



اثر غلظت منبع گوگرد و زمان لایه‌نشانی بر ساختار، ریخت‌شناسی و ویژگی نوری

لایه‌های نازک نانوبلوری ZnS

اعظیمه دربیگی نامقی^۱ | علیرضا گودرزی*^۲

^۱ گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

^۲ گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه گلستان، گرگان

چکیده: در این پژوهش، لایه‌های نازک نانوساختار ZnS به ضخامت ۱۳۰ تا ۲۱۰ نانومتر به روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای در دمای ۷۰°C تهیه شد. در این روش، به جای آمونیاک از تری‌اتیل‌آمین به‌عنوان عامل کمپلکس دهنده و تیواستامید به‌عنوان منبع گوگرد استفاده شد. تغییرات غلظت نسبی تیواستامید به Zn و زمان لایه‌نشانی بر ساختار، ریخت‌شناسی سطح، اندازه نانوذرات، تراکم دانه‌بندی ذرات، ضخامت و ویژگی نوری لایه‌ها با استفاده از دستگاه‌های XRD، FE-SEM، AFM و طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف عبوری UV-Vis نمونه‌ها نشان داد که مقدار عبور نور از لایه‌ها در ناحیه مرئی بیش از ۷۰٪ بوده و مقدار شکاف نوار لایه‌ها در حدود ۳/۴-۷۵/۳ eV تخمین زده شد. نتایج XRD مشخص کرد که لایه‌های تهیه شده بخوبی به صورت بلوری درآمده و ساختار مکعبی دارند. تصاویر FE-SEM نمونه‌ها نشان داد که سطح لایه‌ها بطور یکنواخت از نانوذرات کروی ریز و متراکم تشکیل شده‌اند.

واژگان کلیدی: لایه‌های نازک، روی سولفید، نانوبلور، لایه‌نشانی حمام شیمیایی، نیم‌رسانا.

goudarzi.alireza@gmail.com و a.goudarzi@gu.ac.ir

لایه‌های نازک CdS ($E_g=2.6\text{eV}$) سبب کاهش جذب نور در لایه‌های جاذب (Absorber Layer) سلول خورشیدی شده، در نتیجه کاهش در بازده سلول خورشیدی اتفاق می‌افتد. بنابراین پیدا کردن یک جایگزین مناسب برای لایه‌های بافری CdS هم از نظر زیست‌محیطی و هم افزایش بازده سلول‌های خورشیدی بسیار با اهمیت است.

از میان ترکیبات متفاوتی که می‌توانند به‌عنوان لایه بافری در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند، ZnS به‌عنوان یک نیم‌رسانا غیرسمی و با شکاف نوار پهن ($E_g=3.6\text{eV}$) همچنین، دارا بودن خواص فیزیکی بی‌نظیری مانند ضریب شکست بالا و جذب نوری پایین در گستره‌ی طیف مرئی و فروسرخ می‌تواند یک جایگزین مناسب برای لایه‌های بافری

۱- مقدمه

یکی از پرکاربردترین مواد مورد استفاده به‌عنوان لایه بافری در سلول‌های خورشیدی لایه نازک CdTe ، CuInS_2 و Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)، لایه‌های نازک CdS تهیه شده به روش حمام شیمیایی یا (Chemical Bath Deposition) CBD است [۱]. در فرایند ساخت لایه‌های نازک CdS به روش CBD در مقیاس صنعتی برای استفاده به‌عنوان لایه بافری در سلول‌های خورشیدی، مقدار قابل توجهی از فلز سمی Cd از طریق پساب وارد محیط زیست شده که می‌تواند مشکلات و آلودگی‌های زیست‌محیطی فراوانی را ایجاد کند [۲]. از طرف دیگر باریک بودن انرژی شکاف نوار (Band Gap Energy)

تهیه نانوذرات و به‌ویژه لایه‌های نازک نانوساختار متراکم و همگن، کنترل عوامل مؤثر بر واکنش‌های شیمیایی در محلول واکنش، نقش کلیدی در لایه‌نشانی و کیفیت لایه‌های نازک دارد، بنابراین، در این پژوهش ما اثر تغییرات غلظت نسبی منبع گوگرد به منبع روی را در زمان‌های متفاوت لایه‌نشانی (که از عوامل مهم و مؤثر در کنترل فرایند لایه‌نشانی و کیفیت لایه‌ها می‌باشند) را بر ریخت‌شناسی سطح، ساختار، ضخامت و خواص نوری لایه‌ها بررسی کردیم.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و ابزار مورد استفاده در تهیهی لایه نازک نانوبلورهای ZnS

مواد شیمیایی روی‌استات ($Zn(CH_3COO)_2$)، سولفوریک اسید (H_2SO_4)، تری‌اتیل‌آمین ($C_6H_{15}N$) از شرکت Merck و تیواستامید (CH_3CSNH_2) از شرکت Sigma خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفت. از اسلایدهای شیشه‌ای تجارتي (به ابعاد $76 \times 26 \times 2$ mm) به عنوان زیرلایه استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های استفاده شده برای تعیین ویژگی‌های لایه‌های نازک ZnS

ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک ZnS با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FE-SEM) آزمایشگاه لایه‌های نازک دانشکده برق دانشگاه تهران مورد بررسی قرار گرفته است. تعیین ساختار و اندازه‌ی ذرات با استفاده از پراش پرتو X (XRD) مدل USA 8D Advance Bruker دانشگاه دامغان، دانشکده‌ی فیزیک انجام شد. آزمون عنصری، تعیین درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در فیلم با استفاده از EDX (Energy Dispersiv X-ray microanalysis) پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران انجام شد.

طیف‌های عبوری لایه‌های نازک تهیه شده با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی UV-Vis اندازه‌گیری شدند. برای بررسی ناهم‌واری سطح لایه‌های نازک ZnS تهیه شده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Atomic Force Microscopy) مدل

CdS در سلول‌های خورشیدی باشد. به همین دلیل، پژوهش وسیعی برای بهینه کردن شرایط تهیه لایه‌های نازک ZnS تهیه شده به روش CBD در حال انجام است [۳].

ZnS افزون بر استفاده در سلول‌های فوتوولتایی، به طور وسیعی به‌عنوان ماده پایه در لوله‌های پرتو کاتدی، دیودهای نشر نور آبی، پوشش‌های ضدبازتاب، فیلترها، وسایل الکترولومینسانس، فوتولومینسانس و حسگرهای نوری به کار می‌رود [۴].

باتاچاریا و همکارانش بازده تبدیل انرژی ۱۸/۵٪ را برای سلول‌های خورشیدی لایه نازک CIGS با استفاده از لایه‌های برفی ZnS را گزارش کردند [۵].

روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی و شیمیایی متفاوتی از جمله لایه‌نشانی لایه اتمی [۶] Atomic Layer (ALD) Deposition، اسپری پیرولیز [۷] spray pyrolysis، لایه‌نشانی بخار شیمیایی [۸] Chemical Vapor (CVD) Deposition، لایه‌نشانی بخار فیزیکی Physical (CVD) Vapor Deposition [۹]، اسپاترینگ (کندوپاش) Sputtering [۱۰]، لایه‌نشانی حمام شیمیایی (CBD) Chemical Bath Deposition و... برای ساخت لایه‌های نازک ZnS استفاده شده است [۱۱]. در اکثر روش‌های فوق، از دستگاه‌های پیچیده، گران قیمت و دماهای بالا برای لایه‌نشانی فیلم‌های نازک استفاده می‌شود. از بین روش‌های ذکر شده، لایه‌نشانی حمام شیمیایی یا CBD، به دلیل ساده‌تر بودن، کم‌هزینه‌تر بودن و قابلیت انجام آن در دما و فشار محیط و همچنین قابلیت تهیه لایه در مقیاس وسیع و صنعتی بر روش‌های دیگر مزیت دارد [۸]. در بسیاری از گزارشات منتشر شده برای تهیه لایه‌های نازک ZnS به روش CBD از محلول آمونیاک که ماده‌ای بسیار سمی، فرار و آلوده‌کننده محیط زیست است و یا از هیدرازین که یکی از عوامل شناخته شده سرطان‌زا است، به‌عنوان عوامل کمپلکس‌دهنده استفاده شده است [۱۲-۱۴].

این کار در ادامه پژوهش پیشین ما، برای تهیه لایه‌های نازک ZnS به روش CBD با استفاده از عامل کمپلکس‌دهنده تری‌اتیل‌آمین ($C_6H_{15}N$) به جای استفاده از عوامل سمی و خطرناک آمونیاک و هیدرازین بوده است [۱۵]. از آن جایی که در

Nanosurf easy Scan 2 Felex ساخت سوئیس، دانشگاه نوشیروانی بابل استفاده شده است.

۲-۳- شرح آزمایش‌های انجام شده

برای بررسی اثر تغییرات نسبی غلظت مولی منبع گوگرد به منبع روی در زمان‌های لایه‌نشانی ۲، ۴ و ۶ ساعت بر ضخامت، ریخت شناسی، ساختار و خواص نوری لایه‌ها، ۴ محلول به صورت زیر تهیه کردیم: ابتدا در چهار بشر مجزا، ۶ml محلول روی استات ۱M را با ۱۲ ml محلول تری اتیل آمین ۰/۵ M مخلوط می‌کنیم که منجر به رسوب زله‌ای سفید رنگی می‌شود. برای از بین بردن این رسوب، مقدار کمی سولفوریک اسید ۱M به آن افزوده تا محلول شفاف حاصل شود. سپس، به ترتیب ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ml محلول تیواستامید (TAA) ۰/۸M را به محلول‌های تهیه شده فوق بطور مجزا می‌افزاییم. pH محلول‌های بدست آمده در گستره ۵/۵-۵/۶ بوده است. سپس، هریک از محلول‌های فوق را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ ml می‌رسانیم.

از محلول‌های تهیه شده جهت تهیه‌ی لایه‌های نازک ZnS استفاده می‌کنیم. برای این کار مقدار ۱۰۰ml از هر یک از محلول‌های تهیه شده را در ظرف واکنش جداگانه‌ای که در آن ۶ اسلاید شیشه‌ای به طور عمود قرار داده شده است، می‌ریزیم. سپس، ظرف‌های واکنش حاوی اسلایدها را در حمام آب گرم در دمای ۷۰-۷۲°C قرار می‌دهیم. اسلایدهای شیشه‌ای را که لایه‌های نازک ZnS بر روی آن تشکیل شده‌اند، پس از مدت زمان‌های ۲، ۴ و ۶ ساعت لایه‌نشانی از محلول شیمیایی بیرون آورده و با آب مقطر به خوبی شستشو داده و جهت انجام آزمایش‌های کیفی و کمی در دمای محیط خشک می‌کنیم.

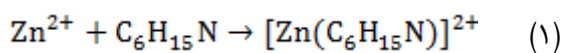
۴-۲- سازوکار واکنش لایه‌نشانی به روش CBD

در روش CBD، در محلول حمام شیمیایی (محلول واکنش) از حل کردن نمک روی یون‌های Zn^{2+} و از تجزیه تیواستامید بکار رفته یون‌های S^{2-} تشکیل می‌شوند. واکنش بین این دو یون (Zn^{2+} و S^{2-}) در مجاورت و سطح زیر لایه منجر به تشکیل لایه ZnS (واکنش هتروژن) و واکنش بین یون‌ها در محلول منجر به تشکیل پودر ZnS می‌شود (واکنش هموژن). به دلیل کوچک

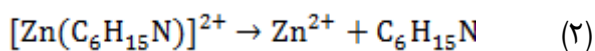
بودن حاصل‌ضرب یونی ZnS ($K_{sp}=10^{-14}$)، واکنش بین یون‌های Zn^{2+} و S^{2-} حتی در غلظت‌های کم آنها به تشکیل سریع ZnS منجر می‌شود. تشکیل سریع ZnS منجر به افزایش اندازه ذرات، کلوخه‌ای شدن و عدم چسبندگی ذرات به زیر لایه می‌شود، پس برای جلوگیری از عوارض ناشی از واکنش سریع بین یون‌ها یک عامل کمپلکس‌دهنده به محلول شیمیایی واکنش افزوده می‌شود. عامل کمپلکس‌دهنده با تشکیل یک کمپلکس قوی با یون‌های فلزی Zn^{2+} ، (واکنش ۱) غلظت یون‌های آزاد Zn^{2+} را به شدت کاهش داده و بر اساس اصل لوشاتولیه میزان آزاد شدن یون Zn^{2+} در محلول، مطابق با مقدار مصرف آن پیش می‌رود. بنابراین از رشد سریع ذرات ZnS و تجمع و کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری می‌شود [۱۱].

در این پژوهش، به جای ماده سمی آمونیاک از تری‌اتیل‌آمین به عنوان یک عامل کمپلکس‌دهنده با یون‌های Zn^{2+} و از تیواستامید به‌عنوان منبع یون‌های S^{2-} استفاده شده است.

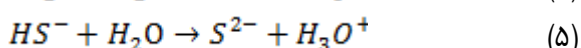
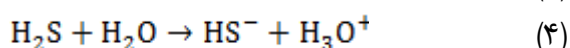
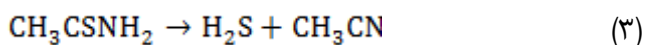
یون‌های Zn^{2+} در حضور تری‌اتیل‌آمین کمپلکس $[Zn(C_6H_{15}N)]^{2+}$ را مطابق واکنش زیر تشکیل می‌دهند:



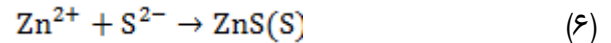
مطابق واکنش (۱) یون‌های Zn^{2+} اساساً در محلول واکنش به صورت کمپلکس $[Zn(C_6H_{15}N)]^{2+}$ وجود دارند که برای واکنش با یون‌های S^{2-} از تجزیه این کمپلکس مطابق واکنش زیر آزاد می‌شوند:



از تجزیه تیواستامید به H_2S و سپس، آبکافت آن مطابق واکنش‌های زیر (۳ تا ۵)، یون‌های S^{2-} به دست می‌آید:



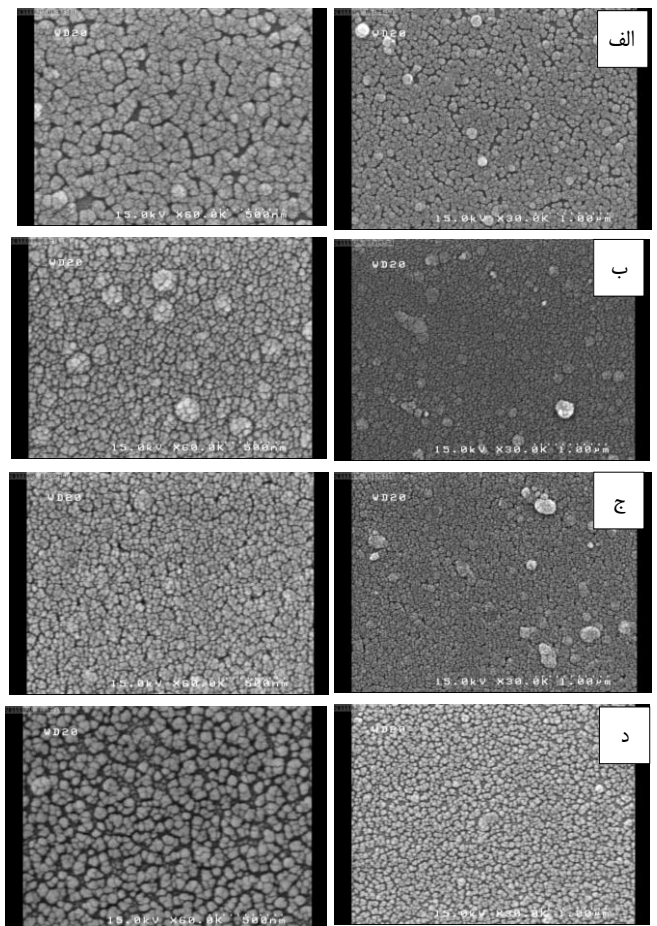
یون‌های S^{2-} آزاد شده طی واکنش (۵) و یون‌های Zn^{2+} حاصل از تجزیه کمپلکس $[Zn(C_6H_{15}N)]^{2+}$ در سطح زیر لایه با یکدیگر واکنش داده و منجر به تشکیل لایه نازک ZnS مطابق واکنش زیر می‌شود.



۳- نتایج و بحث

۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌ها

شکل (۱) تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت ۲ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1, 2, 3, 4$ را در دو بزرگنمایی متفاوت را نشان می‌دهد (بزرگنمایی سمت راست ۳۰۰۰۰ برابر، چپ ۶۰۰۰۰ برابر).



شکل ۱: تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت ۲ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}]$ به ترتیب (الف) ۱، (ب) ۲، (ج) ۳ و (د) ۴

همانطور که مشاهده می‌شود، فیلم ZnS به دست آمده بسیار متراکم، یکنواخت و خالی از حفره و ترک بوده و اندازه ذرات آنها در حدود ۲۰-۱۰ nm است.

تصاویر FE-SEM لایه‌های ZnS تهیه شده در مدت ۲ ساعت در نسبت مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1$ ، شکل (۱-الف)، بیانگر آنست که مناطق وسیعی از سطح زیر لایه فاقد پوشش بوده و نانوذرات کروی شکل با قطر تقریبی ۱۰۰-۵۰ نانومتر با فواصل زیاد از یکدیگر در سطح زیر لایه شیشه‌ای پراکنده شده‌اند. عدم پوشش کامل سطح زیر لایه با نانوذرات در نسبت مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1$ را می‌توان به غلظت پایین یون‌های Zn^{2+} و S^{2-} در محلول حمام شیمیایی نسبت داد. به این معنی که به دلیل غلظت پایین تیواستامید (منبع گوگرد) استفاده شده، تعداد ذرات ZnS تشکیل شده در محلول واکنش برای پوشش دادن تمام سطح زیر لایه کافی نبوده است. در واقع در غلظت‌های پایین S^{2-} ، چون سرعت واکنش تشکیل نانوذرات ZnS آهسته است، هسته‌های اولیه ZnS ایجاد شده (ذرات اولیه تشکیل شده) فرصت کافی در اختیار داشته، به خوبی رشد می‌کنند و تشکیل کلاسترهای بزرگ‌تری را می‌دهند. به همین دلیل دانه‌بندی لایه‌های نازک تشکیل شده در حالت $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1$ ، (شکل ۱-الف) نسبت به سایر نسبت‌های مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}]$ ، (شکل ۱، ب-د)، بزرگ‌تر است.

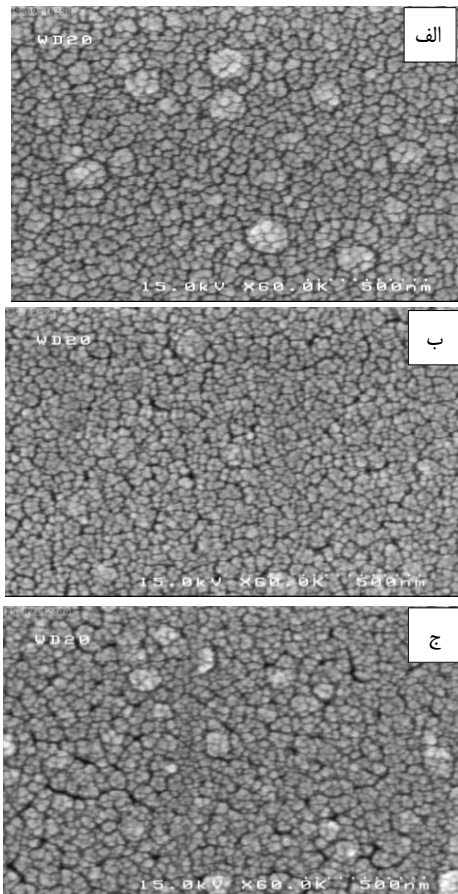
با دقت در تصاویر FE-SEM بدست آمده از ریخت شناسی سطح لایه‌های ZnS تهیه شده در مدت ۲ ساعت، (شکل ۱)، می‌توان دریافت که به جز در نسبت مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1$ ، (شکل ۱-الف)، سطح تمامی لایه‌های ZnS تهیه شده از نانوذرات کروی شکل بسیار متراکم تشکیل شده است و اندازه نانوذرات از حدود ۵۰-۶۰ نانومتر در نسبت مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 2$ (شکل ۱-ب) به حدود ۱۵۰-۱۰۰ نانومتر در نسبت مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 4$ افزایش یافته است. افزایش اندازه نانوذرات با افزایش غلظت تیواستامید (منبع گوگرد) ناشی از افزایش سرعت واکنش تشکیل ZnS در محلول حمام شیمیایی است.

(شکل ۲، الف-د) تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت ۴ ساعت در نسبت‌های مولی ۱، ۲، ۳، ۴ $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}]$ را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد.

با دقت در تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت زمان‌های ۲ و ۴ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های مولی

دست آمد، پس اثر زمان لایه‌نشانی بر ضخامت، ریخت شناسی و توپوگرافی سطح لایه‌های ZnS تهیه شده در این نسبت مولی نیز بررسی شد.

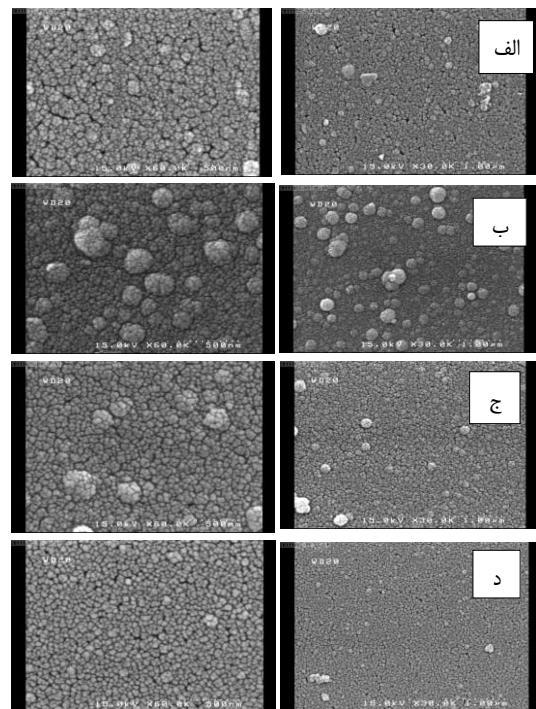
(شکل ۳، الف-ج) تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ و در مدت زمان‌های لایه‌نشانی ۲، ۴ و ۶ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۳: تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ در مدت زمان‌های لایه‌نشانی (الف) ۲، (ب) ۴ و (ج) ۶ ساعت

در تمام زمان‌های لایه‌نشانی انجام شده سطح لایه‌های به دست آمده به طور کامل و یکنواخت از نانوذرات کروی شکل بسیار ریز پوشیده شده است. هر چند با افزایش زمان لایه‌نشانی تراکم ذرات تشکیل‌دهنده سطح افزایش ولی اندازه آنها کاهش می‌یابد. کاهش اندازه نانوذرات تشکیل‌دهنده سطح را می‌توان به کاهش غلظت یون‌های Zn^{2+} و S^{2-} ناشی از مصرف با افزایش زمان لایه‌نشانی نسبت داد. در تصاویر FE-SEM به دست آمده تعدادی کلاستر به قطر تقریبی 100nm در سطح لایه‌های تهیه

متفاوت $[TAA]/[Zn^{2+}]$ ، (شکل‌های ۱، الف-د) و (۲، الف-د)، می‌توان دریافت که در نسبت $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ در هر دو زمان لایه‌نشانی (۲ و ۴ ساعت) لایه‌های تهیه شده از نظر همگن بودن اندازه ذرات، تراکم و یکنواختی سطح بهترین وضعیت را دارند به طوری که سطح این لایه‌ها فاقد حفره، چاله و یا ترک‌خوردگی است، در حالی که در تصاویر FE-SEM لایه‌های تهیه شده در مدت ۲ ساعت در نسبت‌های $[TAA]/[Zn^{2+}] = 3, 4$ ، (شکل ۱- ج، د) حفره‌ها و یا ترک‌خوردگی‌های کوچکی در برخی از نواحی سطح لایه‌ها دیده می‌شوند که البته با افزایش زمان لایه‌نشانی به ۴ ساعت، (شکل ۲- ج، د)، این ترک‌خوردگی‌ها و حفره‌ها توسط نانوذرات پر شده بطوریکه در تصاویر FE-SEM مربوط به لایه‌های تهیه شده در ۴ ساعت و در همین نسبت‌های مولی، (شکل ۲- ج، د)، هیچ گونه ترک‌خوردگی و یا حفره‌ای در سطح لایه‌ها دیده نمی‌شود.

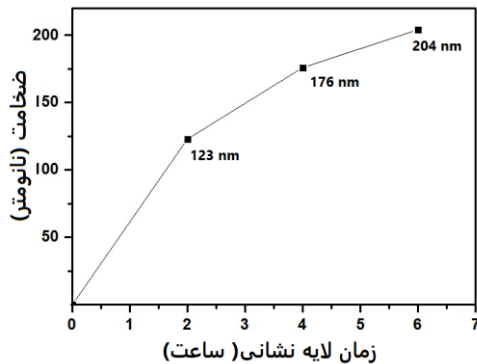


شکل ۲: تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت ۴ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ به ترتیب (الف) ۱، (ب) ۲، (ج) ۳ و (د) ۴

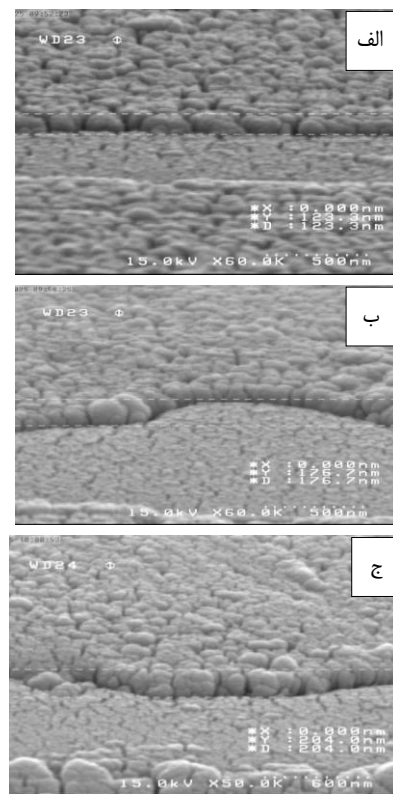
از آنجایی که بهترین کیفیت لایه‌های ZnS از نظر یکنواختی پوشش، تراکم دانه‌بندی و فقدان حفره و ترک‌خوردگی در سطح، در لایه‌های تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ به

شده در مدت ۲ و ۴ ساعت دیده می‌شود. این ذرات چسبندگی خیلی ضعیفی به سطح داشته به طوری که با قرار دادن لایه در حمام اولتراسونیک به راحتی از سطح جدا می‌شوند.

(شکل ۴، الف-ج) تصاویر FE-SEM از برش عرضی از لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت زمان‌های ۲، ۴، و ۶ ساعت لایه‌نشانی در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ را نشان می‌دهد.



شکل ۵: ضخامت لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ بر حسب زمان لایه‌نشانی



شکل ۴: تصاویر FE-SEM از برش عرضی از لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ در مدت زمان‌های لایه‌نشانی (الف) ۲، (ب) ۴ و (ج) ۶ ساعت

کاهش مقدار رشد لایه با افزایش زمان لایه‌نشانی این گونه توضیح داده می‌شود که در مراحل و زمان‌های اولیه لایه‌نشانی، چون غلظت یون‌های Zn^{2+} و S^{2-} (منابع اولیه و اصلی تشکیل لایه ZnS) زیاد و به اندازه کافی است، مقدار رشد لایه‌ها نیز بیشتر بوده و به تدریج با افزایش زمان لایه‌نشانی چون غلظت این یون‌ها کاهش می‌یابد، مقدار رشد ضخامت لایه‌ها نیز کاهش می‌یابد. براساس تصاویر FE-SEM به دست آمده از سطح لایه‌های نازک ZnS، (شکل‌های ۱، الف-د) و (۲، الف-د)، بهترین کیفیت لایه‌ها از نظر تراکم ذرات و یکنواختی پوشش در لایه‌های تهیه شده در مدت ۴ ساعت و در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ بوده است، (شکل ۲، ب)، لذا توپوگرافی سطح این لایه با دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شده است.

شکل (۶) تصاویر AFM به دست آمده از ریخت شناسی و توپوگرافی سطح لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت ۴ ساعت و نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}] = 2$ را نشان می‌دهد.

در این شکل به وضوح دیده می‌شود که لایه‌های ZnS به دست آمده به طور کامل و همگن از نانوذراتی که توزیع اندازه باریکی دارند پوشیده شده است. تصاویر AFM به دست آمده با تصاویر FE-SEM مربوطه سازگاری خوبی دارد.

ضخامت لایه‌های نازک ZnS بر حسب زمان لایه‌نشانی و با استفاده از تصاویر برش عرضی بدست آمده از نمونه‌ها در شکل (۵) آورده شده است. بر اساس شکل (۵)، در ۲ ساعت اولیه لایه‌نشانی، مقدار تشکیل لایه $1.5/6 \text{ nm/h}$ در ۲ ساعت میانی $1.5/23 \text{ nm/h}$ و در ۲ ساعت پایانی $1.8/14 \text{ nm/h}$ بوده است.

در این شکل به وضوح دیده می‌شود که لایه‌های ZnS به دست آمده به طور کامل و همگن از نانوذراتی که توزیع اندازه باریکی دارند پوشیده شده است. تصاویر AFM به دست آمده با تصاویر FE-SEM مربوطه سازگاری خوبی دارد.

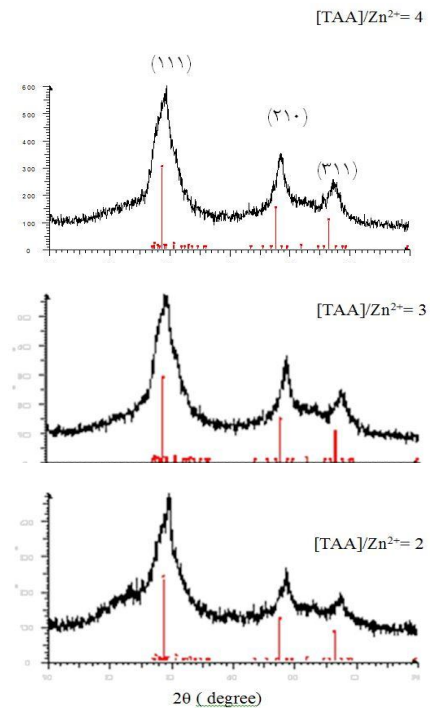
الگوهای XRD به دست آمده از لایه‌های ZnS تهیه شده در نسبت‌های مولی متفاوت [TAA]/[Zn²⁺] در شکل (۷) آورده شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت منبع گوگرد شدت پیک‌ها و بلورینگی افزایش می‌یابد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۵۶/۲ و ۲θ=۲۸/۴۷،۴/۶ به ترتیب به صفحات شبکه (۱۱۱)، (۲۱۰) و (۳۱۱) از ساختار مکعبی بلاند روی (JCPDS, no. 05-0566) نسبت داده می‌شود [۹]. در الگوی XRD به دست آمده هیچ پیکی مربوط به حضور ناخالصی‌های ZnO و یا Zn(OH)₂ مشاهده نشده است. پیک‌های قوی مشاهده شده در الگوهای XRD بیانگر آن است که لایه‌های ZnS تهیه شده در هر سه حالت به خوبی به حالت بلوری در آمده‌اند [۱۰]. با استفاده از رابطه دبی-شرر و بر اساس مقدار پهنای پیک در نصف ماکزیمم (FWHM) پیک (۱۱۱) اندازه نانوبلورک‌ها در سه حالت بالا محاسبه و در جدول (۱) آورده شده است [۱۱].

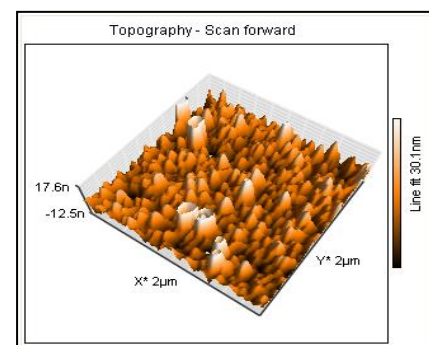
جدول ۱: تغییرات اندازه‌ی بلورهای ZnS تهیه شده در نسبت‌های مولی مختلف [TAA]/[Zn] در مدت زمان ۴ ساعت لایه‌نشانی

نمونه	[TAA]/[Zn]	D (nm)
۱	۲	۲/۲
۲	۳	۲/۳
۳	۴	۲/۵

شکل (۸) طیف عبور نور بر حسب طول موج را برای لایه‌های ZnS تهیه شده در مدت ۴ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های مولی متفاوت از [TAA]/[Zn] را نشان می‌دهد.



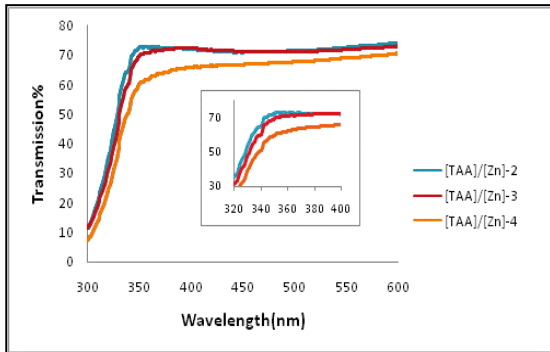
شکل ۷: الگوهای XRD لایه‌های نازک ZnS در مدت ۴ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های متفاوت [TAA]/[Zn]



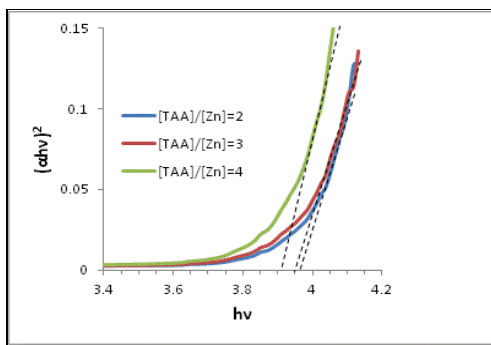
شکل ۶: تصویر AFM از لایه‌های نازک ZnS تشکیل شده بر روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای در نسبت مولی [TAA]/[Zn²⁺]=2 در مدت زمان ۴ ساعت لایه‌نشانی

مقدار انرژی شکاف به اثر محدودیت یا اندازه‌ی کوانتومی نسبت

داده می‌شود [۱۱].



شکل ۸: طیف عبوری لایه‌های نازک ZnS در مدت زمان ۴ ساعت لایه‌نشانی با غلظت‌های متفاوت [TAA]/[Zn]



شکل ۹: تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های ZnS تهیه شده در مدت زمان ۴ ساعت لایه‌نشانی با غلظت‌های متفاوت [TAA]/[Zn]

جدول (۲): مقدار انرژی شکاف لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در مدت زمان ۴ ساعت لایه‌نشانی با غلظت‌های متفاوت [TAA]/[Zn]

[TAA]/[Zn]	انرژی شکاف eV
۲	۳/۹۶
۳	۳/۹۵
۴	۳/۹۰

۴- نتیجه‌گیری

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت مولی [TAA]/[Zn] لبه‌ی جذب لایه‌های نازک به سمت طول موج‌های بلندتر (جابجایی قرمز) جابه‌جا شده و انرژی شکاف لایه‌ی نازک، کاهش می‌یابد. تغییرات لبه‌ی جذب لایه‌های نازک با افزایش نسبت مولی [TAA]/[Zn]، در زمینه‌ی داخلی شکل (۸) با وضوح بیشتری نشان داده شده است. در واقع، وقتی که غلظت تیواستامید (TAA) به‌عنوان منبع یون‌های S^{2-} در محلول افزایش می‌یابد، سرعت تشکیل لایه‌ها و در نتیجه ضخامت لایه‌های ZnS افزایش و انرژی شکاف نوار لایه‌ها کاهش می‌یابد.

لازم به ذکر است که از میان لایه‌های به دست آمده بیشترین مقدار عبور نور (شفافیت) در ناحیه‌ی مرئی مربوط به لایه‌های ZnS تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}]=2$ بوده که بیش از ۷۰٪ عبور را نشان می‌دهد و این امر در سازگاری خوبی با تصاویر FE-SEM به دست آمده از این لایه‌ها قرار دارد، به طوری که بهترین کیفیت لایه‌ها از نظر تراکم دانه‌بندی و کوچکتر بودن اندازه ذرات مربوط به لایه‌های ZnS تهیه شده در نسبت مولی $[TAA]/[Zn^{2+}]=2$ است (شکل ب-۲).

برای محاسبه‌ی انرژی شکاف لایه‌ی نازک از رابطه‌ی شناخته شده تاوک (۱) در مورد نیم‌رساناها استفاده شده است.

$$\alpha hv = \kappa'(hv - E_g)^{\frac{r}{2}} \quad (1)$$

که در این رابطه κ' و n مقادیر ثابت، α ضریب جذب، h ثابت پلانک و E_g انرژی شکاف نوار است. مقدار n برای نیم‌رساناهایی با شکاف مستقیم برابر ۱ و برای نیم‌رساناهایی با شکاف غیرمستقیم برابر ۴ است [۴].

منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های ZnS تهیه شده در مدت ۴ ساعت لایه‌نشانی در نسبت‌های مولی متفاوت [TAA]/[Zn] در شکل (۹) آورده شده است. با توجه به شکل (۹) مقادیر انرژی شکاف نوار محاسبه شده در جدول (۲) آمده است. مقادیر انرژی شکاف نوار به دست آمده برای لایه‌های نازک تهیه شده از مقدار انرژی شکاف ZnS در حالت توده‌ای ($E_g=3/6$ eV) بیش‌تر است. افزایش مشاهده شده در

Prepared by Chemical Bath Deposition and Optical Properties” Chem. Mater. 21, 2375–2385, 2009.

[5] S. W. Shin, S. R. Kang, K. V. Gurav, J. h. Yun, J. H. Moon, J. Y. Lee and J. H. Kim, “A study on the improved growth rate and morphology of chemically deposited ZnS thin film buffer layer for thin film solar cells in acidic medium”, Sol. Energ, 85, 2903-2911, 2011

[6] Y.S. Kim and S.J. Yun, “Studies on polycrystalline ZnS thin films grown by atomic layer deposition”, Appl. Surf. Sci., 229, 105-111, 2004.

[7] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman, “Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films”. J. Electrochem. Soc., 113, 86-89, 1966.

[8] F. Zhenyi, C. Yichao, H. Yongliang, Y. Yaoyuan, D. Yanping, Y. Zewu, T. Hongchang, X. Hongtao and W. Heming. "CVD growth of bulk polycrystalline ZnS and its optical properties. – Journal of Crystal Growth", , 237–239, p. 1707–1710, 2002.

[9] A. Antony, K.V. Murali, R. Manoj, M.K. Jayara "The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films", Materials Chemistry and Physics 90, 106–110, 2005

[10] S. Biswas, P. Pramanik and P.K. Basu “A solution growth technique for the preparation of zinc sulfide thin film”, Materials Letters ,4, 81–84, 1986.

[11] Reza Sahraei, Ghaffar Motedayen Aval, Alireza Goudarzi "Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route", Journal of Alloys and Compounds 466, 488–492, 2008.

در این پژوهش، لایه‌های نازک نانوبلورهای ZnS به روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی در محیط فاقد آمونیاک و با استفاده از تری‌اتیل‌آمین به‌عنوان عامل کمپلکس‌دهنده تهیه شد. بهترین شرایط برای تهیه لایه‌های نازک ZnS به روش CBD در دمای 70°C و $\text{pH} = 5/5$ در مدت زمان لایه‌نشانی ۴ ساعت و نسبت مولی $[\text{TAA}]/[\text{Zn}]$ برابر ۲ بدست آمده است. لایه‌های نازک نانوساختار تهیه شده از نظر چسبندگی به زیرلایه، شفافیت، بلورینگی، تراکم ذرات تشکیل دهنده و یکنواختی پوشش کیفیت خوبی داشتند. انرژی شکاف لایه‌های نازک ZnS تهیه شده در گستره‌ی $3/75$ تا $4/3$ eV و اندازه‌ی نانوبلورها با استفاده از داده‌های XRD، $2/0$ تا $2/5$ نانومتر تخمین زده شد. افزایش انرژی شکاف مشاهده شده نسبت به انرژی شکاف حالت توده‌ای ($E_g = 3/2$ eV)، به اثر اندازه‌ی کوانتومی نسبت داده می‌شود.

مراجع

- [1] W.Tang, D.C. Cameron, "Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing", Thin Solid Film, 280, 221-226 July, 1996.
- [2] J.Leeb, V. Gebhardt, G. Muller, D. Haarer, D.Su, M.Giersig, G. McMahon, L. Spanhel, "Colloidal Synthesis and Electroluminescence Properties of Nanoporous Mn^{II}ZnS Films", J. Phys.Chem.B, 103, 7839-7845, 1999
- [3]. H.K., N.G. Deshpande, Y.G. Gudageb, A. Ghosh, S.D. Chavhan, S.R. Gosavi, Ramphal Sharma "Growth, structural, optical and electrical study of ZnS thin films deposited by solution growth technique (SGT)", Journal of Alloys and Compounds 453, 519–524, 2008
- [4] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, S. S. Park, M. Ch. Choi, R. Sahraei, M. H. Ullah, A. Avanes, and Ch.S. Ha," Low-Temperature Growth of Nanocrystalline Mn-Doped ZnS Thin Films

[12] J. Hong, D. Lim, Y.J. Eo, C. Choi, "Chemical bath deposited ZnS buffer layer for Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cell," Applied Surface Science, 432, 250-254, 2018.

[13] T. Abza, F.K. Ampong, F.G. Hone, R.K. Nkum, F. Boakye, "Preparation of cadmium zinc sulfide (Cd_(1-x)Zn_xS) thin films from acidic chemical baths", Thin Solid Films, 666, 28-33, 2018.

[14] J. Li, L. Huang, J. Hou, X. Wu, J. Niu, G. Chen, J. Gong, "Effects of Substrate Orientation and Solution Movement in Chemical Bath Deposition on Zn(O,S) Buffer Layer and Cu (In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells", Nano Energy, 58, 427-436, 2019.

[15] A. Goudarzi, A. Dorbeygi Namghi, Ch. S. Ha, "Fabrication and characterization of nano-structured ZnS thin films as the buffer layers in solar cells", RSC Advances, 4, 59764-59771, 2014.



Effect of sulfur source concentration and deposition time on structure, morphology and optical properties of ZnS nanocrystalline thin films

A. Darbeigi nameghi , A. Goudarzi*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Gorgan

Abstract: In this research, ZnS nanostructure thin films with thicknesses of 130-210 nm were prepared on glass substrates at 70 °C by chemical bath deposition method. In this method, thioacetamide and triethylamine were used as a S²⁻ source and a completing agent instead of ammonia, respectively. The effect of changes in concentration ratio of thioacetamide to zinc as well as deposition time on structure, surface morphology, particle size, thickness and optical properties of the layers were examined by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM) and ultraviolet-visible (UV-vis.) spectroscopy. UV-vis. spectroscopy data showed the prepared ZnS films to have more than 70% transmission in the visible region and an optical band gap ranging from 3.75 to 4.1 eV. XRD results revealed that the obtained films were highly crystalline with a cubic structure. FE-SEM images showed that the surface of the films was covered with homogenous, dense and fine spherical nanoparticles.

Keywords: Thin films, ZnS, concentration effect, chemical bath deposition (CBD), semiconductor.