



ویژگی نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک نانوساختار Co: CdZnS تهیه شده به روش انباشت حمام شیمیایی

رضا صحرای^{۱*} | احسان سهیلی^۲ | زینب شریفی راد^۱

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ایلام، شهر ایلام

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ایلام، شهر ایلام

چکیده: در این پژوهش، تلاش شد تا با بهینه‌سازی برخی از فاکتورهای آزمایشگاهی، لایه‌های نازکی از نانوبلورهای نیم‌رسانای کادمیم روی سولفید آلاینده شده با کبالت با تک قله گسیل مربوط به ترازهای انرژی آلاینده، به روش انباشت حمام شیمیایی تهیه شوند. نتایج نشان دادند که قله گسیل شدید در حدود ۵۳۰ نانومتر را می‌توان به بازترکیب حاملین بار از طریق ترازهای کبالت (در گاف انرژی) نسبت داد. همچنین، الگوهای پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک Co: CdZnS نشان دادند که با افزایش دمای لایه‌نشانی، اندازه‌ی نانوبلورهای تشکیل‌دهنده لایه‌ها بزرگتر می‌شود. کیفیت مناسب ویژگی سطح لایه‌های تهیه شده در دماهای لایه‌نشانی متفاوت، با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی - گسیل میدانی اثبات شد. خواص نشری این لایه‌ها نشان می‌دهند که این لایه‌ها پتانسیل بسیار مناسبی برای کاربرد در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی نانومقیاس دارند.

واژگان کلیدی: لایه‌های نازک نانوساختار، کادمیم روی سولفید، آلاینده با کبالت، انباشت حمام شیمیایی، فوتولومینسانس.

reza_sahrai@yahoo.com & r.sahraei@ilam.ac.ir

در سلول‌های خورشیدی دارد [۵]. بازده سلول‌های خورشیدی بر پایه کادمیم سولفید در مقیاس آزمایشگاهی در حدود ۱۷٪ و در مقیاس صنعتی در حدود ۱۵/۷٪ بدست آمده است [۶]. رسانش و نحوه‌ی رفتار حامل‌های بار در نانوبلورهای کادمیم سولفید به‌طور کامل به چگالی نقص‌ها، جاهای خالی سولفور و نابیایی‌های کادمیم وابسته است که کنترل آن‌ها به لحاظ فنی امری دشوار است. بر این اساس، افزودن یون‌هایی عناصر واسطه مانند روی، منگنز، مس، نیکل و ایندیم (به عنوان ماده‌ی ناخالصی) به شبکه‌ی کادمیم سولفید می‌تواند افزون بر بهبود ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن (یا حتی ایجاد ویژگی جدید)، کنترل‌پذیری و تکرارپذیری ویژگی‌های آن را نیز بهبود بخشد [۷-۱۰]. کبالت یکی دیگر از فلزات انتقالی است که می‌توان از آن به‌عنوان عامل

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، لایه‌های نازک حاوی نانوبلورهای نیم‌رسانا با ویژگی نوری برجسته‌ی وابسته به اندازه، فعالیت‌های تحقیقاتی بسیاری را متوجه خود کرده‌اند [۱]. از میان نانوبلور نیم‌رسانا، ساختارهای کادمیم سولفید (CdS) با فعالیت فوتوکاتالیستی مناسب [۲]، ویژگی اپتیک غیرخطی قابل توجه [۳] و کاربرد در وسایل اپتوالکترونیکی [۴]، همواره مورد توجه پژوهشگران این شاخه از علم مواد بوده‌اند. این ماده با گاف انرژی مستقیمی در حدود ۲٫۴۲ الکترون ولت در دمای اتاق، شفافیت بالا و رسانش نوع n، کاربرد مؤثری به‌عنوان لایه‌ی پنجره (Window layer)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

تمام مواد استفاده شده از قبیل؛ روی نیترات، کبالت نیترات، کادمیم استات، اتیلن دی نیترو تترآ استیک اسید (EDTA)، تیواستامید، سدیم هیدروکسید و سولفوکرومیک اسید (به منظور شست و شوی زیر لایه‌ها) از شرکت مرک خریداری شدند. از آب دو بار تقطیر در تهیه‌ی محلول‌ها استفاده شد. همچنین، به منظور تهیه‌ی لایه‌های آلییده شده و مشخصه‌یابی ویژگی آن‌ها از تجهیزات زیر استفاده شد. حمام آبی ترموستات مدل BM402، ترازوی دیجیتال مدل A2005 با دقت صدم میلی گرم ساخت شرکت Sartorius، pH متر مدل pH lab 827 ساخت شرکت Metrohm، طیف‌سنج UV-Vis مدل Cary300 Bio، طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) مدل Cary Eclipse، تجزیه انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل XL 30 ساخت شرکت فیلیپس، طیف‌سنج تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Vertex 70 ساخت شرکت Bruker، پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW1800 ساخت شرکت فیلیپس، میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Cam Scan MV2300. تمام آنالیزها در دمای اتاق انجام داده شدند.

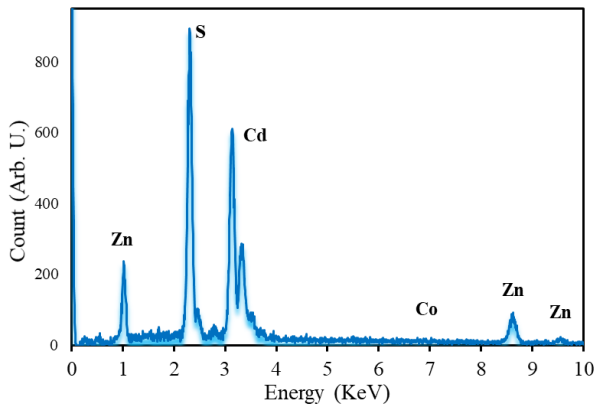
۲-۲- روش آزمایش

در این مقاله، لایه‌های نازکی از کادمیم روی سولفید آلییده شده با کبالت (Co: CdZnS) به روش انباشت حمام شیمیایی و در شرایط مختلف آزمایشگاهی (مقدار EDTA، مقدار کبالت، دمای لایه نشانی و مدت زمان لایه نشانی) تهیه شدند و با تمرکز بر ویژگی نوری آن‌ها، به مشخصه‌یابی و بهینه‌سازی ویژگی نشر فوتولومینسانس ساختارهای تهیه شده پرداخته شده است. بدین منظور، ابتدا ترکیبی حاوی ۱۵ میلی لیتر محلول کادمیم استات ۰/۱ مولار (۱/۵ میلی مول)، ۲۰ میلی لیتر کبالت نیترات ۰/۱ مولار (۲ میلی مول)، و ۵ میلی لیتر EDTA ۰/۲ مولار (۱ میلی مول) را با افزودن سدیم هیدروکسید ۱ مولار در pH برابر ۵/۱ تیترا کرده و پس از ده دقیقه هم خوردن (با مگنت)، ۳۰ میلی لیتر محلول تیواستامید ۰/۴ مولار (۱۲ میلی مول) به محلول تیترا شده

آلییدگی استفاده کرد. کوچکی شعاع یونی کبالت (0.74 \AA) نسبت به کادمیم ($z \text{ \AA}$)، دارا بودن ویژگی مغناطیسی اثبات شده [۱۱] و همچنین، توانایی ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف انرژی کادمیم سولفید [۱۲]، از جمله مواردی هستند که تهیه ساختار کادمیم سولفید آلییده شده با کبالت را جذاب می‌کند. از سوی دیگر، نشان داده شده است که افزودن مقادیر ۲ تا ۸ درصد وزنی از یون‌های روی (Zn^{2+}) به لایه‌های نانوساختار کادمیم سولفید می‌تواند تأثیر مثبتی بر لایه‌ها داشته و باعث بهبود ویژگی نوری و الکتریکی آن‌ها شود [۱۳]. هر چند در سال‌های اخیر پژوهش‌های معدودی روی تهیه لایه‌های نازک کادمیم سولفید (CdS) آلییده شده با کبالت به روش انباشت حمام شیمیایی انجام شده است [۱۴-۱۶]، با این وجود بر اساس بررسی‌های انجام شده تاکنون هیچ بررسی جامعی در مورد ویژگی فوتولومینسانس لایه‌های نازک نانوساختار Co: CdZnS تهیه شده به روش انباشت حمام شیمیایی گزارش نشده است.

افزون بر انتخاب ساختار ارزشمند، استفاده از روش سنتز مناسب و کارآمد همواره در اولویت کاری محققین علم مواد است. تاکنون، روش‌های متفاوتی از قبیل؛ تبخیر حرارتی و کاشت یون، افشان پیرولیز، انباشت حمام شیمیایی، کند و سوز لیزری و تبخیر در خلا برای تهیه‌ی لایه‌های نازک نانوساختار آلییده شده با فلزات انتقالی گزارش شده است [۱۷-۱۹، ۱۱، ۷]. از میان این روش‌ها، تکنیک انباشت حمام شیمیایی بعنوان ساده‌ترین، و کم هزینه‌ترین روش با قابلیت سنتز در مقیاس بزرگ و کنترل مناسب بر روی رشد لایه‌های با کیفیت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲۰].

در پژوهش حاضر، با بهره‌گیری از روش انباشت حمام شیمیایی، لایه‌های نازک با کیفیتی از نانوبلورهای نیم‌رسانا کادمیم روی سولفید آلییده شده با کبالت تهیه شدند. ویژگی ساختاری لایه‌ها در دماهای لایه‌نشانی متفاوت بررسی شدند و با تغییر برخی پارامترهای آزمایشگاهی مانند مقدار عامل پایدارکننده، مقدار یون آلییدگی، دمای انباشت و مدت زمان فرایند لایه نشانی، به بهینه‌سازی طیف نشر فوتولومینسانس پرداخته شد.



شکل ۱: طیف EDX لایه‌های Co:ZnS تهیه شده در دمای ۸۰ °C و در محلول لایه نشانی‌ای با مقدار ۲ میلی مول از پیش ماده کبات

دلیل این امر را می‌توان به تفاوت بسیار زیاد حاصل ضرب حلالیت (K_{SP}) کادمیم-سولفید (1×10^{-27}) و کبات-سولفید (1×10^{-22}) نسبت داد [۲۱]. حضور مقدار قابل توجهی از یون‌های کادمیم نسبت به یون‌های روی، نشان دهنده‌ی تشکیل مؤثر هسته‌های کادمیم سولفید در مرحله‌ی اول آزمایش است و افزودن پیش ماده‌ی Zn-EDTA باعث می‌شود تا مقدار کمتری از روی وارد ساختار لایه‌های آلییده شده شود.

جدول ۱: مقادیر اسمی پیش ماده کبات استفاده شده در فرایند لایه نشانی و مقادیر واقعی کبات آلییده شده در لایه بدست آمده از اندازه‌گیری‌های طیف سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES). دیگر پارامترها در فرایند لایه نشانی مانند شکل ۹ انتخاب شده است.

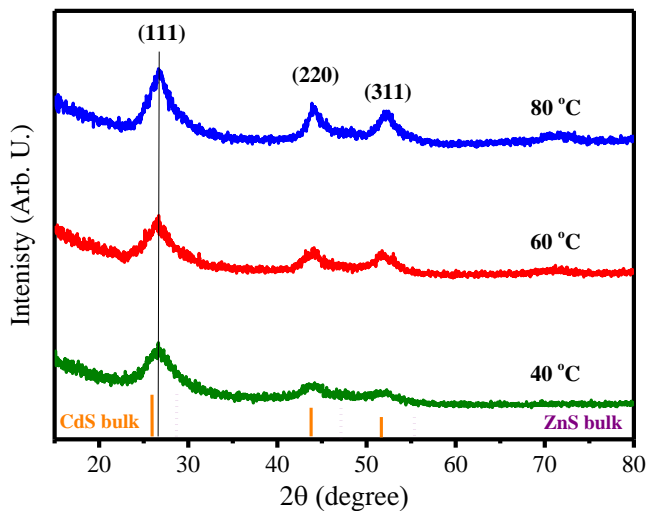
مقادیر واقعی (درصد اتمی)	غلظت (میلی مول)
۰/۷۲	۱
۱/۸۵	۲
۲/۳۰	۳
۳/۵۱	۴
۴/۶۳	۵

به منظور بررسی وجود ترکیبات آلی و یا ترکیباتی مانند روی اکسید، روی هیدروکسید و اکسیدهای کادمیم که ممکن است به صورت ناخالصی در لایه‌های نازک کادمیم روی سولفید آلییده شده با کبات حضور داشته باشند، از طیف‌سنجی FT-IR استفاده شد. همان‌طور که از شکل ۲ پیداست، تنها دو قله بسیار ضعیف در گستره‌ی عدد موج‌های 1600 cm^{-1} و $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده هستند که به ترتیب، به ارتعاشات خمشی و کششی

افزوده شد. در نهایت، pH محلول (با افزودن سدیم هیدروکسید ۱ مولار) در مقدار ۵/۱ تنظیم شد. محلول تهیه شده، به تانک حاوی زیرلایه‌های خشک شده انتقال داده شد و سریع به داخل حمام آبی در دمای مشخص، منتقل شد. این شرایط به مدت ۱ ساعت ادامه یافت تا لایه‌های زرد رنگی از نانوبلورهای کادمیم سولفید آلییده شده با کبات بر روی زیرلایه‌ها نشانده شوند. پس از گذشت مدت زمان مد نظر و در همان دما، پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA (حاوی ۱۵ میلی لیتر روی نترات ۰/۴ مولار و ۲ میلی لیتر EDTA ۰/۲ مولار)، به سرعت به ظرف واکنش افزوده شد تا افزون بر تهیه‌ی ساختاری آلیازگونه، باعث تشکیل نوعی پوسته بر روی هسته‌های اولیه‌ی کادمیم سولفید آلییده شده، شود. پس از این مرحله، لایه‌نشانی به مدت چند ساعت ادامه یافت تا لایه‌های آلیازی با ضخامت و کیفیت مناسب‌تر تشکیل شوند. در مدت انجام لایه‌نشانی، زیرلایه‌های خارج شده با آب دوبار تقطیر شستشو داده شدند، تا ذرات پودری بر زیرلایه‌ها کامل برطرف شوند. سپس، لایه‌ها در دمای آزمایشگاه خشک شده و برای انجام آنالیزهای مورد نظر استفاده شدند.

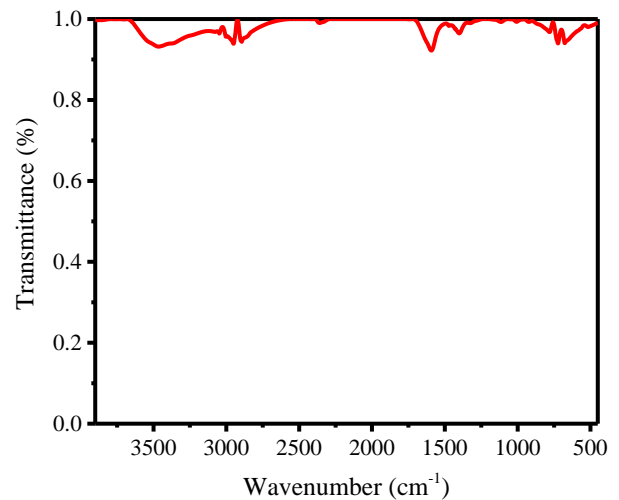
۳- نتایج و بحث

به منظور تعیین ترکیب درصد شیمیایی عناصر موجود در ساختار لایه‌های تهیه شده، آنالیز عنصری EDX انجام شد. شکل ۱ طیف آنالیز تجزیه انرژی پرتو ایکس (EDX) لایه‌های تهیه شده در دمای ۸۰ °C و مقدار ۲ میلی مول از پیش ماده کبات را نشان می‌دهد. در این طیف قله‌های مربوط به عناصر روی، گوگرد، کادمیم و کبات مشاهده می‌شوند. بدلیل مقدار کم یون‌های کبات آلییده شده در بعضی از لایه‌ها و حد تشخیص کم آنالیز EDX، به‌طور کل امکان اندازه‌گیری مقدار کبات به این روش ممکن نیست. از این‌رو، مقدار کبات آلییده شده در این لایه‌ها به روش طیف‌سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) تعیین شد. نتایج در جدول ۱ آمده است. نتایج نشان می‌دهند که، با وجود مقدار بیشتر پیش ماده کبات استفاده شده در محلول لایه نشانی (نسبت به پیش ماده کادمیم)، در کل یون‌های کبات به مقدار بسیار کمی (حداکثر ۵ درصد اتمی) در ساختار میزبان حضور دارند.



شکل ۳: الگوی پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک نانوساختار Co:CdZnS تهیه شده در دماهای لایه نشانی متفاوت

مقدار بسیار جزئی آب (H_2O) جذب شده در لایه‌ها نسبت داده می‌شوند [۲۲].

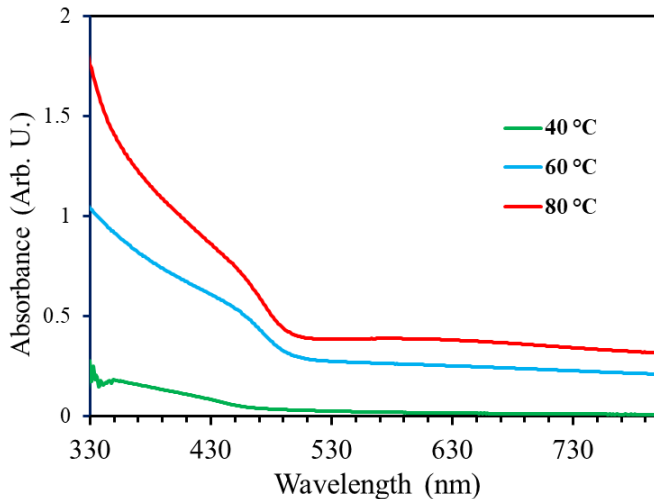


شکل ۲: طیف FT-IR نمونه‌ای نوعی از لایه‌های نازک Co:CdZnS

افزون بر مکان قله‌ها، شدت قله‌ها نیز فاکتوری است که می‌توان با استفاده از آن و رابطه‌ی شناخته شده‌ی شرر (Scherrer) [۷] اندازه‌ی نانوبلورک‌های تشکیل‌دهنده‌ی لایه نازک را تخمین زد. محاسبات صورت گرفته نشان دادند که، روند تغییرات الگوها به گونه‌ای است که با افزایش دمای لایه نشانی، اندازه‌ی نانوبلورک‌ها از ۲/۵ نانومتر به ۲/۹۵ نانومتر افزایش می‌یابد.

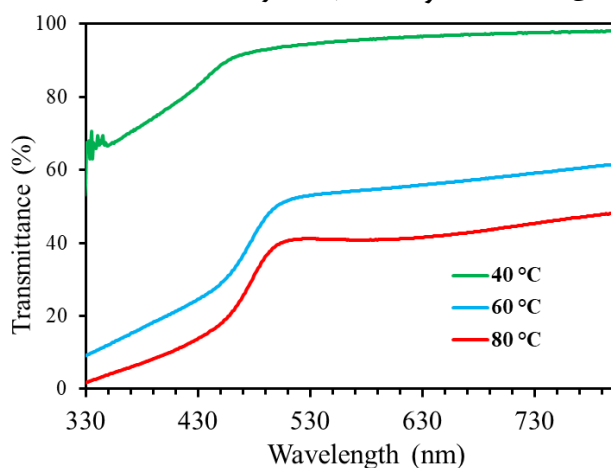
برای بررسی کیفیت لایه‌ها، اندازه و شکل نانوساختارهای لایه نشانی شده و نیز بررسی اثر افزایش دمای لایه نشانی بر کیفیت لایه‌های تهیه شده، از تصویربرداری FE-SEM استفاده شد. همان‌طور که از شکل ۴ پیداست، لایه‌های تهیه شده حاوی نانودانه‌هایی تقریبی کروی شکل بوده و اندازه‌ی میانگین آن‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد (از ۲۵ نانومتر به ۳۵ نانومتر). همچنین، در لایه‌های تهیه شده در دماهای ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد، خوشه‌های بزرگتری دیده می‌شوند. لازم به ذکر است که هر یک از این نانودانه‌ها خود از بهم پیوستن نانوبلورهای کوچکتر تشکیل شده‌اند. همچنین، صرف‌نظر از دمای لایه‌نشانی بکار گرفته شده، سطح لایه‌ها به نسبت یکنواخت و همگن بوده و لایه‌ها چسبندگی مناسبی به سطح زیر لایه‌های شیشه‌ای دارند.

برای تعیین ساختار بلوری لایه‌های نازک تهیه شده، اثبات کیفی وجود کبالت بصورت آلیبدگی و تعیین اندازه‌ی تقریبی نانوساختارهای تشکیل‌دهنده‌ی لایه‌های نازک از آنالیز پراش پرتوی ایکس استفاده شد. بدین منظور، اثر دمای لایه‌نشانی بر روی کیفیت لایه‌های نانوساختار آلیبدگی شده بررسی شد (شکل ۳). همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد در الگوهای پراش سه قله متفاوت وجود دارند که به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) کادمیم سولفید در ساختار مکعبی (zinc blend) نسبت داده می‌شوند [۱]. با این حال، مکان قله‌ها اندکی به سمت قله‌های مربوط به ساختار توده‌ای روی سولفید جابجا شده‌اند. این جابجایی در مکان قله‌ها را می‌توان به استفاده از پیش ماده‌ی Zn-EDTA در فرایند لایه نشانی نسبت داد و آن‌را دلیلی بر حضور مؤثر روی در شبکه‌ی نانوساختار کادمیم سولفید لایه‌نشانی شده دانست. از طرفی، حضور یون‌های کبالت هیچ تغییری در تعداد و مکان قله‌های الگوی پراش پرتوی ایکس به وجود نیاورده است که نشان‌دهنده‌ی حضور یون‌های کبالت در ساختار میزبان بصورت آلیبدگی است. یعنی، بدون اینکه باعث تغییر ساختار شود.



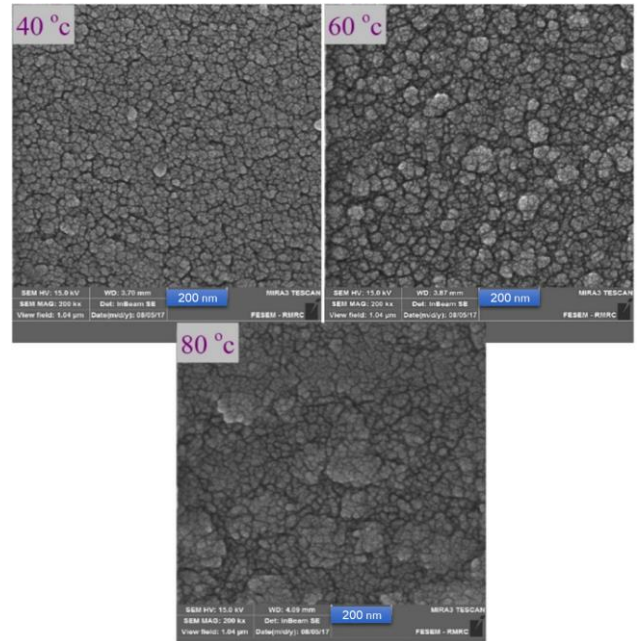
شکل ۵: طیف جذب لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در دماهای لایه نشانی مختلف. ضخامت لایه‌های تهیه شده در دماهای ۴۰، ۶۰، ۸۰، و ۲۸۰ به ترتیب ۱۶۰، ۳۰ نانومتر بود.

رفتاری مشابه، در طیف عبوری (شکل ۶) لایه‌های کادمیم روی سولفید آلاییده شده با کبالت مشاهده شد؛ به نحوی که، میانگین عبور نور لایه‌های نازک تهیه شده در دمای لایه نشانی ۴۰ درجه سانتی‌گراد، در طول موج‌های بلندتر از ۴۷۰ نانومتر بیش از ۹۰ درصد است. این مقدار جذب با افزایش دما، کاهش بسیار شدیدی دارد. بطوری که در دمای لایه نشانی ۸۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار عبور در طول موج‌های بلندتر از لبه‌ی جذب در حدود ۴۰ درصد است. تمامی این مشاهدات با نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD و تصاویربرداری FE-SEM لایه‌های نازک انباشت شده در دماهای ۴۰، ۶۰، ۸۰، و ۲۸۰ مطابقت دارند.



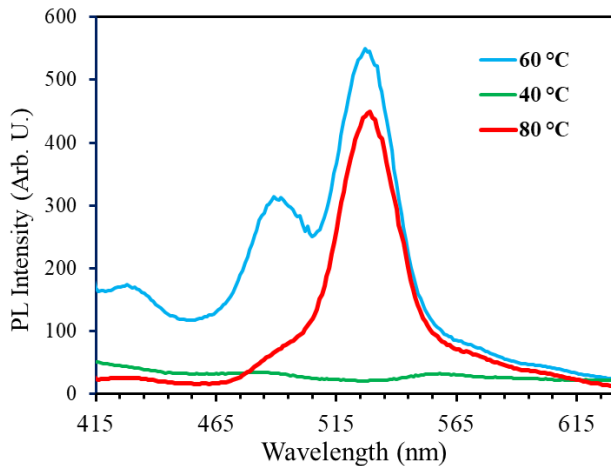
شکل ۶: طیف عبور لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در دماهای لایه نشانی متفاوت. ضخامت لایه‌های تهیه شده در دماهای ۴۰، ۶۰، ۸۰، و ۲۸۰ به ترتیب ۱۶۰، ۳۰ نانومتر بود.

حال به هدف اصلی این مقاله، یعنی بهینه‌سازی ویژگی نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک نانوساختار Co: CdZnS پرداخته



شکل ۴: تصاویر FE-SEM بدست آمده از لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در دماهای متفاوت لایه نشانی (مقیاس تمام تصاویر ۲۰۰ نانومتر است).

با مشخص شدن ساختار و ریخت‌شناسی لایه‌های نازک نانوساختار کادمیم روی سولفید آلاییده شده با کبالت، ویژگی نوری آن‌ها و اثر دمای لایه نشانی بر طیف‌های جذبی و عبوری‌شان بررسی می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار جذب لایه‌ها افزایش می‌یابد، که ناشی از افزایش ضخامت لایه‌هاست. از طرفی، با افزایش دمای لایه نشانی از ۴۰ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، لبه‌ی جذب لایه‌های تهیه شده از ۴۶۰ نانومتر به ۴۹۰ نانومتر جابجا می‌شود. این تغییر به دلیل وابسته به اندازه بودن گاف انرژی در نانوبلورهای نیم-رساناست. به نحوی که با افزایش دمای لایه نشانی، اندازه‌ی نانوبلورهای تشکیل‌دهنده‌ی لایه‌ها افزایش یافته و این امر با کاهش گاف نوری و جابجایی قرمز لبه‌ی جذب همراه خواهد بود. افزون‌بر این، مقدار جذب لایه‌های نازک انباشت شده در دمای ۴۰°C ناچیز است که به نوعی نشان دهنده‌ی ضخامت بسیار کم (۳۰ nm) لایه‌های انباشت شده بر زیر لایه است [۲۳].



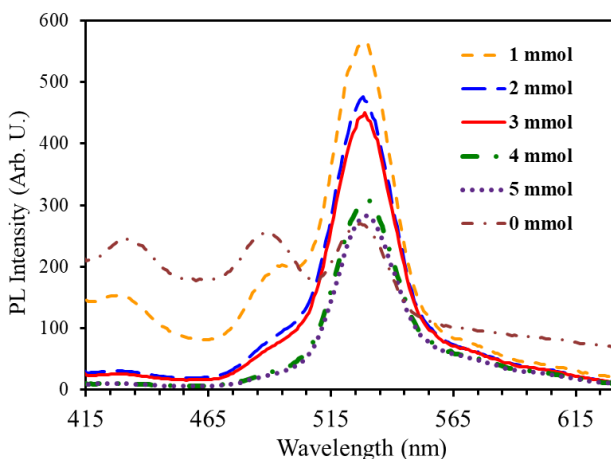
شکل ۷: طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک Co:ZnS تهیه شده در دماهای متفاوت لایه نشانی. دیگر پارامترها به ترتیب ۳ میلی مول از پیش ماده کبالت، ۱ میلی مول از EDTA و مدت زمان لایه نشانی ۲ ساعت پیش و ۴ ساعت پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA انتخاب شد.

به طور دقیق‌تر، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، قله‌های مربوط به حالت‌های اکسایتونی و ناخالصی‌های (ساختاری و سطحی) شبکه، شدت زیادی دارند. اما، با افزایش دمای لایه نشانی به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، این احتمال افزایش می‌یابد که یون‌های کبالت به درون ساختار میزبان نفوذ کرده و در جایی دورتر از سطح نانوبلورها جایگزین شوند. این امر باعث افزایش بسیار زیاد شدت نسبی قله آلیبدگی به قله‌های اکسایتونی و ناخالصی می‌شود. همچنین، استفاده از دمای بالاتر برای لایه نشانی با بهبود خاصیت بلورینگی و کاهش نقص‌های ساختاری نانوبلورها همراه است. این نقص‌ها خود می‌توانند نقش مراکز بازترکیب غیرتابشی را بازی کرده و شدت نشر فلئوئورسانس را کاهش دهند. پس کاهش آن‌ها با افزایش شدت طیف نشر همراه خواهد بود.

پس از بهینه‌سازی دمای لایه نشانی، به بررسی تغییر مقدار EDTA و پس از آن تغییر مقدار آلیبدگی پرداخته می‌شود. همان‌طور که می‌توان در شکل ۸ مشاهده کرد، بهترین نتیجه‌ی نشر فوتولومینسانس زمانی بدست می‌آید که از مقدار ۱ میلی مول EDTA در مرحله‌ی نخست لایه نشانی استفاده شود. در این حالت، نسبت شدت قله منتسب به ترازهای آلیبدگی به ترازهای انرژی دیگر درگیر در فرایند بازترکیب بیشتر بوده و به اصطلاح طیف تک‌قله‌ای بدست آمده است.

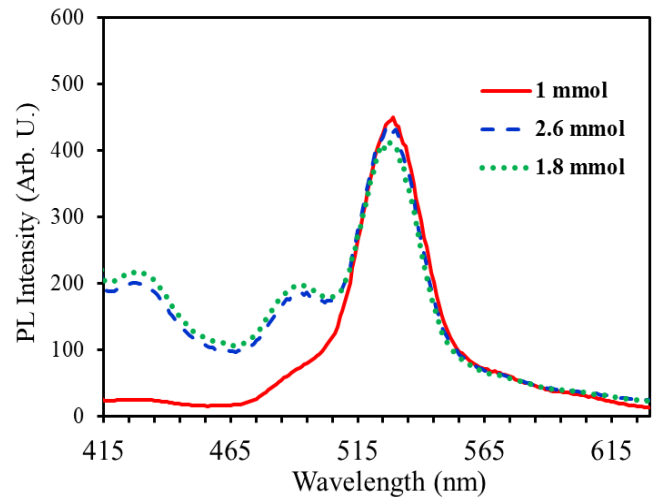
می‌شود. بدین منظور اثر پارامترهای متفاوت همچون دمای لایه نشانی، مقدار EDTA، و کبالت و همچنین مدت زمان لایه نشانی بر طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های تهیه شده بررسی شدند. همان‌گونه که می‌توان در شکل ۷ مشاهده کرد، تحت تابش ۳۸۵ نانومتری (به‌عنوان طول موج برانگیختگی)، سه قله متمایز در طیف نشر فوتولومینسانس وجود دارند. (۱) قله ضعیفی در حدود ۴۳۰ نانومتر که به بازترکیب حامل‌های بار از طریق حالت‌های اکسایتونی مربوط است. (۲) قله دیگری در محدوده‌ی طول موج ۴۹۰ نانومتر که به نشر ناشی از ترازهای انرژی مربوط به نقص‌های ساختاری نسبت داده می‌شود. (۳) قله بسیار شدیدتری در ۵۳۰ نانومتر که می‌توان آن‌را به بازترکیب حامل‌های بار از طریق ترازهای مربوط به یون‌های کبالت نسبت داد. در ادامه، به بهینه‌سازی ویژگی نشر فوتولومینسانس و دستیابی به طیفی با تک‌قله‌ی نشر ۵۳۰ نانومتر تمرکز می‌شود. شکل ۷ تغییرات طیف فلئوئورسانس لایه‌های نازک نانوبلوری کادمیم روی سولفید آلیبد شده با کبالت را در دماهای متفاوت لایه نشانی نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار مشخص است، در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد هیچ اثری از قله‌های نشر دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد که دلیل این امر، به واسطه‌ی ضخامت بسیار کم (۳۰ nm) و بلورینگی پایین شبکه میزبان باشد. همچنین، در دمای لایه نشانی پایین ممکن است به علت سرعت کم فرایند لایه نشانی، بیشتر یون‌های کبالت در نزدیکی سطح نانوذرات کادمیم روی سولفید میزبان حضور داشته باشند و به‌طور مؤثر در داخل شبکه آن قرار نگرفته باشند. این رویداد باعث کاهش شدید احتمال بازترکیب تابشی حامل‌های بار شده و شدت طیف نشر فوتولومینسانس کم خواهد شد. با این حال، در دمای لایه نشانی بالاتر (۸۰ و ۶۰ °C) شدت نشر افزایش چند برابری پیدا می‌کند که به افزایش بلورینگی شبکه کادمیم روی سولفید آلیبد شده با کبالت نسبت داده می‌شود. می‌توان چنین گفت که انباشت لایه‌های نازک نانوبلوری در دماهای ۸۰ و ۶۰ °C موجب توزیع همگن‌تر (به دلیل سرعت بالاتر رشد و تحرک بیشتر یون‌های آلیبدگی) یون‌های کبالت در شبکه بلوری کادمیم روی سولفید شده و نواقص بلوری نیز تا حد زیادی حذف شده‌اند که نتیجه این عوامل افزایش نشر فلئوئورسانس در دمای لایه نشانی بالاتر است.

کاهش شدت گسیل فوتولومینسانس شوند. این موضوع در نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های تهیه شده، مشهود است (جدول ۱)، به نحوی که با وجود استفاده از مقدار نسبتاً زیاد کبالت در محلول واکنش (۵ mmol)، در کل مقدار بسیار کمی (کمتر از ۵ درصد اتمی) در شبکه‌ی نانوساختار وارد شده است. دوم اینکه، نسبت شدت نشر در قله ۵۳۰ نانومتر (ترازهای مربوط به یون‌های کبالت) به نشرهای ۴۳۰ و ۴۹۰ نانومتر بیشتر می‌شود. بدان معنا که حضور یون‌های کبالت باعث کاهش سهم ترازهای اکسیتونی و ناخالصی از بازترکیب حامل‌های بار می‌شود و احتمال بازترکیب از طریق مراکز نشر نور جدید (ترازهای کبالت) افزایش می‌یابد. با این وجود، همان‌طور که در شکل پیداست، استفاده از مقادیر زیادتری از یون‌های آلاییدگی (۴ و ۵ mmol)، باعث کاهش بسیار زیاد شدت طیف نشر فوتولومینسانس می‌شود. بنابراین، مقدار ۲ میلی مول به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۹: طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در مقادیر متفاوت کبالت. دیگر پارامترها به ترتیب ۱ میلی مول از EDTA، دمای °C ۸۰ و مدت زمان لایه نشانی ۲ ساعت پیش و ۴ ساعت پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA انتخاب شد.

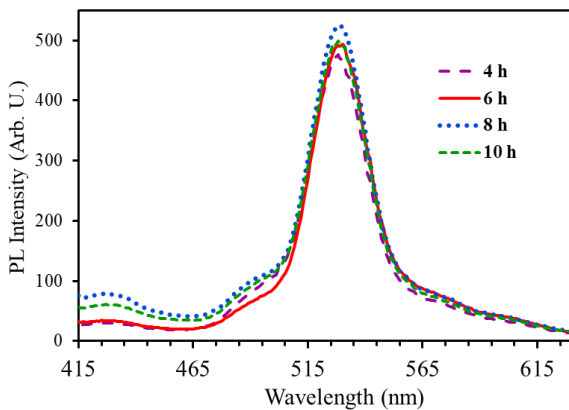
در روش‌های سنتز مواد و بخصوص روش‌های سنتز شیمیایی، مدت زمان انجام واکنش (فرایند) یکی دیگر از پارامترهای بسیار مهم است. در این پژوهش، اثر افزایش زمان لایه نشانی (در مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت، بدون تغییر مدت زمان ۴ ساعت لایه نشانی پس از افزودن پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA) بر طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک نانوساختار کادمیم روی سولفید آلاییده شده با کبالت، بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، برخلاف انتظار، با افزایش مدت زمان لایه-



شکل ۸: طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در مقادیر متفاوت EDTA. دیگر پارامترها به ترتیب ۳ میلی مول از پیش‌ماده کبالت، دمای °C ۸۰ و مدت زمان لایه نشانی ۲ ساعت پیش و ۴ ساعت پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA انتخاب شد.

در تمام گزارش‌های مربوط به آلاییدگی ساختارهای نیم‌رسانا، مقدار یون‌های آلاییدگی یکی از مهم‌ترین پارامترها به شمار می‌رود. زمانی که فرایند لایه نشانی بدون حضور یون‌های کبالت انجام گرفت، هر سه قله مشاهده می‌شوند (شکل ۹). اما، شدت نسبی دو قله‌ی اول به قله‌ی سوم بسیار بیشتر از حالتی است که پیش‌ماده‌ی کبالت بکار رفته است. نکته‌ی مهم در اینجا، آنست که حتی در عدم حضور یون‌های کبالت باز هم قله‌ی سوم در حدود ۵۳۰ نانومتر مشاهده می‌شود. این یعنی، به احتمال ترازهای انرژی‌ای موسوم به تله حالت‌های عمیق (Deep trap-states) نیز در بازترکیب تابشی حامل‌های بار در این لایه‌ها سهم دارند. با افزایش مقدار کبالت در محلول لایه نشانی، شدت کلی نشر فوتولومینسانس کاهش یافته است. اما، شدت نسبی قله مربوط به یون‌های آلاییدگی به قله‌های دیگر، افزایش می‌یابد. در مقادیر اندک کبالت (۱ میلی مول)، شدت قله‌های اکسیتونی و نقص‌ها شدید است. اما، با افزودن مقدار کبالت، دو تغییر مشاهده می‌شوند. اول اینکه، شدت کلی نشر بدست آمده کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به وجود سازوکار خودخالص سازی (Self-purifications) در ساختار میزبان، دمای به نسبت پایین سنتز و مدت زمان نه چندان زیاد لایه نشانی نسبت داد، بطوریکه مقدار بیشتری از یون‌های کبالت بر روی سطح نانوبلورهای نیم‌رسانا جایگزیده می‌شوند. این یون‌ها می‌توانند بعنوان مراکز برای بازترکیب غیرتابشی حامل‌های بار عمل کنند و باعث

ترازهای آلابیدگی به دیگر قله‌ها در ۶ ساعت لایه نشانی پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA بدست آمده است.



شکل ۱۱: طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در مدت زمان‌های متفاوت لایه نشانی (پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA). دیگر پارامترها به ترتیب ۲ میلی مول از پیش ماده کبالت، ۱ میلی مول از EDTA، دمای ۸۰ °C و مدت زمان لایه نشانی ۱ ساعت (پیش از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA) انتخاب شد.

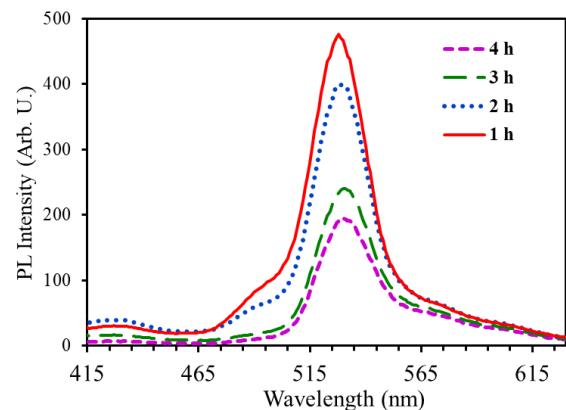
۴- نتیجه گیری

لایه‌های نازک نانوساختار Co: CdZnS بطور موفقیت‌آمیزی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای، به روش انباشت حمام شیمیایی تهیه شدند. بررسی ویژگی ساختاری این لایه‌ها نشان داد که لایه‌ها متشکل از نانوبلورک‌هایی کمتر از ۵ نانومتر هستند، در حالی که ریخت‌شناسی لایه‌ها بر تشکیل نانودانه‌های بزرگتری دلالت داشتند که از بهم پیوستن نانوبلورک‌ها حاصل شده‌اند. همچنین، بررسی‌ها نشان دادند که بهترین نتایج نشر فوتولومینسانس لایه‌ها در دمای انباشت ۸۰ °C، مدت زمان لایه‌نشانی ۱ ساعت و مقادیر بهینه ۱ میلی مول و ۲ میلی مول به ترتیب برای عامل کمپلکس‌کننده‌ی EDTA و کبالت به دست می‌آیند. سادگی، هزینه کم روش، قابلیت سنتز در مقیاس بزرگ و کنترل مناسب بر روی ویژگی‌های لایه‌ها، همه‌ی مزیت‌های لازم برای استفاده از این لایه‌ها در کاربردهای صنعتی، بر پایه فناوری‌های لایه نازک، هستند.

مراجع

[1] U. Jabeen, T. Adhikari, D. Pathak, S. M. Shah, J. M. Nunzi, "Structural, optical and photovoltaic properties of P3HT and Mn-doped CdS quantum dots based bulk heterojunction hybrid layers", *Optical Materials*, 78, 132-141, 2018.

نشانی نانوساختارهای کادمیم روی سولفید آلابیده شده، شدت نشر لایه‌ها کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، افزایش مدت زمان لایه نشانی در مرحله‌ی اول (پیش از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA)، باعث جابجایی قرمز بسیار ناچیزی در مکان قله نشر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به افزایش اندازه نانوبلورهای تشکیل‌دهنده‌ی لایه‌ها و به دنبال کاهش اندازه‌ی گاف انرژی آن‌ها نسبت داد. در اینجا، مدت زمان ۱ ساعت لایه‌نشانی برای ادامه‌ی کار انتخاب شد.



شکل ۱۰: طیف نشر فوتولومینسانس لایه‌های نازک Co: CdZnS تهیه شده در مدت زمان‌های متفاوت لایه نشانی (پیش از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA). دیگر پارامترها به ترتیب ۲ میلی مول از پیش ماده کبالت، ۱ میلی مول از EDTA، دمای ۸۰ °C و مدت زمان لایه نشانی ۴ ساعت (پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA) انتخاب شد.

شکل ۱۱ اثر افزایش زمان لایه نشانی پس از تزریق پیش‌ماده‌ی Zn-EDTA را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با افزایش زمان لایه نشانی تا ۸ ساعت، شدت نشر فوتولومینسانس لایه‌ها به مقدار کمی افزایش می‌یابد. اما در مدت زمان پوسته‌گذاری ۱۰ ساعت، شدت نشر کاهش می‌یابد. این اتفاق را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که؛ افزایش مدت زمان باعث افزایش ضخامت پوسته و خنثی‌سازی نسبی بهتری در سطح نانوبلورهای آلابیده شده می‌شود. در نتیجه، در ابتدا، شدت نشر افزایش می‌یابد. اما، افزایش بیش از حد ضخامت پوسته باعث افزایش مقدار کرنش در شبکه و تشکیل نقص‌های ساختاری می‌شود. این نقص‌های ساختاری می‌توانند با تشکیل تله-حالت‌های غیرتابشی، باعث افزایش احتمال بازترکیب‌های غیرتابشی شده و شدت نشر تابشی فوتولومینسانس را کاهش دهند. لازم به ذکر است که بیشترین شدت نسبی قله مربوط به

CdS films”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6(4), 197-203, 2003.

[11] E. Bacaksiz, M. Tomakin, M. Altunbaş, M. Parlak, T. Çolakoğlu, “Structural, optical and magnetic properties of $Cd_{1-x}Co_xS$ thin films prepared by spray pyrolysis”, *Physica B: Condensed Matter*, 403(19-20), 3740-3745, 2008.

[12] K. Y. Li, J. J. Shao, D. F. Xue, “Calculation of impurity energy levels of transition metal ions in inorganic crystals based on electronegativity”. *Materials Research Innovations*, 17(4), 218-223, 2013.

[13] M. Anbarasi, V. Nagarethinam, A. Balu, “Investigations on the structural, morphological, optical and electrical properties of undoped and nanosized Zn-doped CdS thin films prepared by a simplified spray technique”, *Materials Science-Poland*, 32(4), 652-660, 2014.

[14] M. Tomakin, Y. Öncel, E. F. Keskenler, V. Nevruzoğlu, Z. Onuk, O. Görür, “Investigation of $Cd_{1-x}Co_xS$ diluted magnetic semiconductor thin films fabricated by chemical bath deposition method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 166-172, 2014.

[15] A. Mukherjee, M. Fu, P. Ghosh, P. Mitra, “Microstructural and H_2S sensitivity of CBD synthesized CdS thin film: Influence of cobalt doping”, *Materials Letters*, 141, 39-42, 2015.

[16] S. Saravanakumar, R. Chandramohan, R. Premarani, J. J. Devadasan, J. Thirumalai, “Studies on dilute magnetic semiconducting Co-doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(16), 12092-12099, 2017.

[17] M. S. Akhtar, Y. G. Alghamdi, M. A. Malik, R. M. A. Khalil, S. Riaz, S. Naseem, “Structural, optical, magnetic and half-metallic studies of cobalt doped ZnS thin films deposited via chemical bath deposition”, *Journal of Materials Chemistry C*, 3(26), 6755-6763, 2015.

[18] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon, B. Raveau, “Laser ablation of Co: ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on

[2] D. Ke, S. Liu, K. Dai, J. Zhou, L. Zhang, T. Peng, “CdS/regenerated cellulose nanocomposite films for highly efficient photocatalytic H_2 production under visible light irradiation”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 16021-16026, 2009.

[3] Y. P. Rakovich, M. V. Artemyev, A. G. Rolo, M. I. Vasilevskiy, M. J. M. Gomes, “Third- Order Optical Nonlinearities in Thin Films of CdS Nanocrystals”, *Physica Status Solidi (b)*, 224(1), 319-324, 2001.

[4] G. Sasikala, P. Thilakan, C. Subramanian, “Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62(3), 275-293, 2000.

[5] R. K. Sharma, K. Jain, A. C. Rastogi, “Growth of CdS and CdTe thin films for the fabrication of n-CdS/p-CdTe solar cell”, *Current Applied Physics*, 3(2-3), 199-204, 2003.

[6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, “Solar cell efficiency tables (version 36)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(5), 346-352, 2010.

[7] S. Chandramohan, A. Kanjilal, J. K. Tripathi, S. N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, “Structural and optical properties of Mn-doped CdS thin films prepared by ion implantation”, *Journal of Applied Physics*, 105(12), 123507, 2009.

[8] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar, D. Krishnamoorthi, C. Sankar, “The effect of annealing temperature on structural and optical properties of undoped and Cu doped CdS thin films”, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 123(12), 1098-1102, 2012.

[9] J. Yuvaloshini, R. Shanmugavadivu, “Influence of Ni on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared by chemical bath deposition method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9379-9383, 2016.

[10] F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, S. Kose, “The effect of In doping on some physical properties of

- (0001) Al₂O₃ substrates”, Applied Physics Letters, 82(20), 3490-3492, 2003.
- [19] S. Aksu, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yılmaz, I. Polat, M. Altunbaş, M. Türksöy, R. Topkaya, K. Özdoğan, “Structural, optical and magnetic properties of Mn diffusion-doped CdS thin films prepared by vacuum evaporation”, Materials Chemistry and Physics, 130(1-2), 340-345, 2011.
- [20] A. Goudarzi, G. M. Aval, S. S. Park, M. C. Choi, R. Sahraei, M. H. Ullah, A. Avane, C. S. Ha, “Low-temperature growth of nanocrystalline Mn-doped ZnS thin films prepared by chemical bath deposition and optical properties”, Chemistry of Materials, 21(12), 2375-2385, 2009.
- [21] W. M. Haynes “CRC handbook of chemistry and physics”, 98th Ed., 2017, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, Florida.
- [22] R. Sahraei, S. Darafarin, “Preparation of nanocrystalline Ni doped ZnS thin films by ammonia-free chemical bath deposition method and optical properties”, Journal of Luminescence, 149, 170-175, 2014.
- [23] S. Darafarin, R. Sahraei, A. Daneshfar, “Effect of deposition temperature on structural and optical properties of chemically grown nanocrystalline Ni doped ZnS thin films”, Journal of Alloys and Compounds, 658, 780-787, 2016.



Photoluminescence Emission Properties of Nanostructured Co: CdZnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method

R. Sahraei^{1,*}, E. Soheyli², Z. Sharifirad¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam

²Department of Physics, Faculty of Science, Ilam University, Ilam

Abstract: In this study, it was tried to prepare nanostructured thin films of Co-doped CdZnS (Co: CdZnS) with relative single dopant-related emission peak, through optimization of several experimental parameters, and using chemical bath deposition technique. Results demonstrated that the intense emission peak around 530 nm can be attributed to the recombination of charge carriers through mid-gap localized energy levels of cobalt ions. The X-ray diffraction patterns of Co: CdZnS thin films, also revealed that increasing deposition temperature leads to an increase in the size of nanocrystals. The suitable quality of surface characteristics of the layer at each deposition temperature was demonstrated by field emission-scanning electron microscopy. The emission characteristics of these layers show their suitable applicable potentials as light-emitting structures in nanoscale optoelectronic devices.

Keywords: Nanostructured thin films, Cadmium zinc sulfide, Cobalt doping, Chemical bath deposition, Photoluminescence