۸۰، ۴۰۰ و<sup>2</sup>° ۴۰۰ توسط محلول پیش مادههای کلریدروی و دی اکسید سلنیوم با آهنگ شارش بهینه fml/min و حجم بهینه ۲۰۰۱ تهیه شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده پوشش نسبتا یکنواخت بر سطح زیر لایه است. طیف XRD لایهها حاکی از رشد فاز ناخالصی اکسید روی در ساختار بود. لایهها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی بالایی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازهی V۹ ۸۲/۳–۳/۳ بودند. در ادامه جهت بهبود خواص فیزیکی لایهها، نمونههای ۲۳۸۰ و ۲۴۰۰ در خلا و در دمای ۲۰۵۲ تحت باز یخت قرار گرفتند. تصاویر HESEM لایهها نشان دهنده تغییر دانه بندی در سطح آنها نسبت به قبل از عملیات بازیخت است. طیف XRD برای نمونه ۲۴۰۰ حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مکعبی در راستاهای (۱۱۱) و (۲۰۰) بود. همچنین طیف عبور اپتیکی و گاف نواری لایهها تحت بازیخت کاهش یافتند.

۴- بررسی اثر آلایش آلومینیوم بر خواص فیزیکی لایههای نازک سلنید روی (ZnSe)

لایههای نازک سلنید روی با مقادیر متفاوت آلومینیوم با درصدهای وزنی برابر ٪۰۰، ٪۱، ۸۶، ٪۸ و ٪۷ در دمای C در دمای C ۴۰۰ ۲۰۰ تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. تصاویر FESEM نشان دهندهی وابستگی مورفولوژی سطح به ناخالصی بوده و با افزایش آلایش تا ٪۳ اندازه بلورکها افزایش و بلورینگی بهبود یافته است و پس از آن بلورینگی کاهش یافته است. طیف XRD لایهها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مکعبی در راستاهای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۳۱۱) بود. تحلیل

دادههای XRD نیز با نتایج حاصل از مورفولوژی سطح در توافق است. بررسی اثر آلایش Al نشان داد که با افزایش آلایش Al تا ٪۳ وزنی عبور نمونه ها افزایش و با افزایش بیشتر از این مقدار (تا ٪۷) عبور کاهش می یابد. آلایش موثر آلومینیوم در لایه های نازک ZnSe تا مقدار ۳٪ وزنی است.

#### پیشنهادات جهت مطالعه و تحقیقات تکمیلی:

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

- ۱ استفاده از سایر روش های لایه نشانی از جمله هیدروترمال، CVD، CDD و سل-ژل و غیره
  جهت رشد لایه هایی با ساختار و خواص متفاوت.
- ۲- استفاده از ناخالصیهای مختلف در لایههای نازک سلنید روی و تاثیر آن بر بهبود خواص
  الکتریکی لایهها.
- ۳- آلایش لایههای نازک سلنید روی با عناصر واسطه مانند آهن، کبالت، منگنز و غیره جهت بررسی خواص مغناطیسی آن.
  - ۴- تحقیق در جهت به کارگیری لایههای نازک سلنید روی در سلولهای خورشیدی.

#### **Refrences:**

- [1] Rolf Enderlein, NommJ. M. Horing, (1999), "Fundamentala of Semiconductor Physics and Devices", *World Scientific Publishing Co. Re. Ltd.*
- [2] S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandran, P. Sureshkumar, A. Dhayalraj, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, S. Velumani, (2007), "Characterization of vacuumevaporated ZnSe thin films", *Materials Characterization*, 58, 794–799.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Zink-Selenide.
- [4] Z.Ali, (2005), "Fabrication of II-IV semiconductor thin films and a study of structural, optical and electrical properties", *PHD thesis*.
- [5] K.R. Murali, M. Balasubramanian, (2006), "Properties of puls plated ZnSe films", *Materials Science and Engineering A*, 431,118-122.
- [6] A.R. Balu, V.S. Nagarethinam, M.G. Syed Basheer Ahamed, A. Thayumanavan, K.R. Murali. Sanjeeviraja, V.Swaminathan, M. Jayachandran, (2010), "Influence of thickness on the microstructural, optoelectronic and morphological properties of nanocrystalline ZnSe thin films", *Materials Science and Engineering B*, 171, 93-98.
- [7] M. Bedir, M. Oztas, O.F. Bakkaloglu, and R. Ormanci, (**2005**), "Investigations on structural, optical and electrical parameters of spray deposited ZnSe thin films with different substrate temperature", *Eur. Phys. J. B*, 45, 465–471.
- [8] M. Ashraf, S.M.J. Akhtar, A.F. Khan, Z. Ali, A. Qayyum, (2011), "Effect of annealing on structural and optoelectronic properties of nanostructured ZnSe thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2414–2419.
- [9] Chia-Wei Huang, Hsuan-Mei Weng, Yeu-Long Jiang, Herng-Yih Ueng, (2009), "Investigation on the properties of molecular beam deposited ZnSe films", *Thin Solid Films*, 517, 3667–3671.
- [10] M. Oztas, M. Bedir, O.F. Bakkaloglu and R. Ormancı, (2005), "Effect of Zn:Se Ratio on the Properties of Sprayed ZnSe Thin Films", *Acta Physica Polonica A*, 107, 525-534.
- [11] Aixiang Wei, Xianghui Zhao, Jun Liu, Yu Zhao, (**2013**), "Investigation on the structure and optical properties of chemically deposited ZnSe nanocrystalline thin films", *Physica B*, 410, 120–125.
- [12] Mustafa Oztas, Metin Bedir, (**2007**), "Effect of nitrogen ion implantation on the sprayed ZnSe thin films", *Materials Letters*, 61, 343–346.
- [13] A. Manzoli, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, S.A.S. Machado, (2010), "Electrodeposition and characterization of undoped and nitrogen-doped ZnSe films", *Materials Chemistry and Physics*, 121, 58–62.
- [14] M.G.M. Choudhury, M.R. Islam, M.M. Rahman, M.O. Hakim, M.K.R. Khan, K.J. Kao, G.R. Lai, (2004), "Preparation and characterization of ZnSe:Al thin films", *acta physica slovaca*, 54 No. 4, 417 425.
- [15] G.M. Lohar, S.K. Shinde, M.C. Rath, V.J. Fulari, (2014), "Structural, optical, photoluminescence, electrochemical, and photoelectrochemical properties of Fe doped ZnSe hexagonal nanorods", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 548–554.
- [16] Kanta Yadav, Neena Jaggi, (2015), "Effect of Ag doping on structural and optical properties of ZnSe nanophosphors", *Materials Science in Semiconductor*

Processing, 30, 376–380.

- [17] Kaufmann E. N. and Wiley J. & Sons, Inc. (2003).
- [18] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernede, (2008), "Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursorsolutions", *Applied Surface Science*, 254, 5814–5821.
- [19] 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.
- [20] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, (2007), "Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods", *thin solid films*, 515, 3448–3451.
- [21] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, (2006), "Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Applied Surface Science*, 252, 7844–7848.
- [22] I.Chambuleyron and J.M.Martinez and A.C.Moretti and M.Mulato, (**1997**), "Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra", *Applied Optics*, 36, 8238-8247.
- [23] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, (**2010**), "Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 518, 4499–4502.
- [24] K. K. Purushothaman, S. Joseph Antony, G. Muralidharan, (2011), "Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol-gel technique", *Solar Energy*, 85, 978–984.
- [25] M.Ohring, (2002), "Matterial Science of Thin Films Deposition and Stracure", Second Edition, Academic press.
- [26] Perednis.D, (2003), PhD. Thesis, "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells", Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [27] A. Boller, M. Grossberg, B. Asenjo, M. T. Gutierrez, (2009), "CuS-based thin films for architectural glazing applications produced byco-evaporation: Morphology, optical and electrical properties", *Surf. Coat.Tech*, (204) 503.
- [28] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, R. Chandramohan, Jin-Koo Rhee, (2012), "Microstructural properties of electrochemically synthesized ZnSe thin films", J Mater Sci, 47, 1950-1957.
- [29] R.B. Kale, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han, (2006), "Use of modified chemical route for ZnSe nanocrystalline thin film growth; Study on surface morphology and physical properties", *Applied Surface Science*, 252, 5768-5775.
- [30] S. Soundeswaran, O. Senthil Kumara, R. Dhanasekaran, P. Ramasamya, R. Kumaresen, M. Ichimura, (2003), "Growth of ZnSe thin films by electrocrystallization technique", *Materials Chemistry and Physics*, 82, 268-272.
- [31] J.-E. Jørgensen, T.R. Jensen, J.C. Hanson, (2008), "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZnSe: An in situ synchrotron radiation X-ray powder diffraction study", *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 1925–1929.
- [32] S. Venkatachalam, S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, (2007), "Optoelectronic properties of ZnSe thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10, 128-132.
- [33] Mehdi Adelifard, Hosein Eshghi, Mohammad Mehdi Bagheri Mohagheghi, (2012),
"Synthesis and characterization of nanostructural CuS–ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis", *Optic Communications*, 285, 4400-4404.

- [34] R. Indirajith, M. Rajalakshmi, K. Ramamurthi, M. Basheer Ahamed & R. Gopalakrishnan, (2014), "Ferroelectrics", 467, 13-21.
- [35] S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandran, P. Sureshkumar, A. Dhayalraj, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, S. Velumani, (2007), "Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films", *Materials Characterization*, 58, 794–799.
- [36] S. Baskoutas, P. Poulopoulos, V. Karoutsos, M. Angelakeris, N.K. Flevaris, (2006), "Strong quantum confinement effects in thin zinc selenide films", *Chemical Physics Letters*, 417, 461–464.
- [37] Lingling Peng, Yuhua Wang, Qizheng Dong and Zhaofeng Wang, (2010), "Passivated ZnSe nanocrystals prepared by hydrothermal methods and their optical properties", *Nano-Micro Lett.* 2, 190-196.
- [38] Nabeel A Bakr, AM Funde, VS Waman, MM Kamble, RR Hawaldar, DP Amalnerkar, SW Gosavi, SR Jadkar, (2011), "Determination of the optical parameters of a-Si:H thin films deposited by hot wire-chemical vapour deposition technique using transmission spectrum only", *pramana journal of physics*, 76, 519-531.
- [39] Qingzi Zeng, Shaolin Xue, Shuxian Wu, Kaixian Gan, Ling Xu, Junwei Han, Weikang Zhou, Rujia Zou, (2014), "Synthesis and characterization of ZnSe roselike nanoflowers and microspheres by the hydrothermal method", *Ceramics International*, 40, 2847–2852.
- [40] R. Swanepoel, (1983), "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon" *Journal of physics E; scientific instrument*, 16, 1214.
- [41] N.F. Mott, E.A. Davis, (**1979**), "Electronic Processes in non-crystalline materials", *Clarendon Press*, London.
- [42] A.A. Hossaini, J. Beynon, C.A. Hograth, (**1994**), "A study of optical absorption in thin amorphous Ce O<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> films", *J. Electronics*, 76, 907-911.
- [43] B. Kannan, R. Pandeeswari, B. G. Jeyaprakash, (**2013**), "Influence of precursor solution volume on the properties of spray deposited  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films", *Ceramics International*, 40, 5817-5823.
- [44] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, (**2009**), "Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis", *Applied Surface Science*, 255, 4579–4584.

## Abstract:

In this thesis, we have studied the structural and optical properties of ZnSe thin film grown by spray pyrolysis method on glass substrate. The effects of various parameters such as: the solution flow rate (4, 8 and 10 ml/min), Volume of the solution (50, 75 and 100 ml), Substrate temperature (380, 400 and 420 °C) and annealing and also the presence of Aluminum impurities on the structural and optical properties were studied. We have used the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV-Vis spectrophotometer for charectrization of samples.

The XRD results, showed that samples have polycrystalline cubic structure with (111) preferential orientation. Investigation of the solution flow rate effect indicated that this parameter has a significant impact on the structural and optical properties of the samples: by increasing the solution flow rate, the polycrystalline structure changes into an amorphous structure and the direct band gap of samples increase abut 130 meV. Reduction of the solution volume also causes decrease in the crystallinity of the samples and increase in band gap.

Investigation of deposition temperature and annealing indicated that the crystal structures for samples prepared at  $400^{\circ}C$  are better than others. FESEM images recorded from the surface of the annealed samples showed that the grain size is increased compared to before annealing. Also by annealing, average transmittance of the samples and the direct band gap are significantly reduced.

Studies of the Al doped samples indicated that transmittance and crystallite size increase with Al concentration up to 3 wt.% and decrease with further increase in aluminum doping level to 7 wt.%.

**Key words**: Zinc selenide, thin film, structural properties, optical properties, spray pyrolysis.



## University of Shahrood Faculty of Physics Master of Science Thesis

## Gowth and characterization of ZnSe thin films doped with IIIA elements

**Moones Sabeti** 

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

July 2015