

(PVD)

ZnS

Khanlary@yahoo.com :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۴/۱۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۳/۲۵)

۱۰۰nm ۶۰۰ nm

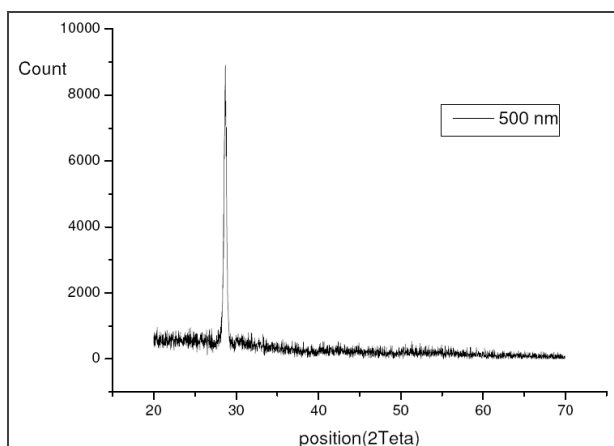
۲۰۰ °C ۲۵ °C

ZnS

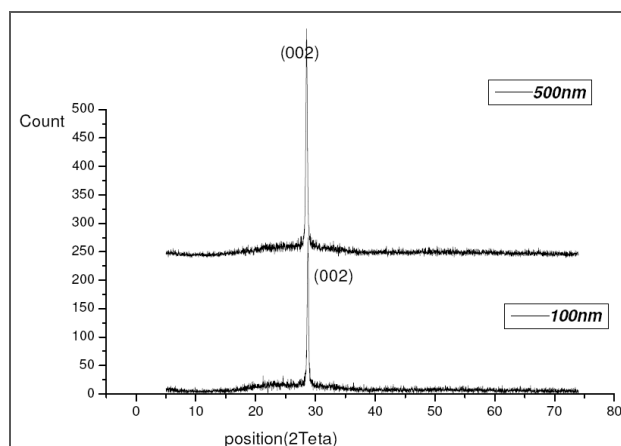
شدیداً وابسته است. در این بررسی عمدتاً به تعیین میزان وابستگی خواص فیزیکی و اپتیکی ZnS به ضخامت و تغییر دمای زیرلایه توجه داریم. گاف انرژی، ضریب شکست و ثابت خاموشی نمونه‌ها در دما و چند ضخامت مختلف تعیین گردیدند تغییر دمای زیرلایه توجه داریم. گاف انرژی، ضریب شکست و ثابت خاموشی نمونه‌ها در دما و چند ضخامت مختلف تعیین گردیدند.

فیلم‌های ZnS با روش تبخیر گرمایی توسط دستگاه لایه نشانی PVD (مدل Auto۳۰۶ ساخت شرکت Edwards)، بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای (CAT no.۷۱۰۶)، با پودرهای ۱۰ میکرونی ZnS ساخته شدند. پودر نمونه‌ها در بوت‌هایی از جنس تنگستن به عنوان چشمه گرما و در خلاء 10^{-5} torr 3×10^{-5} تبخیر گردیدند. ابتدا فیلم‌ها در دمای اتاق و در ضخامت‌های ۱۰۰ و ۵۰۰ نانومتر با آهنگ لایه نشانی $10^4 \text{Å} \text{s}^{-1}$ ، لایه نشانی

نیمه رساناهای ترکیبی گروه II-VI در محدوده وسیعی از جمله در قطعات اپتوالکترونیک، مدولاتورهای الکترواپتیک و پوشش‌های اپتیکی سلول‌های خورشیدی کاربرد دارند. به طور کلی CdS و CdTe به عنوان لایه بافر سلول‌های خورشیدی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود به دلیل خطرات سمی محیط زیستی که با استفاده از لایه‌های CdS ایجاد شده، امروزه به گسترش تولید لایه‌های بدون Cd توجه ویژه‌ای می‌شود [۱]. یکی از بهترین جایگزین‌ها ZnS است. سولفید روی (ZnS) با نوار ممنوعه انرژی مستقیم ۳/۷ eV خواص فیزیکی بی نظیری همچون ضریب شکست بالا و جذب اپتیکی پایین در محدوده طیف مرئی و مادون قرمز دارد. اعتقاد بر این است که پارامترهای اپتیکی مواد فیلم نازک به طور کلی با همان مواد در حالت حجمی متفاوتند و این اختلاف پارامترهای اپتیکی به شرایطی که لایه نشانی در آن انجام می‌شود،



شکل ۲. نمودار XRD برای نمونه‌های ZnS در ضخامت ۵۰۰nm در دمای ۲۰۰°C.



شکل ۱. نمودار XRD برای نمونه‌های ZnS در ضخامت ۱۰۰nm و ۵۰۰nm در دمای اتاق (۲۵°C).

قله‌ای در زاویه $2\theta = 28.7^\circ$ مشاهده شد که مطابق با ساختار مکعبی (زینک بلند) است. با افزایش دمای زیر لایه، شدت قله به‌طور محسوسی افزایش یافته که نشان‌دهنده بزرگتر شدن اندازه دانه‌هاست و ناشی از افزایش در تحرک اتم‌ها می‌باشد.

گاف انرژی نمونه‌ها با داشتن ضریب جذب (α) و با استفاده از معادله تانوک^۱ محاسبه شده است:

$$\alpha(\nu) = \frac{\beta(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (1)$$

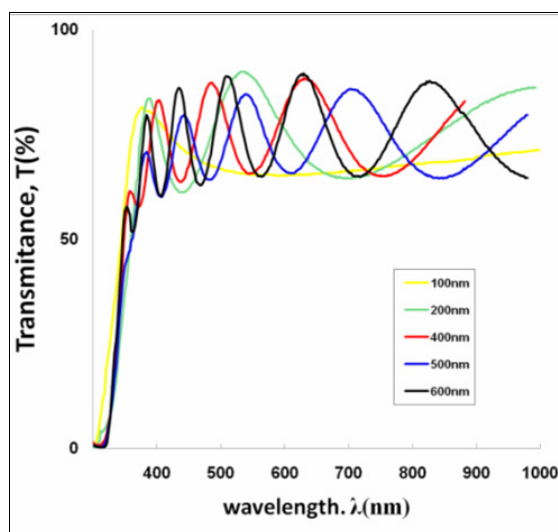
عبور اپتیکی فیلم‌های تهیه شده در دمای اتاق در شکل ۳ و در دمای ۲۰۰°C در شکل ۵ در محدوده ۱۰۰۰-۲۰۰nm نشان داده شده است. شکل ۳ عبور اپتیکی در حدود ۶۰٪ برای ضخامت ۱۰۰nm و در حدود ۴۸٪ برای ۵۰۰nm را نشان می‌دهد، که با افزایش دمای زیر لایه در ضخامت‌های پایین‌تر ۱۰۰nm عبور اپتیکی به حدود ۸۲٪ می‌رسد، که با افزایش ضخامت فیلم‌ها به حدود ۵۸٪ تقلیل می‌یابد. وجود قله‌های تداخلی در شکل ۴ می‌تواند مؤید یکنواختی فیلم‌ها باشد. علاوه بر این، شکل ۴ به‌طور واضح بر جابه‌جایی لبه جذب، با افزایش ضخامت فیلم‌ها، به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر دلالت می‌کند. ثابت جذب تمام فیلم‌ها بالاتر از 10^4 cm^{-1} به دست آمد.

شدند. در مرحله بعد دمای زیرلایه تا ۲۰۰°C بالا برده شد و فیلم‌هایی با ضخامت‌های ۱۰۰nm تا ۶۰۰nm با همین آهنگ تهیه گردیدند.

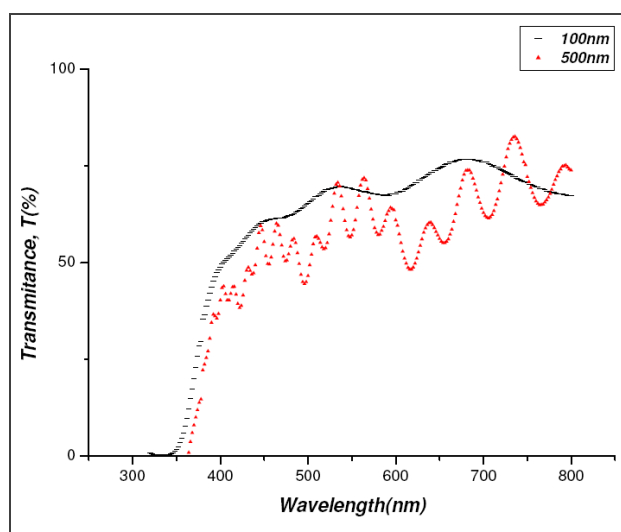
جهت مطالعه ساختار بلوری لایه‌ها، نمونه‌های تهیه شده تحت آنالیز XRD (PHILIPS-PW3710) قرار گرفتند. همچنین جهت تعیین ثابت‌های اپتیکی و مطالعه لبه جذب نمونه‌های مختلف از دستگاه اسپکتروفتومتر آزمایشگاه (m350 double beam spectrophotometer) برای تهیه طیف عبور در ناحیه ۱۰۰۰-۲۰۰nm و در دمای اتاق استفاده شد. با تحلیل این داده‌ها ثابت‌های اپتیکی تعیین شدند.

شکل ۱ نمودار XRD را برای دو نمونه ZnS ۱۰۰ و ۵۰۰ نانومتری در دمای زیرلایه‌ای اتاق (۲۵°C) نشان می‌دهد. در ضخامت ۱۰۰nm پیکی در زاویه $2\theta = 28.8^\circ$ مشاهده شد که با صفحه (۰۰۲) مطابقت دارد و نشان‌دهنده ساختار هگزاگونال (ورتزیت) فیلم ZnS است. با افزایش ضخامت به ۵۰۰nm قله در زاویه $2\theta = 28.5^\circ$ مشاهده شد که مطابق با ساختار هگزاگونال (ورتزیت) فیلم ZnS است [۶]. با افزایش ضخامت، شدت قله افزایش و پهنای آن کاهش یافته است، که نشان‌دهنده بزرگتر شدن اندازه دانه‌ها با افزایش ضخامت است. در شکل ۲ طیف XRD نمونه ۵۰۰nm در دمای زیرلایه ۲۰۰°C نشان داده شده است.

۱. Tauc



شکل ۴. تغییرات عبور اپتیکی با طول موج در فیلم‌های ZnS در دمای 200°C .

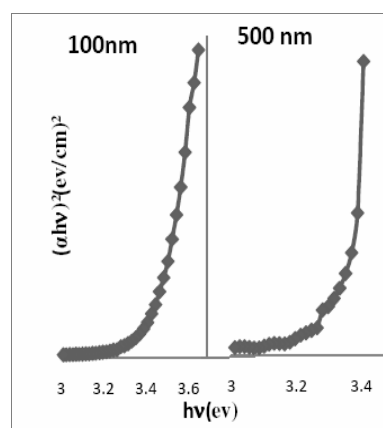


شکل ۳. تغییرات عبور اپتیکی با طول موج در فیلم‌های ZnS در دمای اتاق (25°C).

مستقیم نمونه‌ها به دست می‌آید. مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها در دمای اتاق برای نمونه ۱۰۰nm و ۵۰۰ به ترتیب 3.4eV و 3.39eV و برای نمونه‌های با زیر لایه 200°C از 3.98eV تا 3.56eV متناسب با ضخامت نمونه‌ها به دست آمد که در توافق با کار دیگران است [۲ و ۳].

در این تحقیق دیده می‌شود که گاف انرژی با کاهش ضخامت افزایش می‌یابد. تغییرات گاف انرژی E_g برحسب ضخامت در شکل ۷ نشان داده شده است. گاف انرژی یک نیمه‌هادی از دمای زیر لایه، میزان ناخالصی، نقص در شبکه، ناخالصی‌های باردار، بی‌نظمی در مرز دانه‌ها و سایز دانه‌ها اثر می‌گیرد. علاوه بر این کشش کرنشی به دلیل کشیدگی شبکه، باعث کاهش گاف انرژی خواهد شد؛ در حالی که تراکم کرنش، گاف انرژی را به دلیل فشردگی شبکه فیلم افزایش می‌دهد. به هر حال وابستگی به سایز ذرات ممکن است که برجسته‌تر باشد. به طوری که گاف انرژی با کاهش سایز ذرات افزایش می‌یابد و این مطابق با پراش XRD نمونه‌هاست.

از مقایسه شکل‌های ۵ و ۶ در مورد گاف انرژی نمونه‌های ۱۰۰ و ۵۰۰ نانومتری می‌توان ادعا کرد که با افزایش دمای زیر لایه مقدار گاف انرژی افزایش یافته است که می‌تواند به اثر بورستین-موس^۲ نسبت داده شود [۳].



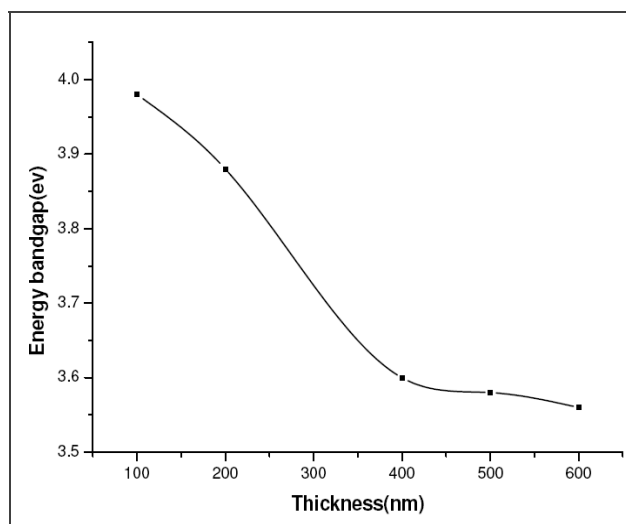
شکل ۵. تغییرات $(\alpha hv)^2$ برحسب (hv) برای نمونه‌های تهیه شده در دمای اتاق (25°C).

در طول موج‌های کوتاه فیلم‌های نازک‌تر مقادیر جذب کمتری نسبت به فیلم‌های ضخیم‌تر داشتند. زیرا با افزایش ضخامت و افزایش سایز دانه‌ها، فضای خالی بین دانه‌ای بیشتر می‌شود و این باعث کاهش جذب می‌گردد. پراتاپ و همکارانش نتایج مشابهی را با استفاده از روش CSE^۱ گزارش کردند [۲].

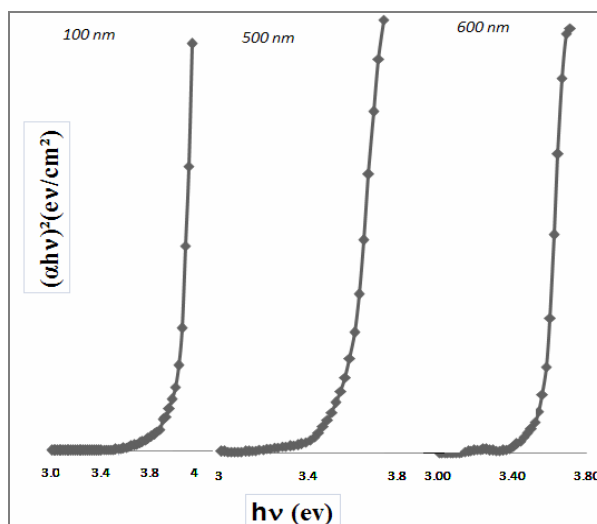
نوار ممنوعه اپتیکی نمونه‌ها از وابستگی ضریب جذب (α) به انرژی فوتون‌ها می‌آید. منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) خطی است و این دلالت بر نوار ممنوعه مستقیم نمونه‌ها دارد و از برون‌یابی خط مستقیم منحنی‌ها تا محور xها، گاف انرژی

۲. Burstien-Moss

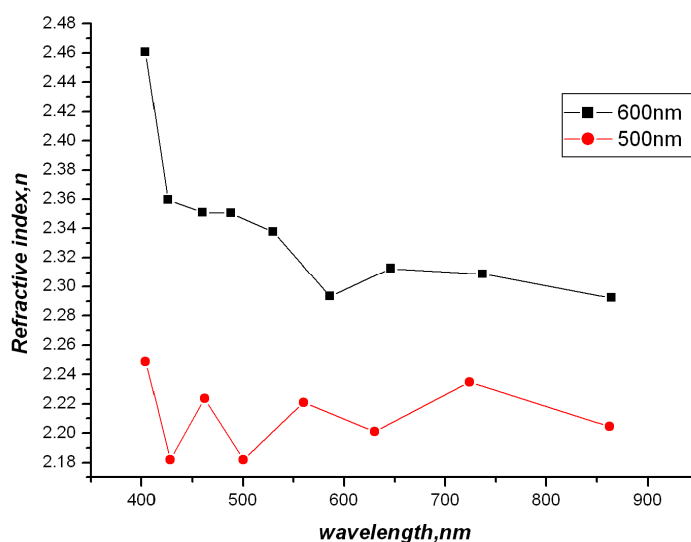
۱. Closed-Spaced Evaporation



شکل ۷. نمودار تغییرات گاف انرژی بر حسب ضخامت فیلم ZnS



شکل ۶. تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های تهیه شده در دمای 200°C .



شکل ۸. نمایش تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای دو فیلم ZnS با ضخامت‌های مختلف.

محدوده طول موج ۸۰۰-۴۰۰ nm نشان می‌دهد که ضریب شکست با افزایش طول موج کاهش می‌یابد. همچنین ضریب شکست با افزایش ضخامت فیلم‌ها از ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر افزایش می‌یابد. ضریب شکست به چگالی فضاهای خالی و کسر پکیدگی آنها که وابسته به چگالی چیدمان ماده است، بستگی دارد. افزایش ضریب شکست ممکن است به دلیل ماهیت فشرده چیدمان دانه‌ها باشد که متناسب با ضخامت فیلم و به دلیل ترکیب دانه‌هاست. بالاترین مقدار ضریب شکست فیلم‌ها ۲/۴۰ است که مربوط به ضخامت ۶۰۰ nm می‌شود.

ضریب شکست، n ، برای نمونه‌های تهیه شده در ضخامت بالاتر از ۲۰۰ nm در ناحیه تداخلی با استفاده از رابطه اسوانیل به دست می‌آید [۴].

$$n = [N^2 + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2)$$

$$N = \frac{2sT + s^2 + 1}{2}, \quad (3)$$

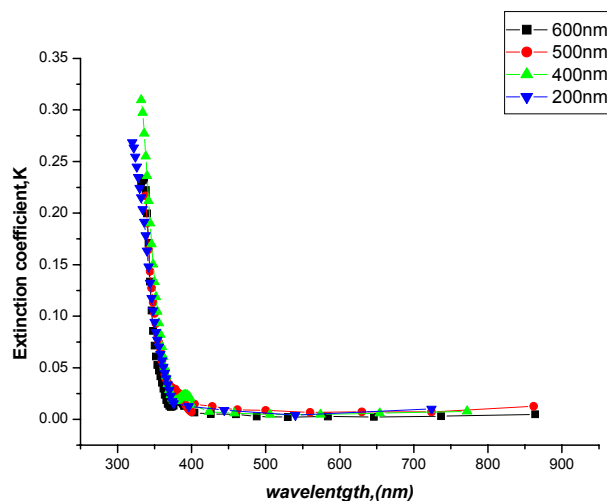
که s ضریب شکست زیرلایه و T عبارت است از:

$$T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \times T_{\min}} \quad (4)$$

در شکل ۸، تغییرات ضریب شکست با ضخامت فیلم‌ها در

مرز دانه‌ها و درصد فضاهای خالی در دانه‌ها باشد. مقادیر بالای ثابت خاموشی در ضخامت‌های بالاتر فیلم ممکن است به دلیل افزایش پراکندگی اپتیکی و اتلاف اپتیکی ناشی از افزایش ناهمواری سطح با افزایش ضخامت باشد [۲،۴].

لایه‌های نازک ZnS با روش تبخیر در خلاء در دمای ۲۵ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد (زیر لایه) و ضخامت‌های مختلف ۶۰۰nm-۱۰۰ تهیه شدند. فیلم‌ها دارای ساختار خالص هگزاگونال در دمای اتاق بودند که با افزایش دمای زیرلایه به ۲۰۰°C به مکعبی تغییر کرد. طیف عبوری نمونه‌ها، عبور بالایی را در محدوده طول موج‌های مرئی و مادون قرمز نشان داد. با افزایش ضخامت گاف انرژی نمونه‌ها از ۳/۹۸ eV به ۳/۵۶ eV کاهش یافت در حالی که با افزایش دمای زیرلایه گاف انرژی برای دو نمونه ۱۰۰nm و ۵۰۰nm به ترتیب از ۳/۴۴ eV و ۳/۳۶ eV به ۳/۹۳eV و ۳/۵۶ eV افزایش پیدا می‌کند، که نشان دهنده افزایش سایز دانه‌هاست که نتایج XRD نیز مؤید این مطلب است [۱، ۵]. ضریب شکست (n) و ثابت خاموشی نیز برای نمونه ۶۰۰nm در طول موج ۶۲۰nm به ترتیب ۲/۳۱ و ۰/۰۰۲ به دست آمد [۲].



شکل ۹. نمایش تغییرات ضریب خاموشی برحسب طول موج برای فیلم‌های ZnS با ضخامت‌های مختلف.

مقدار ثابت خاموشی به طور مستقیم با استفاده از ضریب جذب و استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5)$$

ثابت خاموشی نیز مقدار بیشینه‌ای در لبه جذب دارد. تغییرات ثابت خاموشی با طول موج در فیلم‌های ZnS که ضخامت‌های مختلفی را دارند در شکل ۹ نشان داده شده است. مقادیر ثابت خاموشی از مرتبه 10^{-2} است. مقادیر نسبتاً بالای ضریب خاموشی در این تحقیق می‌تواند بدلیل نقایص کریستالی مانند

Reddy. *Applied Surface Science* **253** (2006) 2409.

4. R Swanepoel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **16** (1983) 1214.
5. Xiaochun Wu, Fachun Lai, Limei Lin, Jing Lv, Binping Zhuang, Qu Yan, Zhigao Huang. *Applied Surface Science* **254** (2008) 6455.

1. M Rusu, W Eisele, R Wiirz, A Ennaoui, M Ch Lux-Steiner, T P Niesen, F Karg, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 2037.
2. P Prathap¹, N Revathi¹, Y P Venkata Subbaiah² and K T Ramakrishna Reddy, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 035205.
3. Y P Venkata Subbaiah, P Prathap, K T Ramakrishna