

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

رشد و مشخصه یابی نانو ساختار های سولفید مس

نگارنده:

مرضیه خطیب زاده

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۵

سپاس بی کران بر اینز دیکتا، آن یگانه مطلق، هستی که حدی بر لطف

اوستوان یافت.

تقدیم به عزیزترین هایم...

تقدیم به پدر و مادر عزیز و مهربانم:

دو عزیزی که در سختی ها و دشواری های زندگی، همواره یاری دلسوز و پشتیبانی مهربان برایم بوده اند و
دعای خیرشان بدرقه ی راهم بوده است. دو فرشته ای که بودشان تاج افتخاری است بر سرم و
هر آنچه در زندگی به دست آورده ام؛ به واسطه ی محبت ها و فداکاری های بی دریغ شان بوده
است.

تقدیم به همسرم:

که در تمام طول تحصیل همراه و همگام من بوده است.

در این جابر خود لازم می‌دانم که از زحمات استاد گرامی جناب آقای دکتر حسین عشقی که
انجام این پروژه بدون رهنمود و پشتیبانی‌های ارزنده‌شان امکان‌پذیر نبود؛ کمال تشکر و قدردانی را
به عمل آورم.

از مسئولین محترم آزمایشگاه نانو، جناب آقای مهندس عسکری و جناب آقای مهندس محمد
مهدی شهیدی، به خاطر همکاری صمیمانه‌شان در طول مدت انجام کارهای آزمایشگاهی مربوط به
پروژه، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از همراهی و همدلی خانواده، دوستان، همکلاسی‌ها، مسئولین محترم دانشکده و... صمیمانه تشکر می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب **مرضیه خطیب زاده** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه "**رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای سولفید مس**" تحت راهنمایی **دکتر حسین عشقی** متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 صنعتی شاهرود» و یا « Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج 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 بافت های آن ها) 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.

تاریخ

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 صنعتی 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.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- خطیب زاده، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، «تاثیر غلظت مس بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CuS خالص تهیه شده به روش حمام شیمیایی»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه شیراز، صفحات ۱۹۰۰-۱۹۰۳.

۲- خطیب زاده، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، «بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CuS خالص تهیه شده به روش حمام شیمیایی»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه شیراز، صفحات ۱۹۰۴-۱۹۰۷.

۳- خطیب زاده، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، «تاثیر نوع زیر لایه بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CuS خالص تهیه شده به روش حمام شیمیایی»، کنفرانس اپتیک و فوتونیک، دانشگاه تربیت مدرس.

۴- خطیب زاده، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، «بررسی اثر دمای محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک CuS خالص تهیه شده به روش حمام شیمیایی»، کنفرانس ماده چگال، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، صفحات ۴۰۱-۴۰۴.

چکیده

در این تحقیق تجربی، به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، ترمو الکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نانو ساختارهای سولفید مس (CuS) در شرایط مختلف به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) پرداخته ایم. برای مشخصه یابی نمونه ها از: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، اثر سیبک، طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)، اثر سیبک و مشخصه یابی جریان - ولتاژ (I-V) استفاده شده است.

به منظور تهیه لایه های نازک CuS از محلول سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، محلول آمونیاک (NH_3) به عنوان عامل کمپلکس و از محلول تیوره ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) به عنوان منبع یون های S^{2-} استفاده شد. پارامتر های متغیر در این تحقیق عبارتند از: غلظت محلول سولفات مس و بازپخت (بخش ۲-۴)، دمای محلول (بخش ۳-۴)، مدت زمان لایه نشانی (بخش ۴-۴) و سرانجام نوع زیرلایه (شیشه، ITO و FTO) (بخش ۴-۵).

بسته به شرایط رشد، تصاویر FESEM نمونه ها نشانگر شکل گیری نانو دانه هایی با ابعاد میانگین کوچکتر از ۱۰۰ nm روی سطح لایه ها می باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس و همچنین خواص ترمو الکتریکی بترتیب نشان دهنده تشکیل ساختار آمورف، و رسانندگی نوع p در همه لایه هاست. همچنین معلوم شد، فرآیند بازپخت به افزایش تراکم نواقص شبه-پذیرنده در لایه ها منجر شده و این به نوبه خود بر خواص الکتریکی و اپتیکی نمونه ها از جمله طیف عبور و نیز گاف نواری آنها تاثیر می گذارد. همچنین دریافتیم در بین پارامترهای بررسی شده افزایش زمان لایه نشانی (۲ تا ۴ ساعت) سبب کاهش تراکم نواقص شبه-پذیرنده ها در نمونه ها می شود.

کلید واژه ها: سولفید مس، رسوب گذاری حمام شیمیایی، لایه نازک، نانو ذرات، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص ترمو الکتریکی، خواص الکتریکی، خواص اپتیکی.

فهرست مطالب

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

- ۱-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک سولفید مس..... ۲
- ۱-۱-۱ فناوری نانو..... ۲
- ۱-۱-۲ تاریخچه ی لایه های نازک..... ۴
- ۱-۱-۳ معرفی لایه های نازک و اهمیت آن ها..... ۴
- ۱-۱-۴ لایه های نازک سولفید مس..... ۵
- ۲-۱ مروری بر مقالات در زمینه ی خصوصیات فیزیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده به روش حمام شیمیایی..... ۶
- ۱-۲-۱ بررسی اثر غلظت مس بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس..... ۶
- ۲-۲-۱ بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس..... ۱۲
- ۳-۲-۱ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس..... ۱۷
- ۴-۲-۱ بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس..... ۲۱

فصل دوم: مروری بر روش های مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

- ۱-۲ مقدمه..... ۳۰
- ۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۳۰
- ۳-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۳۲
- ۴-۲ اثر سیبک..... ۳۴
- ۵-۲ مشخصه یابی الکتریکی..... ۳۵

۶-۲ طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)..... ۳۷

۶-۲-۱ گاف نواری..... ۳۹

فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه ی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

۳-۱ مقدمه..... ۴۲

۳-۲ روش های رشد و سنتز لایه های نازک..... ۴۲

۳-۳ روش حمام شیمیایی (CBD)..... ۴۳

۳-۴ رشد و سنتز لایه های نازک نانوساختار سولفید مس..... ۴۴

۳-۴-۱ معرفی و آماده سازی زیرلایه ها..... ۴۴

۳-۴-۲ تهیه ی محلول مورد نیاز برای تهیه ی نمونه ها..... ۴۵

۳-۴-۳ پارامتر های لایه نشانی..... ۴۶

فصل چهارم: نتایج و بحث وابسته به سنتر لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

۴-۱ مقدمه..... ۵۲

۴-۲ بررسی اثر غلظت مس بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس..... ۵۲

۴-۲-۱ بررسی نمونه های تازه رشد یافته..... ۵۳

۴-۲-۲ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه ها..... ۵۸

۴-۳ بررسی اثر دمای محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس..... ۶۷

۴-۴ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس..... ۷۳

۴-۵ بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس..... ۷۹

نتیجه گیری..... ۸۵

مراجع..... ۹۱

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: ضخامت و زبری سطح نمونه های مورد بررسی [۱۴]..... ۹
- جدول ۲-۱: ضخامت و زبری سطح نمونه های مورد بررسی [۱۸]..... ۱۹
- جدول ۳-۱: اندازه ی بلورک های نمونه ی مورد بررسی [۱۸]..... ۲۰
- جدول ۱-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه ی شیشه ای با غلظت های مختلف محلول سولفات مس..... ۴۷
- جدول ۲-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیر لایه ی شیشه ای در دما های مختلف..... ۴۹
- جدول ۳-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته در زمان های مختلف لایه نشانی..... ۴۹
- جدول ۴-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیر لایه های شیشه، ITO و FTO..... ۵۰

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی [۱۴]..... ۷
- شکل ۲-۱: تصاویر AFM نمونه های مورد بررسی [۱۴]..... ۸
- شکل ۳-۱: تغییرات میزان زبری سطح و ضخامت لایه های مورد بررسی بر حسب غلظت یون های Cu^{2+} [۱۴]..... ۹
- شکل ۴-۱: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی [۱۴]..... ۱۰
- شکل ۵-۱: طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۴]..... ۱۱
- شکل ۶-۱: طیف عبور اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۴]..... ۱۱
- شکل ۷-۱: طیف XRD نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از باز پخت [۱۷]..... ۱۲
- شکل ۸-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی قبل از بازپخت [۱۷]..... ۱۳
- شکل ۹-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی بعد از بازپخت [۱۷]..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱: تصویر HRTEM نمونه ی مورد بررسی a) و c) قبل از بازپخت و b) و d) بعد از بازپخت [۱۷]..... ۱۵
- شکل ۱۱-۱: طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه ی مورد بررسی، قبل و بعد از بازپخت [۱۷]..... ۱۶
- شکل ۱۲-۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه قبل از بازپخت [۱۷]..... ۱۶
- شکل ۱۳-۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ی باز پخت شده [۱۷]..... ۱۷
- شکل ۱۴-۱: تصاویر AFM نمونه های مورد بررسی [۱۸]..... ۱۸
- شکل ۱۵-۱: طیف XRD نمونه های مورد بررسی [۱۸]..... ۱۹
- شکل ۱۶-۱: طیف عبور اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۸]..... ۲۰
- شکل ۱۷-۱: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه های مورد بررسی [۱۸]..... ۲۱

- شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نمونه های مورد بررسی [۱۹]..... ۲۲
- شکل ۱-۱۹: طیف XRD نمونه های مورد بررسی [۱۹]..... ۲۳
- شکل ۱-۲۰: طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۹]..... ۲۴
- شکل ۱-۲۱: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی [۱۹]..... ۲۵
- شکل ۱-۲۲: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی [۲۰]..... ۲۶
- شکل ۱-۲۳: تصاویر مقطعی نمونه های مورد بررسی [۲۰]..... ۲۷
- شکل ۱-۲۴: تصاویر دو و سه بعدی AFM از نمونه های مورد بررسی [۲۰]..... ۲۷
- شکل ۱-۲۵: طیف XRD نمونه های مورد بررسی [۲۰]..... ۲۸
- شکل ۲-۱: (الف) طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و (ب) نمایی از دستگاه FESEM مدل Hitachi S.4160 در دانشگاه تهران، به کار رفته در بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها..... ۳۱
- شکل ۲-۲: (الف) طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و (ب) تصویر دستگاه XRD مدل D8-Advance Bruker در دانشگاه دامغان، به کار رفته در مشخصه یابی ساختاری نمونه ها..... ۳۳
- شکل ۲-۳: (الف) طرح شماتیکی از مکانیسم رخ داده در اثر سیبک در نیم رسانا های نوع P و n، (ب) تصویر شماتیکی از دستگاه اثر سیبک و (ج) تصویر دستگاه اثر سیبک در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته در تعیین نوع رسانندگی نمونه ها..... ۳۵
- شکل ۲-۴: اتصال فلز - نیم رسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه ها..... ۳۶
- شکل ۲-۵: تصویر دستگاه آنالیز الکترو شیمیایی مدل PGS 2065 در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته در بررسی رسانندگی سطحی نمونه ها..... ۳۷
- شکل ۲-۶: دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل Shimadzo - 1800 در دانشگاه صنعتی شاهرود به کار رفته در مشخصه یابی اپتیکی نمونه ها..... ۳۸
- شکل ۳-۱: (الف) تصویر شماتیکی از دستگاه حمام شیمیایی و (ب) دستگاه حمام شیمیایی در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته برای رشد نمونه ها..... ۴۴

- شکل ۳-۲: طرح شماتیک رشد لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس به روش CBD [۳۹]..... ۴۶
- شکل ۳-۳: تصویر کوره ی تیوپی مدل TF5/40-1500 در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته برای انجام بازپخت..... ۴۸
- شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده با غلظت های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵M..... ۵۳
- شکل ۴-۲: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی..... ۵۴
- شکل ۴-۳: مشخصه ی ولتاژ - دمای نمونه های مورد بررسی..... ۵۵
- شکل ۴-۴: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ نمونه های مورد بررسی و (ب) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها بر حسب غلظت مس..... ۵۶
- شکل ۴-۵: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی..... ۵۷
- شکل ۴-۶: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب غلظت مس..... ۵۸
- شکل ۴-۷: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده..... ۵۹
- شکل ۴-۸: طیف های XRD نمونه های بازپخت شده..... ۶۰
- شکل ۴-۹: مشخصه ی ولتاژ - دمای نمونه های بازپخت شده..... ۶۱
- شکل ۴-۱۰: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ نمونه های بازپخت شده و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه ها قبل و بعد از عملیات بازپخت..... ۶۲
- شکل ۴-۱۱: (الف) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های بازپخت شده بر حسب غلظت مس و (ب) مقایسه ی مقادیر مقاومت الکتریکی سطحی در نمونه ها قبل و بعد از بازپخت..... ۶۳
- شکل ۴-۱۲: (الف) طیف عبور اپتیکی نمونه ها بعد از بازپخت و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی طیف عبور اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت..... ۶۴
- شکل ۴-۱۳: (الف) طیف جذب اپتیکی نمونه ها بعد از انجام عملیات بازپخت و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی طیف جذب اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت..... ۶۵

- شکل ۴-۱۴: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ها بعد از انجام بازپخت و (ب)، (ج) و (د) مقایسه‌ی نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ها قبل و بعد از بازپخت..... ۶۶
- شکل ۴-۱۵: (الف) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه های باز پخت شده بر حسب غلظت مس و (ب) مقایسه‌ی تغییرات گاف نواری نمونه ها قبل و بعد از بازپخت..... ۶۷
- شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت محلول به ازای ۲۵، ۳۰ و ۳۵°C..... ۶۸
- شکل ۴-۱۷: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی..... ۶۹
- شکل ۴-۱۸: مشخصه ی ولتاژ - دما وابسته به اثر سیبک نمونه های مورد بررسی..... ۷۰
- شکل ۴-۱۹: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ و (ب) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های مورد بررسی بر حسب دمای محلول..... ۷۱
- شکل ۴-۲۰: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی..... ۷۲
- شکل ۴-۲۱: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب دمای محلول..... ۷۳
- شکل ۴-۲۲: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در زمان های متفاوت ۲، ۳ و ۴ h..... ۷۴
- شکل ۴-۲۳: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی..... ۷۵
- شکل ۴-۲۴: مشخصه ی ولتاژ - دمای نمونه های مورد بررسی..... ۷۶
- شکل ۴-۲۵: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ نمونه های مورد بررسی و (ب) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها بر حسب تابعی از زمان لایه نشانی..... ۷۷
- شکل ۴-۲۶: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی..... ۷۸
- شکل ۴-۲۷: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب زمان لایه نشانی..... ۷۹
- شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده بر روی زیرلایه های مختلف شیشه، ITO و FTO..... ۸۰

شکل ۴-۲۹: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی..... ۸۱

شکل ۴-۳۰: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی..... ۸۲

شکل ۴-۳۱: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف

نواری مستقیم نمونه ها بر حسب نوع زیر لایه..... ۸۳

فصل اول

مقدمه ای بر لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک سولفید مس

۱-۱-۱ فناوری نانو

فناوری نانو طراحی، مطالعه، تولید و کاربرد ساختارها، ابزارها و سیستمها از طریق کنترل شکل و اندازه ی آن ها در مقیاس نانو متری است. اهمیت مقیاس نانو در تغییر خواص و ویژگی های مواد در این ابعاد است. این خواص عبارتند از: استحکام، انعطاف پذیری، رسانایی الکتریکی، خواص مغناطیسی، رنگ و غیره. شروع تغییر خواص مواد با کوچک سازی آن ها بیش از هر چیز به نوع ماده و خاصیت مورد نظر بستگی دارد. برای مثال با کوچک شدن ابعاد یک ماده، عموماً برخی از خواص مکانیکی مواد مانند استحکام بهبود می یابد. این افزایش استحکام تنها در محدوده ی چند نانو متر اتفاق نمی افتد و ممکن است استحکام ماده در ابعاد چند ده و چند صد نانو متری نیز بسیار بیشتر از ماده ی توده ای بزرگ مقیاس باشد. از طرفی تغییر در برخی خواص مانند رنگ و خواص مغناطیسی، ممکن است در ابعاد تنها چند نانو متر رخ دهد. در نتیجه دانشمندان برای تعریف علم و فناوری نانو، به صورت قراردادی محدوده ی بین ۱ تا ۱۰۰ نانو متر را به عنوان محدوده ی نانو متری تعریف کرده اند. هر ماده ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو باشد (بین ۱ تا ۱۰۰ نانو متر)، به این ماده، یک ماده ی نانو ساختار گفته می شود. همچنین به بعدی که در مقیاس نانو نباشد، اصطلاحاً بعد آزاد گفته می شود. چرا که هر مقداری می تواند داشته باشد. نانو ساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به ۴ دسته تقسیم می شوند که عبارتند از: نانو ساختارهای ۱- صفر بعدی، ۲- یک بعدی، ۳- دو بعدی و ۴- سه بعدی [۱].

نانو مواد صفر بعدی (0D)

نانو مواد صفر بعدی در هر سه بعد دارای اندازه ی نانو متری می باشند و هیچ بعد آزادی ندارند.

نانو ذرات جزو مواد نانو ساختار صفر بعدی اند [۱].

نانو مواد یک بعدی (1D)

این مواد دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می باشند. نانو سیم ها، نانو میله ها، نانو لوله ها و نانو الیاف، همگی جز مواد نانو ساختار تک بعدی می باشند. عوامل تاثیر گذار بر روی خواص این ساختار ها، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آن ها می باشد [۱].

نانو مواد دو بعدی (2D)

این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می باشند. لایه های نازک جزو مواد نانو ساختار دو بعدی می باشند. عوامل تاثیر گذار بر روی خواص این نوع از ساختار ها، جنس و ضخامت آن ها می باشد [۱]. در این تحقیق به مطالعه و بررسی در باب لایه های نازک پرداخته ایم.

نانو مواد سه بعدی (3D)

این مواد در هر سه بعد در مقیاس آزاد می باشند. این تعریف با تعریف مواد نانو ساختار در تناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن ها در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانو کامپوزیت ها و مواد حجیم نانو ساختار (یا مواد توده ای نانو ساختار) می باشد. مواد حجیم نانو ساختار موادی هستند که اندازه ی واحد های سازنده ی مجزای آن ها حداقل در یک بعد کم تر از 100 nm می باشد. بعضی مواد یک سری خواص را ندارند. برای مثال پلاستیک خاصیت رسانایی الکتریکی ندارد. اما اگر ماده ای مثل ذرات فلزی که خاصیت رسانایی الکتریکی دارند را به آن اضافه کنیم، ماده ی مخلوط حاصل می تواند خاصیت رسانایی داشته باشد. به این مواد کامپوزیت یا ماده ی مرکب گفته می شود. ماده ی مرکب ممکن است از بیش از دو ماده تشکیل شده باشد که هر یک از مواد اضافه شده می تواند قابلیت تقویت یکی از خواص را داشته باشد. در صورتی که حداقل یکی از اجزای کامپوزیت نانو ساختار باشد، به آن نانو کامپوزیت می گوئیم. به عنوان مثال می توان رسانایی پلیمر ها را با استفاده از نانو لوله های کربنی افزایش داد [۱].

۱-۱-۲ تاریخچه ی لایه های نازک

فناوری لایه های نازک قدمتی چند هزار ساله دارد. این تکنولوژی، هم یکی از کهن ترین هنر ها و هم یکی از جدید ترین علوم می باشد. در حدود چهار هزار سال پیش، هنر چکش کاری طلا برای تولید ورقه های بسیار نازک به کار می رفت. با این شیوه لایه های زیبا و پایدار در برابر فرایند های شیمیایی تولید می شد. هم چنین در گذشته، سالیان متمادی لایه نشانی جیوه بر روی قطعات مسی انجام می گرفته است. صرف نظر از امکان استفاده از لایه های نازک، فناوری تولید لایه های نازک، از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. در اوایل قرن ۲۰ میلادی، با رشد تکنولوژی میکرو الکترونیک، ساخت لایه های نازک تر از ۱ میکرو متر (زیر میکرونی) اهمیت ویژه ای به دست آورد و در اواخر قرن ۲۰ با ظهور و پیشرفت مباحث نانو متری و پیدایش روش های شناسایی نظیر XPS، تولید لایه های نازک نانو متری (زیر ۱۰۰ نانو متر)، پیشرفت چشم گیری پیدا کرد. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته ای است. به گونه ای که بخش بزرگی از زندگی مدرن مدیون توسعه ی صنعت لایه نشانی می باشد [۲].

۱-۱-۳ معرفی لایه های نازک و اهمیت آن ها

معمولا در فیزیک حالت جامد، مواد به صورت کپه ای مورد بررسی قرار داده می شوند. هنگامی که ماده از حالت کپه ای به صورت اتم ها، ملکول ها یا یون های مجزا در می آیند و بر روی سطح یک زیرلایه می نشینند، پوششی ایجاد می شود که آن را لایه می نامند. چگالش ذرات اتمی، ملکولی یا یونی برای تشکیل یک لایه بر روی زیرلایه، توسط فرایند های فیزیکی و شیمیایی مختلفی صورت گرفته می شود. هنگامی که لایه ی تشکیل شده نازک باشد، خصوصیات فیزیکی جدیدی را از خود بروز می دهد که با خصوصیات همان لایه به صورت کپه ای متفاوت است که در نتیجه ی این امر می توان قابلیت های جدیدی به محصول افزود. لایه های نازک، از دو ویژگی و خصوصیت مهم برخوردار هستند. اولین ویژگی، ضخامت زیر میکرونی لایه های نازک است که هر چه به اندازه ی نانو نزدیک تر شود،

ویژگی های متفاوت تری را برای لایه به وجود می آورد. دومین ویژگی آن است که لایه ها می توانند سطوح فوق العاده بزرگی نسبت به ضخامت داشته باشند. این دو خصوصیت باعث پدید آمدن خواص متفاوت تر و کاربردی می شوند. با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک، می توان از آن ها جهت بهبود تکنولوژی هایی نظیر سلول های خورشیدی، حس گر ها، کاربرد های نوری، مهندسی الکترونیک و فرو الکترونیک نیز استفاده نمود [۳].

۱-۱-۴ لایه های نازک سولفید مس

سولفید مس (Cu_xS) یک نیم رسانای کالکوژنیدی II-IV می باشد. ترکیباتی که از یک فلز و یک عنصر کالکوژنی تشکیل می شوند، ترکیبات کالکوژنیدی نامیده می شوند [۴].

با توجه به گزارش های منتشر شده، لایه های نازک سولفید مس در دمای اتاق می توانند به صورت فاز های بلوری گوناگونی شامل کوولیت^۱ (CuS)، آنالیت^۲ ($Cu_{1.75}S$)، دایجنیت^۳ ($Cu_{1.8}S$)، دیجورلیت^۴ ($Cu_{1.95}S$) و کالکسیت^۵ (Cu_2S) ظاهر شوند. شکل گیری هر یک از این فاز ها می تواند تابع پارامتر های مختلفی نظیر روش رشد، دمای لایه نشانی، نوع زیرلایه و یا سایر پارامتر های لایه نشانی باشد [۵، ۶ و ۷].

در مقالات منتشر شده در باب لایه های نازک سولفید مس، گاف نواری در این نیم رسانا از نوع مستقیم می باشد [۸ و ۹] و مقدار آن در بازه ی $1/2 - 3 \text{ eV}$ گزارش شده است [۱۰]. همچنین در این نیم رسانا منشأ رسانندگی در لایه ها به حفره های آزاد در تراز های شبه پذیرنده ی ناشی از تهی جاهای مس نسبت داده شده است [۱۰ و ۱۱].

¹ Covellite

² Anilite

³ Digenite

⁴ Djurleite

⁵ Chalcocite

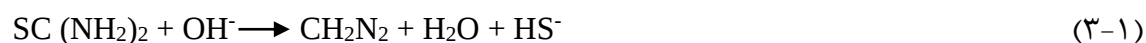
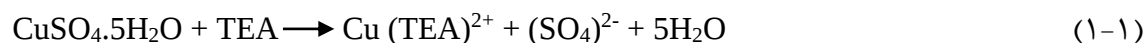
در سال های اخیر لایه های نازک نیم رسانای کالکوژنیدی به دلیل کاربرد های گسترده شان در زمینه های مختلفی از علوم و تکنولوژی مورد توجه روز افزونی قرار گرفته شده اند که پیامد آن کاهش جدی در هزینه ی تولید و ساخت قطعات نیم رسانا می باشد. نیم رسانای سولفید مس به دلیل داشتن خواص الکترونیکی، اپتیکی و شیمیایی منحصر به فرد ماده ای نوید بخش در سلول های خورشیدی در تبدیل انرژی خورشیدی [۱۲] می باشد و نیز به عنوان فیلتر های گزیننده ی نور در زمینه ی طراحی و معماری پنجره ها (برای کنترل نور خورشید در مناطق گرمسیر) [۱۳] و ... مورد استفاده قرار گرفته شده است.

۱-۲ مروری بر مقالات در زمینه ی خصوصیات فیزیکی لایه های نازک سولفید مس تهیه شده به روش حمام شیمیایی

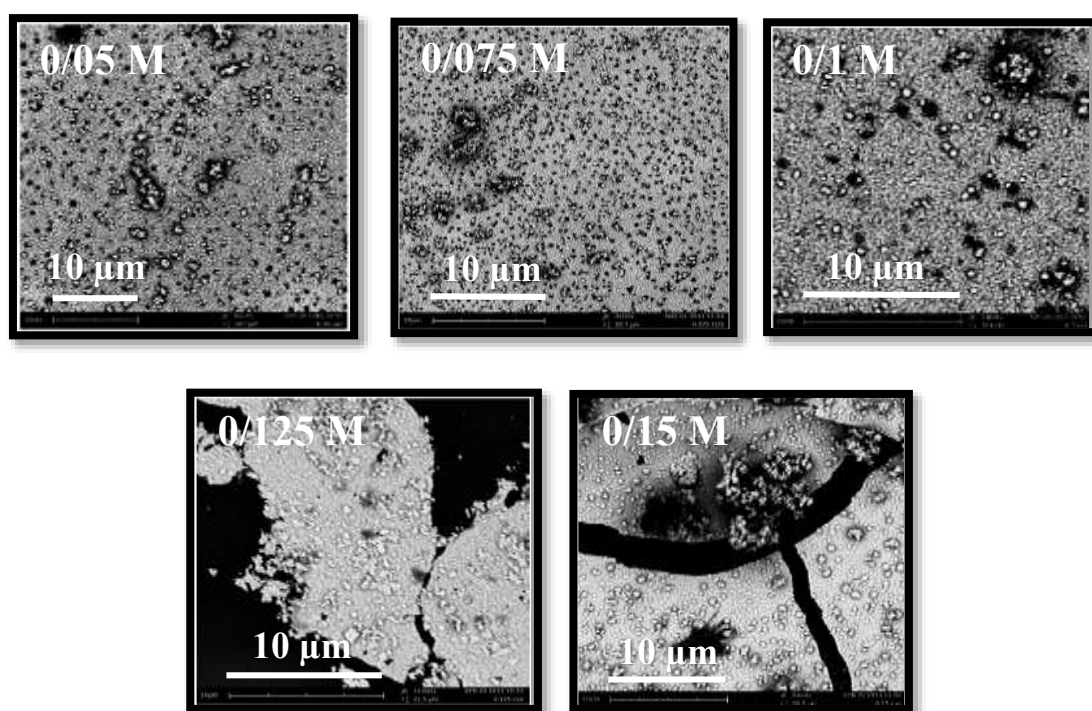
لایه های نازک سولفید مس به روش حمام شیمیایی توسط گروه های مختلف و با پارامتر های متفاوت تهیه و مورد بررسی قرار گرفته شده اند. در ادامه به ارائه ی نتایج برخی تحقیقات انجام شده توسط محققین در باب لایه های نازک سولفید مس تهیه شده به روش حمام شیمیایی خواهیم پرداخت.

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

لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی توسط سانگامشا و همکاران [۱۴]، با استفاده از محلول سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} با غلظت های متغیر ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۱۲۵ و ۰/۱۵ M و محلول ۰/۱۵ M تیوره ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) به عنوان منبع یون های S^{2-} و همچنین با استفاده از محلول تری اتانول آمین (TEA) به عنوان عامل کمپلکس، محلول آمونیاک (NH_3) برای ایجاد pH برابر با ۱۱ و آب دو بار تقطیر برای به حجم رساندن محلول به ۱۰۰ ml، در دمای اتاق به مدت ۵ h بر روی زیرلایه ی شیشه مطابق با واکنش های (۱-۱) تا (۵-۱) لایه نشانی شدند:

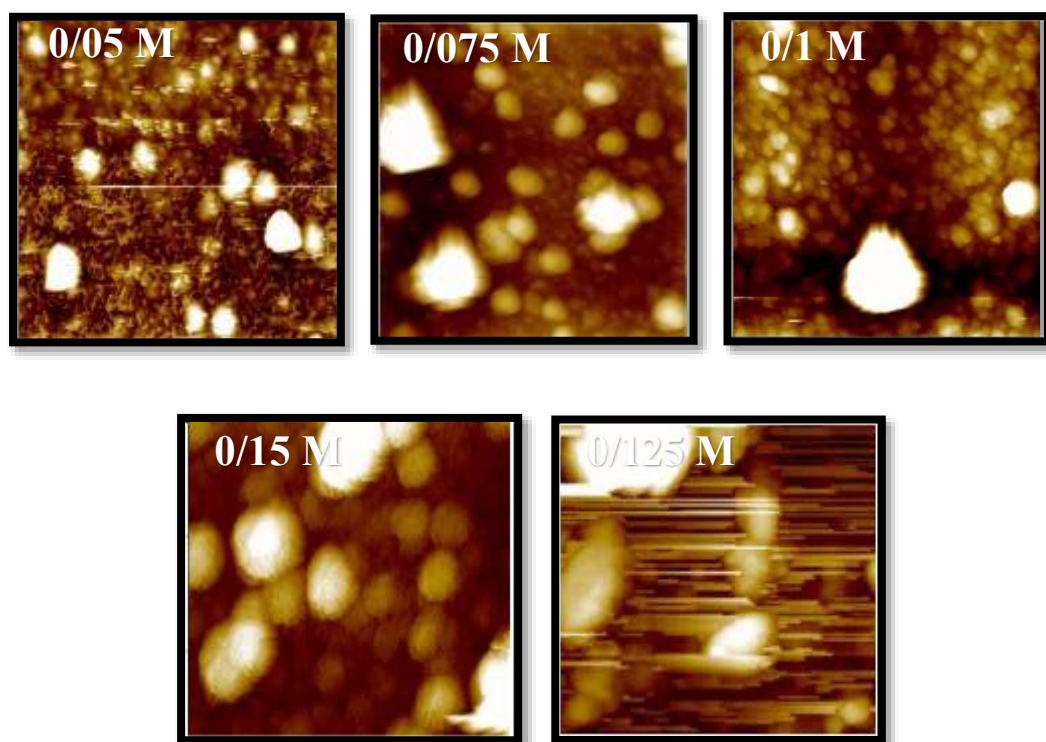


در شکل ۱-۱ تصاویر SEM نمونه های رشد یافته نشان داده شده است. با مشاهده ی این تصاویر ملاحظه می شود که سطح نمونه های با غلظت های ۰/۰۵، ۰/۰۷۵ و ۰/۱ M یون های Cu^{2+} ، یکنواخت و همگن است و هیچ گونه ترک یا شکافی نیز دیده نمی شود. ولی چنانچه ملاحظه می شود، سطح نمونه های با غلظت های ۰/۱۲۵ و ۰/۱۵ M یون های Cu^{2+} ، یکنواخت و همگن نیست و ترک هایی مشاهده می شود.



شکل ۱-۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی [۱۴].

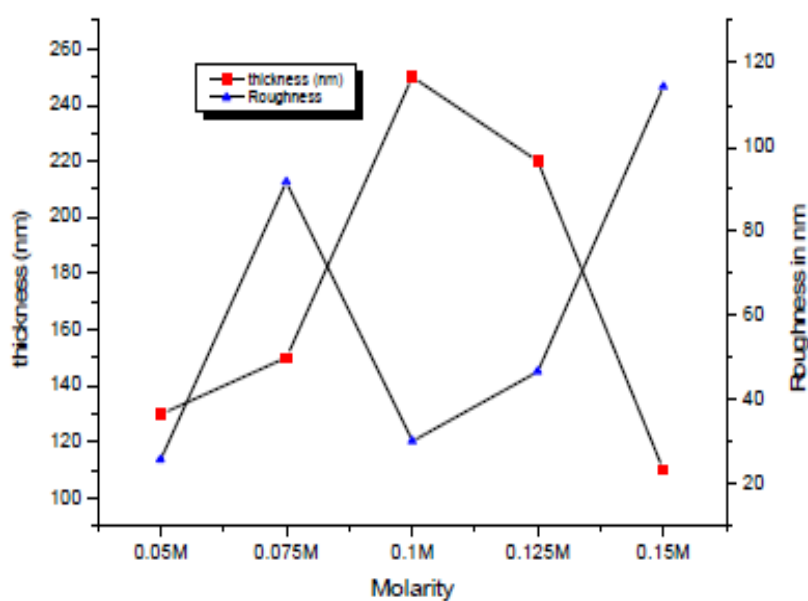
شکل ۲-۱ تصاویر AFM لایه های رشد یافته را نشان می دهد. با استفاده از روش آنالیز AFM به میزان زبری سطح و ضخامت لایه ها پی می بریم. معمولاً برای گزارش زبری سطح، مقدار ریشه ی میانگین مجذور (rms)، اندازه گرفته می شود [۱۵]، که در این تحقیق هم زبری سطح بر همین مبنا گزارش شده است. در جدول ۱-۱ مقادیر زبری سطح و ضخامت لایه های مورد بررسی ارائه گردیده و در شکل ۳-۱ تغییرات میزان زبری سطح و ضخامت لایه ها بر حسب غلظت یون های Cu^{2+} ، نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، ملاحظه می شود که میزان ضخامت لایه های مورد بررسی با افزایش غلظت یون های Cu^{2+} از ۰/۰۵ به ۰/۱ M، افزایش و از ۰/۱ به ۰/۱۵ M، کاهش یافته است که کاهش در ضخامت لایه ها با افزایش غلظت یون های Cu^{2+} از ۰/۱ به ۰/۱۵ M، می تواند به این علت باشد که به دلیل تشکیل لایه های بیرونی متخلخل، به لایه ها تنش وارد شده باشد و در نتیجه به برگشتن لایه ها از روی نمونه های فوق منجر شده باشد [۱۶].



شکل ۲-۱: تصاویر AFM نمونه های مورد بررسی [۱۴].

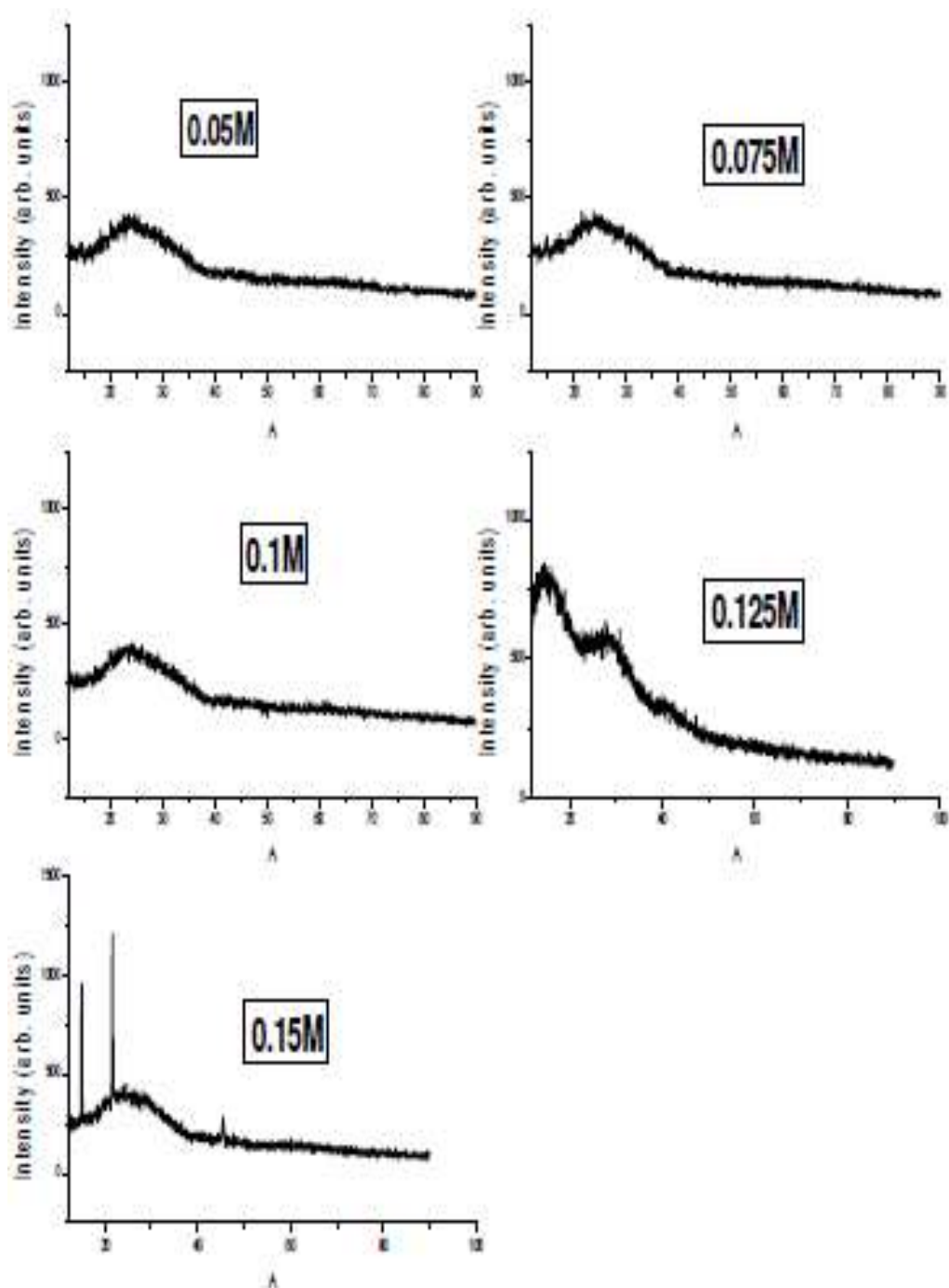
جدول ۱-۱: ضخامت و زبری سطح نمونه های مورد بررسی [۱۴].

Molar Concentration Of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Thickness in nm	Roughness in nm
0.05	130	25.88
0.075	150	91.75
0.1	250	30.25
0.125	220	46.72
0.15	110	114.31



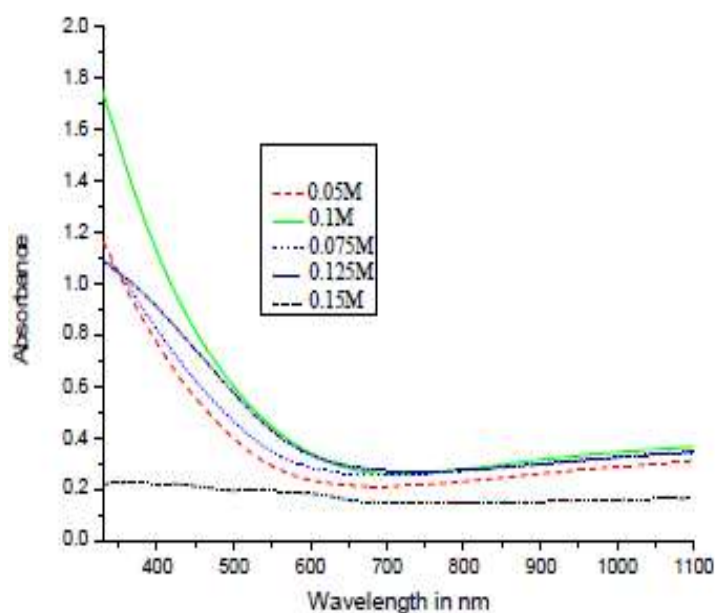
شکل ۱-۳: تغییرات میزان زبری سطح و ضخامت لایه های مورد بررسی بر حسب غلظت یون های Cu^{2+} [۱۴].

نتایج حاصل از طیف XRD نمونه ها در شکل ۱-۴ نشان داده شده است که حاکی از آن است که همه ی نمونه ها طبیعت آمورف دارند. در نتیجه با افزایش غلظت یون های Cu^{2+} ، خواص ساختاری لایه ها تحت تاثیر قرار نگرفته است.



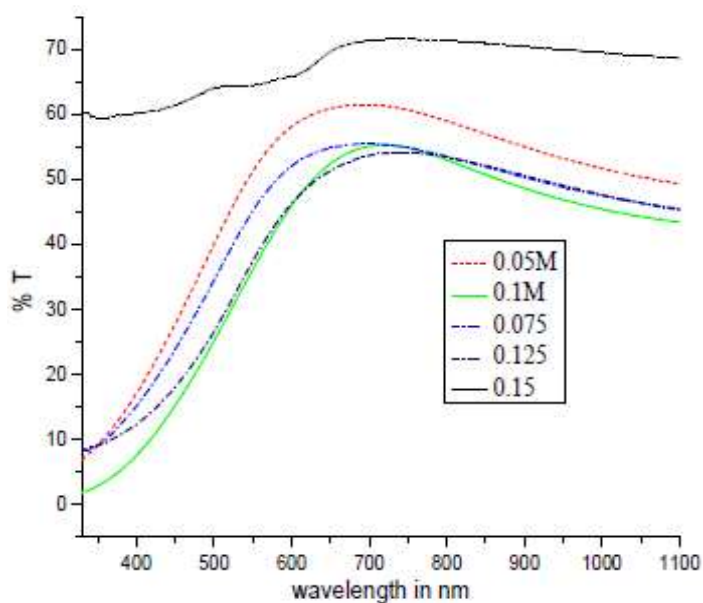
شکل ۱-۴: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی [۱۴].

شکل ۱-۵: طیف جذب اپتیکی نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. چنانچه مشاهده می شود، طول موج متناظر با لبه ی جذب تمامی لایه های رشد یافته در محدوده ی ۴۵۰ تا ۵۵۰ nm می باشد و با افزایش غلظت یون های Cu^{2+} از قاعده ی افزایشی یا کاهشی منظمی پیروی نمی کند.



شکل ۱-۵: طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۴].

در شکل ۱-۶ طیف عبور اپتیکی لایه های رشد یافته نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این طیف نشانگر آن است که در لایه های فوق میانگین عبور نور در ناحیه ی نور مرئی در حدود ۷۰٪-۵۰ است و با افزایش غلظت یون های Cu^{2+} ، میزان عبور نوری در تمامی گستره ی طول موجی از قاعده ی افزایشی یا کاهشی منظمی پیروی نمی کند.

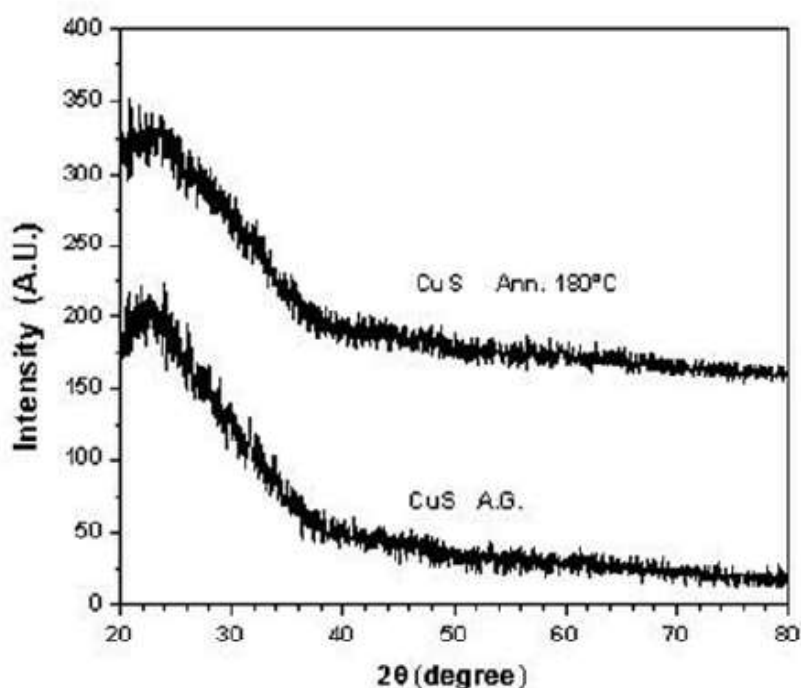


شکل ۱-۶: طیف عبور اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۴].

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

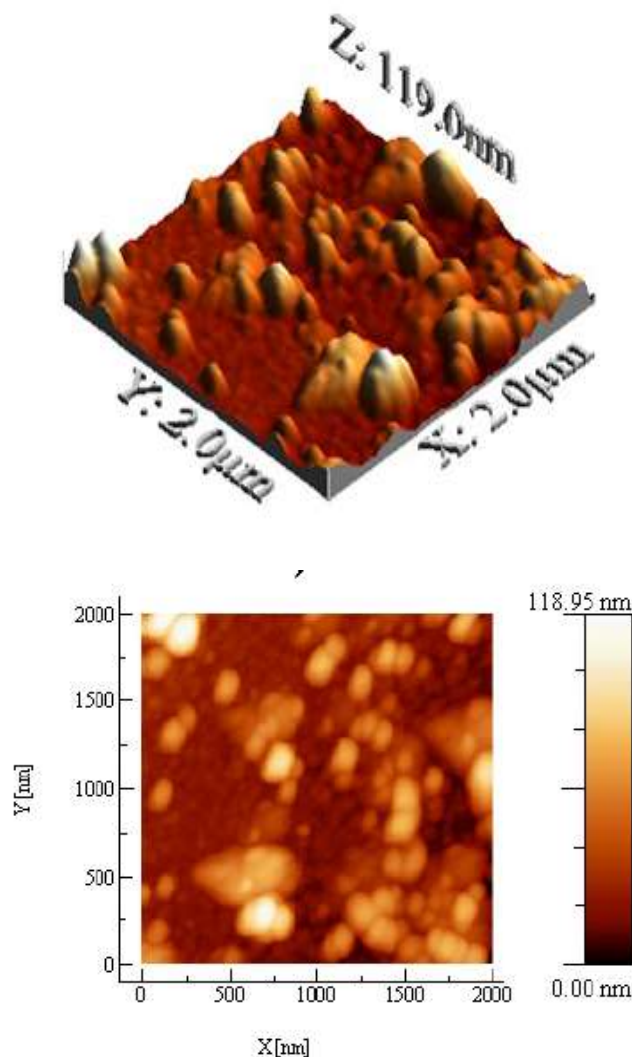
بنا بر گزارش آپولینر و همکاران [۱۷]، لایه ی نازک CuS به روش حمام شیمیایی با استفاده از محلول آبی شامل ۲ ml محلول نیتрат مس ۰/۱ مولار ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)، ۲ ml محلول هیدروکسید باریم ۰/۱ مولار ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)، ۲ ml محلول تری اتانول آمین ۱ مولار (TEA)، ۴ ml محلول تیوره ۱ مولار ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) و ۵۰ ml آب مقطر (H_2O)، در دمای 60°C به مدت ۱۵ min بر روی زیرلایه ی شیشه لایه نشانی شد و سپس نمونه ی فوق تحت عملیات بازپخت در دمای 180°C به مدت ۱۵ min قرار گرفت.

شکل ۷-۱ طیف XRD نمونه ی مورد بررسی را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. از نتایج طیف XRD نمونه ی تازه رشد یافته بعد از بازپخت پیداست که نمونه ی فوق قبل از بازپخت از طبیعت آمورف برخوردار بوده و بعد از بازپخت نیز همچنان ماهیت آمورف خود را حفظ کرده است.



شکل ۷-۱: طیف XRD نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۱۷].

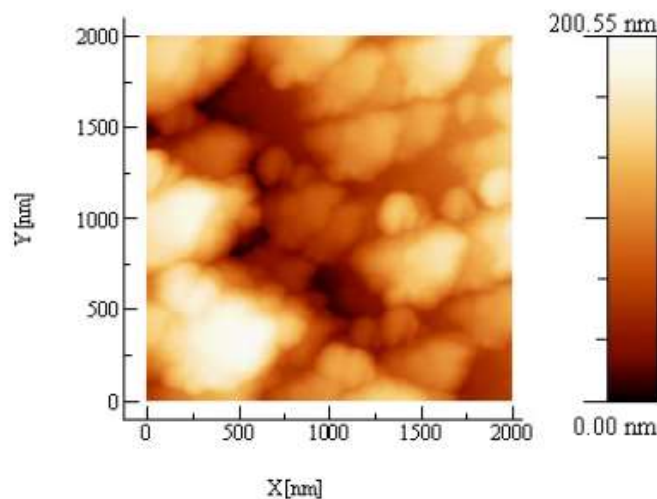
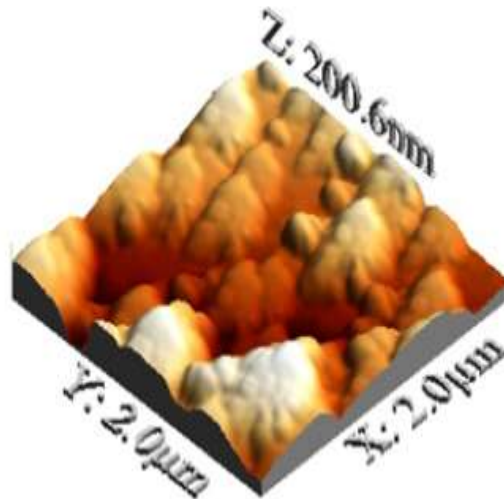
تصاویر دو و سه بعدی AFM از لایه ی رشد داده شده قبل از انجام عملیات بازپخت در شکل ۸-۱ نشان داده شده است. زبری سطح (rms) لایه ی فوق که با استفاده از نرم افزار محاسبه شده است، برابر با $19/128 \text{ nm}$ می باشد. قله های نشان داده شده در تصویر سه بعدی AFM از لایه ی رشد یافته، مجموعه ای از دانه های آمورف اند که این دانه ها از نانو ذرات تشکیل شده اند.



شکل ۸-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی قبل از بازپخت [۱۷].

در شکل ۹-۱ تصاویر دو و سه بعدی AFM از لایه ی رشد یافته بعد از بازپخت، نشان داده شده است. زبری سطح (rms) لایه ی فوق که با استفاده از نرم افزار محاسبه شد، برابر با $23/506 \text{ nm}$ است که این به این معناست که بعد از بازپخت میزان زبری سطح لایه ی رشد داده شده افزایش یافته است. در

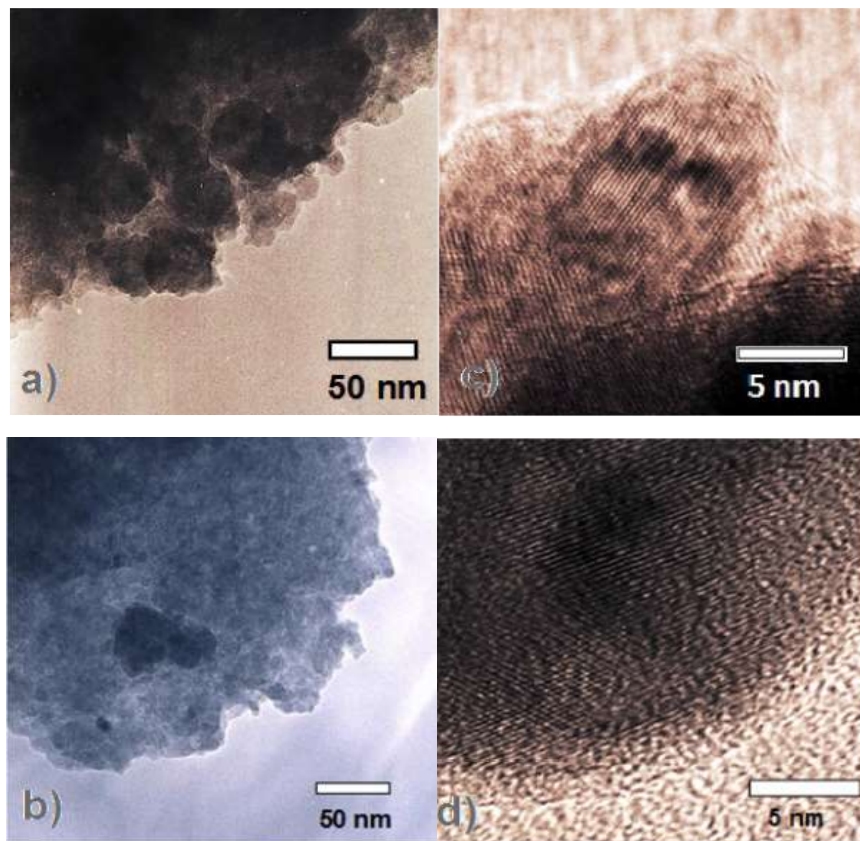
تصویر فوق مشابه با تصویر AFM نمونه قبل از بازپخت، قله هایی مشاهده می شود که این قله ها مشابه با قله های مشاهده شده در تصویر AFM لایه ها قبل از انجام بازپخت، مجموعه ای از دانه های آمورفاند که این دانه ها از نانو ذرات تشکیل شده اند با این تفاوت که قبل از بازپخت این قله ها به هم پیوسته نبوده اند ولی بعد از انجام بازپخت به هم پیوسته شده اند.



شکل ۹-۱: تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه ی مورد بررسی بعد از بازپخت [۱۷].

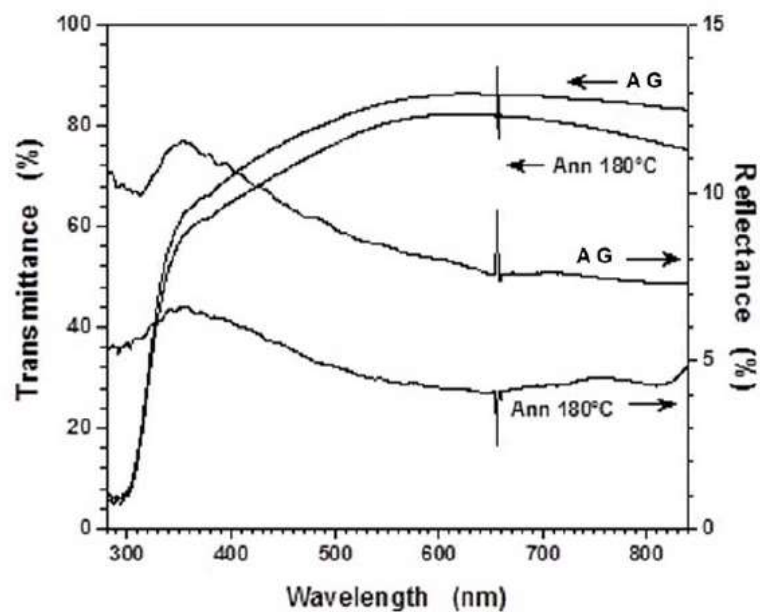
شکل ۱۰-۱ تصاویر HRTEM نمونه ی رشد یافته را قبل و بعد از انجام عملیات بازپخت که در دو مقیاس ۵ و ۵۰ nm گرفته شده، نشان می دهد. تصاویر a و c مربوط به نمونه قبل از بازپخت و تصاویر b و d مربوط به نمونه بعد از بازپخت است. این تصاویر نشانگر آن است که این لایه ها قبل و

بعد از بازپخت به طور مشابه از دانه های ریز ساخته شده اند. اما بعد از بازپخت میزان تراکم دانه های فوق بیشتر شده است. هم چنین در تصاویر قبل و بعد از انجام بازپخت بلور هایی با اندازه ی ۶ nm را می توان مشاهده کرد.



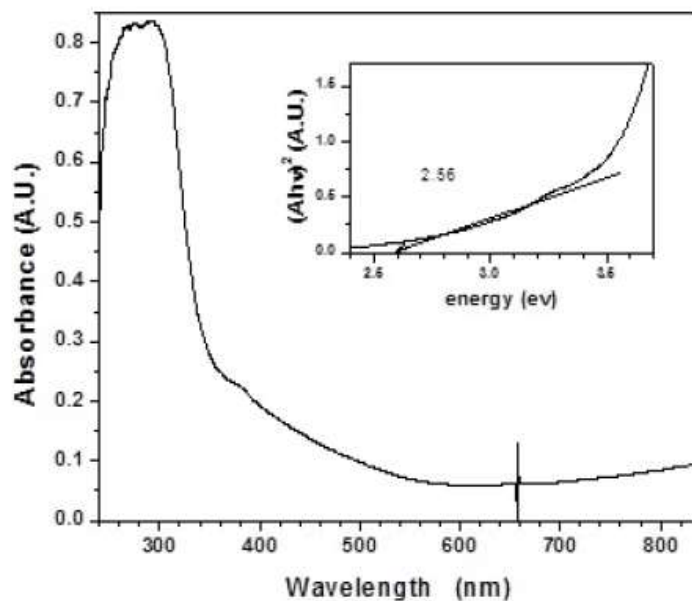
شکل ۱-۱۰: تصویر HRTEM نمونه ی مورد بررسی (a) و (c) قبل از بازپخت و (b) و (d) بعد از بازپخت [۱۷].

در شکل ۱-۱۱ می توان طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه ی رشد یافته را قبل و بعد از انجام عملیات بازپخت مشاهده کرد. با مقایسه ی طیف عبور اپتیکی نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از انجام بازپخت می توان دریافت که بعد از انجام بازپخت، نمونه کدر تر شده و عبور نور از آن کاهش یافته است. همچنین با مقایسه ی طیف بازتاب اپتیکی نمونه ی فوق قبل و بعد از انجام بازپخت ملاحظه می شود که میزان بازتاب نور از لایه ی رشد داده شده بعد از انجام عملیات بازپخت نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است.



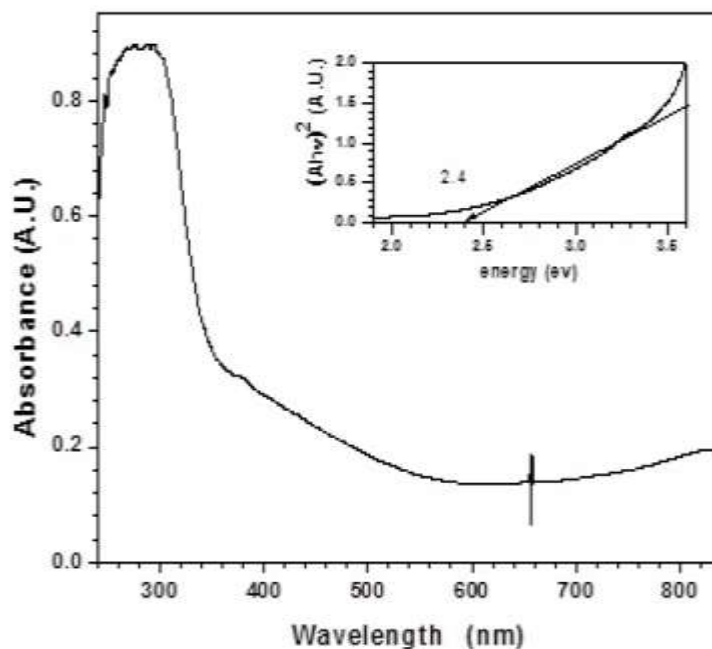
شکل ۱۱-۱: طیف عبور و بازتاب اپتیکی نمونه ی مورد بررسی، قبل و بعد از بازپخت [۱۷].

شکل ۱۲-۱: طیف جذب اپتیکی لایه ی رشد داده شده را قبل از انجام عملیات بازپخت نشان می دهد. در ضمیمه ی شکل فوق تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه ی رشد یافته، نشان داده شده است که گویای آن است که میزان گاف نواری مستقیم نمونه ی فوق قبل از انجام بازپخت برابر با $2/56 \text{ eV}$ می باشد.



شکل ۱۲-۱: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه قبل از بازپخت [۱۷].

شکل ۱-۱۳ طیف جذب اپتیکی لایه ی رشد داده شده را بعد از بازپخت نشان می دهد. در ضمیمه ی شکل فوق تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه ی رشد یافته، بعد از بازپخت نشان داده شده است که گویای آن است که میزان گاف نواری نمونه ی فوق بعد از بازپخت برابر با ۲/۴۰ eV می باشد که این به این معنا است که میزان گاف نواری لایه ی رشد داده شده بعد از انجام بازپخت نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است.



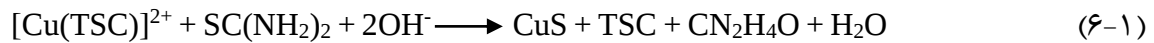
شکل ۱-۱۳: طیف جذب اپتیکی به انضمام تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ی باز پخت شده [۱۷].

۳-۲-۱ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید

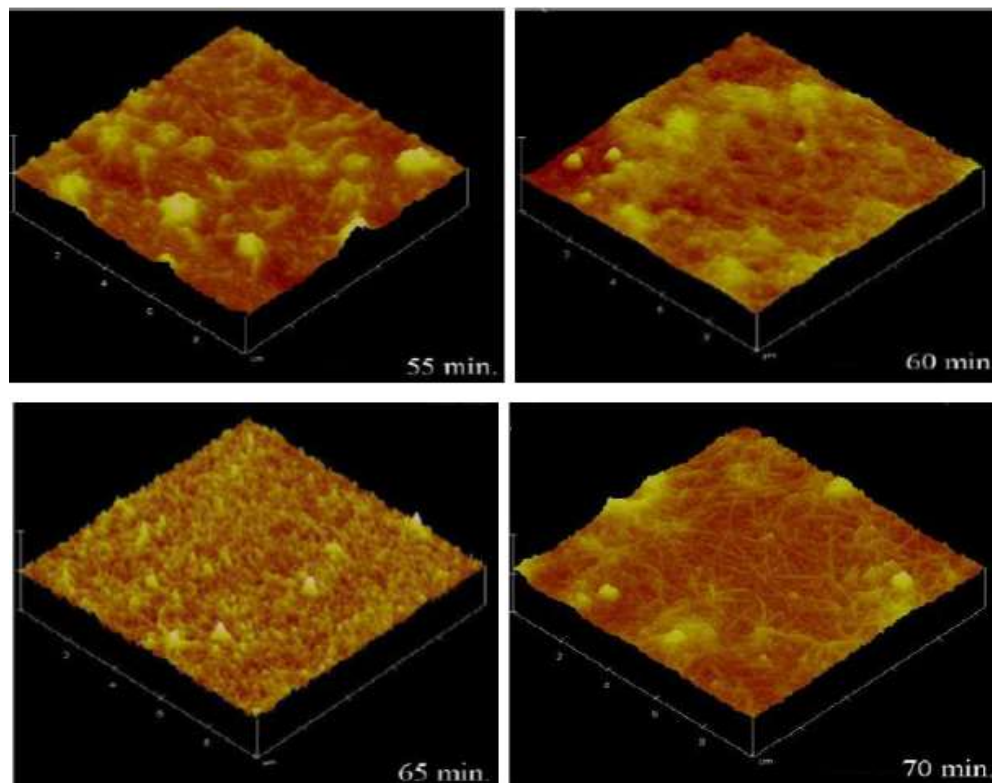
مس

لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی توسط کایرمازیگل و همکاران [۱۸]، با استفاده از محلول شامل ۲ ml محلول تری سدیم سیترات ۰/۴ مولار (TSC) به عنوان عامل کمپلکس، ۱۰ ml محلول سولفات مس ۰/۵ مولار ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، ۱۰ ml محلول تیوره ۰/۱ مولار ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) به عنوان منبع یون های S^{2-} ، ۱۰ ml محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) یا

محلول سدیم کلرید (NaCl) برای ایجاد pH برابر با ۱۰/۴ و ۵۰ ml آب دو بار تقطیر (DDW)، در دمای ۶۰ °C، در بازه های زمانی ۵۵، ۶۰، ۶۵ و ۷۰ min بر روی زیرلایه ی شیشه مطابق با واکنش (۱-۶) لایه نشانی شدند:



شکل ۱-۱۴ تصاویر سه بعدی AFM نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. با استفاده از روش آنالیز AFM به میزان زبری سطح و ضخامت لایه های رشد یافته پی می بریم. در جدول ۱-۲ مقادیر زبری سطح و ضخامت لایه های رشد داده شده ارائه گردیده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که با افزایش زمان لایه نشانی میزان ضخامت لایه ها کاهش یافته است. همچنین مشاهده می شود که با افزایش زمان لایه نشانی یا به عبارت دیگر با کاهش ضخامت لایه ها، میزان زبری سطح نیز کاهش یافته است.

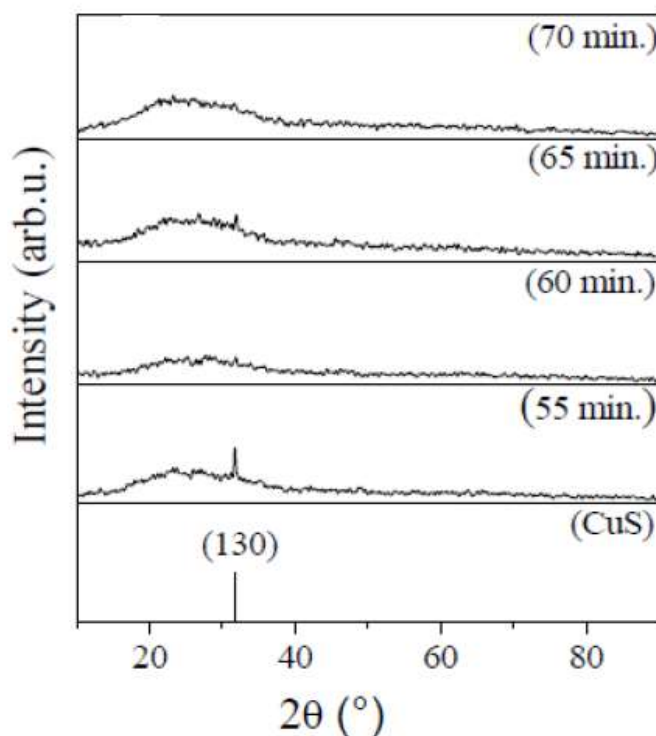


شکل ۱-۱۴: تصاویر AFM نمونه های مورد بررسی [۱۸].

جدول ۱-۲: ضخامت و زبری سطح نمونه های مورد بررسی [۱۸].

Time Deposition in min	Thickness in nm	Roughness in nm
55	358.377	105.62
60	323.470	83.803
65	254.887	77.007
70	119.424	61.203

شکل ۱-۱۵ طیف XRD لایه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که نمونه های تهیه شده در بازه های زمانی ۵۵، ۶۰ و ۶۵ min، همگی از ساختار بس بلوری برخوردار می باشند. جهت گیری ترجیحی در نمونه های فوق در امتداد صفحه ی (۱۰۳) و در زاویه ی $2\theta \sim 45/545$ می باشد که نمایانگر این است که ساختار این نمونه ها هگزاگونال است. نکته ی قابل ذکر آن که با افزایش زمان لایه نشانی شدت نسبی این قله به مرور رو به کاهش گذارده است و در نهایت نمونه ی تهیه شده در بازه ی زمانی ۷۰ min از طبیعت آمورف برخوردار می باشد.



شکل ۱-۱۵: طیف XRD نمونه های مورد بررسی [۱۸].

با استفاده از رابطه ی شرر، اندازه ی بلورک ها محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۳-۱ ارائه گردید.

چنانچه مشاهده می شود، با افزایش زمان لایه نشانی اندازه ی بلورک ها کاهش یافته است.

جدول ۳-۱: اندازه ی بلورک های نمونه ی مورد بررسی [۱۸].

Time Deposition in min	D in nm
55	70
60	12
65	11

شکل ۱۶-۱ طیف عبور اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از

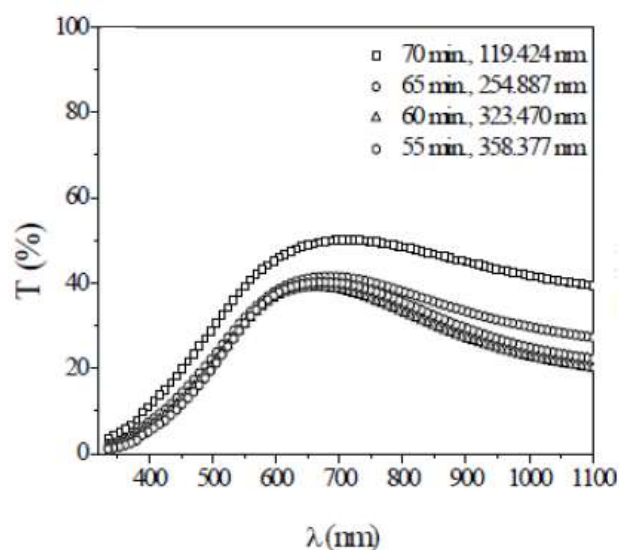
این طیف نشانگر آن است که با افزایش زمان لایه نشانی مقدار عبور نوری نمونه های رشد داده شده

افزایش یافته است. تغییرات میزان عبور نوری لایه های رشد یافته با توجه به میزان ضخامت لایه ها

مطابقت دارند. به طوری که نمونه ای که دارای بیشترین میزان ضخامت است - نمونه ی تهیه شده در

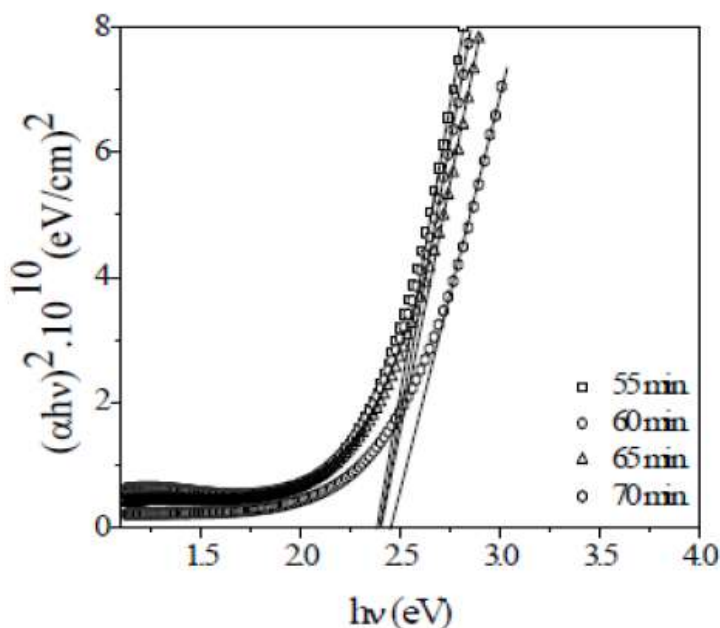
بازه ی زمانی ۵۵ min - از کمترین میزان عبور نوری و نمونه ای که دارای کمترین میزان ضخامت است

- نمونه ی تهیه شده در بازه ی زمانی ۷۰ min - از بیشترین میزان عبور نوری برخوردار است.



شکل ۱۶-۱: طیف عبور اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۸].

در شکل ۱-۱۷ تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه های مورد بررسی، نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می شود، با افزایش زمان لایه نشانی میزان گاف نواری نمونه ها که با برون یابی نمودار فوق و تقاطع آن با محور $h\nu$ بدست آمده، از ۲/۳۹ به ۲/۴۵ eV افزایش می یابد.



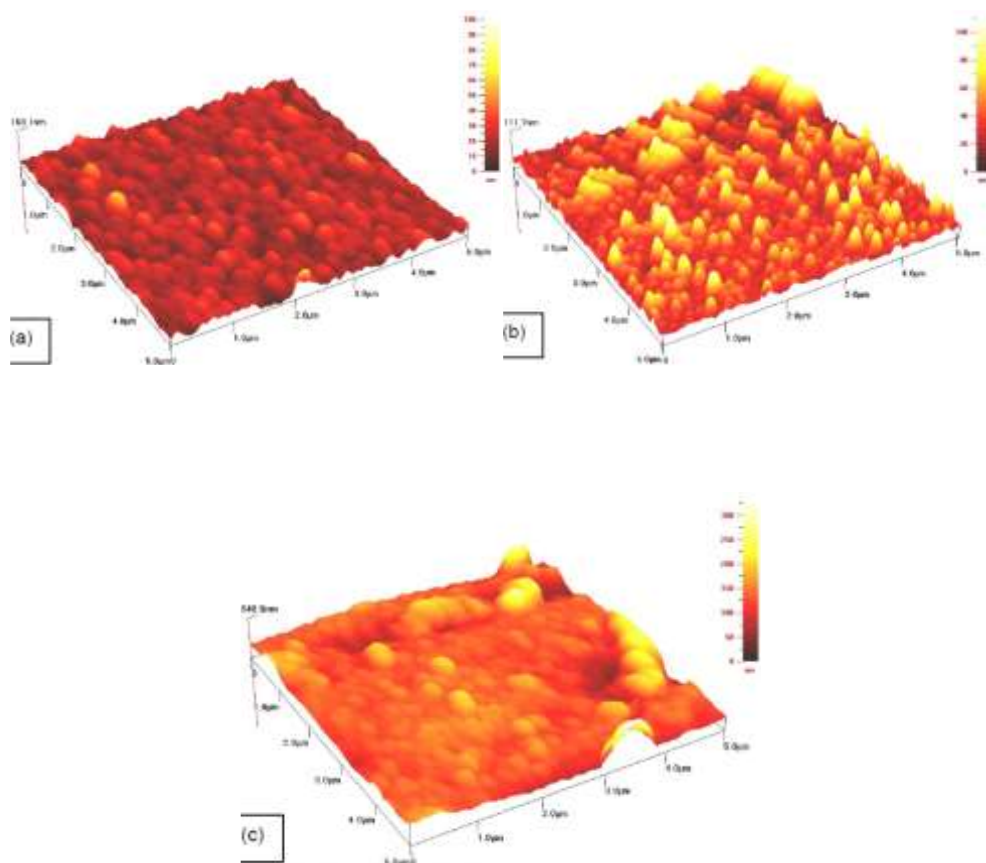
شکل ۱-۱۷: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه های مورد بررسی [۱۸].

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

الف) زیرلایه ی ITO، بررسی تاثیر دمای لایه نشانی

بنا بر گزارش آنرکاسیم و همکاران [۱۹]، لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی با استفاده از محلول آبی شامل ۲۵ ml محلول کلرید مس ۰/۰۵ مولار (CuCl_2) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، ۲۵ ml محلول تیو سولفات سدیم ۰/۰۵ مولار ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) به عنوان منبع یون های S^{2-} و همچنین محلول هیدرو کلریک اسید (HCl) برای ایجاد pH برابر با ۳، به مدت ۱۲ h در دماهای متفاوت ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C (به ترتیب نمونه های a، b و c)، بر روی زیرلایه ی ITO لایه نشانی شدند.

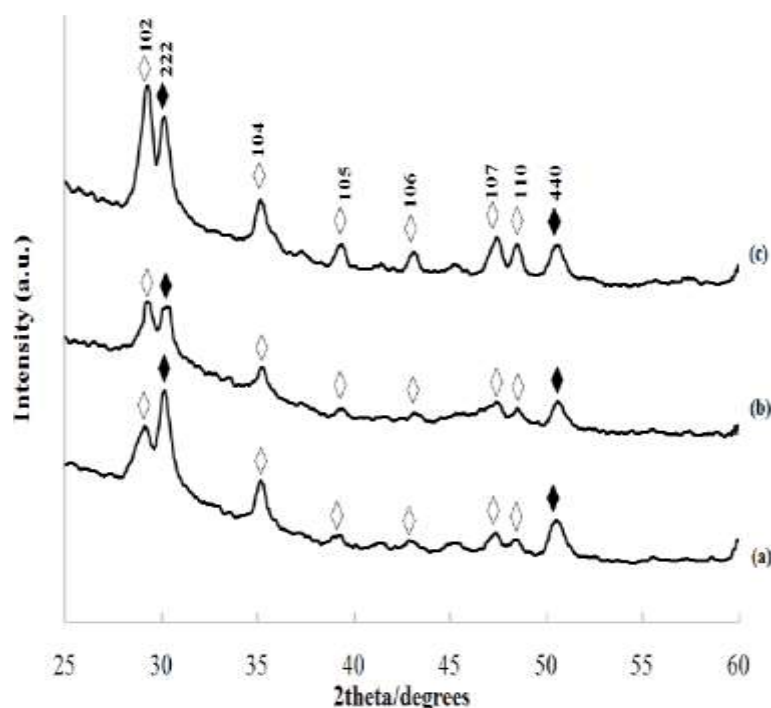
در شکل ۱-۱۸ تصاویر سه بعدی AFM از لایه های رشد یافته در یک محدوده $5 \times 5 \mu\text{m}$ نشان داده شده است. با استفاده از روش آنالیز AFM به میزان زبری سطح و ضخامت لایه های مورد بررسی پی می بریم. زبری ریشه ی میانگین مجذور (rms)، معمولا اندازه گیری گزارش داده شده از زبری سطح می باشد [۱۵]، که در این تحقیق هم زبری سطح بر همین مبنا گزارش شده است. میزان زبری سطح نمونه های a، b و c به ترتیب برابر ۷، ۱۵ و ۳۱ nm، و مقدار ضخامت آن ها به ترتیب برابر ۱۰۳، ۱۱۲ و ۳۴۱ nm می باشد. این نتایج گویای آن است که با افزایش دمای محلول میزان زبری سطح و ضخامت لایه ها افزایش یافته است. همچنین مشاهده می شود که با افزایش دمای محلول ابعاد ذرات تشکیل دهنده ی سطح نیز افزایش یافته است.



شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نمونه های مورد بررسی [۱۹].

شکل ۱-۱۹ طیف XRD لایه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این طیف نشانگر آن است که نمونه های تهیه شده در دما های مختلف ۲۵، ۳۵ و 45°C همگی دارای

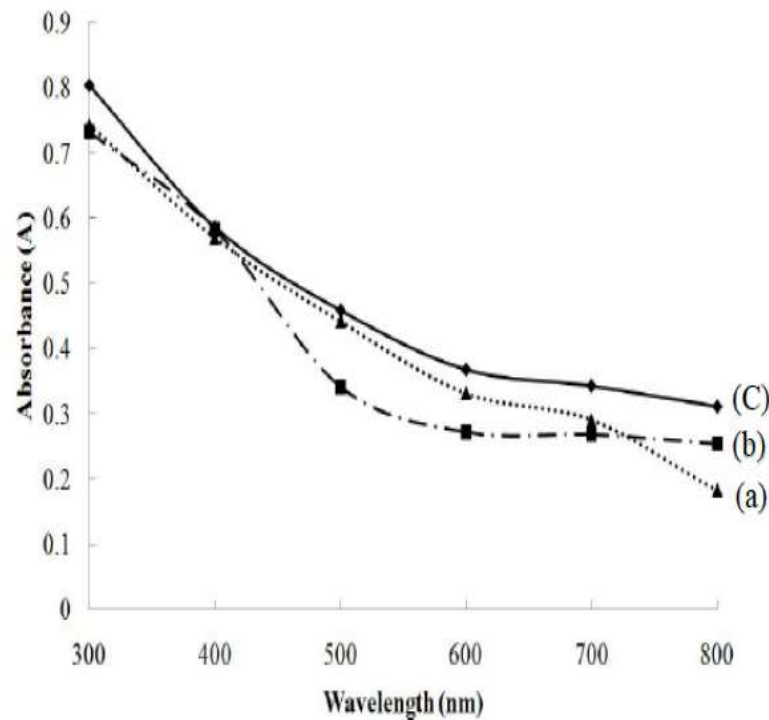
ساختار بس بلوری می باشند. قله هایی که در طیف XRD هر سه نمونه در امتداد صفحات (۱۰۲)، (۱۰۴)، (۱۰۵)، (۱۰۶)، (۱۰۷) و (۱۱۰) یافت شده اند، حاکی از این می باشند که در هر سه نمونه ماده در ساختار هگزاگونال با ثابت های شبکه ای $a = b = ۳/۷۶۸$ و $c = ۱۶/۲۷ \text{ \AA}$ رشد یافته است. چنانچه مشاهده می شود، جهت گیری ترجیحی در هر سه نمونه در امتداد جهت (۱۰۲) می باشد. همچنین قله هایی که در طیف XRD هر سه نمونه در امتداد صفحات (۲۲۲) و (۴۴۰) و به ترتیب در زوایای $2\theta \sim 30/5^\circ$ و $2\theta \sim 50/8^\circ$ یافت شده اند، مربوط به ساختار زیرلایه ی ITO می باشد.



شکل ۱-۱۹: طیف XRD نمونه های مورد بررسی [۱۹].

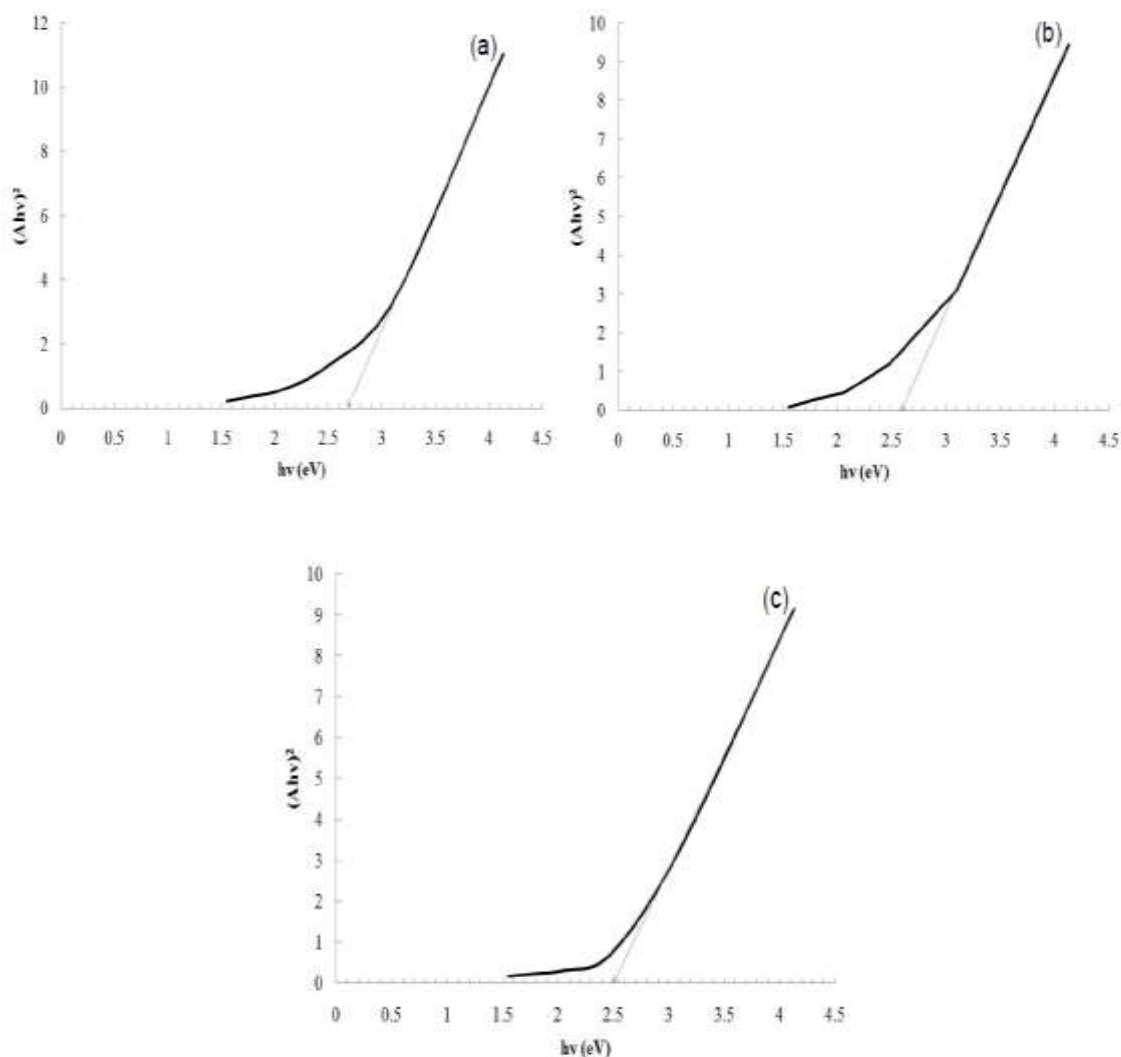
در شکل ۱-۲۰ طیف جذب اپتیکی نمونه های رشد یافته، نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که میزان جذب لایه ها به ازای طول موج های کوتاه نسبت به طول موج های بلند، بیشتر است. همچنین مشاهده می شود که میزان جذب نوری نمونه ی c (تهیه شده در دمای 45°C) از نمونه ی a (تهیه شده در دمای 25°C) و نمونه ی b (تهیه شده در دمای 35°C) بیشتر می باشد. علت این امر این است که ذرات نمونه ی c بزرگتر از اندازه ی ذرات نمونه ی a و b است.

همچنین علت این امر می تواند به این دلیل باشد که ضخامت نمونه ی C بیشتر از ضخامت نمونه ی a و b است.



شکل ۱-۲۰: طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۱۹].

اکنون می توان با استفاده از طیف جذب اپتیکی نمونه های رشد داده شده برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در آن ها بر اساس رابطه ی (۲-۳) و با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون یابی داده ها در ناحیه ی انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. در این عبارت a جذب، $h\nu$ انرژی فوتون های فرودی و E_g گاف نواری ماده می باشد. این محاسبات در شکل ۱-۲۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش دمای محلول کاهش یافته است و بزرگی آن با افزایش دمای محلول به ترتیب برابر $2/7$ ، $2/6$ و $2/5$ eV می باشد.

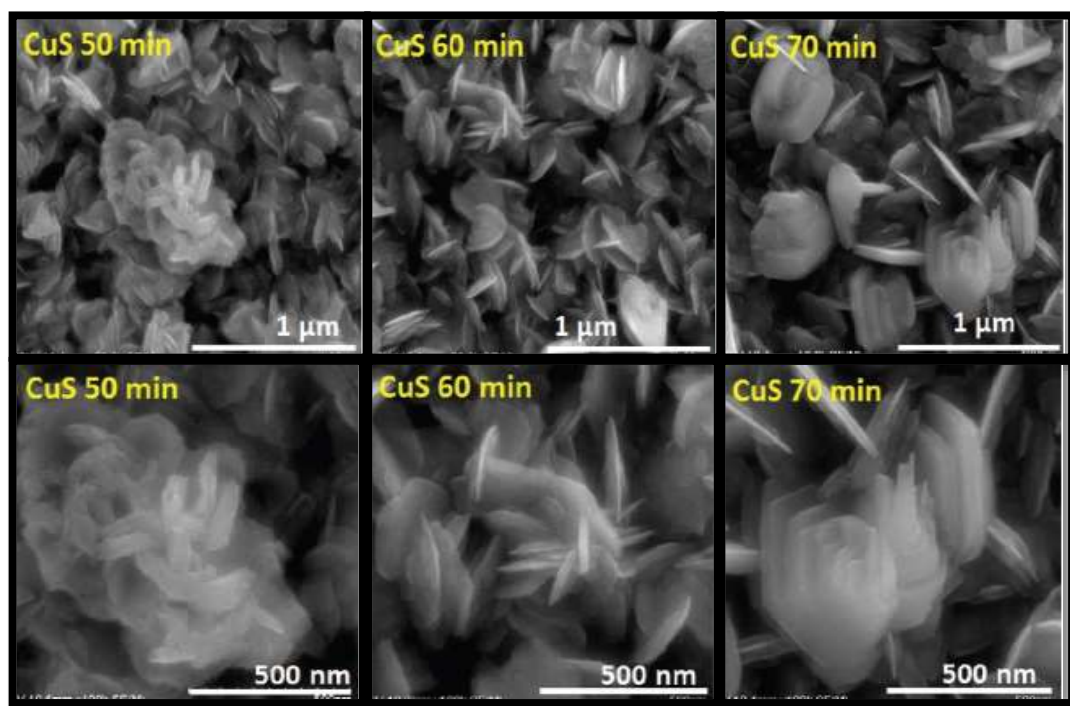


شکل ۱-۲۱: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب hv نمونه های مورد بررسی [۱۹].

ب) زیرلایه ی FTO، بررسی تاثیر زمان لایه نشانی

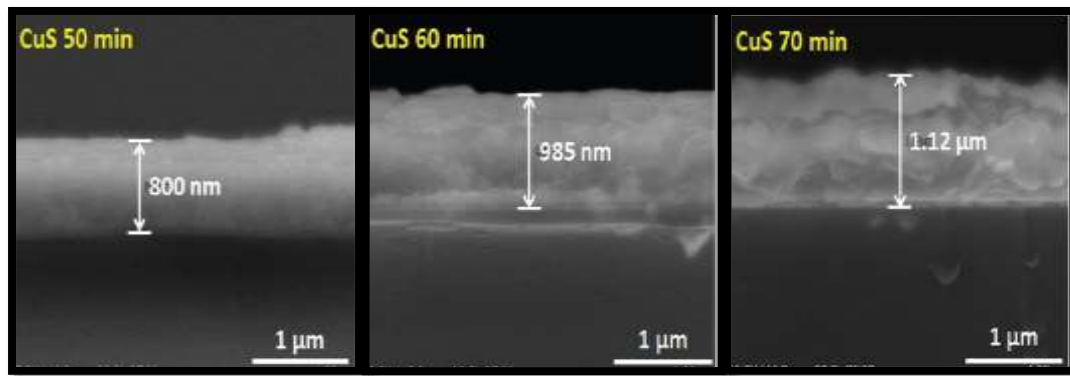
بنا بر گزارش چپرل ونتاکا و همکاران [۲۰]، لایه های نازک CuS به روش حمام شیمیایی با استفاده از محلولی شامل ۵۰ ml آب دو بار تقطیر (DDW)، محلول سولفات مس ۰/۱ مولار ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، محلول تیو استامید ۰/۹ مولار (C_2H_5NS) به عنوان منبع یون های S^{2-} و ۸ ml محلول هیدروکلرید اسید (HCl) به عنوان عامل کمپلکس، در بازه های زمانی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ min، در دمای $65^\circ C$ بر روی زیرلایه ی FTO لایه نشانی شدند.

در شکل ۲۲-۱ تصاویر FESEM نمونه های رشد یافته در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان داده شده است. با مشاهده ی این تصاویر ملاحظه می شود که سطح نمونه ی تهیه شده در بازه ی زمانی ۵۰ min، از نانو صفحاتی که در هم پیچیده شده اند، تشکیل شده است که این ساختار مشابه با ساختار نانو لوله ها می باشد. همچنین این تصاویر نشانگر آن است که با افزایش زمان لایه نشانی از ۵۰ به ۶۰ min، از میزان در هم پیچیدگی نانو صفحات کاسته شده و صفحات نیز پهن تر شده اند. همچنین فاصله ی بین این صفحات نیز کاهش یافته است و در نهایت این تصاویر گویای آن است که با افزایش زمان لایه نشانی از ۶۰ به ۷۰ min، نانو صفحات نسبت به هم فشرده تر شده اند.



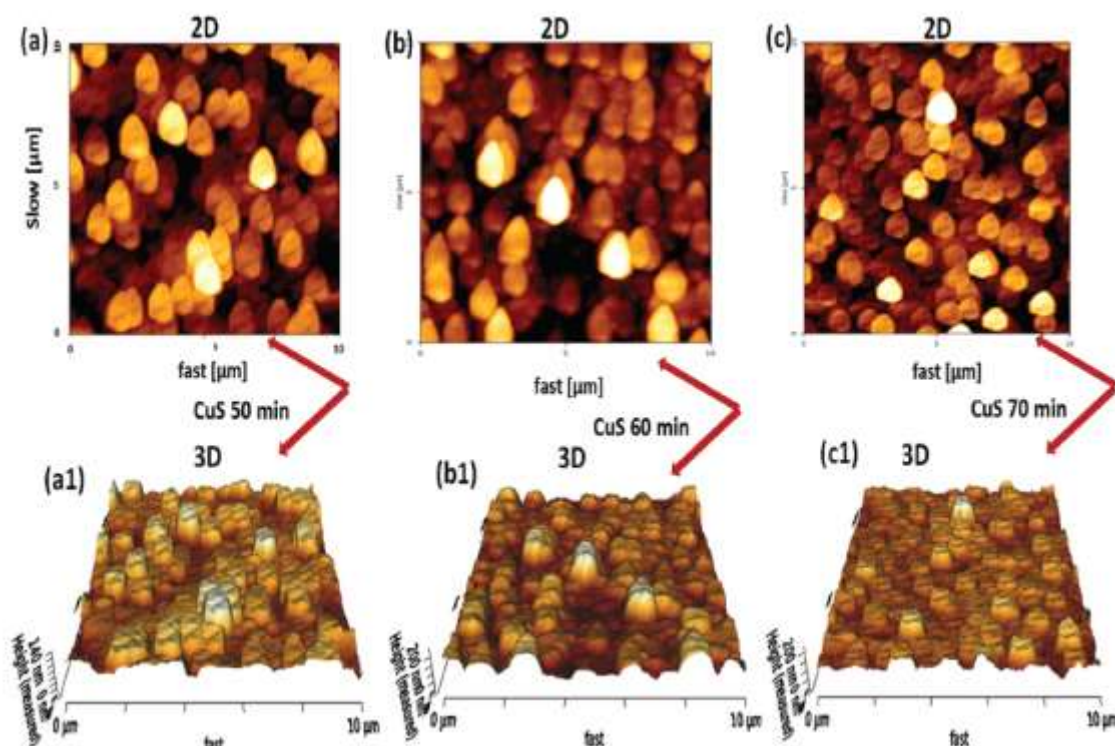
شکل ۲۲-۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی [۲۰].

در شکل ۲۳-۱ تصاویر مقطع عرضی گرفته شده از نمونه های رشد یافته نشان داده شده است. این تصاویر بیانگر آن است که میزان ضخامت لایه های رشد یافته در بازه های زمانی مختلف ۵۰، ۶۰ و ۷۰ nm، به ترتیب برابر با ۸۰۰ nm، ۹۸۵ nm و ۱/۱۲ μm می باشد که گویای آن است که با افزایش زمان لایه نشانی ضخامت لایه ها افزایش یافته است.



شکل ۱-۲۳: تصاویر مقطعی نمونه های مورد بررسی [۲۰].

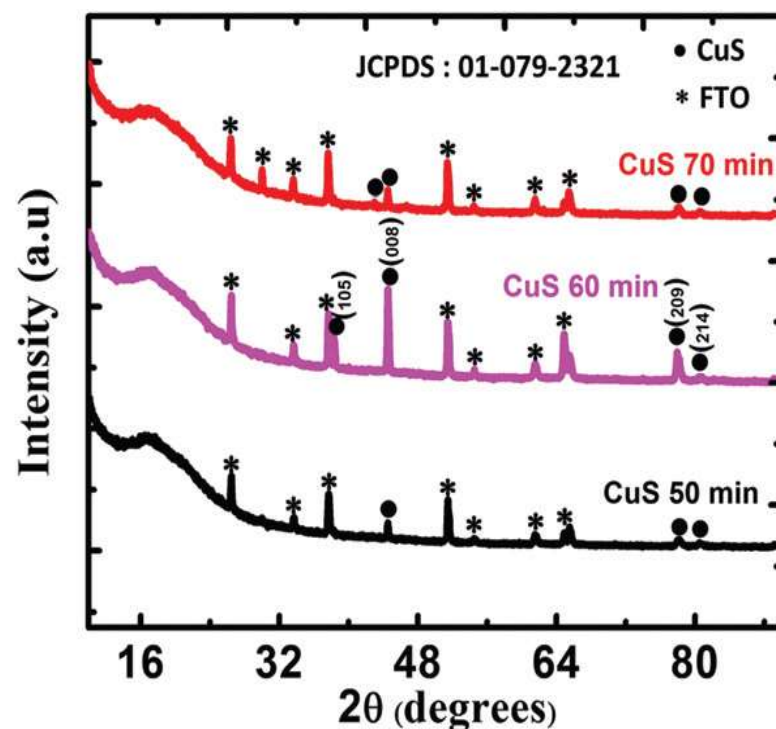
تصاویر دو و سه بعدی AFM از لایه های رشد داده شده در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است. این تصاویر نشانگر آن است که لایه ها به طور یکنواخت سطوح زیرلایه را پوشانده اند. زبری سطح در این نمونه ها با افزایش زمان لایه نشانی به ترتیب برابر با ۲۲/۹۶، ۳۶/۳۲ و ۲۵/۵۵ nm است.



شکل ۱-۲۴: تصاویر دو و سه بعدی AFM از نمونه های مورد بررسی [۲۰].

شکل ۱-۲۵ طیف XRD لایه های رشد یافته را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که نمونه های تهیه شده در بازه های زمانی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ min، همگی دارای ساختار بس بلوری

می باشند. قله هایی که در طیف XRD نمونه ها در امتداد صفحات (۱۰۵)، (۰۰۸)، (۲۰۹) و (۲۱۴) به ترتیب در زوایای $2\theta \sim 38/8^\circ$ ، $2\theta \sim 44/3^\circ$ ، $2\theta \sim 78/5^\circ$ و $2\theta \sim 80/9^\circ$ یافت شده اند، حاکی از این می باشند که در هر سه نمونه ماده در فاز هگزاگونال (شش گوشه) رشد یافته است. همچنین مشاهده می شود که جهت گیری ترجیحی در هر سه نمونه در امتداد جهت (۰۰۸) می باشد. چنانچه ملاحظه می شود، با افزایش زمان لایه نشانی، قله های جدید در طیف XRD نمونه ها در زوایای $2\theta \sim 38/8^\circ$ و $2\theta \sim 43/1^\circ$ یافت می شوند.



شکل ۱-۲۵: طیف XRD نمونه های مورد بررسی [۲۰].

فصل دوم

مروری بر روش های مشخصه یابی لایه های نازک

ناتو ساختار سولفید مس

۲-۱ مقدمه

امروزه تکنیک‌ها و تجهیزات مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد. تکنیک‌های تحلیلی مورد استفاده در شناسایی مواد، برای رسیدن به تصویر بزرگ شده‌ای از نمونه است. این تصویر به دست آمده از ساختار داخلی ماده، موجب رسیدن ما به اطلاعات مهمی نظیر توپوگرافی، توزیع و فراوانی عناصر موجود در نمونه، فازهای تشکیل دهنده ی ماده و ... می گردد. در این پروژه برخی از این تکنیک‌ها جهت مشخصه یابی لایه‌های نازک نانوساختار سولفید مس به کار گرفته شده است. آنالیزهای مورد استفاده در این تحقیق شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱، پراش پرتو ایکس (XRD)^۲، اثر سبک^۳، مشخصه یابی الکتریکی^۴ و طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)^۵ می‌باشد. در ادامه به معرفی این تکنیک‌ها و دستگاه‌های به کار گرفته شده می‌پردازیم.

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه های رشد یافته از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. این میکروسکوپ یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ های الکترونی است که کاربرد های بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. شکل ۲-۱-الف) طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می دهد. در این میکروسکوپ ها تفنگ الکترونی منبع نسبتا پایداری از الکترون است که پرتو الکترونی را گسیل می کند. تفنگ های الکترونی از نظر ساز و کار به دو دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ۱- تفنگ های الکترونی گرما یونی^۶ که بر مبنای پدیده ی گرما یونی عمل می‌کنند. در این نوع، با گرم شدن تفنگ تا دمایی بسیار بالا، درصد معینی از الکترون های آن به سطح

¹ Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM)

² X-ray Diffraction (XRD)

³ Seebeck Effect

⁴ Electrical Characterization

⁵ UV-Vis Spectrophotometry

⁶ Thermoionic Guns

مشخصی از انرژی می رسند و می توانند سطح آن را ترک کنند و ۲- تفنگ های الکترونی گسیل میدانی^۱ که از پدیده ی تونلی جهت تولید الکترون استفاده می کنند. در این نوع تفنگ الکترونی، سطح تحت یک ولتاژ بسیار بالا قرار می گیرد و الکترون ها می توانند سطح آن را ترک کنند [۲۱].



شکل ۲-۱: (الف) طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و (ب) نمایی از دستگاه FESEM مدل Hitachi S.4160 در دانشگاه تهران، به کار رفته در بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها.

برای کار با میکروسکوپ الکترونی روبشی به محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ های موجود به خلأ مناسب می رسد. وقتی که خلأ مورد نیاز حاصل شد، پرتوی الکترونی تولید و توسط لنز های الکترو مغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می شود. در نتیجه ی برخورد پرتو الکترونی با نمونه، سیگنال های مناسب تولید می شوند که توسط آشکارساز ها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات مورد نظر تبدیل می شوند [۲۲].

نکته ی قابل توجه این که سطح نمونه ها باید رسانا باشند تا امکان حرکت الکترون های پرتو الکترونی روی سطح فراهم شود و پرتو های الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند. زیرا اگر تجمع کنند، باعث شکسته شدن پرتو الکترونی و تغییر مسیر الکترون ها می شوند که پیامد نامطلوب

^۱ Field Emission Guns

این پدیده، سفید شدن قسمت هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه ی سفید شده وجود نخواهد داشت. برای رسانا کردن سطح نمونه های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوشش های کربنی استفاده می شود که به روش رسوب فیزیکی بخار^۱ یا کندوپاش^۲ بر سطح اعمال می شود [۲۳].

در شکل ۲-۱-ب) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل Hitachi S.4160 که از آن جهت مطالعه ی مورفولوژی سطح نمونه ها استفاده کرده ایم، نشان داده شده است.

۲-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات مواد می باشد که در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاهو کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلور ها به کار گرفته شد. این روش از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فاز ها و ساختار بلورین مواد است، بسیار اهمیت دارد. از مزایای عمده ی این آنالیز، می توان به غیر مخرب بودن آن اشاره نمود.

شکل ۲-۲-الف) طرح کلی یک دستگاه پراش پرتو ایکس را نشان می دهد. این دستگاه از بخش های مختلفی شامل منبع پرتو ایکس، نمونه، آشکارساز و فیلتر های اپتیکی (نوری) پرتو ایکس تشکیل می شود. اساس عملکرد این دستگاه مطابق قانون براگ^۳، به این صورت است که پرتو ایکس در زوایای مختلف به نمونه تابیده شده و پس از پراکندگی، توسط آشکارساز دریافت می شود و شدت آن بر اساس زاویه های مختلف برخورد، به صورت نموداری نمایش داده می شود. اگر تداخل سازنده صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراشیده زیاد شده و در زاویه ی خاصی تشکیل قله ای را می دهد و اگر تداخل ویرانگر صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراشیده کم است. مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم های

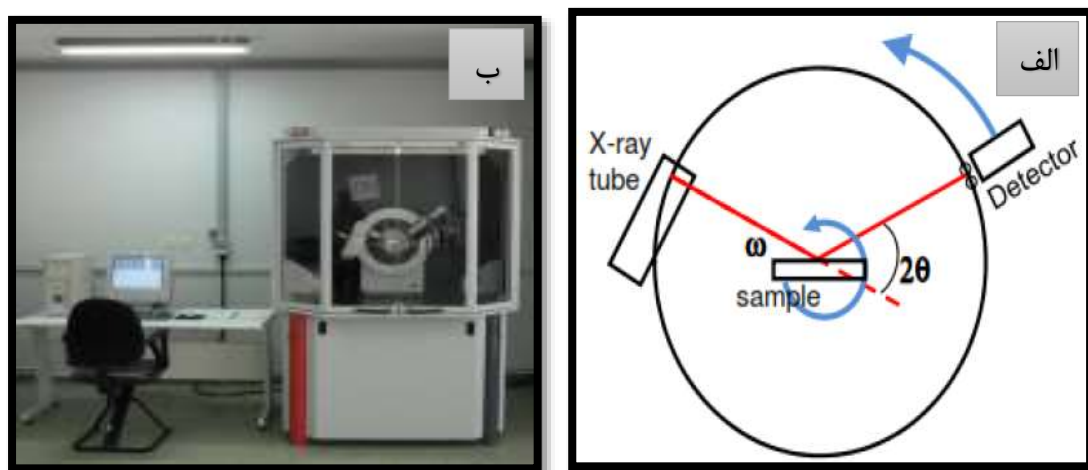
¹ Physical Vapor Deposition

² Sputtering

³ Bragg's Law

متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. بنابراین الگوی پراش هر ترکیب منحصر به فرد است. با مطالعه‌ی زاویه‌ای که قله‌های XRD در آن تشکیل می‌شوند و شدت نسبی هر قله، می‌توان نوع مواد و فاز آن‌ها را به صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف قله‌های مشخص تشکیل نمی‌دهند. در حالی که مواد بلوری که ساختار منظمی دارند، قله‌های مشخص در زوایای مشخص ایجاد می‌کنند که با استفاده از پایگاه داده موسوم به JCPDS^۱ و با کمک روش جست و جو و تطبیق می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود [۲۴].

شکل ۲-۲ (ب) تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance Bruker که از آن برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌هایمان استفاده کرده ایم، نشان داده شده است. در این دستگاه پس از قرار گرفتن لایه‌ها در محل مورد نظر، پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ (برابر با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$) به سطح لایه فرود می‌آید و از آن‌جا که نگه‌دارنده‌ی لایه قابل چرخش است، پرتو فرودی می‌تواند در محدوده‌ی زاویه‌ای $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ سطح لایه‌ی نازک را جاروب کند.



شکل ۲-۲: (الف) طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و (ب) تصویر دستگاه XRD مدل D8-Advance Bruker در دانشگاه دامغان، به کار رفته در مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها.

^۱Joint Committee of Powder Diffraction Society

۲-۴ اثر سبیک

از آزمایش اثر سبیک می توان برای تعیین نوع حامل های اکثریت در یک نیم رسانا و در نتیجه تعیین نوع رسانندگی الکتریکی نیم رسانا استفاده کرد. طبق پدیده ی سبیک، اگر دو سر یک نیم رسانا، در دو دمای مختلفی قرار گیرند، این اختلاف دما موجب اختلاف پتانسیل بین این دو سر می شود. هرگاه رسانندگی الکتریکی نیم رسانا از نوع p باشد، در این حالت حفره ها حامل های اکثریت و الکترون ها حامل های اقلیت بوده و جریان الکتریکی عمدتاً از طریق سوق حفره ها ایجاد می شود. وقتی این نمونه نخست تحت گرادیان دمایی قرار گیرد، حفره ها در قسمت گرم تر که دارای سرعت بیشتری نسبت به حفره های قسمت سرد اند، جایگاه خود را ترک کرده و به سمت بخش سرد تر پخش شوند. در نتیجه، سر گرم نمونه پتانسیل منفی و سر سرد پتانسیل مثبت ایجاد می شود. چنانچه نمونه نیم رسانای نوع n باشد، چون در این نوع نیم رسانا حامل های اکثریت الکترون های آزادند و حفره ها در اقلیت هستند، جریان عمدتاً از حرکت الکترون های آزاد تأمین می گردد. حال در صورت اعمال یک گرادیان دمایی به نمونه الکترون های آزاد در سر گرم تر نمونه که دارای سرعت بیشتری نسبت به الکترون های آزاد قسمت سرد می باشند، جایگاه خود را ترک کرده و به سمت بخش سرد تر می روند. در نتیجه، در سر گرم نمونه پتانسیل مثبت و در سر سرد پتانسیل منفی ایجاد می شود.

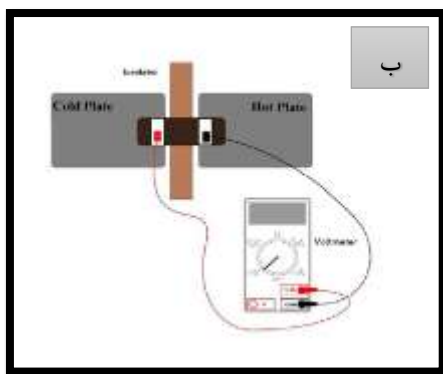
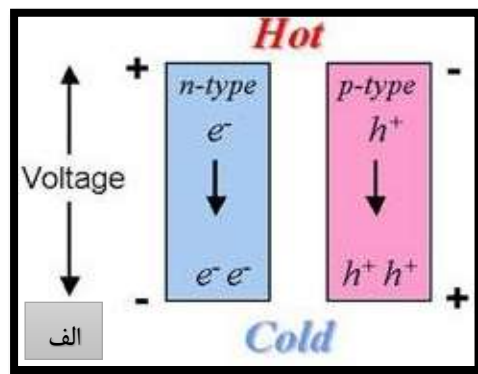
در این اثر (سبیک) رابطه ی بین اختلاف پتانسیل الکتریکی (ΔV) ایجاد شده با اختلاف دما (ΔT) به صورت زیر می باشد [۲۵]:

$$\Delta V = S \Delta T \quad (۱-۲)$$

که در آن S ضریب سبیک نامیده می شود و مقدار آن از رابطه ی زیر به دست می آید [۲۵]:

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

در رابطه‌ی فوق m جرم حامل، k ثابت بولتزمن، q بار حامل، ρ مقاومت ویژه و $\rho_0 = 5 \times 10^{-6} \Omega.m$ است. چنانچه از معادله‌ی (۲-۲) پیداست، ضریب S با مقاومت ویژه ρ (ماده رابطه‌ی مستقیم دارد. شکل ۲-۳-الف) طرح شماتیکی از ساز و کار رخ داده در اثر سبیک در نیم رسانا های نوع n و p در شکل ۲-۳-ب) تصویر شماتیکی از دستگاه اثر سبیک و در شکل ۲-۳-ج) تصویر دستگاه اثر سبیک که برای تعیین نوع رسانندگی نمونه‌ها از آن استفاده شد، را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: (الف) طرح شماتیکی از مکانیسم رخ داده در اثر سبیک در نیم رساناهای نوع p و n ، (ب) تصویر شماتیکی از دستگاه اثر سبیک و (ج) تصویر دستگاه اثر سبیک در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته در تعیین نوع رسانندگی نمونه‌ها.

۲-۵ مشخصه یابی الکتریکی

به منظور بررسی مشخصه‌ی جریان - ولتاژ ($I-V$) نمونه‌های رشد داده شده از دستگاه آنالیز الکترو شیمیایی استفاده شد. نحوه‌ی آماده‌سازی نمونه‌ها به این صورت بود که ابتدا آن‌ها را در ابعاد

$1 \times 1 \text{ cm}^2$ برش داده و سپس مطابق با شکل ۲-۴ با تماس دو سیم نازک مسی به سطح لایه ها با استفاده از چسب نقره، یک اتصال فلز - نیم رسانا ایجاد می کنیم.



شکل ۲-۴: اتصال فلز - نیم رسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه ها.

پس از آماده سازی نمونه، در ادامه با متصل کردن پایانه های خروجی دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی به اتصالات نمونه ی مورد نظر و اعمال ولتاژ در یک بازه ی مشخص، میزان جریان الکتریکی عبوری از لایه را اندازه گیری می کنیم.

در شکل ۲-۵ نمایی از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 که از آن جهت بررسی رسانندگی سطحی نمونه ها استفاده کرده ایم، نشان داده شده است.

اتصال فلز - نیم رسانا می تواند یک اتصال یکسو کننده و یا اهمی باشد. از روی تغییرات I بر حسب V می توان رفتار الکتریکی (یکسو شونده یا اهمی) نمونه ها را دریافت. اگر تغییرات فوق به صورت غیر خطی باشد، یک اتصال یکسو شده و چنانچه نمودار تغییرات به صورت خطی باشد، اتصال اهمی می باشد [۲۶].

در صورت فراهم شدن یک اتصال اهمی می توان با استفاده از رابطه ی (۱-۲) مقدار مقاومت الکتریکی سطحی^۱ لایه های رشد یافته را محاسبه کرد [۲۷]:

$$R_s = \frac{V}{I} \quad (۳-۲)$$



شکل ۲-۵: تصویر دستگاه آنالیز الکترو شیمیایی مدل PGS 2065 در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته در بررسی رسانندگی سطحی نمونه ها.

۲-۶ طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)

به منظور بررسی رفتار جذبی و عبوری نمونه ها در بازه ی طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ از دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) استفاده شد. این روش یکی از تکنیک های مورد استفاده برای شناسایی مواد مبتنی بر برهم کنش نور و ماده می باشد.

در شکل ۲-۶ تصویری از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo - 1800 که از آن جهت مشخصه یابی اپتیکی نمونه ها استفاده کرده ایم، نشان داده شده است.

^۱ Sheet Resistance

به منظور استفاده از این دستگاه در ابتدا باید دستگاه را کالیبره کرد. این دستگاه دو جایگاه دارد که به هنگام کالیبراسیون (تنظیم صفر دستگاه) دو قطعه از زیرلایه ی مورد استفاده را در این دو محل قرار می دهیم. بعد از انجام کالیبراسیون، به هنگام اندازه گیری میزان عبور یا جذب نمونه ها به ازای طول موج های مختلف، در یک جایگاه نمونه ی (مرجع) و در دیگری زیرلایه ی به کار رفته (شاهد) را قرار می دهیم. پس از عبور نور از نمونه ی لایه ی نازک، دستگاه شدت نور عبوری (و یا جذبی) را بر حسب تابعی از طول موج اندازه گیری می کند. نسبت شدت نور عبوری از نمونه (I) به شدت نور اولیه (I_0) عبور (T) نامیده می شود. جذب (A) بر مبنای عبور تعریف می شود [۲۸]:

$$A = \text{Log} (T) \quad (۴-۲)$$



شکل ۴-۲: دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل Shimadzu – 1800 در دانشگاه صنعتی شاهرود به کار رفته در مشخصه یابی اپتیکی نمونه ها.

با استفاده از داده های حاصل از این دستگاه، می توان برخی از خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل گاف نواری را محاسبه کرد.

۲-۶-۱ گاف نواری

به گستره ی انرژی ممنوع بین لبه ی نوار ظرفیت و لبه ی نوار رسانش، گاف نواری (گاف انرژی) گفته می شود. با استفاده از طیف دریافتی (عبور یا جذب) می توان گاف نواری ماده ی مورد نظر را تعیین نمود.

در مواد نیم رسانا رابطه ی بین ضریب جذب (a) با گاف نواری ماده (E_g)، طبق رابطه ی (۲-۵) تعریف می شود [۱۰ و ۲۹]:

$$(ahv) = A(hv - E_g)^m \quad (2-5)$$

که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، E_g گاف نواری ماده و A یک ثابت است. در صورت غیر مستقیم بودن گاف نواری $m=2$ و در صورت مستقیم بودن آن $m=0.5$ خواهد بود. طبق معادله ی فوق با رسم منحنی $(ahv)^{1/m}$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون یابی داده ها در ناحیه ی انرژی های بالا با محور افقی به ازای $a=0$ می توان گاف نواری ماده را تعیین نمود [۱۰ و ۲۹].

عوامل گوناگونی از قبیل حضور دنباله ی نواری^۱ و همچنین پدیده ی محدودیت کوانتومی^۲ می توانند بر مقدار گاف نواری ماده ی نیم رسانا تاثیر بگذارند. در ادامه ی این بخش به معرفی این پدیده ها می پردازیم.

الف) دنباله ی نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی هایی وجود دارد که ممکن است ناشی از نواقص ذاتی (تهی جاها، نواقص پاد-نقطه ای و ...) و یا ناکاملی های غیر ذاتی (ناخالصی های شیمیایی) باشد. این ناکاملی ها و

¹ Band Tail

² Quantum Confinement

ناخالصی ها سبب ایجاد تراز های انرژی در داخل گاف نواری ماده می گردد. این تراز ها می توانند نقش تراز های دهنده یا گیرنده ی الکترونی را بر عهده داشته باشند.

تراز های انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده) از لبه ی نوار ظرفیت (E_v) و تراز های انرژی E_d (انرژی یونش بخشنده) از لبه ی نوار رسانش (E_c) اندازه گیری می شوند [۳۰]. وجود این تراز ها در حد تراکم های بالا می تواند منجر به شکل گیری دنباله ی نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری ماده شود. در مواد مانند آمورف که پتانسیلی با تناوب کاتوره ای برقرار است، وجود نظم کوتاه برد و غیبت نظم بلند برد لبه های نوار را پهن می کند و به صورت دنباله در می آورد [۳۱].

ب) محدودیت کوانتومی

معمولا هنگامی که ابعاد ذرات تشکیل دهنده ی یک لایه بین ۱ تا ۱۰۰ nm باشند، نانو ذره نامیده می شوند. به طور کلی مواد دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع هستند. نانو ذرات در هر سه بعد در مقیاس نانو هستند. ابعادی از مواد نانو ساختار که در مقیاس نانو هستند، اصطلاحاً محدودیت کوانتومی دارند. محدودیت کوانتومی به این معنی است که به دلیل محدودیت ابعاد در مقیاس نانو، نوارهای انرژی به صورت تراز های انرژی گسسته در آمده و هر چه ابعاد کوچکتر باشد، فاصله ی بین ترازهای انرژی از هم بیشتر می شود و بر عکس. در نتیجه انتظار می رود، با تغییر اندازه ی نانو ذرات فاصله ی بین تراز های انرژی و در نتیجه میزان گاف نواری در آن ها تغییر کند. هر چه اندازه ی نانو ذرات کوچکتر شود، فاصله ی بین تراز های انرژی بیشتر و در نتیجه گاف نواری ماده بزرگتر می شود و برعکس. هر چه اندازه ی نانو ذرات بزرگتر باشد، فاصله ی بین تراز های انرژی کمتر و در نتیجه گاف نواری ماده کوچکتر و نهایتاً در شرایط ذرات بزرگ گاف نواری ماده به شرایط کپه ای میل می کند [۱].

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه ی لایه های

نازک نانو ساختار سولفید مس

۳-۱ مقدمه

در طی چند سال اخیر با پیشرفت فناوری نانو، علم لایه های نازک شمار زیادی از تحقیقات در حوزه های گوناگون را به خود اختصاص داده است. خواص فیزیکی لایه های نازک نظیر خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی، ساختاری و ... به پارامتر های زیادی وابسته است که این پارامتر ها مربوط به روش رشد لایه، نوع ماده، و زیرلایه می باشند. از پارامتر های مرتبط با روش رشد می توان به روش رشد، میزان خلا، جریان گاز عبوری در حین فرایند رشد لایه، سرعت لایه نشانی، دمای لایه نشانی و ... اشاره کرد. در این بخش ابتدا به اختصار به معرفی روش های لایه نشانی پرداخته و سپس به معرفی روش حمام شیمیایی که در این تحقیق برای رشد لایه ها از آن استفاده کرده ایم و نیز به جزئیات مراحل رشد و آماده سازی نمونه ها می پردازیم.

۳-۲ روش های رشد و سنتز لایه های نازک

امروزه روش های گوناگونی برای رشد لایه های نازک وجود دارد. در هر یک از این روش ها بسته به نوع کاربرد، کیفیت و شرایط لایه ی نازک ایجاد شده متفاوت است. روش های تهیه ی لایه های نازک را اساساً می توان به دو گروه روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم بندی کرد. از روش های فیزیکی می توان از روش های تبخیر^۱، کندوپاش^۲، رو آراستی با پرتو مولکولی (MBE)^۳ و ... نام برد. از روش های شیمیایی می توان به روش حمام شیمیایی (CBD)^۴، سل - ژل^۵، اسپری پایرولیز^۶ و ... اشاره کرد [۳۲]. در ادامه به معرفی روش حمام شیمیایی (CBD) که در این تحقیق برای تهیه ی نمونه ها از آن استفاده کرده ایم، پرداخته ایم.

¹ Evaporation

² Sputtering

³ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

⁴ Chemical Bath Deposition (CBD)

⁵ Sol-Gel

⁶ Spray Pyrolysis

۳-۳ روش حمام شیمیایی (CBD)

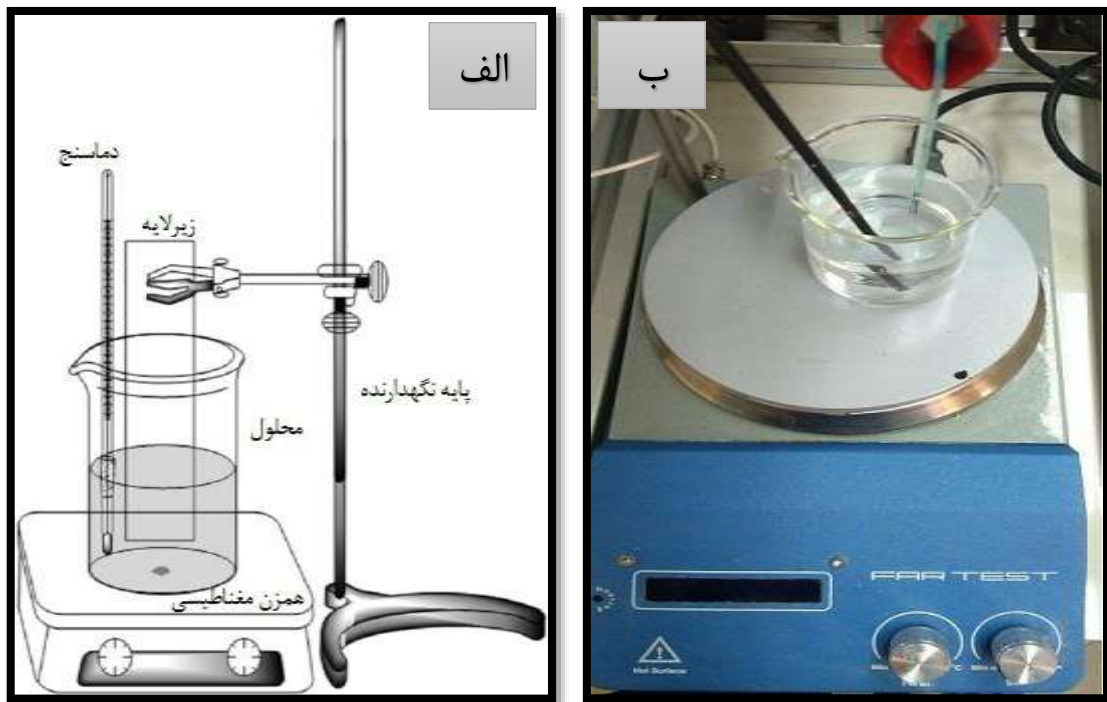
روش CBD به لحاظ سادگی و اقتصادی بودن از دیر باز مورد توجه زیادی قرار گرفته است. همچنین می توان سطوح بزرگ را با این روش لایه نشانی کرد. اساس این روش بدین گونه است که محلول بوجود ی آورنده لایه در داخل ظرفی ریخته شده و سپس زیرلایه به طور عمودی یا افقی و یا حتی به صورت زاویه دار در ظرف حاوی محلول فرو برده می شود. با گذشت یک بازه ی زمانی، ماده ی مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب گذاری می شود.

رشد لایه بر روی یک زیرلایه به روش CBD عمدتاً به دو صورت انجام می شود که عبارتند از: ۱- یون به یون^۱ و ۲- خوشه به خوشه^۲. در طی فرآیند یون به یون، شکل گیری لایه ی نازک با تغلیظ یون ها در سطح واکنش همراه است. ولی در فرآیند خوشه به خوشه، قبل از عمل جذب در سطح زیرلایه و تشکیل لایه ی نازک، ابتدا ذرات کلوئیدی تشکیل شده و سپس در صورت مساعد بودن شرایط عمل تجمع (اگلومراسیون) شکل می گیرد. در عمل، هر دو فرآیند ممکن است به طور همزمان انجام شود و منجر به تشکیل لایه ی نازکی حاوی مواد کلوئیدی گردد. از میان دو ساز و کار فوق، لایه نشانی خوشه به خوشه به علت ایجاد لایه های پودری شکل و فاقد چسبندگی لازم بر روی زیرلایه، فرآیندی غیرمطلوب است. لذا برای افزایش کیفیت لایه های رشد یافته، سعی می شود با کنترل پارامتر های مهم مانند غلظت مواد واکنش گر، دما، pH محیط واکنش و زمان حضور زیرلایه در محلول واکنش، لایه نشانی از طریق واکنش های منتهی به نشست یون به یون بر سطح زیرلایه صورت گیرد [۳۳، ۳۴، ۳۵ و ۳۶].

در شکل ۳-۱-الف) و ب) به ترتیب طرح شماتیک دستگاه حمام شیمیایی و تصویر این دستگاه که از آن برای رشد و سنتز نمونه ها استفاده کردیم، نشان داده شده است.

^۱ Ion by ion

^۲ Cluster by Cluster



شکل ۳-۱: (الف) تصویر شماتیکی از دستگاه حمام شیمیایی و (ب) دستگاه حمام شیمیایی در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته برای رشد نمونه ها.

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

۳-۴-۱ معرفی و آماده سازی زیر لایه ها

در این تحقیق، از شیشه ی با ابعاد $20 \times 20 \times 3/3 \text{ mm}^3$ پوشش داده شده با FTO^1 با ضخامت 380 nm و مقدار مقاومت سطحی در حدود $15 \Omega/\text{sq}$ و شیشه ی با ابعاد $20 \times 20 \times 1/1 \text{ mm}^3$ پوشش داده شده با ITO^2 با ضخامت 80 nm و مقدار مقاومت سطحی کمتر از $8 \Omega/\text{sq}$ که به طور تجاری تهیه شده اند و نیز از شیشه ی با ابعاد $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ به عنوان زیر لایه استفاده شده است.

نکته ی مهم آن که باید مرز مشترک لایه و زیر لایه، عاری از هر گونه آلودگی و ناخالصی باشد تا اتصال در سطح مشترک به خوبی صورت گیرد. به همین منظور قبل از لایه نشانی ابتدا زیر لایه ها بایستی تمیز شوند. بدین منظور ابتدا زیر لایه ها با مایع ظرف شویی و آب شهری و سپس با آب مقطر

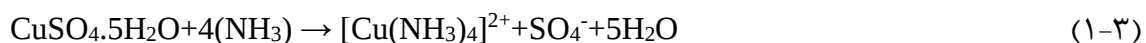
¹ $\text{SnO}_2: \text{F}$ (FTO)

² $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ (ITO)

شسته شده اند. بعد از انجام این کار زیرلایه ها با استون و سپس دوباره با آب مقطر شست و شو داده شده و در نهایت با اتانول و بعد با آب مقطر شسته شده اند. حال شیشه های شسته شده داخل یک بشر پر شده از آب مقطر، قرار داده شده و سپس به مدت ۲۰ min در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند. بعد از اتمام این مراحل زیرلایه ها با گرمکن خشک شدند [۳۷].

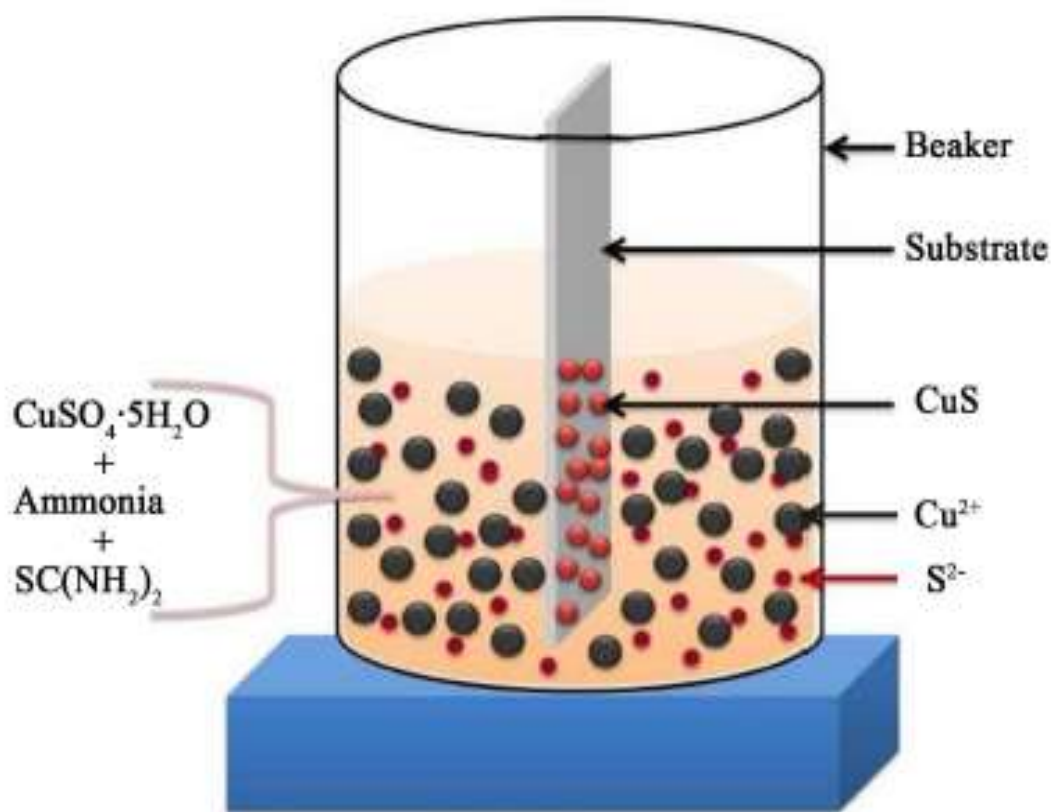
۳-۴-۲ تهیه ی محلول مورد نیاز برای تهیه ی نمونه ها

برای تهیه ی لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس از محلول سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع یون های Cu^{2+} ، محلول آمونیاک (NH_3) به عنوان عامل کمپلکس و محلول تیوره ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) به عنوان منبع یون های S^{2-} و آب دوبار تقطیر برای به حجم رساندن محلول نهایی استفاده شد. فرآیند تشکیل لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس با استفاده از مواد اولیه ی فوق طبق واکنش های زیر صورت می گیرد [۳۸ و ۳۹]:



شکل ۳-۲ طرح شماتیکی از رشد لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس را طبق واکنش های

(۱-۳) تا (۶-۳) نشان می دهد [۴۰].



شکل ۳-۲: طرح شماتیک رشد لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس به روش CBD [۴۰].

۳-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی

در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار

سولفید مس تهیه شده به روش CBD، مورد مطالعه و بحث قرار گرفته شده است. این پارامترها عبارتند از:

۱- غلظت محلول سولفات مس (CuSO₄·5H₂O) با جرم مولکولی ۲۴۹/۶۸ g/mol به ازای مقادیر ۰/۰۵،

۰/۱ و ۰/۱۵ M و بازپخت نمونه ها

۳- دمای محلول به ازای مقادیر ۲۵، ۳۰ و ۳۵ °C

۴- زمان لایه نشانی به ازای مقادیر ۲، ۳ و ۴ h

۵- نوع زیرلایه: شیشه، ITO و FTO

در ادامه جزئیات مربوط به تهیه و رشد هر گروه از نمونه ها، به طور جداگانه، به صورت جدول ارائه گردیده است.

گروه اول (متغیر غلظت محلول سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$))

جدول ۱-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول رشد جهت لایه نشانی بر روی زیرلایه ی شیشه ای با غلظت های مختلف محلول سولفات مس را ارائه می دهد.

جدول ۱-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه ی شیشه ای با غلظت های مختلف محلول سولفات مس.

نمونه ها	سولفات مس (۱۰ ml)	تیوره (۱۰ ml)	آمونیاک (۱۱ ml)	آب دو بار تقطیر	دمای محلول	زمان لایه نشانی
M ₁	۰/۰۵ M	۰/۱ M	۲۵ %	۱۹ ml	۲۵ °C	۲ h
M ₂	۰/۱ M	۰/۱ M	۲۵ %	۱۹ ml	۲۵ °C	۲ h
M ₃	۰/۱۵ M	۰/۱ M	۲۵ %	۱۹ ml	۲۵ °C	۲ h

برای تهیه ی محلول رشد جهت لایه نشانی نمونه ی M₁، ابتدا ۱۰ ml محلول ۰/۰۵ مولار سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) که با استفاده از پودر $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با جرم مولکولی ۲۴۹/۶۸ g/mol و آب دوبار تقطیر تهیه شد را در یک بشر با حجم ۵۰ ml می ریزیم. حال درون بشر یک مگنت انداخته و آن را بر روی یک همزن مغناطیسی قرار می دهیم. سپس ۱۱ ml محلول ۲۵٪ آمونیاک (NH_3) را قطره قطره به محلول سولفات مس اضافه می کنیم و حدود ۱۰ min صبر می کنیم تا کاملاً با هم مخلوط شوند. حال ۱۰ ml محلول ۰/۱ مولار تیوره ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) را که با استفاده از پودر $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ با جرم مولکولی ۷۶/۱۲ g/mol و آب دو بار تقطیر تهیه شد را به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه

می‌کنیم و حدود ۵ min صبر می‌کنیم تا انحلال صورت گیرد. در مرحله ی آخر ۱۹ ml آب دو بارتقطیر را به صورت قطره قطره به محلول اضافه می‌کنیم. بعد از حدود ۵ min زیرلایه ی شیشه ای را به طور عمودی به مدت ۲ h با استفاده از گیرنده ی نگه دارنده در محلول نگه می‌داریم تا لایه نشانی انجام گیرد.

در ادامه ی این بخش، تاثیر بازپخت نیز بر نمونه های فوق مورد بررسی قرار گرفت. عملیات بازپخت با استفاده از کوره ی تیوپی در شرایط گاز آرگون با آهنگ شارش^۱ ۱ SCCM، دمای ۴۰۰ °C با آهنگ افزایش دمای ۵ °C/min و به مدت ۲ h انجام شد. بعد از انجام عملیات بازپخت، نمونه های M₁، M₂ و M₃ به ترتیب با اسامی M_{1A}، M_{2A} و M_{3A} نام گذاری شدند.

شکل ۳-۳ تصویر کوره ی تیوپی مدل TF5/40-1500 که از آن برای انجام عملیات بازپخت استفاده شد، نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: تصویر کوره ی تیوپی مدل TF5/40-1500 در دانشگاه صنعتی شاهرود، به کار رفته برای انجام بازپخت.

¹ Standard Cubic Centimeters per Minute

گروه دوم (متغیر دمای محلول)

جدول ۲-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول رشد به منظور تهیه ی لایه ی نازک بر روی زیرلایه ی شیشه ای در دما های مختلف محلول را نشان می دهد.

جدول ۲-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیر لایه ی شیشه ای در دما های مختلف.

زمان لایه نشانی	دمای محلول	آب دو بار تقطیر	آمونیاک (۱۱ ml)	تیوره (۱۰ ml)	سولفات مس (۱۰ ml)	نمونه ها
۲ h	۲۵ °C	۱۹ ml	۲۵ %	۰/۱ M	۰/۱ M	T ₁
۲ h	۳۰ °C	۱۹ ml	۲۵ %	۰/۱ M	۰/۱ M	T ₂
۲ h	۳۵ °C	۱۹ ml	۲۵ %	۰/۱ M	۰/۱ M	T ₃

گروه سوم (متغیر زمان لایه نشانی)

جدول ۳-۳ جزئیات مربوط به شرایط محلول رشد به منظور تهیه ی لایه ی نازک بر روی زیرلایه ی شیشه ای در زمان های مختلف لایه نشانی را نشان می دهد.

جدول ۳-۳: جزئیات نمونه های رشد یافته در زمان های مختلف لایه نشانی.

زمان لایه نشانی	دمای محلول	آب دو بار تقطیر	آمونیاک (۱۱ ml)	تیوره (۱۰ ml)	سولفات مس (۱۰ ml)	نمونه ها
۲ h	۲۵ °C	۱۹ ml	۲۵ %	۰/۱ M	۰/۱۵ M	t ₁
۳ h	۲۵ °C	۱۹ ml	۲۵ %	۰/۱ M	۰/۱۵ M	t ₂
۴ h	۲۵ °C	۱۹ ml	۲۵ %	۰/۱ M	۰/۱۵ M	t ₃

گروه چهارم (متغیر نوع زیر لایه)

جدول ۳-۴ جزئیات مربوط به شرایط محلول رشد جهت تهیه ی لایه ی نازک بر روی زیر لایه های

مختلف شیشه، FTO و ITO را ارائه می دهد.

جدول ۳-۴: جزئیات نمونه های رشد یافته بر روی زیر لایه های شیشه، FTO و ITO.

نمونه ها	سولفات مس (۱۰ ml)	تیوره (۱۰ ml)	آمونیاک (۱۱ ml)	آب دو بار تقطیر	دمای محلول	زمان لایه نشانی
Glass (G)	۰/۱ M	۰/۱ M	۲۵ %	۱۹ ml	۳۵ °C	۲ h
FTO (F)	۰/۱ M	۰/۱ M	۲۵ %	۱۹ ml	۳۵ °C	۲ h
ITO (I)	۰/۱ M	۰/۱ M	۲۵ %	۱۹ ml	۳۵ °C	۲ h

فصل چهارم

نتایج و بحث وابسته به سنتر لایه های نازک

نانو ساختار سولفید مس

۴-۱ مقدمه

در این تحقیق تاثیر پارامتر های مختلف بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس تهیه شده به روش حمام شیمیایی، مورد مطالعه و بحث قرار گرفته شده است. پارامتر های مورد بررسی در این تحقیق شامل تاثیر غلظت یون های مس (Cu^{2+}) و باز پخت نمونه ها (بخش ۴-۲)، تاثیر دمای محلول (بخش ۴-۳)، تاثیر زمان لایه نشانی (بخش ۴-۴) و سرانجام تاثیر نوع زیرلایه (بخش ۴-۵) می باشد. مشخصه یابی های به کار گرفته شده در این پژوهش عبارتند از: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری های نوری (UV-Vis) و بررسی خواص الکتریکی و ترمو الکتریکی لایه های نازک سولفید مس. در ادامه به ارائه و بحث در مورد نتایج به دست آمده در این تحقیق می پردازیم.

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

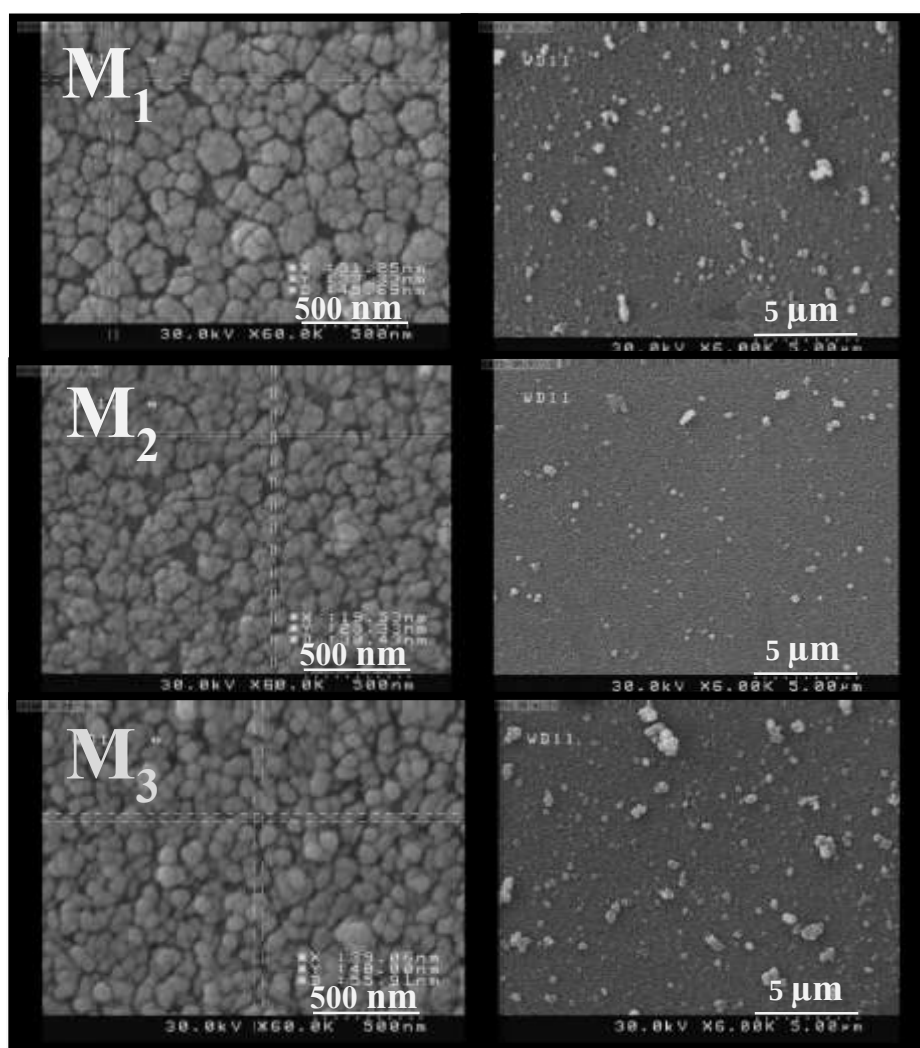
سولفید مس

غلظت محلول سهم عمده ای را در کنترل رشد لایه های نازک و نانو ساختار ها عهده دارد. در این بخش به مطالعه و بررسی این موضوع پرداخته شده است. بدین منظور عملیات لایه نشانی برای نمونه های M_1 ، M_2 و M_3 با غلظت های متغیر یون های Cu^{2+} (به ترتیب ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ M)، در دمای اتاق به مدت دو ساعت، بر روی زیرلایه ی شیشه انجام شد. جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه ی محلول سولفید مس برای تهیه ی نمونه ها در بخش (۳-۴-۳) آمده است. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، ترمو الکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم.

۴-۲-۱ بررسی نمونه های تازه رشد یافته

مطالعه ی مورفولوژی سطح

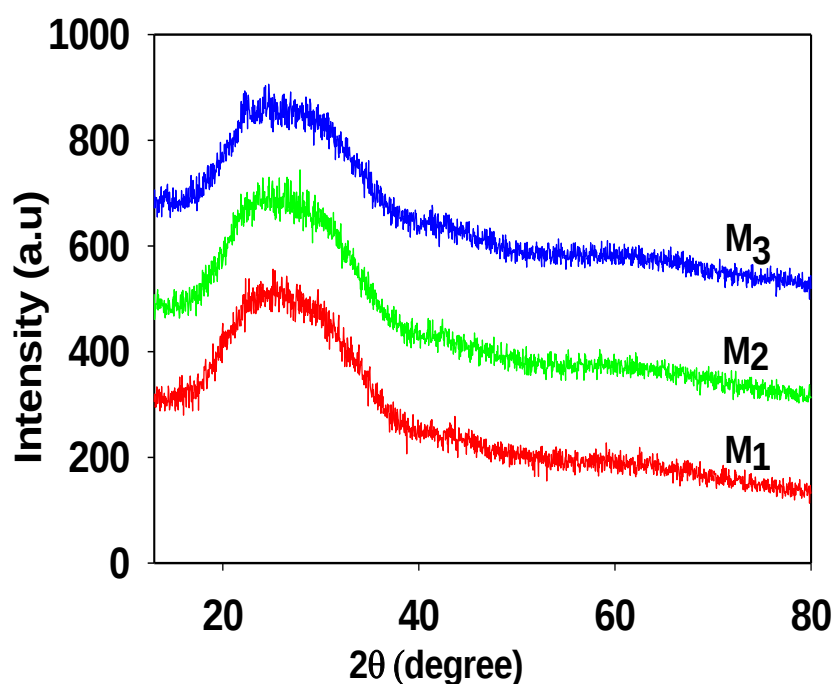
برای مطالعه ی مورفولوژی سطح نمونه ها، تصاویری از آن ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۵ μ m گرفته شد (شکل ۴-۱). در این نمونه های با ضخامت های تقریبا یکسان، این تصاویر نشانگر آن است که سطح نمونه های M_1 و M_2 از ذراتی به صورت کلوخه های متخلخل به ترتیب با ابعاد حدود ۴۰ nm و ۳۰ nm می باشند. در این بین نمونه ی M_3 از سطحی با دانه های کروی متراکم با ابعاد حدود ۵۰ nm پوشیده شده است.



شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده با غلظت های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ M.

مطالعه ی خواص ساختاری

به منظور مطالعه ی خواص ساختاری لایه های مورد بررسی از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. شکل ۲-۴ طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از طیف XRD نمونه ها نشانگر آن است که هر سه نمونه ی M_1 ، M_2 و M_3 دارای طبیعت آمورف می باشند که علت این امر می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد نمونه ها در محلول باشد. این نتیجه در توافق با نتایج دیگر محققان می باشد [۴۱ و ۱۴].

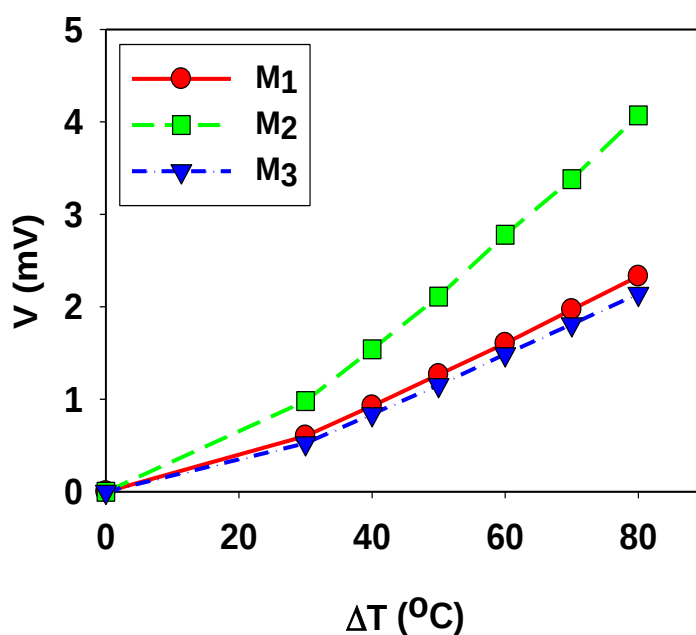


شکل ۲-۴: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی.

مطالعه ی خواص ترموالکتریکی

شکل ۳-۴ نمودار تغییرات ولتاژ - دمای حاصل از داده های اثر سیبک در نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، شیب این نمودار برای هر سه نمونه ی M_1 ، M_2 و M_3 مثبت است که گویای آن است که حامل های اکثریت در این نیم رسانا حفره ها می باشد. در

نتیجه این نیم رسانا دارای رسانندگی نوع p متأثر از وجود ترازهای شبه پذیرنده وابسته به تهی جاهای مس در جایگاه های شبکه ای نمونه های رشد داده شده می باشد [۱۰ و ۱۱]. علاوه بر این چنانچه پیداست، نمونه ی M_2 دارای بیشترین شیب تغییرات (همان ضریب S) بوده و نمونه ی M_3 از کمترین مقدار شیب برخوردار می باشد. با توجه به رابطه ی (۲-۲) تغییرات مقادیر شیب در این نمونه ها بخوبی با تغییرات میزان مقاومت الکتریکی نمونه ها که در ادامه آمده است، کاملاً مطابقت دارد.

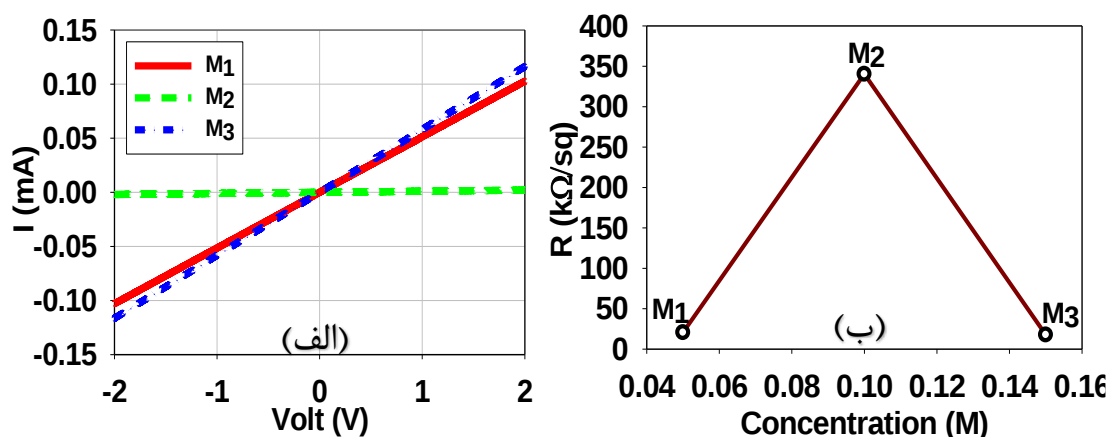


شکل ۴-۳: مشخصه ی ولتاژ - دمای نمونه های مورد بررسی.

مطالعه ی خواص الکتریکی

شکل ۴-۴ (الف) نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه ها را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که هر سه نمونه ی M_1 ، M_2 و M_3 رفتاری اهمی دارند. به کمک این داده ها و با استفاده از رابطه ی (۲-۳) می توان مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های رشد داده شده را محاسبه کرد. نتایج به دست آمده از این محاسبات نشانگر آن است که مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها با افزایش غلظت به ترتیب برابر $۲۰/۶۶ \text{ k}\Omega/\text{sq}$ ، $۳۴۰/۴۲ \text{ k}\Omega/\text{sq}$ و $۱۷/۷۷ \text{ k}\Omega/\text{sq}$ می باشد

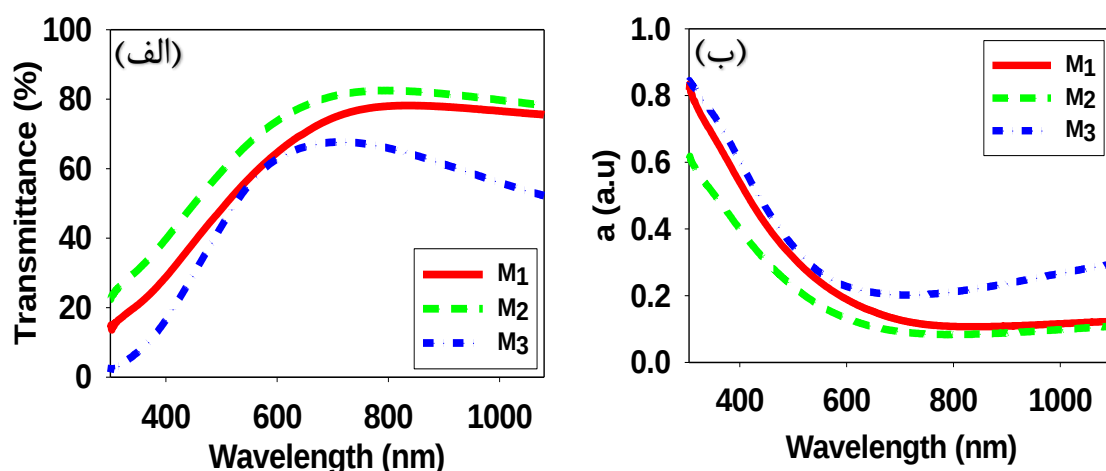
(شکل ۴-۴-ب)). چنانچه ملاحظه می شود، در بین نمونه های مورد بررسی، نمونه ی M_2 از بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا عایق گون - و نمونه ی M_3 از کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - به طور مقایسه ای، نمونه ی نسبتا فلزگون - برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند گویای تفاوت در تراکم حامل های بار آزاد ناشی از تراکم توزیع تراز های ناکاملی های شبه پذیرنده ی ذاتی در نزدیکی لبه ی نوار ظرفیت لایه های سنتز شده باشد.



شکل ۴-۴: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ نمونه های مورد بررسی و (ب) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها بر حسب غلظت مس.

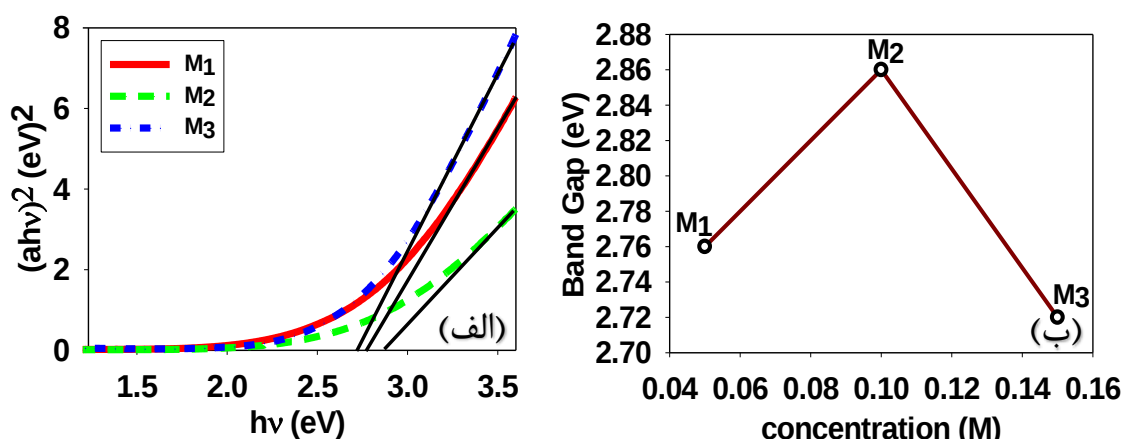
مطالعه ی خواص اپتیکی

شکل ۴-۵- (الف) و (ب)، به ترتیب طیف عبور و جذب اپتیکی نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این طیف نشانگر آن است که تغییرات میزان عبور و جذب لایه های فوق با توجه به میزان جذب نور توسط حامل های آزاد کاملاً مطابقت دارند، به طوری که نمونه ی M_2 که دارای بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی است، از بیشترین میزان عبور و کمترین جذب نوری و نمونه ی M_3 که کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی را دارا می باشد، از کمترین میزان عبور و بیشترین جذب نوری برخوردار است.



شکل ۴-۵: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی.

با داشتن طیف جذب اپتیکی نمونه ها (شکل ۴-۵-ب)، می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه ها بر اساس رابطه ی (۲-۵) و با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون یابی داده ها در ناحیه ی انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. در این عبارت a جذب، $h\nu$ انرژی فوتون های فرودی و E_g گاف نواری ماده می باشد. این تحلیل در شکل ۴-۶-الف و نتایج به دست آمده مربوط به بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب غلظت یون های Cu^{2+} در شکل ۴-۶-ب نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش غلظت به ترتیب برابر $2/76$ ، $2/86$ و $2/72$ eV می باشد. این تغییرات به خوبی با تغییرات پهنای دنباله ی نواری ناشی از حضور تراز های ناکاملی های بلوری در لایه ها که به خواص الکتریکی آن ها مربوط می شود، سازگار است، به طوری که در بین نمونه های رشد داده شده، نمونه ی عایق گون (M_2) که دارای کمترین پهنای دنباله ی نواری است، از بیشترین مقدار گاف نواری و نمونه ی به طور نسبی فلز گون (M_3) که دارای بیشترین پهنای دنباله ی نواری است، از کمترین مقدار گاف نواری برخوردار می باشد.



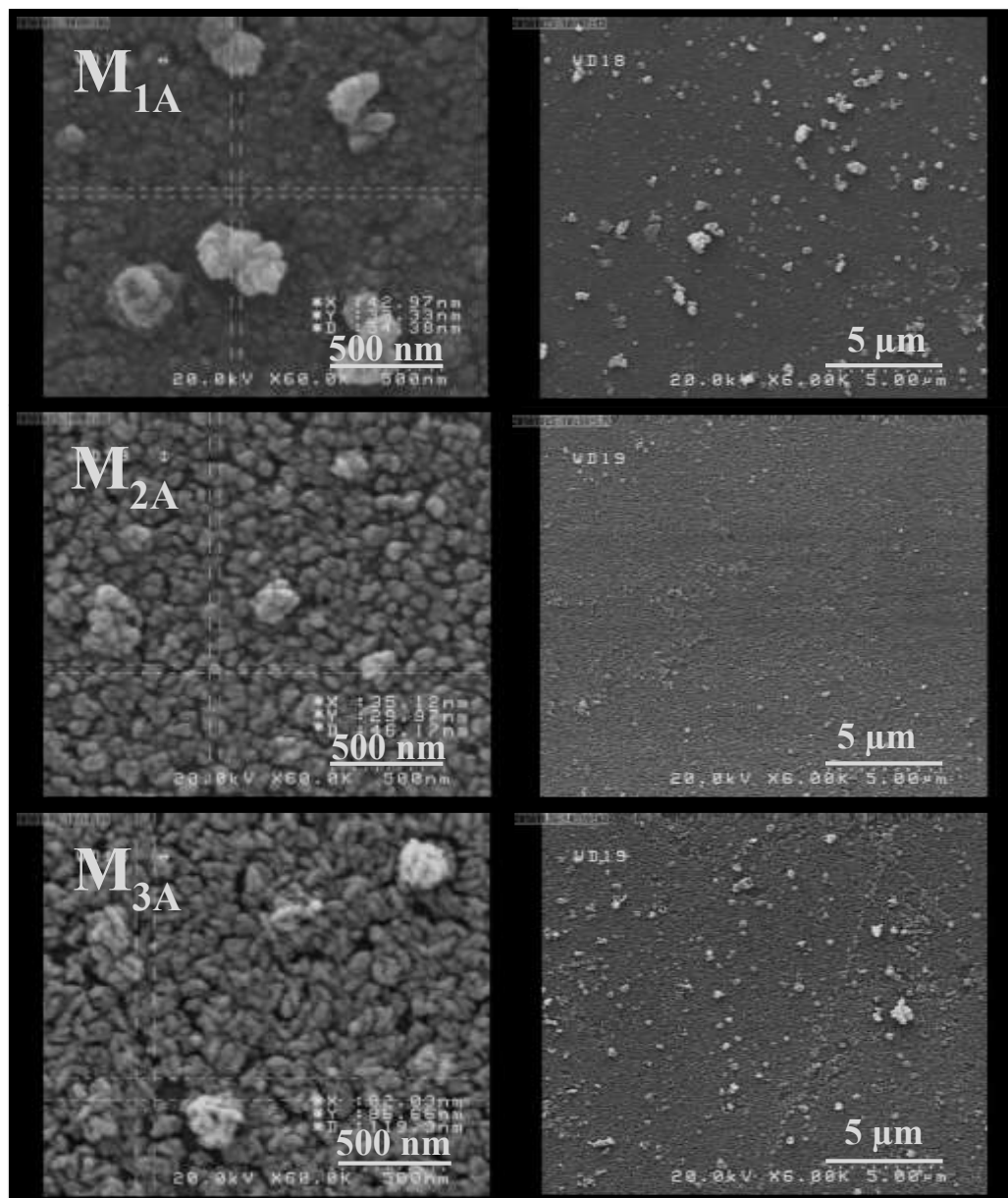
شکل ۴-۶: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب غلظت مس.

۴-۲-۲ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه ها

از آن جا که گزارشات منتشر شده حاکی از تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید مس بوده [۱۷، ۴۱]، از این رو ما نیز برای نمونه های سنتز شده با غلظت های مختلف (نمونه های M_1 ، M_2 و M_3)، عملیات بازپخت را در دمای 400°C در شرایط گاز آرگون به مدت دو ساعت انجام دادیم. بعد از بازپخت نمونه ها را به ترتیب با اسامی M_{1A} ، M_{2A} و M_{3A} نامگذاری کرده ایم. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، ترمو الکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم.

مطالعه ی مورفولوژی سطح

برای مطالعه ی مورفولوژی سطح نمونه ها، تصاویر FESEM آن ها در دو مقیاس 500 nm و $5\text{ }\mu\text{m}$ گرفته شد (شکل ۴-۷). در این نمونه های با ضخامت های تقریباً یکسان، این تصاویر نشانگر آن است که سطح نمونه های M_{1A} و M_{2A} از دانه هایی با ابعاد در حدود 50 nm و 40 nm و سطح نمونه ی M_{3A} از رشته هایی با طول 120 nm پوشیده شده است.

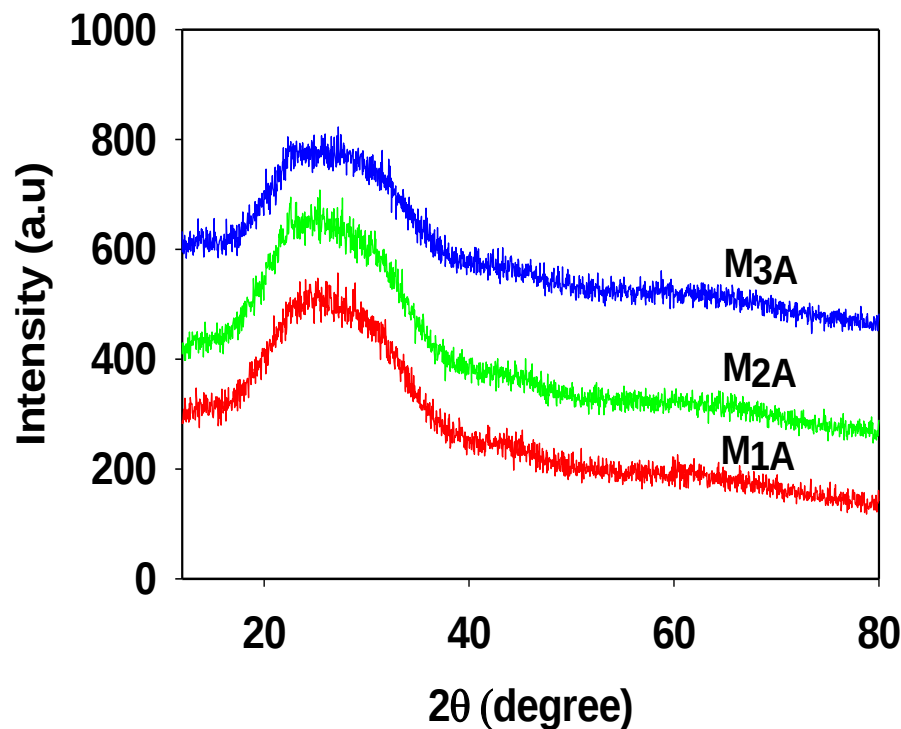


شکل ۴-۷: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده.

مطالعه ی خواص ساختاری

به منظور مطالعه ی خواص ساختاری نمونه های بازپخت شده از طیف XRD استفاده شد. شکل ۴-۸ طیف های مربوطه را نشان می دهد. همان طور که در بخش (۴-۲-۱) گفته شد، قبل از بازپخت هر سه نمونه ی M_1 ، M_2 و M_3 دارای طبیعت آمورف بودند و چنانچه این نتایج نیز نشان می دهد، بعد

از بازپخت هم هر سه نمونه همچنان از طبیعت آمورف برخوردار بوده و بازپخت در این شرایط تاثیر بر ساختار نمونه ها نداشته است. این نتیجه در توافق با گزارش دیگر محققان می باشد [۱۷ و ۴۱].

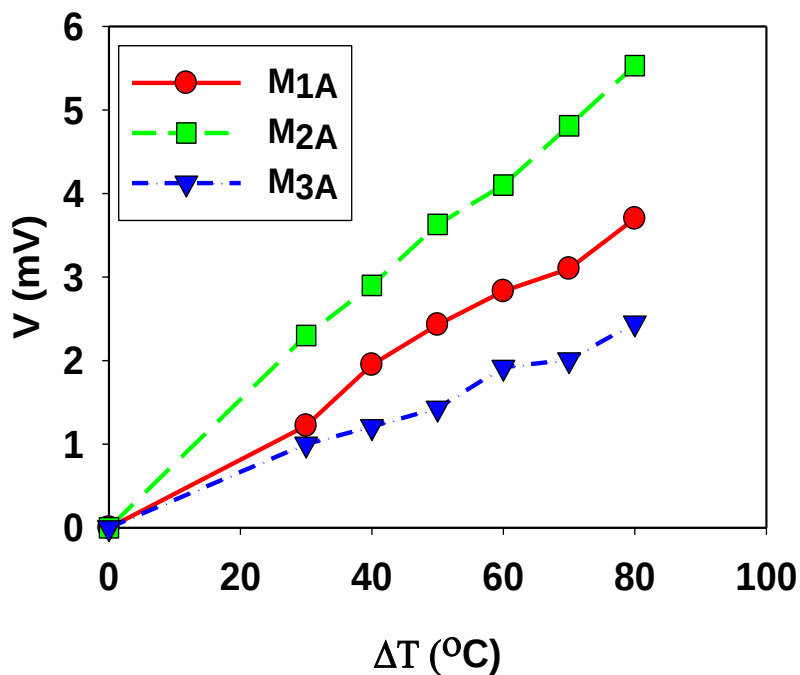


شکل ۴-۸: طیف های XRD نمونه های بازپخت شده.

مطالعه ی خواص ترمو الکتریکی

در شکل ۴-۹ نمودار تغییرات ولتاژ - دمای حاصل از آزمایش اثر سبک نمونه های مورد بررسی را بعد از انجام عملیات بازپخت نشان می دهد. همان طور که در بخش (۴-۲-۱) گفته شد، قبل از بازپخت حامل های اکثریت در هر سه نمونه، حفره ها بوده و در نتیجه دارای رسانندگی نوع p بودند. چنانچه این نتایج نشان می دهد، شیب نمودار تغییرات ولتاژ - دما بعد از بازپخت، همچنان مثبت باقی مانده است. این امر گویای آن است که بعد از بازپخت، همچنان حامل های اکثریت در این نیم رسانا حفره ها هستند. علاوه بر این چنانچه پیداست، نمونه ی M_{2A} دارای بیشترین شیب تغییرات (همان ضریب S) بوده و نمونه ی M_{3A} از کمترین مقدار شیب برخوردار می باشد. با توجه به رابطه ی (۲-۲)

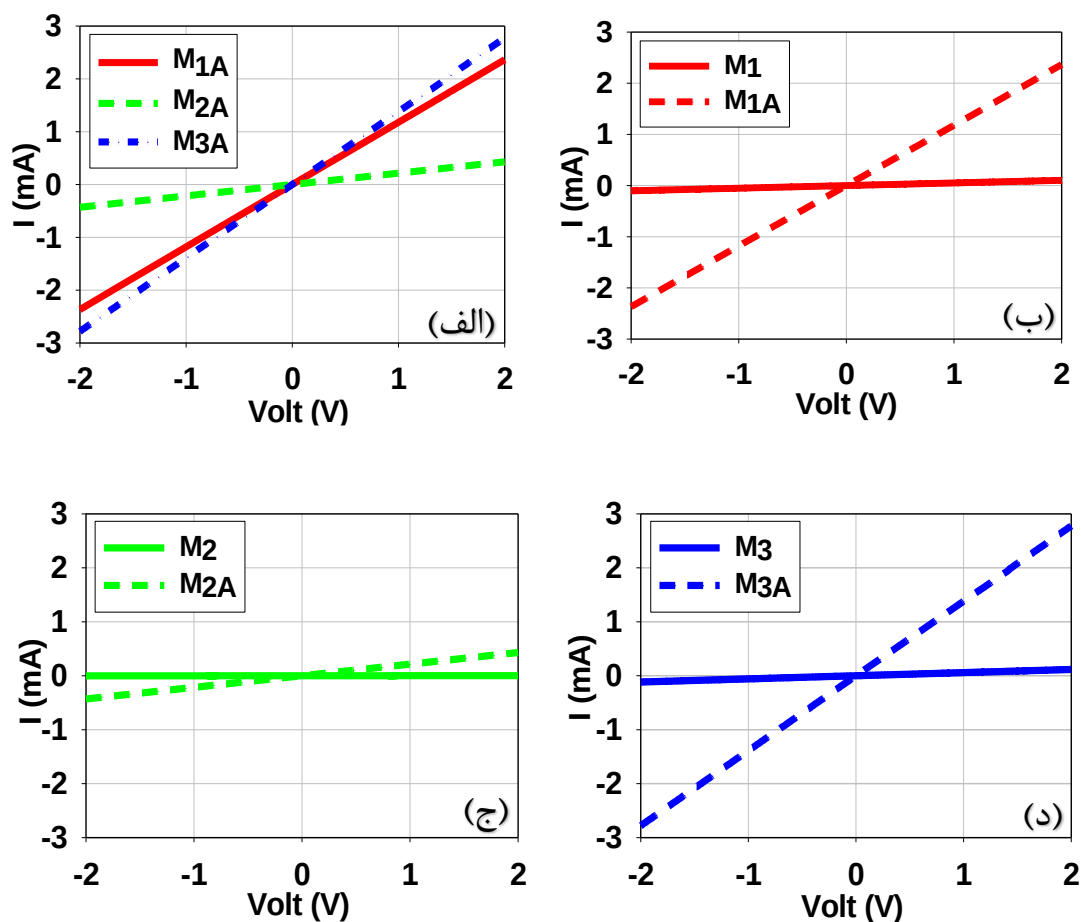
تغییرات مقادیر شیب در این نمونه ها بخوبی با تغییرات میزان مقاومت الکتریکی نمونه ها که در ادامه آمده است، کاملاً مطابقت دارد.



شکل ۴-۹: مشخصه ی ولتاژ - دمای نمونه های باز پخت شده.

مطالعه ی خواص الکتریکی

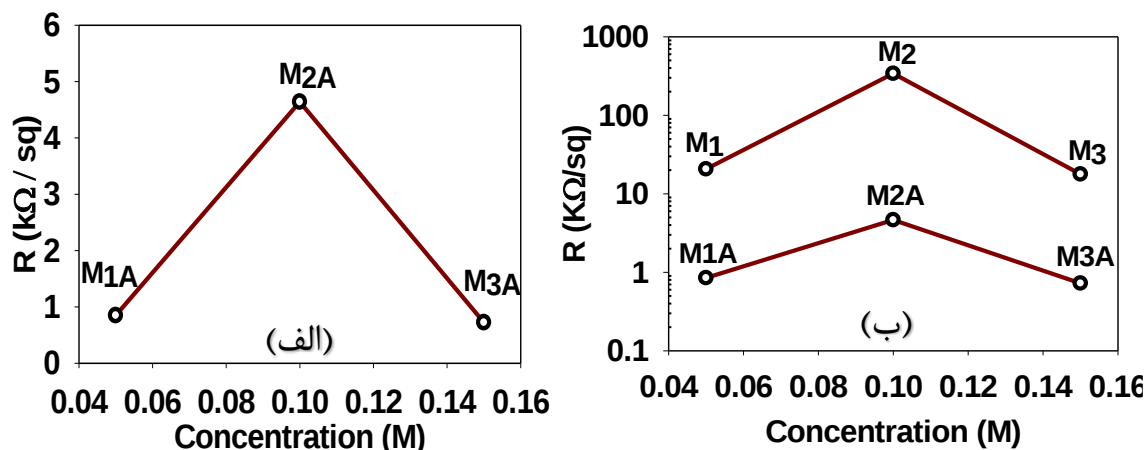
شکل ۴-۱۰ (الف) نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه ها را بعد از عملیات بازپخت ارائه می دهد. در بخش قبل ملاحظه شد که قبل از بازپخت هر سه نمونه ی M_1 ، M_2 و M_3 رفتاری اهمی دارند. این نتایج حاکی از آن است که بعد از انجام بازپخت، اتصالات همچنان مانند قبل از بازپخت، رفتاری اهمی دارند. از مقایسه ی این نمودار با نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه ها قبل از بازپخت در شکل های ۴-۱۰ (ب)، (ج) و (د)، مشاهده می شود که رسانندگی الکتریکی نمونه ها بعد از بازپخت نسبت به قبل از بازپخت، به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است.



شکل ۴-۱۰: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ نمونه های بازپخت شده و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه ها قبل و بعد از عملیات بازپخت.

به کمک داده های نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه ها و با استفاده از رابطه ی (۲-۳) می توان مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها را محاسبه کرد. نتایج حاصل از این محاسبات نشانگر آن است که مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها بعد از بازپخت با افزایش غلظت به ترتیب برابر $0.849 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ ، $4.64 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ و $0.724 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ می باشد (شکل ۴-۱۱-الف). چنانچه پیداست، در بین نمونه های بازپخت شده، نمونه ی M_{2A} از بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا عایق گون - و نمونه ی M_{3A} از کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا فلزگون - برخوردار است. شکل ۴-۱۱-ب) تغییرات مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. این تغییرات می تواند گویای افزایش قابل ملاحظه در تراکم حامل های بار آزاد ناشی از

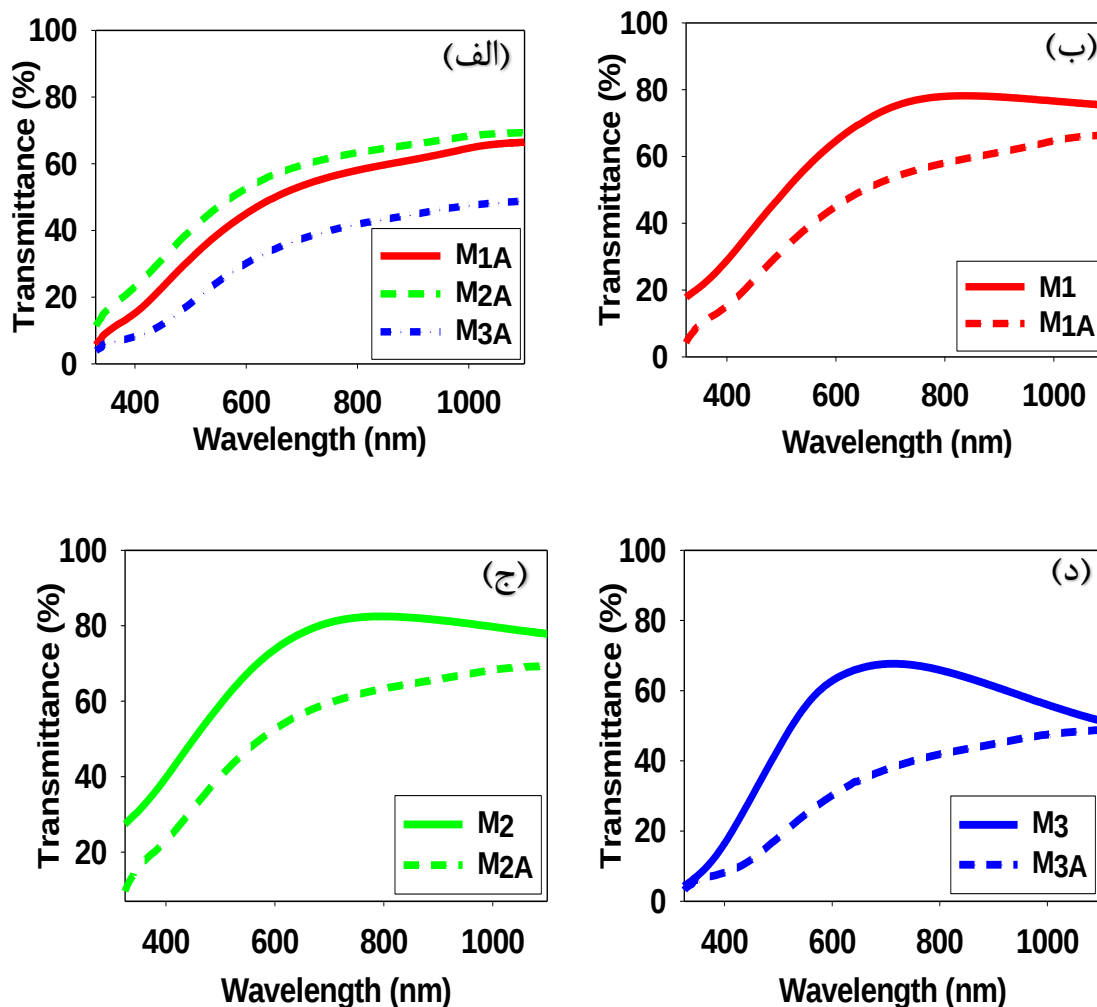
تراکم توزیع تراز های ناکاملی های شبه پذیرنده ی ذاتی در نزدیکی لبه ی نوار ظرفیت لایه های سنتز شده باشد.



شکل ۴-۱۱: (الف) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های بازپخت شده بر حسب غلظت مس و (ب) مقایسه ی مقادیر مقاومت الکتریکی سطحی در نمونه ها قبل و بعد از بازپخت.

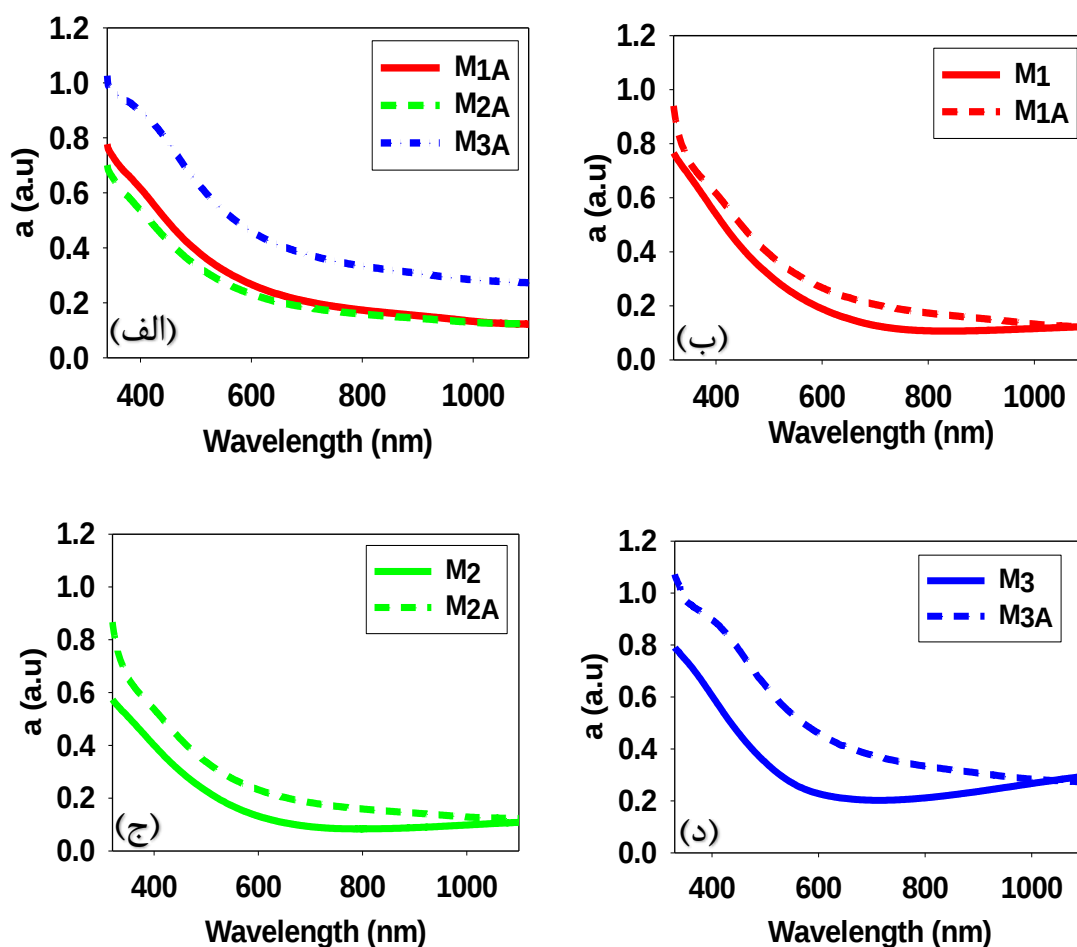
مطالعه ی خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۲- (الف) طیف عبور اپتیکی نمونه ها را بعد از بازپخت نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از این طیف ها، ملاحظه می شود که تغییرات میزان عبور نوری در نمونه ها بعد از انجام بازپخت با توجه به میزان جذب نور توسط حامل های آزاد کاملاً مطابقت دارند، به طوری که در بین نمونه های بازپخت شده، نمونه ای که دارای بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی است - نمونه ی M_{2A} - از بیشترین میزان عبور نوری و نمونه ای که کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی را دارا می باشد - نمونه ی M_{3A} - از کمترین میزان عبور نوری برخوردار می باشد. با مقایسه ی این طیف و طیف عبور اپتیکی نمونه ها قبل از انجام عملیات بازپخت (شکل ۴-۵- (الف))، که این مقایسه در شکل ۴-۱۲- (ب)، (ج) و (د) نشان داده شده است، می توان دریافت که بعد از بازپخت، نمونه ها همگی کدرتر شده و عبور نور از آن ها کاهش یافته است که این روند کاهشی متاثر از خواص الکتریکی لایه ها پس از انجام بازپخت می باشد. این نتیجه در توافق با نظر دیگر محققان می باشد [۱۷].



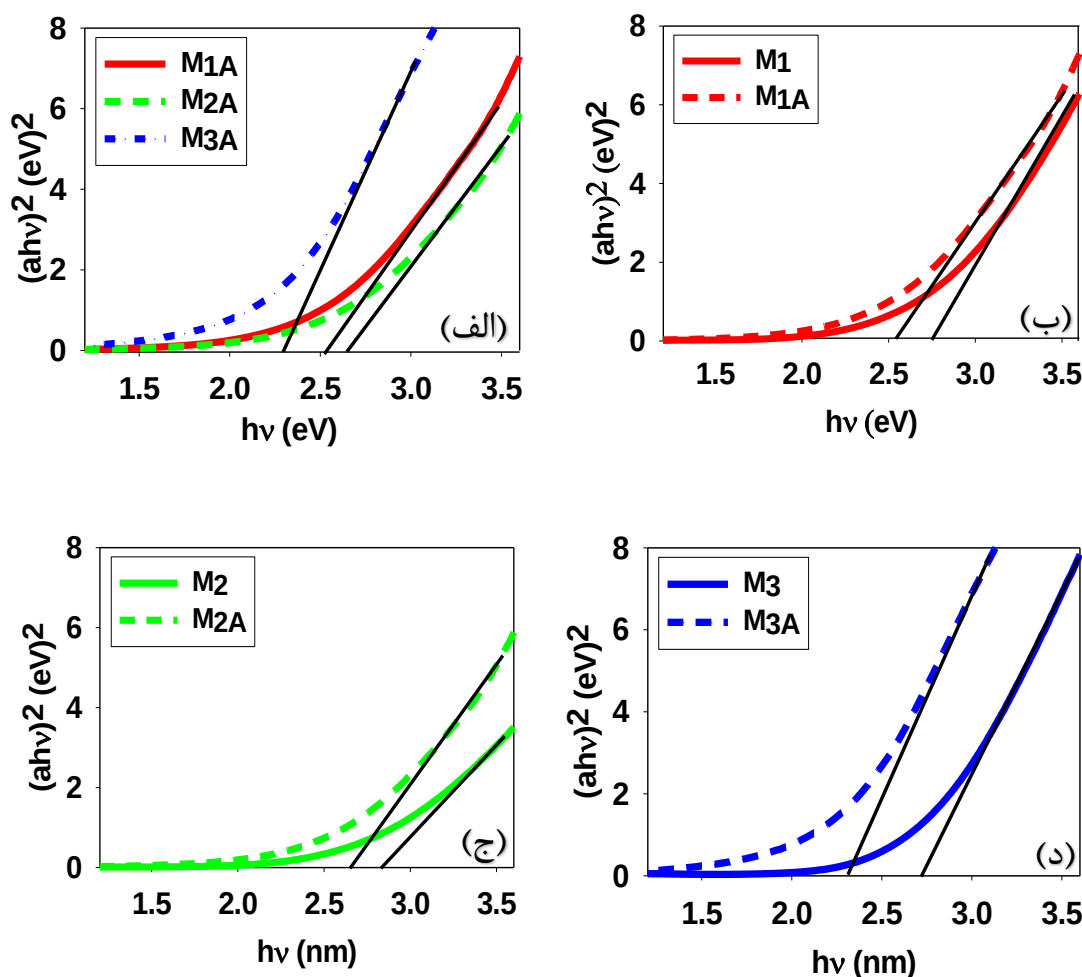
شکل ۴-۱۲: (الف) طیف عبور اپتیکی نمونه ها بعد از بازپخت و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی طیف عبور اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۱۳- (الف) طیف جذب اپتیکی نمونه های بازپخت شده را نشان می دهد. با مقایسه ی طیف های جذب اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت که در شکل های ۴-۱۳- (ب)، (ج) و (د) نشان داده شده اند، می توان مشاهده کرد که بعد از بازپخت میزان جذب در لایه ها به علت افزایش تراکم حامل های بار آزاد حفره ای، افزایش یافته است.



شکل ۴-۱۳: (الف) طیف جذب اپتیکی نمونه ها بعد از انجام عملیات بازپخت و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی طیف جذب اپتیکی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت.

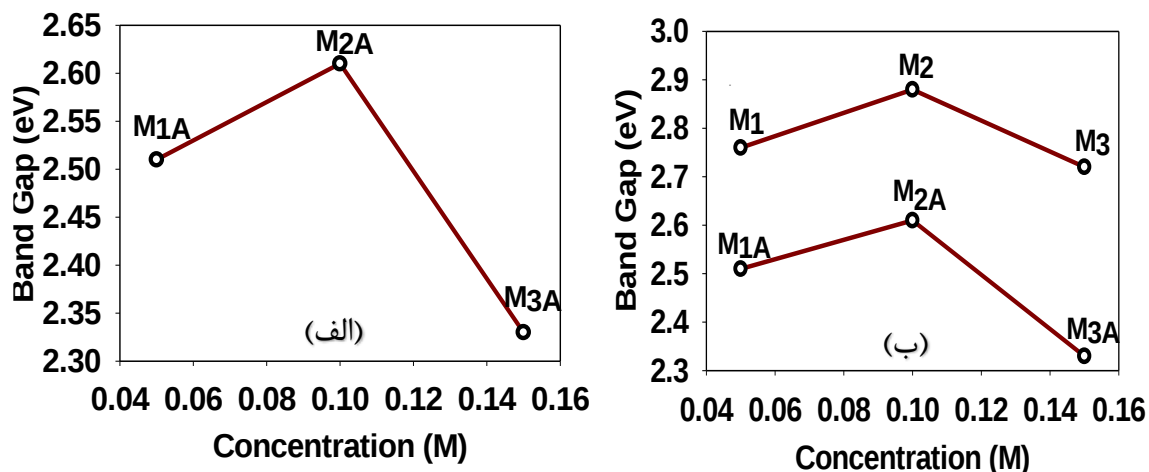
اکنون با استفاده از طیف جذب اپتیکی نمونه ها (شکل ۴-۱۳-الف))، می توان برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه ها بر اساس رابطه ی (۲-۵) و با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون یابی داده ها در ناحیه ی انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ عمل کرد. این تحلیل در شکل ۴-۱۴-الف) نشان داده شده است. با مقایسه ی این نمودار و نمودار وابسته در شرایط قبل از بازپخت در شکل های ۴-۱۴-ب)، (ج) و (د) مشاهده می شود که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها بعد از بازپخت نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۴: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ها بعد از انجام بازپخت و (ب)، (ج) و (د) مقایسه ی نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه ها قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۱۵: (الف) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بعد از بازپخت بر حسب غلظت یون های Cu^{2+} را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می شود که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها بعد از باز پخت با افزایش غلظت به ترتیب برابر $2/51$ ، $2/61$ و $2/33$ eV است. این تغییرات به خوبی با تغییرات پهنای دنباله ی نواری ناشی از حضور تراز های ناکاملی های بلوری در لایه ها که به خواص الکتریکی آن ها مربوط می شود، سازگار می باشد، به طوری که نمونه ی به طور نسبی عایق گون (M_{2A}) که دارای کمترین پهنای دنباله ی نواری است، از بیشترین مقدار گاف نواری و نمونه ی فلز گون (M_{3A}) که دارای بیشترین پهنای دنباله ی نواری می باشد، از کمترین مقدار

گاف نواری برخوردار است. شکل ۴-۱۵ (ب) تغییرات کاهشی گاف نواری نمونه ها را در شرایط پس از بازپخت به خوبی نشان می دهد. این نتیجه در توافق با نظر دیگر محققان می باشد [۱۷ و ۴۱].



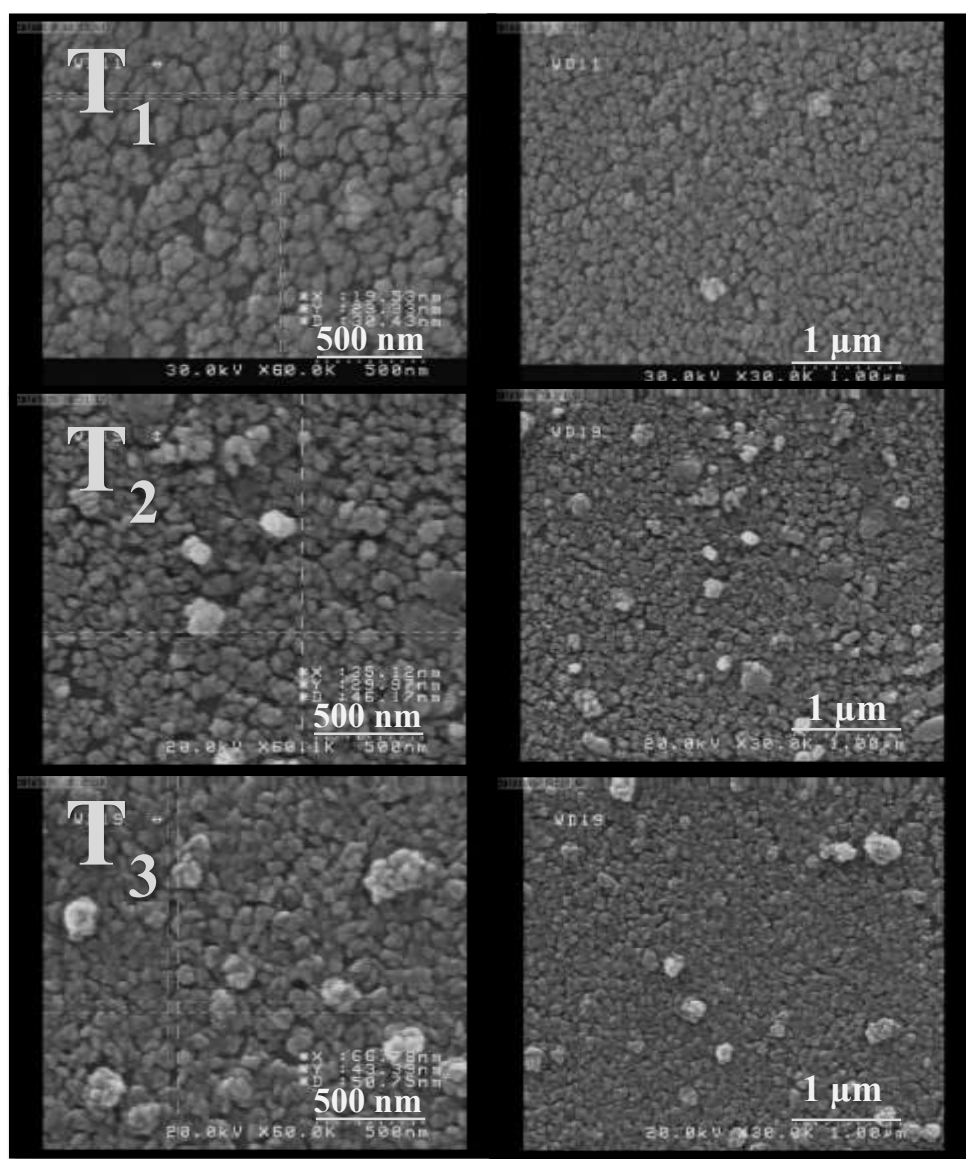
شکل ۴-۱۵: (الف) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه های باز پخت شده بر حسب غلظت مس و (ب) مقایسه ی تعییرات گاف نواری نمونه ها قبل و بعد از بازپخت.

۳-۴ بررسی اثر دمای محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس

در این بخش به مطالعه ی تأثیر دمای محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس می پردازیم. بدین منظور عملیات لایه نشانی برای سنتز سه نمونه در دما های متفاوت ۲۵، ۳۰ و ۳۵ °C (به ترتیب نمونه های T₁ (همان نمونه ی M₂ در بخش (۴-۲-۱))، T₂ و T₃)، با غلظت ۰/۱ M یون های Cu²⁺، به مدت دو ساعت بر روی زیرلایه ی شیشه انجام گرفت. جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه ی محلول سولفید مس برای تهیه ی نمونه ها در بخش (۳-۴-۳) آمده است. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، ترمو الکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نمونه های فوق می پردازیم.

مطالعه ی مورفولوژی سطح

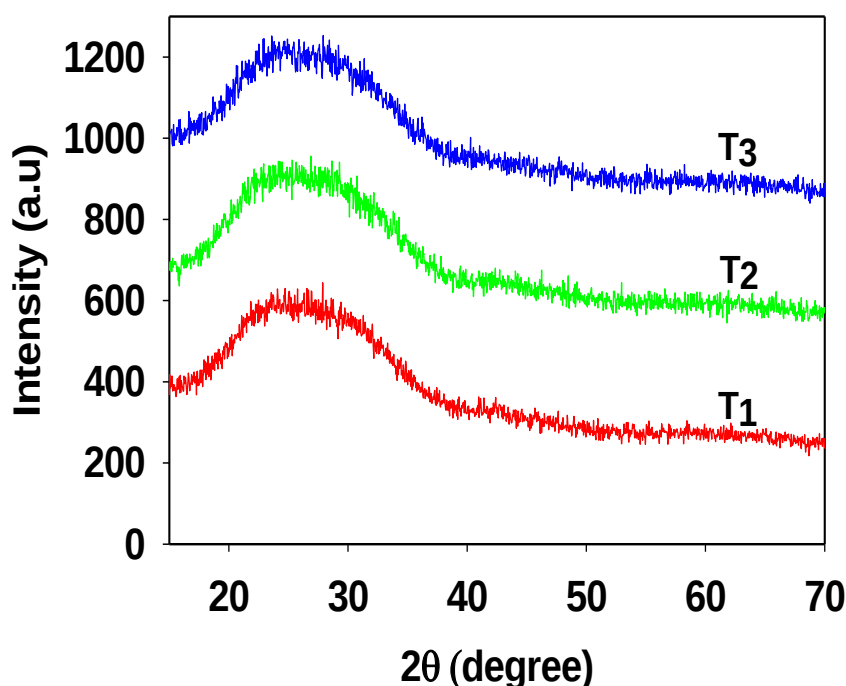
شکل ۴-۱۶ مورفولوژی سطح نمونه های رشد یافته حاصل از تصاویر FESEM نمونه ها را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان می دهد. با توجه به این تصاویر ملاحظه می شود که در این نمونه های با ضخامت های تقریباً یکسان، سطح لایه های T_1 ، T_2 و T_3 از دانه هایی تشکیل شده اند که با افزایش دمای محلول به مرور از حدود ۳۰ به ۴۰ و سرانجام به حدود ۵۰ nm در حالت فشرده رسیده است.



شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت محلول به ازای ۲۵، ۳۰ و ۳۵ °C.

مطالعه ی خواص ساختاری

به منظور مطالعه ی خواص ساختاری لایه های مورد بررسی از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده کرده ایم. شکل ۴-۱۷ طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که هر سه نمونه دارای طبیعت آمورف هستند که می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد نمونه ها در محلول باشد.

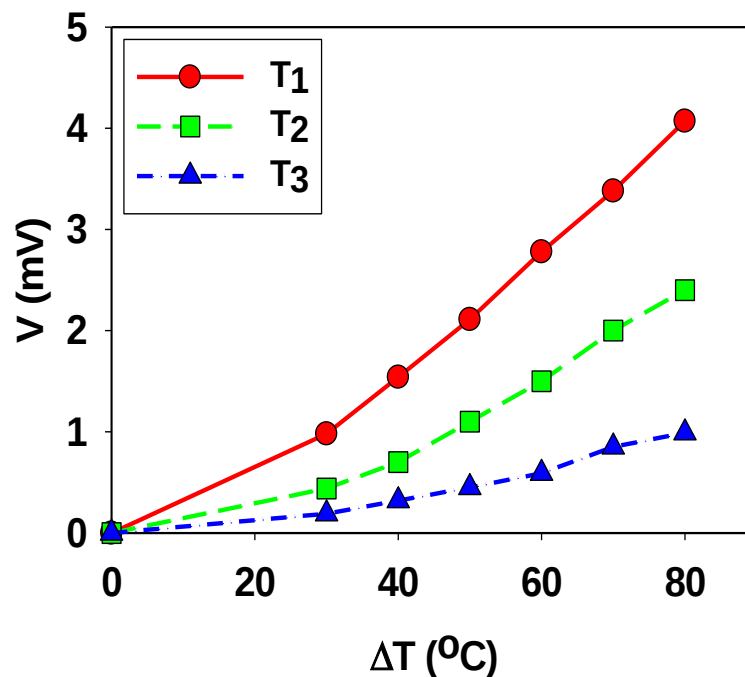


شکل ۴-۱۷: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی.

مطالعه ی خواص ترموالکتریکی

شکل ۴-۱۸ نمودار تغییرات ولتاژ - دمای حاصل از داده های اثر سبک نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، شیب این نمودار برای هر سه نمونه مثبت است که گویای حضور حفره ها به عنوان حامل های اکثریت در این نمونه ها و در نتیجه وجود رسانندگی الکتریکی نوع p در این لایه ها متأثر از وجود ترازهای شبه پذیرنده وابسته به تهی جاهای مس در جایگاه های شبکه ای

نمونه‌های رشد داده شده است [۱۰ و ۱۱]. علاوه بر این چنانچه پیداست، نحوه ی تغییرات شیب داده‌ها (S) در این نمونه ها بخوبی با توجه به معادله ی (۲-۲)، با تغییرات مقاومت الکتریکی لایه ها که در ادامه آمده است، سازگار است.

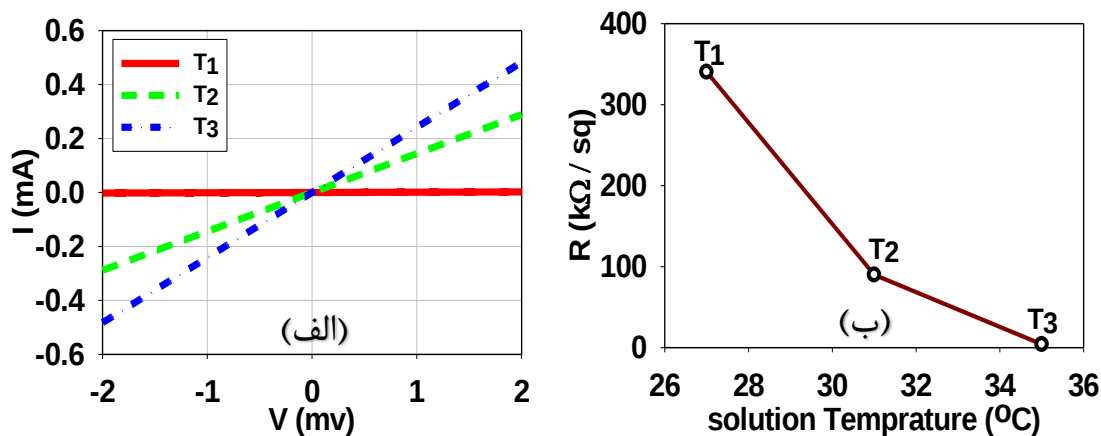


شکل ۴-۱۸: مشخصه ی ولتاژ - دما وابسته به اثر سبک نمونه های مورد بررسی.

مطالعه ی خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۹ (الف) نمودار تغییرات جریان - ولتاژ لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که اتصالات به کار گرفته در هر سه نمونه رفتاری اهمی داشته و با افزایش دمای محلول مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها به ترتیب از $340/42 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ به $90 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ و سرانجام به $4/17 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ رو به کاهش گذارده است (شکل ۴-۱۹ (ب)). در بین نمونه های رشد یافته، نمونه ی T_1 از بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا عایق گون - و نمونه ی T_3 از کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا فلزگون - برخوردار است. این تغییرات

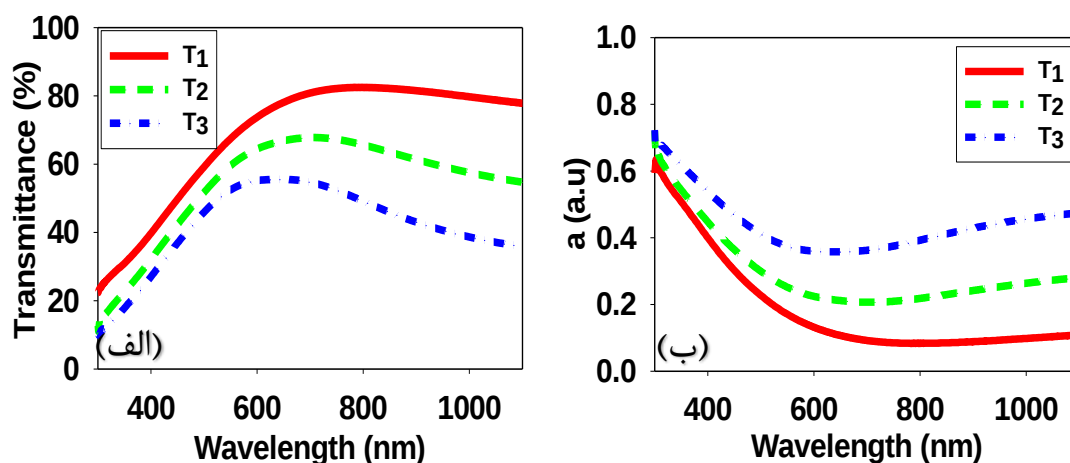
می‌تواند گویای تفاوت در تراکم حامل‌های بار آزاد ناشی از تراکم توزیع ترازهای ناکاملی‌های شبه‌پذیرنده‌ی ذاتی در نزدیکی لبه‌ی نوار ظرفیت لایه‌های سنتز شده باشد.



شکل ۴-۱۹: (الف) مشخصه‌ی جریان - ولتاژ و (ب) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌های مورد بررسی بر حسب دمای محلول.

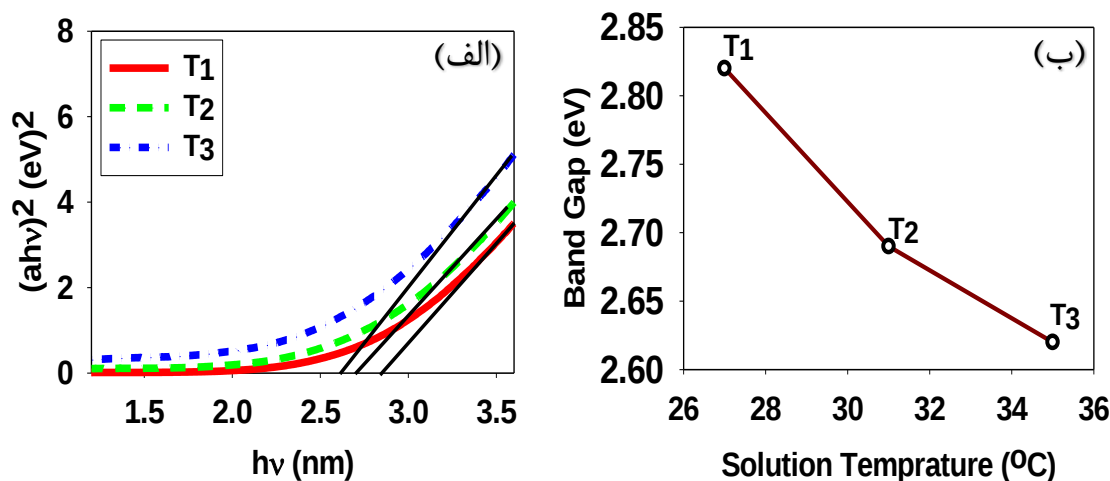
مطالعه‌ی خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۰- (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبور و جذب اپتیکی نمونه‌های رشد داده شده را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از این طیف‌ها نشانگر آن است که با افزایش دمای محلول مقدار عبور نوری نمونه‌ها در تمامی گستره‌ی طول موجی کاهش و در مقابل مقدار جذب اپتیکی آن‌ها افزایش یافته است. این تغییرات با میزان جذب نور توسط حامل‌های آزاد کاملاً مطابقت دارند، به طوری که نمونه‌ی T_1 با بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی از بیشترین میزان عبور و کمترین جذب نوری و نمونه‌ی T_3 با کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی از کمترین میزان عبور و بیشترین جذب نوری برخوردار است.



شکل ۴-۲۰: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی.

با معلوم شدن طیف جذب اپتیکی نمونه ها (شکل ۴-۲۰-ب)، می توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه ها را با توجه به مطالب ذکر شده در بخش (۲-۶-۱) تعیین کرد. این تحلیل ها در شکل ۴-۲۱-الف) و نتایج به دست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب زمان لایه نشانی در شکل ۴-۲۱-ب) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش زمان لایه نشانی به ترتیب از ۲/۸۲ به ۲/۶۹ و نهایتاً به ۲/۶۲ eV کاهش یافته است. این تغییرات به خوبی با تغییرات پهنای دنباله ی نواری ناشی از حضور تراز های ناکاملی های بلوری در لایه های سنتز شده که به خواص الکتریکی آن ها مربوط می شود، سازگار می باشد، به طوری که نمونه ی عایق گون (T_1) که دارای کمترین پهنای دنباله ی نواری است، از بیشترین مقدار گاف نواری و نمونه ی به طور نسبی فلز گون (T_3) که دارای بیشترین پهنای دنباله ی نواری است، از کمترین مقدار گاف نواری برخوردار است.



شکل ۴-۲۱: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب دمای محلول.

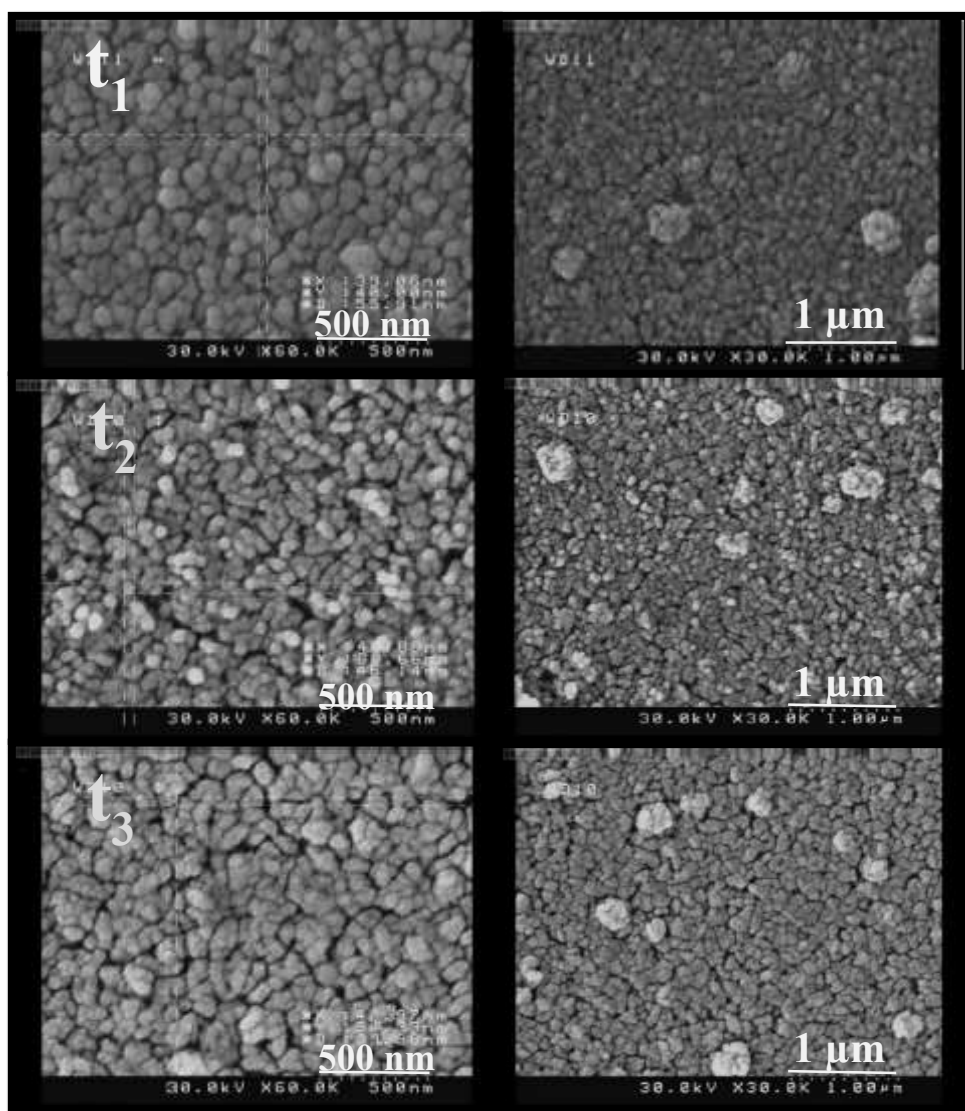
۴-۴ بررسی اثر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک

نانوساختار سولفید مس

در این بخش به مطالعه‌ی تأثیر زمان لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس پرداخته ایم. بدین منظور عملیات لایه نشانی در بازه های زمانی متفاوت ۲، ۳ و ۴ h (به ترتیب نمونه های t_1 (همان نمونه ی M_3 در بخش (۴-۲-۱)، t_2 و t_3 ، با غلظت 0.15 M ، در دمای اتاق، بر روی زیرلایه ی شیشه انجام شد. جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه ی محلول سولفید مس برای تهیه ی نمونه ها در بخش (۳-۴-۳) آمده است. در ادامه ی این بخش به بررسی و ارائه ی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، ترمو الکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نمونه های رشد یافته می پردازیم.

مطالعه ی مورفولوژی سطح

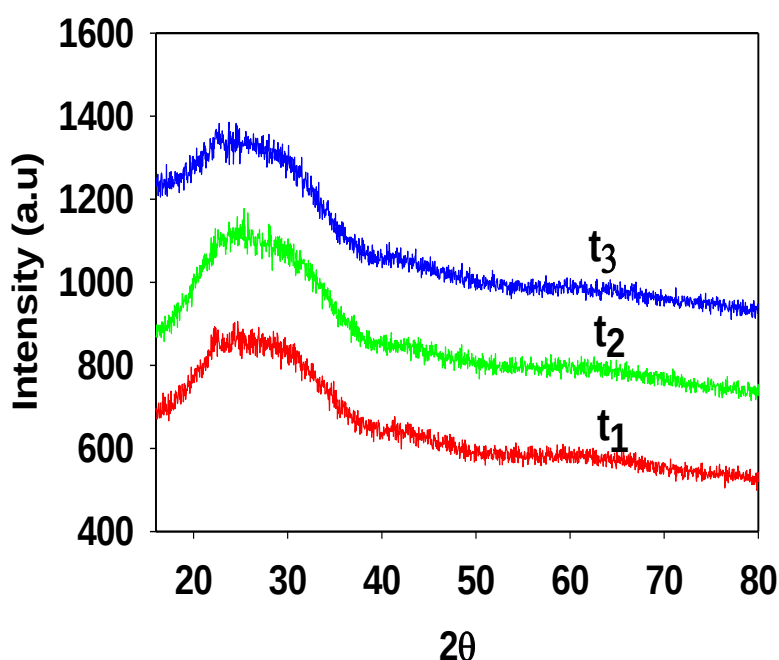
برای مطالعه ی مورفولوژی سطح نمونه ها، تصاویر FESEM نمونه ها در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm تهیه شده است (شکل ۴-۲۲). در این نمونه های با ضخامت های تقریباً یکسان، این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها در نمونه های t_1 ، t_2 و t_3 به ترتیب از دانه هایی با ابعاد میانگین در حدود ۵۰، ۴۰ و ۳۰ nm تشکیل شده است.



شکل ۴-۲۲: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در زمان های متفاوت ۲، ۳ و ۴ h.

مطالعه ی خواص ساختاری

شکل ۴-۲۳ طیف های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشان گر آن است که هر سه نمونه دارای طبیعت آمورف می باشند. علت این امر می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد نمونه ها در محلول (دمای اتاق) باشد. این نتیجه در توافق با نظر دیگر محققان می باشد [۱۸].

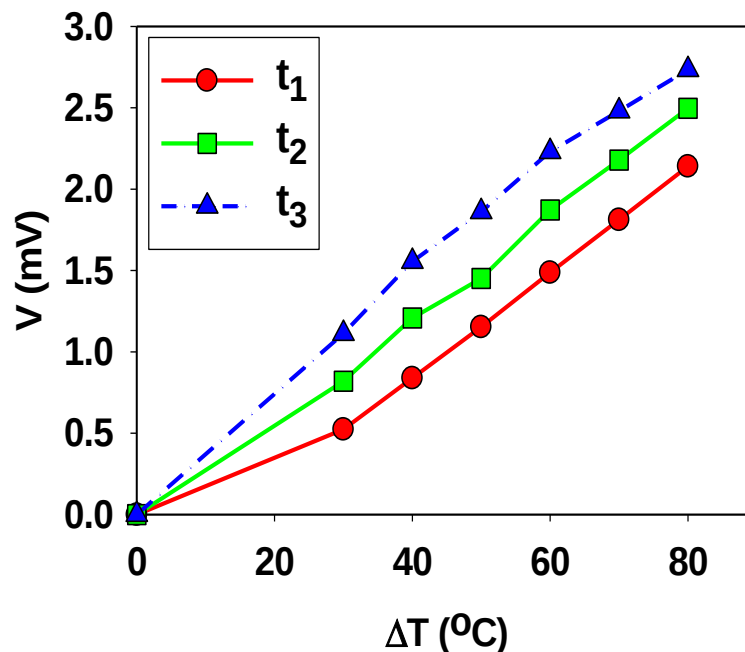


شکل ۴-۲۳: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی.

مطالعه ی خواص ترموالکتریکی

شکل ۴-۲۴ نمودار تغییرات ولتاژ - دمای وابسته به داده های اثر سبک نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که پیداست، شیب هر سه نمودار مثبت است. مثبت بودن شیب این نمودار ها گویای آن است که حامل های اکثریت در این نمونه ها حفره ها هستند و در نتیجه این مواد نیم رسانا دارای رسانندگی نوع p متأثر از وجود ترازهای شبه پذیرنده وابسته به تهی جاهای مس در جایگاه های شبکه ای نمونه های رشد داده شده است [۱۰ و ۱۱]. علاوه بر این چنانچه پیداست، نحوه ی تغییرات شیب داده ها

(S) در این نمونه ها بخوبی با توجه به معادله ی (۲-۲)، با تغییرات مقاومت الکتریکی لایه ها که در ادامه آمده است، سازگار است.

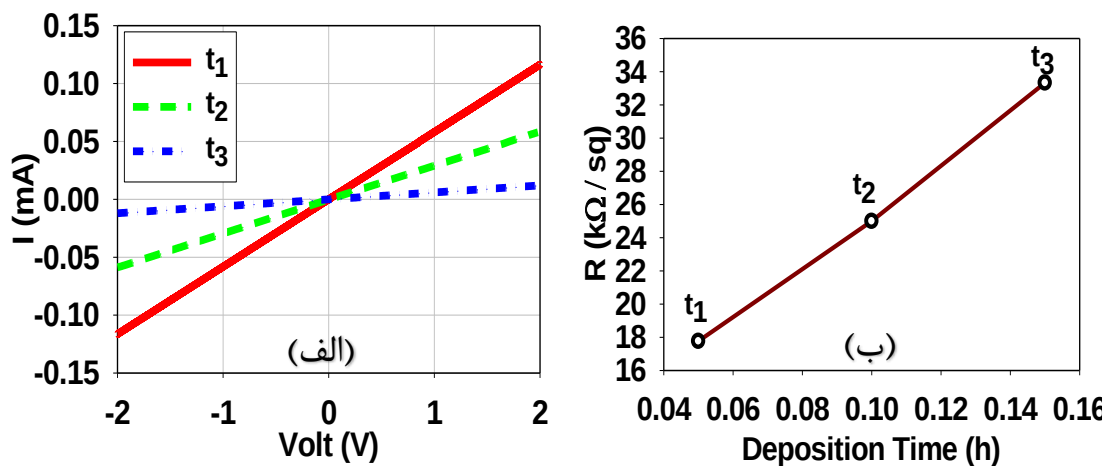


شکل ۴-۲۴: مشخصه ی ولتاژ - دمای نمونه های مورد بررسی.

مطالعه ی خواص الکتریکی

نمودار تغییرات جریان - ولتاژ نمونه های رشد یافته در شکل ۴-۲۵-الف ارائه شده است. نتایج به دست آمده از این نمودار نشانگر آن است که اتصالات هر سه نمونه رفتاری اهمی داشته و با افزایش زمان لایه نشانی مقدار مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها به ترتیب از $17/77 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ به $25 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ و سرانجام به $33/33 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ رو به افزایش گذارده است (شکل ۴-۲۵-ب). در بین نمونه های مورد بررسی، نمونه ی t_1 از کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا فلزگون - و نمونه ی t_3 از بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی - نمونه ی نسبتا عایق گون - برخوردار است. این تغییرات

می تواند گویای تفاوت در تراکم حامل های بار آزاد ناشی از تراکم توزیع تراز های ناکاملی های شبه پذیرنده ی ذاتی در نزدیکی لبه ی نوار ظرفیت لایه های سنتز شده باشد.



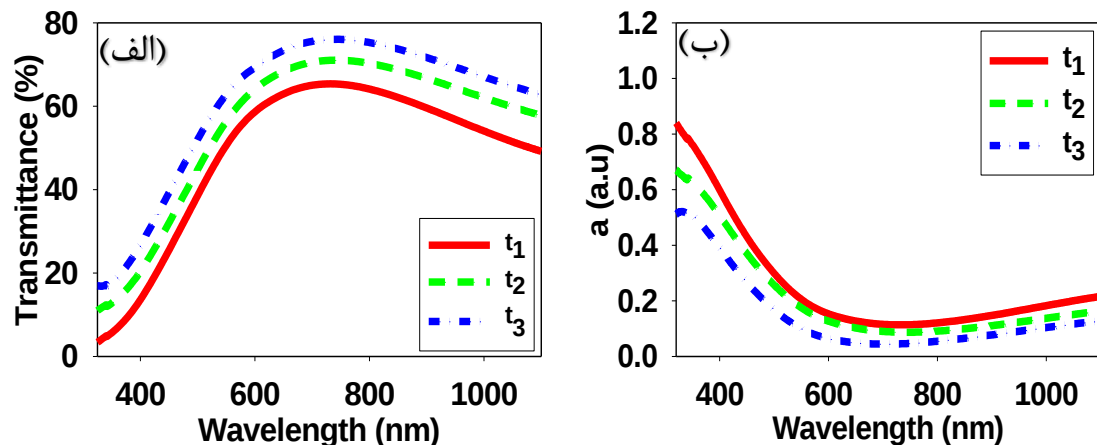
شکل ۴-۲۵: (الف) مشخصه ی جریان - ولتاژ نمونه های مورد بررسی و (ب) مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها بر

حسب تابعی از زمان لایه نشانی.

مطالعه ی خواص اپتیکی

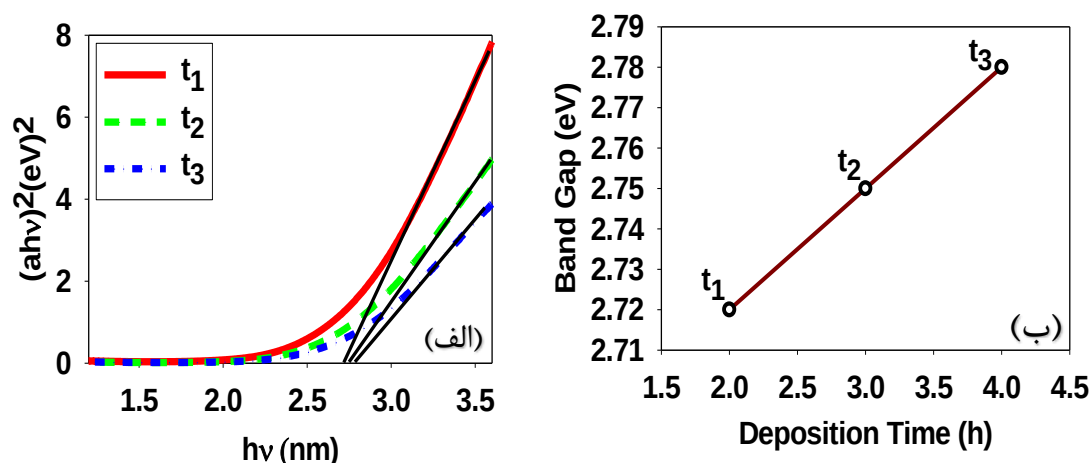
شکل ۴-۲۶- (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبور و جذب اپتیکی نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از این طیف ها نشانگر آن است که با افزایش زمان لایه نشانی مقدار عبور نوری نمونه ها در تمامی گستره ی طول موجی افزایش و در مقابل مقدار جذب اپتیکی آن ها کاهش یافته است. این نتیجه در توافق با نظر دیگر محققین می باشد [۱۸]. تغییرات میزان عبور و جذب نوری لایه های فوق با توجه به میزان جذب نور توسط حامل های آزاد کاملاً مطابقت دارند، به طوری که نمونه ی t_1 با کمترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی از کمترین میزان عبور و بیشترین جذب نوری و

نمونه ی t_3 با بیشترین مقدار مقاومت الکتریکی سطحی از بیشترین میزان عبور و کمترین جذب نوری برخوردار است.



شکل ۴-۲۶: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی.

با معلوم شدن طیف جذب اپتیکی نمونه های رشد یافته (داده های شکل ۴-۲۶-ب))، می توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه ها را با توجه به مطالب ذکر شده در بخش (۲-۶-۱) تعیین کرد. این تحلیل در شکل ۴-۲۷-الف) و نتایج به دست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب زمان لایه نشانی در شکل ۴-۲۷-ب) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش زمان لایه نشانی به ترتیب از $2/72$ به $2/75$ و نهایتاً به $2/78$ eV افزایش یافته است. این نتیجه در توافق با نظر دیگر محققان می باشد [۱۸]. این تغییرات به خوبی با تغییرات پهنای دنباله ی نواری ناشی از حضور تراز های ناکاملی های بلوری در لایه های سنتز شده که به خواص الکتریکی آن ها مربوط می شود، سازگار می باشد، به طوری که نمونه ی به طور نسبی فلز گون (t_1) که دارای بیشترین پهنای دنباله ی نواری است، از کمترین مقدار گاف نواری و نمونه ی عایق گون (t_3) که دارای کمترین پهنای دنباله ی نواری است، از بیشترین مقدار گاف نواری برخوردار است.



شکل ۴-۲۷: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب زمان لایه نشانی.

۴-۵ بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار

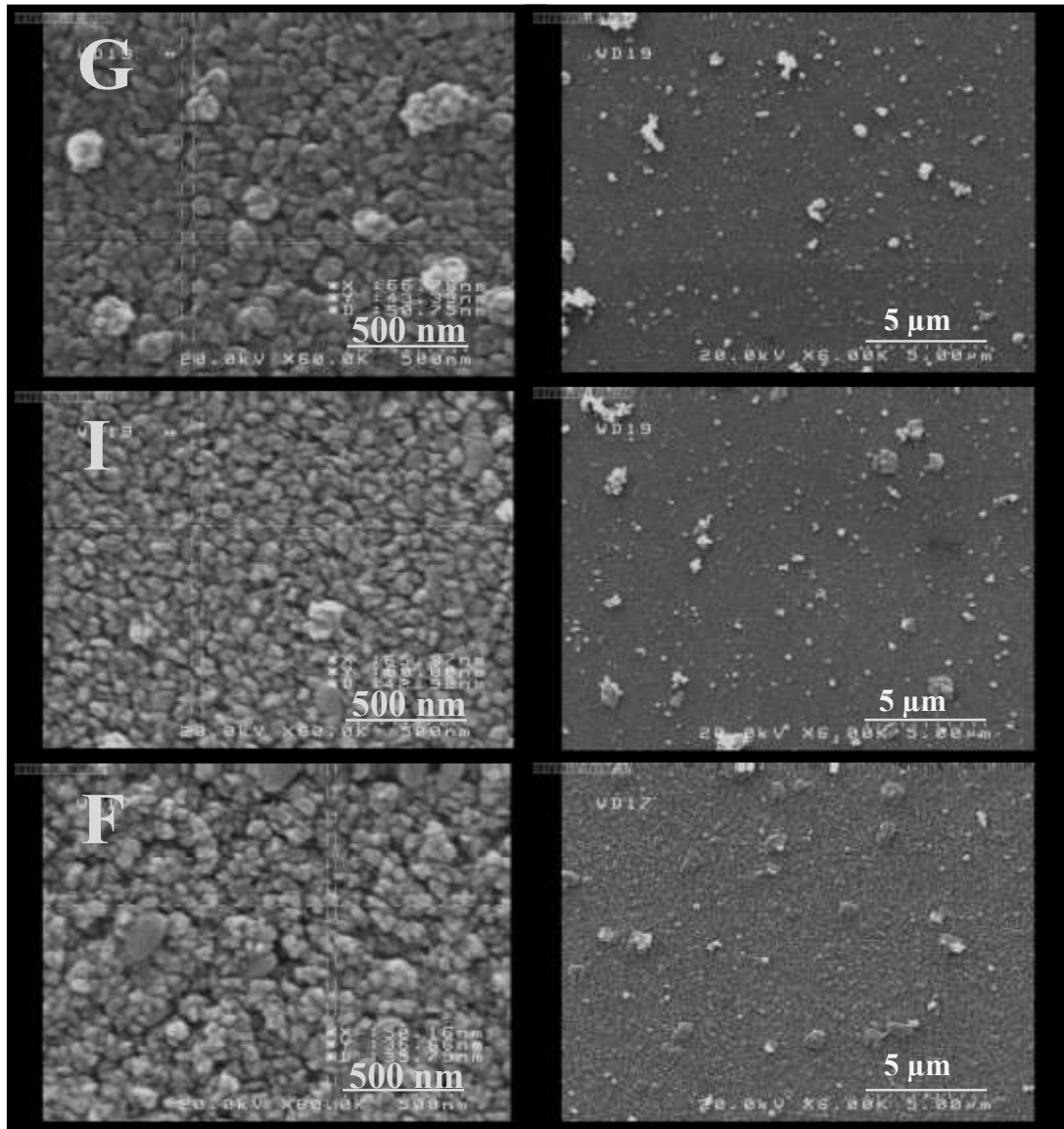
سولفید مس

در ادامه ی این تحقیق به بررسی تاثیر نوع زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار سولفید مس پرداخته ایم. بدین منظور عملیات لایه نشانی بر روی زیرلایه های متفاوت شیشه، ITO و FTO (به ترتیب نمونه های G، I و F)، با غلظت 10^{-1} M، به مدت دو ساعت، در دمای 35°C انجام شد. جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه ی محلول سولفید مس برای تهیه ی نمونه ها در بخش (۳-۴-۳) آمده است. در ادامه به بررسی و ارائه ی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، ترموالکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نمونه های رشد یافته می پردازیم.

مطالعه ی مورفولوژی سطح

برای مطالعه ی مورفولوژی سطح نمونه های رشد یافته، تصاویر FESEM آن ها در دو مقیاس 500 nm و $5\text{ }\mu\text{m}$ تهیه شد (شکل ۴-۲۸). با توجه به این تصاویر ملاحظه می شود که در این نمونه های با ضخامت های تقریباً یکسان، سطح لایه های فوق از ذراتی با ابعاد نانو متری پوشیده شده است. به

طوری که سطح لایه های G، I و F از ذراتی با ابعاد میانگین در حدود ۵۰، ۴۰ و ۳۰ nm پوشیده شده است.



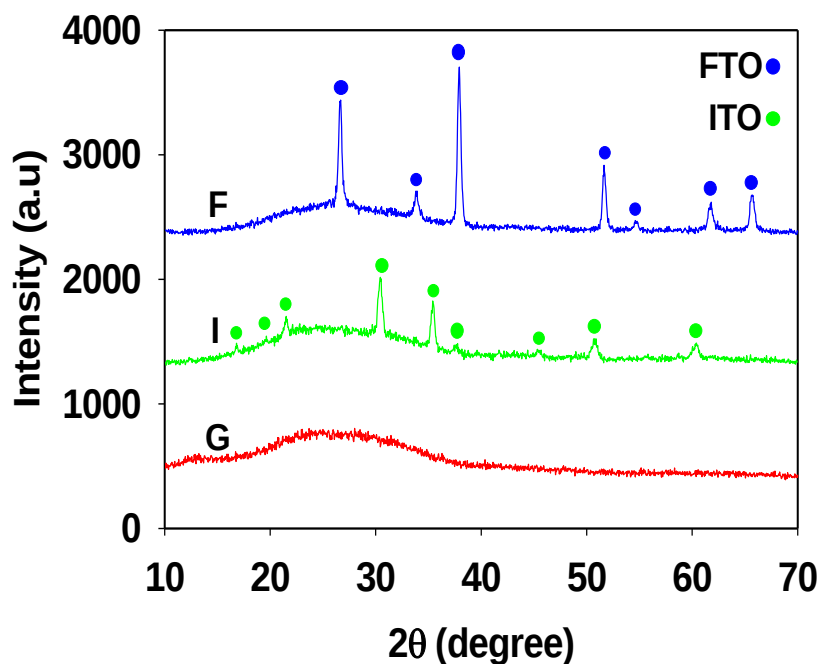
شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده بر روی زیرلایه های مختلف شیشه، ITO و FTO.

مطالعه ی خواص ساختاری

به منظور مطالعه ی خواص ساختاری لایه های مورد بررسی از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

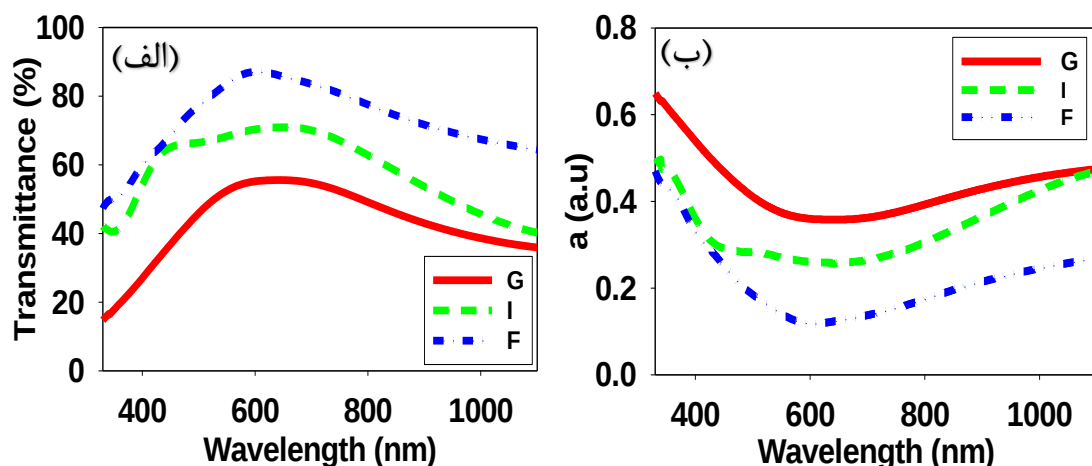
استفاده شد. شکل ۴-۲۹ طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. نتایج

به دست آمده از این طیف ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. این امر می تواند ناشی از پایین بودن دمای رشد نمونه ها (دمای نزدیک به دمای اتاق، 35°C) در محلول باشد. قله های ظاهر شده در نمونه ی I، مربوط به جهت گیری های زیرلایه ی ITO و در نمونه ی F مربوط به جهت گیری های زیرلایه ی FTO می باشد.



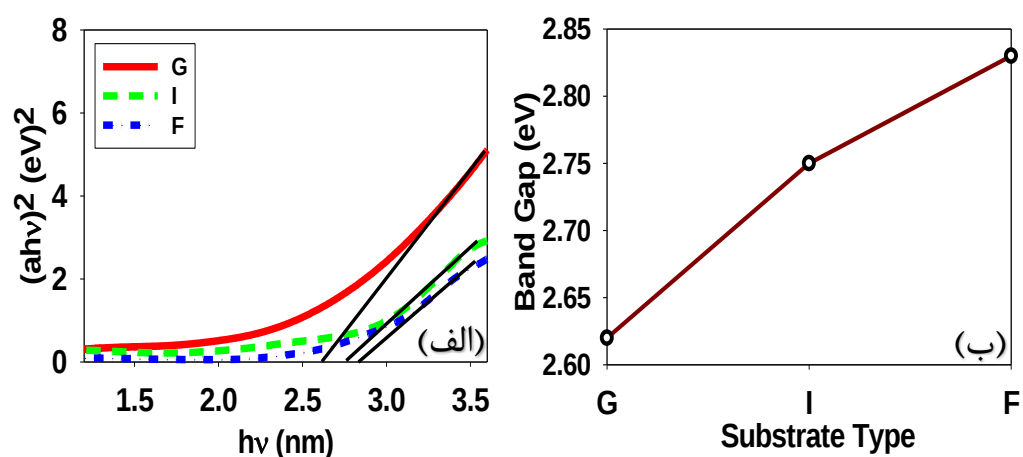
شکل ۴-۲۹: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی.

شکل ۴-۳۰-الف) و ب) به ترتیب طیف های عبور و جذب اپتیکی لایه های رشد داده شده را نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود، نمونه ی G دارای کمترین مقدار عبور نوری و در مقابل دارای بیشترین مقدار جذب اپتیکی و نمونه ی F دارای بیشترین مقدار عبور نوری و در مقابل دارای کمترین میزان جذب اپتیکی است. همچنین مشاهده می شود که در هر سه نمونه میزان جذب در گستره ی طول موج های ناحیه ی مرئی کوچکتر از 600 nm رو به افزایش می گذارد. این روند افزایشی می تواند وابسته به جذب فوتون های نوری و گذارهای الکترونی در عرض گاف نواری، حد فاصل نوار های ظرفیت و رسانش در این مواد باشد که در ادامه بدان پرداخته ایم.



شکل ۴-۳۰: (الف) طیف عبور و (ب) جذب اپتیکی نمونه های مورد بررسی.

با معلوم شدن طیف جذب اپتیکی نمونه ها (شکل ۴-۳۰-ب))، می توان با استفاده از این طیف گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه ها را با توجه به مطالب ذکر شده در بخش (۲-۶-۱) تعیین کرد. این تحلیل ها در شکل ۴-۳۱-الف) و نتایج به دست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب نوع زیرلایه در شکل ۴-۳۱-ب) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که با تغییر نوع زیرلایه بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها به مرور از $2/62 \text{ eV}$ در نمونه ی G به $2/75 \text{ eV}$ در نمونه ی I و $2/83 \text{ eV}$ در نمونه ی F رو به افزایش گذارده اند. این روند تغییرات با توجه به نحوه ی تغییر ابعاد دانه ها در مورفولوژی سطحی لایه ها می تواند حاکی از وقوع فرایند محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد، به طوری که نمونه ی با ریزدانه های کوچکتر - نمونه ی F - از مقدار گاف نواری بزرگتر و نمونه ی با ریزدانه های بزرگتر - نمونه ی G - از مقدار گاف نواری کوچکتری برخوردار می باشد.



شکل ۴-۳: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه های مورد بررسی و (ب) تغییرات بزرگی گاف نواری مستقیم

نمونه ها بر حسب نوع زیر لایه.

نتیجہ گیری

نتیجه گیری

در این تحقیق تجربی مورفولوژی، خواص ساختاری، ترمو الکتریکی، الکتریکی و اپتیکی نانوساختار های سولفید مس (CuS) رشد داده شده در شرایط مختلف به روش حمام شیمیایی را مورد بررسی قرار داده ایم. پارامتر های مورد بررسی ما در این تحقیق شامل تغییر غلظت محلول سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به همراه بازپخت نمونه ها در حضور گاز آرگون (بخش ۴-۲)، تغییر دمای محلول (بخش ۴-۳)، تغییر زمان لایه نشانی (بخش ۴-۴) و تغییر نوع زیرلایه (بخش ۴-۵) می باشد. نتایج حاصل از هر یک از این موارد به شرح زیر می باشد:

بخش ۴-۲ (بررسی اثر غلظت محلول سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به همراه

بازپخت نمونه ها)

لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس را به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی با غلظت های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ M یون های Cu^{2+} (به ترتیب نمونه های M_1 ، M_2 و M_3) لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانو ذرات بر روی سطح لایه ها و وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به غلظت یون های Cu^{2+} می باشد، به طوری که با کاهش غلظت یون های Cu^{2+} ، به مرور از دانه های کروی به صورت کلوخه های متخلخل تغییر شکل دادند. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترمو الکتریکی نشان دهنده رسانندگی نوع p در این نمونه هاست. بررسی خواص الکتریکی نشانگر آن است که نمونه ی عایق گون M_2 دارای کمترین نقص بلوری و نمونه ی فلز گون M_3 دارای بیشترین نقص بلوری می باشد. با بررسی خواص اپتیکی مشاهده کردیم که تحت تاثیر رسانندگی الکتریکی نمونه ها، نمونه ی M_2 دارای بیشترین مقدار عبور نوری و در مقابل دارای کمترین میزان جذب اپتیکی و نمونه ی M_3 دارای کمترین مقدار عبور نوری و در مقابل دارای بیشترین مقدار جذب اپتیکی است. تحلیل داده های اپتیکی نشانگر آن

است که با افزایش غلظت یون های Cu^{2+} ، مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها تحت تاثیر پهنای دنباله‌ی نواری به ترتیب از مقدار ۲/۷۶ به ۲/۸۶ و نهایتاً به ۲/۷۲ eV تغییر یافته است.

این نمونه ها سپس تحت عملیات بازپخت در دمای 400°C در شرایط گاز آرگون به مدت دو ساعت قرار گرفتند. تصاویر FESEM نشانگر وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به گرمادهی می باشد، به طوری که با انجام عمل بازپخت ابعاد دانه ها رو به افزایش گذارده اند. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه ساختار آمورف خود را حفظ کرده اند و همچنین بررسی خواص ترموالکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه ها نیز می باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از خواص الکتریکی نمونه ها، ملاحظه شد که بعد از بازپخت به میزان نواقص بلوری آن ها افزوده شده است. با بررسی خواص اپتیکی مشاهده کردیم که بعد از بازپخت به علت افزایش رسانندگی الکتریکی نمونه ها، میزان عبور نوری کاهش و در مقابل میزان جذب اپتیکی آن ها افزایش یافته است. تحلیل داده های اپتیکی نمونه ها نشانگر آن است که پس از بازپخت، میزان گاف نواری مسقیم نمونه ها به علت افزایش پهنای دنباله ی نواری، کاهش یافته است.

با توجه به نتایج به دست آمده از خواص الکتریکی نمونه های بخش (۱-۲-۴)، ملاحظه شد که نمونه ی عایق گون M_2 دارای کمترین نقص بلوری و نمونه ی فلز گون M_3 دارای بیشترین نقص بلوری می باشد. همچنین ملاحظه شد که پس از بازپخت به تراکم نواقص بلوری آن ها افزوده شده است. در ادامه ی این تحقیق ابتدا در بخش (۳-۴) به این موضوع پرداختیم که آیا با کنترل دمای لایه نشانی می توان نواقص بلوری نمونه ی با کمترین تراکم ناراستی های بلوری (M_2)، را باز هم کاهش داد؟ و سپس در بخش (۴-۴) بررسی خواهیم کرد که آیا با کنترل زمان لایه نشانی می توان نواقص بلوری نمونه ی با بیشترین تراکم ناراستی های بلوری (M_3)، را کاهش دهیم؟

بخش ۳-۴ (بررسی اثر دمای محلول)

لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس را به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی در دما های متفاوت ۲۵، ۳۰ و ۳۵ °C (به ترتیب نمونه های T_1 ، T_2 و T_3)، بر روی زیرلایه ی شیشه لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشان دهنده ی شکل گیری نانو ذرات بر روی سطح لایه ها و وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به دمای محلول می باشد، به طوری که با افزایش دمای محلول ابعاد دانه ها افزایش پیدا کرده است. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترمو الکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه ها می باشد. بررسی خواص الکتریکی نشانگر آن است که نمونه ی عایق گون T_1 دارای کمترین نقص بلوری و نمونه ی فلز گون T_3 دارای بیشترین نقص بلوری است. با بررسی خواص اپتیکی مشاهده شد که با افزایش دمای لایه نشانی به علت افزایش رسانندگی الکتریکی نمونه ها مقدار عبور نوری در تمامی گستره ی طول موجی کاهش و در مقابل مقدار جذب اپتیکی آن ها افزایش یافته است. تحلیل داده های اپتیکی نشانگر آن است که با افزایش دمای محلول، مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها تحت تاثیر پهنای دنباله ی نواری به ترتیب از ۲/۸۲ به ۲/۶۹ و نهایتاً به ۲/۶۲ eV رو به کاهش گذارده است.

بدین ترتیب از مطالعه ی این بخش ملاحظه می شود که با افزایش دمای محلول حمام شیمیایی در نمونه ی M_2 (همان نمونه ی T_1 در این بخش)، میزان نواقص بلوری رو به افزایش گذاشته است.

بخش ۴-۴ (بررسی اثر زمان لایه نشانی)

لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس را به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی در زمان های متفاوت ۲، ۳ و ۴ h (به ترتیب نمونه های t_1 ، t_2 و t_3) لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشان دهنده ی شکل گیری نانو ذرات بر روی سطح لایه ها و وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به زمان لایه نشانی می باشد، به طوری که با افزایش زمان لایه نشانی ابعاد آن ها کاهش پیدا کرده است.

طیف XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص ترمو الکتریکی نشان دهنده ی رسانندگی نوع p در این نمونه هاست. بررسی خواص الکتریکی نشانگر آن است که نمونه ی فلز گون t_1 دارای بیشترین نقص بلوری و نمونه ی عایق گون t_3 دارای کمترین نقص بلوری است. با بررسی خواص اپتیکی مشاهده شد که با افزایش زمان لایه نشانی به علت کاهش رسانندگی الکتریکی نمونه ها مقدار عبور نوری در تمامی گستره ی طول موجی افزایش و در مقابل مقدار جذب اپتیکی آن ها کاهش یافته است. تحلیل داده های اپتیکی نشانگر آن است که با افزایش زمان لایه نشانی، مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها تحت تاثیر پهنای دنباله ی نواری به ترتیب از $2/72$ به $2/75$ و نهایتاً به $2/78$ eV رو به افزایش گذارده است.

بدین ترتیب از مطالعه ی این بخش ملاحظه می شود که با افزایش زمان لایه نشانی در نمونه ی M_3 (همان نمونه ی t_1 در این بخش)، میزان نواقص بلوری رو به کاهش گذاشته است.

بخش ۴-۵ (بررسی اثر نوع زیر لایه)

لایه های نازک نانو ساختار سولفید مس را به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی بر روی زیرلایه‌های مختلف شیشه، ITO و FTO تجاری (به ترتیب نمونه های G، I و F)، لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشان دهنده ی شکل گیری نانو ذرات بر روی سطح لایه ها و وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به نوع زیرلایه می باشد، به طوری که ابعاد دانه ها از 50 nm در نمونه ی G به 40 nm در نمونه ی I و سرانجام به 30 nm در نمونه ی F رو به کاهش گذاشته است. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه نمونه از ماهیت آمورف برخوردار هستند. با بررسی خواص اپتیکی مشاهده کردیم که نمونه ی G دارای کمترین مقدار عبور نوری و در مقابل دارای بیشترین مقدار جذب اپتیکی و نمونه ی F دارای بیشترین مقدار عبور نوری و در مقابل دارای کمترین میزان جذب اپتیکی است. تحلیل داده های اپتیکی نشانگر آن است که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه ها تحت تاثیر ابعاد دانه ها و وقوع پدیده ی

اثر محدودیت کوانتومی به ترتیب از $2/62 \text{ eV}$ در نمونه ی G به $2/75 \text{ eV}$ در نمونه ی I و سرانجام به $2/83 \text{ eV}$ در نمونه ی F رو به افزایش گذارده است.

مراجع

مراجع

- [۱] ف. حسینی نسب، م. افسری ولایتی و س. م. قاسمی نژاد لیچانی. (۱۳۹۱) "علوم و فناوری نانو ۱"، ویرایش اول، چاپ سوم، انتشارات کوچک آموز.
- [2] M. Ohring. (1992) "**The Materials Science of Thin Films**", Second Edition, Academic Press.
- [3] K. N. Chopra and A. K. Maini. (2010) "**Thin Film and Their Applications in Military and Civil Sectors**", Defence Research and Development Organisation.
- [4] C. Usuh, C. Okujagu and I. Owate. (2014) "Analysis of Chemically Deposited Copper Sulphide Thin Films", *Chemistry and Materials Research*, Vol. 6, No. 5.
- [5] S.V. Bagula, S. D. Chavhanb and R. Sharmab. (2007) "Growth and Characterization of Cu_xS ($x = 1.0, 1.76, \text{ and } 2.0$) Thin Films Grown by Solution Growth Technique (SGT)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1623–1629.
- [6] S. K. Maji, N. Mukherjee, A. K. Dutta, D. N. Srivastava, P. Paul, B. Karmakar, A. Mondal and B. Adhikary. (2011) "Deposition of Nanocrystalline CuS Thin Film From a Single Precursor: Structural, Optical and Electrical Properties", *Materials Chemistry and Physics*, **130**, 392–397.
- [7] N. Mukherjee, A. Sinha, G. G. Khan, D. Chandra and A. B. Anup Mondal. (2011) "A Study on The Structural and Mechanical Properties of Nanocrystalline CuS Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition Technique", *Materials Research Bulletin*, **46**, 6–11.
- [8] H. Y. He1 and Z. He. (2014) "Rapid Chemical Bath Deposition and Optical Property of CuS Films Using Sodium Ethylenediamine Tetraacetate as Chelating Agent", *Advances in Research*, **292-302**.
- [9] K. Itoh, T. Kuzuya and K. Sumiyama. (2006) "Morphology and Composition Controls of Cu_xS Nanocrystals Using Alkyl-Amine Ligands", *Materials Transactions*, Vol. 47, No. 8, 1953-1956.
- [10] M. Adelifard, H. Eshghi and M. M. Bagheri Mohagheghi. (2012) "An Investigation on Substrate Temperature and Copper to Sulphur Molar Ratios on Optical and Electrical Properties of Nanostructural CuS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method", *Applied Surface Science*, **258**, 5733–5738.

- [11] Y. Rodriguez-Lazcano, H. Martinez, M. Calixto-Rodriguez and A. Nunez Rodriguez. (2009) "Properties of CuS Thin Films Treated in Air Plasma", *Thin Solid Films*, **517**, 5951–5955.
- [12] A. A. Sagade and R. Sharma. (2008) "Copper Sulphide (Cu_xS) as an Ammonia Gas Sensor Working at Room Temperature", *Sensors and Actuators*, **133**, 135–143.
- [13] N. K. Allouche, T. B Nasr, C. Guasch and N. K. Turki. (2010) "Optimization of The Synthesis and Characterizations of Chemical Bath Deposited Cu₂S Thin Films", *C. R. Chimie*, **13**, 1364–1369.
- [14] M. A. Sangamesha, K. Pushapalatha and G.L. Shekar. (2013) "Effect of Concentration on Structural and Optical Properties of CuS Thin Film", *International Journal of Research in Engineering and Technology*, Vol. 2. eISSN: 2319-1163, pISSN: 2321-7308.
- [15] T. Jiang, N. Hall, A. Ho and S. Morin. (2005) "Quantitative Analysis of Electrodeposited Thin Film Morphologies by Atomic Force Microscopy", *Thin Solid Films*, **471**, 76–85.
- [16] J. A. Thornton. (1986) "The Microstructure of Sputter Deposited Coatings", *Science and Technology of Materials. A*, Vol. 4, No. 6.
- [17] A. A. Iribe, M. C. A. Enriquez, D. B. Mendoza, T. M. Reynoso, E. L. Rodriguez, R. R. Bon and S. J. Castillo. (2013) "Effects of The Annealing on CuS Thin Films Using Triethanolamine as Complexing Agent by CBD", *Chalcogenide Letters*, Vol. 10, No. 12, 543 – 553.
- [18] F. Kirmizigul, E. Guneri, F. Gode and C. Gumus. (2013) "Comparative Study of The Properties of CuS Thin Films Deposited Using Different Bath Processes", *Chalcogenide Letters*, Vol. 10, No. 5, 173 – 178.
- [19] A. Kassima, T. W. Teea, S. Nagalingamb and H. S. Mina. (2010) "The Effect of Bath Temperature on the Chemical Bath Deposition of Copper Sulphide Thin Films", *Jordan Journal of Chemistry*, Vol. 5, No. 2, 165-173.
- [20] C. V. Thulasi-Varma, S. S. Rao, C. S. S. P. Kumar, V. V. Chandu, M. Gopi, I. K. Durga, S. K. Kim, D. Punnoose and K. Hee-Je. (2015) "Enhanced Photovoltaic Performance and Time Varied Controllable Growth of a CuS Nanoplatelet Structured Thin Film and Its Application as an Efficient Counter Electrode for Quantum Dotsensitized Solar Cells Via a Cost Effective Chemical Bath Deposition", *The Royal Society of Chemistry*.

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

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

[۲۳] ی. خرازی و ا.ش. غفور. (۱۳۸۰) "ابزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، دانشگاه علم و صنعت ایران.

[24] B. D. Cullity. (1956) "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, 56-10137.

[25] C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, J. N. Avaritsiotis. (1996) "new planar device based on Seebeck effect for gas sensing applications", *Sensors and Actuators*, **34**, 524-527.

[۲۶] اس. ام. زی. (۱۹۸۵) "فیزیک و تکنولوژی قطعات نیم رسانا"، غلامحسین سدید عابدی، چاپ چهارم، دانشگاه امام رضا (ع)، مشهد.

[۲۷] ر. رزنیك، د. هالیدی و ك. ا.كرين. (۱۹۹۲) "فیزیک"، جلد سوم، جلال الدین پاشایی راد، چاپ پنجم، مركز نشر دانشگاهی، تهران.

[27] U. J. Krull and M. Thompson. (2001) "Encyclopedia of Physical science and Technology Analytical Chemistry", 3rd Ed, Academic Press.

[29] S. Dabbous, T. Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk and S. Belgacem. (2009) "Study of Structural and Optical Properties of Sprayed WO₃ Thin Films Using Enhanced Characterization Techniques Along With The Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)", *Journal of Alloys and Compounds*, **487**, 286–292.

[30] S. M. Sze and K. K. Ng. (1981) "Physics of Semiconductor Devices", 3rd Edition.

[۳۱] ا.چ. ام. روزنبرگ. (۱۹۸۸) "فیزیک حالت جامد"، حسین عشقی، حسن عزیزی، چاپ اول، مركز نشر دانشگاهی، تهران.

[32] R. W. Berry, P. M. Hall and M. T. Harris. (1968) "Thin Film Technology", Van Nostrand Company.

[33] H. M. Pathan and C. D. Lokhande. (2004) "Deposition of Metal Chalcogenide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method", *Bull. Mater*, Vol. **27**, No. **2**, 85–111.

- [34] Y. S. Lo, R. K. Choubey, W. C. Yu, W. T. Hsu and C. W. Lan. (2011) "Shallow Bath Chemical Deposition of CdS Thin Film", *Thin Solid Films*, **520**, 217–223.
- [35] F. I. Ezema and R. U. Osuji. (2007) "Band Gap Shift and Optical Characterization of Chemical Bath Deposition CdSSe Thin Films on Annealing", *Chalcogenide Letters*, Vol. **4**, No. **6**, 69 – 75.
- [36] م. ح. صرافى، ا. ع. يوز باشى، م. ج. اشراقى، م. ع. بهرهور و ب. جمالى نيك. (۱۳۹۳) "تأثير دماى حمام شيميايى بر تغييرات نانو ساختار لايه نازك CdS تهيه شده به روش نشست شيميايى در حمام"، *مجله ي مواد و فناورى هاى پيشرفته*، جلد ۳، شماره ي ۲، ۸۱-۹۰.
- [37] ك. جمشيدى قلعه، ز. سلطان زاده و ت. توحيدى. (۱۳۹۲) "تهيه و بررسى خواص لايه هاى نانو ساختارى سولفيد مس و مشاهده ي رفتار فيلترى آن ها"، *مقاله نامه ي سومين همائش مى مهندسى /پتيك و ليزر/يران*، ۵۲۴-۵۲۰.
- [38] S. A. Kuma, M. Swati and T. G. Sheel. (2014) "Structural and Optical Properties of Nanocrystalline Cu_xS Solid Thin Films", *Austin Chem Eng*, Vol. **1**, ISSN: 2381-8905.
- [39] S. U. Offiah, P. E. Ugwoke, A. B. C. Ekwealor, S. C. Ezugwu, R. U. Osuji and F. I. Ezemat. (2012) "Structural and Spectral Analysis of Chemical Bath Deposited Copper Sulfide Thin Films For Solar Energy Conversions", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. **7**, No. **1**, 165 – 173.
- [40] A. D. Dhondge, S. R. Gosavi, N. M. Gosavi, C. P. Sawant, A. M. Patil and A. R. Shelke. (2015) "Influence of Thickness on The Photosensing Properties of Chemically Synthesized Copper Sulfide Thin Films", *World Journal of Condensed Matter Physics*, **5**, 1-9.
- [41] A. H. Omran Al Khayatt and M. D. Jaafer. (2013) "Annealing Effect on The Structural and Optical Properties of CuS Thin Film Prepared By Chemical Bath Deposition (CBD)", *Journal Of Kufa*, Vol. **5**, No.1.

Abstract

In this experimental research, we have studied the surface morphology, structural, thermo electrical, electrical and optical properties of copper sulphide (CuS) nanostructure thin films prepared in different conditions by chemical bath deposition method. For samples characterizations the field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis. spectroscopy, Seebeck effect, and current-voltage (I-V) characterization were used.

For preparation of CuS thin films, a mixed solution of copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), as the source of Cu^{2+} ions; ammonia solution (NH_3), as the complex agent; and thiourea solution ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) as the source of S^{2-} ions, were used. In this study the variable parameters are: the copper sulphide concentration, and annealing (section 4.2), precursor temperature (section 4.3) the deposition time duration (section 4.4) and finally the kind of substrate (glass, ITO and FTO) (section 4.5).

Depending on the growth conditions, the FESEM images of the samples indicated the formation of nano-grains with average sizes less than 100 nm on the surface of the layers. The X-ray diffraction patterns and also the thermo-electrical properties in all samples show the formation of amorphous structure and p-type conductivity, respectively. Also it is found that annealing process lead to increment of acceptor-like defect concentration of the layers, and this in turn affect the electrical and optical properties of the samples including their transmittance spectrum and band gap. Also we found among the studied parameters increment in the time of deposition duration (2 to 4 h) lead to decrease the acceptor-like defects in the samples.

Keywords: Copper sulfide, chemical bath deposition, thin film, nano-grains, morphology, structural properties, thermo-electrical properties, electrical properties, optical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nano Physics

**Synthesis and characterization of copper sulfide
nanostructures**

By:

Marzieh khatibzadeh

Supervisor:

Dr Hosein Eshghi

February 2017