

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک
(گرایش حالت جامد)

رشد و مطالعه ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نازک نانو ساختاری بر پایه **Si-Zn** با
استفاده از روش سل-ژل

از:
مریم نیل‌کار

استاد راهنما:
دکتر فرهاد اسمعیلی قدسی

استاد مشاور:
دکتر علی‌اکبر عبدالله‌زاده ضیابری

تقدیم بہ مہربان فرشتگانی کہ:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربہ
ہای یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنہاست

تقدیم بہ خانوادہ عزیزم .

شکر و سپاس خدای را که بزرگترین امید و یاور در لحظه بحران زندگیست

قدردانی و سپاس از

استاد فریخته و کرامت‌مندی جناب آقای دکتر فرهاد اسمعیلی قدسی به پاس تمامی زحمات و حمایت‌های بی‌دینشان. حضور در مکتب علم ایشان از بزرگترین افتخارات زندگی من بود و به ثمر رسیدن این پایان نامه بدون راهنمایی‌های دلسوزانه ایشان هرگز میسر نمی‌شد.

استاد مشاور ارجمند جناب آقای دکتر علی اکبر عبدالله زاده ضیاری به پاس راهنمایی‌ها، همراهی، هم‌فکری و آموزه‌های بسیاری که به لطف حضورشان آموختم.

استاد گرامی جناب آقای دکتر سید محمد روضاتی و جناب آقای دکتر مجید سیفی که افتخار دادند و زحمت داوری این پایان نامه را پذیرفتند.

استاد محترم جناب آقای دکتر سعید باطنی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه حضور داشتند.

استاد محترم گروه شیمی دانشگاه کیلان، جناب آقای دکتر علیرضا علی اکبر و جناب آقای دکتر مجید آروند. بدون راهنمایی‌های بی‌دینشان رفع مشکلات شیمی این پروژه امکان پذیر نبود، صمیمانه از این استاد کرامت‌مندی شکر می‌کنم.

جناب آقای دکتر جمال مظلوم به پاس راهنمایی‌ها، حضور و یاری بی‌وقفه و زحمات بسیاری که تحمل شدند که این پروژه به نتیجه برسد.

دوستان نازنینم که همواره یاریگر و همراهم بودند.

در نهایت از بزرگترین نعمت‌های زندگی‌م خانواده عزیز، مهربان و دلسوزم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند و همواره حامی من بودند خالصانه شکر می‌کنم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

| | |
|----|--|
| | چکیده فارسی |
| | چکیده انگلیسی |
| | فصل اول: مقدمه |
| ۱ | مقدمه |
| | فصل دوم: نگرشی بر دنیای نانومواد و روشهای لایه نشانی |
| ۵ | ۴ نگرشی بر دنیای نانومواد و کاربردهای آنها |
| ۵ | ۴ از میکروتکنیک تا نانو تکنیک |
| ۵ | ۴ تاریخچه پیدایش نانو تکنولوژی |
| ۷ | ۴ تعریف نانو ساختارها |
| ۸ | ۴ کامپوزیت ها |
| ۸ | ۴ مقدمه |
| ۸ | ۴ نانو کامپوزیت ها |
| ۹ | ۴ تهیه نانو کامپوزیت ها با استفاده از سنتز سل-ژل |
| ۱۲ | ۴ فیلم های نازک نانو کامپوزیتی: فیلم های چند لایه ای و گرانولی |
| ۱۳ | ۴ فیلم های چند لایه ای |
| ۱۳ | ۴ فیلم های گرانولی |
| ۱۴ | ۴ دیباچه ای بر تکنولوژی فیلم های نازک |
| ۱۵ | ۴ فیلم نازک |
| ۱۴ | ۴ کاربردهای فیلم نازک |
| ۱۶ | ۴ روش های ساخت فیلم های نازک |
| ۱۷ | ۴ نهشت بخار شیمیایی |
| ۱۸ | ۴ نهشت بخار فیزیکی |
| ۱۸ | ۴ اسپری پایرولیز |
| ۲۰ | ۴ سل-ژل |
| ۲۰ | ۴ مفاهیم سل-ژل |
| ۲۲ | ۴ شیمی سل-ژل |
| ۲۳ | ۴ روش الکوکساید |
| ۲۴ | ۴ واکنش های هیدرولیز و چگالش |
| ۲۴ | ۴ روش نمک های فلزی |
| ۲۵ | ۴ فرآیند تولید فیلم ها |
| ۲۶ | ۴ روشهای مختلف لایه نشانی به کمک فرآیند سل-ژل |
| ۲۸ | ۴ روش لایه نشانی غوطه وری |
| ۲۹ | ۴ روش لایه نشانی چرخشی |

| | | | | |
|----|-------|---|----|------------------------|
| ۳۰ | | ۴ | ۴۱ | مزایای روش سل-ژل |
| ۳۱ | | ۴ | ۴۲ | معایب روش سل-ژل |
| ۳۱ | | ۴ | ۴۳ | کاربردهای روش سل-ژل |
| ۳۲ | | ۴ | ۴۳ | تهیه فیلم‌ها و پوشش‌ها |
| ۳۲ | | ۴ | ۴۳ | پودرها و دانه‌ها |
| ۳۳ | | ۴ | ۴۳ | فیبرها |
| ۳۳ | | ۴ | ۴۳ | کامپوزیت‌ها |

فصل سوم: ابزارهای آنالیز و محاسبات

| | | | | |
|----|-------|---|---|---------------------------------|
| ۳۵ | | ۴ | ۴ | مقدمه |
| ۳۵ | | ۴ | ۴ | پراش پرتوی ایکس (XRD) |
| ۳۷ | | ۴ | ۴ | میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) |
| ۳۹ | | ۴ | ۴ | مطالعات اپتیکی |
| ۴۱ | | ۴ | ۴ | اندازه‌گیری طیف تراگسیل فیلم‌ها |
| ۴۳ | | ۴ | ۴ | محاسبه گاف نواری فیلم‌ها |
| ۴۴ | | ۴ | ۴ | بیناب نگاری فوتولومینسانس (PL) |
| ۴۶ | | ۴ | ۴ | انتخاب طول موج برانگیختگی |

فصل چهارم: نگرشی بر سولفید روی محدود شده در ماتریس سیلیکا و مروری بر مقالات

| | | | | |
|----|-------|---|---|----------------------------|
| ۴۹ | | ۴ | ۴ | سولفید روی و ماتریس سیلیکا |
| ۵۵ | | ۴ | ۴ | مروری بر مقالات |

فصل پنجم: تهیه و بررسی ویژگیهای فیزیکی فیلم‌های نازک نانوساختاری سولفید روی محدود شده در ماتریس سیلیکا به روش

سل-ژل

| | | | | |
|----|-------|---|---|---|
| ۷۴ | | ۵ | ۵ | مقدمه |
| ۷۴ | | ۵ | ۴ | جزئیات روش تهیه فیلم نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ |
| ۷۴ | | ۵ | ۴ | تهیه سل مناسب |
| ۸۰ | | ۵ | ۴ | آماده سازی بستر |
| ۸۱ | | ۵ | ۴ | نهشت |
| ۸۱ | | ۵ | ۴ | خشک کردن و بازیخت نمونه‌ها |
| ۸۲ | | ۵ | ۳ | معرفی پارامترهای بررسی شده |
| ۸۳ | | ۵ | ۴ | محاسبات و معرفی آنالیزهای انجام شده |
| ۸۳ | | ۵ | ۴ | اندازه گیری طیف تراگسیل فیلم‌ها |
| ۸۳ | | ۵ | ۴ | محاسبه گاف نواری فیلم‌ها |
| ۸۴ | | ۵ | ۳ | دنباله اورباخ |
| ۸۵ | | ۵ | ۴ | تشریح سایر آنالیزهای انجام شده |

| | | | | | |
|-----|-------|----------------------------|--|---|---|
| ۸۶ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | بررسی تأثیر تعداد دفعات نهشت روی ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۵ |
| ۸۶ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر تعداد دفعات نهشت روی خواص اپتیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۹۰ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر تعداد دفعات نهشت روی خواص ساختاری فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۹۱ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | بررسی تأثیر دمای بازپخت روی ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۶ |
| ۹۱ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر دمای بازپخت روی خواص اپتیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۹۶ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر دمای بازپخت روی خواص ساختاری فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۹۸ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر دمای بازپخت روی خواص مورفولوژیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۳ |
| ۱۰۱ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر دمای بازپخت روی خواص فوتولومینسانس فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۱۰۳ | | $\frac{ZnS}{SiO_2} = 30\%$ | تأثیر دمای بازپخت روی خواص الکتریکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۵ |
| ۱۰۴ | | ZnS-SiO ₂ | بررسی اثر غلظت روی ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۷ |
| ۱۰۴ | | ZnS-SiO ₂ | بررسی اثر غلظت روی خواص اپتیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۷ |
| ۱۰۸ | | ZnS-SiO ₂ | بررسی اثر غلظت روی خواص ساختاری فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۱۱۰ | | ZnS-SiO ₂ | بررسی اثر غلظت روی خواص مورفولوژیکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۱۱۲ | | ZnS-SiO ₂ | بررسی اثر غلظت روی خواص فوتولومینسانس فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۴ |
| ۱۱۳ | | ZnS-SiO ₂ | بررسی اثر غلظت روی خواص الکتریکی فیلم‌های نازک کامپوزیت | ۵ | ۷ |
| ۱۱۵ | | | نتیجه‌گیری | | |
| ۱۱۷ | | | پیشنهادات ادامه کار | | |
| ۱۱۸ | | | مراجع | | |

| | |
|-----|---|
| ۳ | جدول ۴: ترکیبات قابل استفاده در تهیه فیلم کامپوزیت ZnS-X که در آن کمیت X به مواد زیر اشاره دارد..... |
| ۹۰ | جدول ۵: تغییرات ضخامت، انرژی گاف نواری E_g ، انرژی اورباخ E_U و ضریب شکست n و ضریب خاموشی k در طول موج ۶۲۰ nm فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ با افزایش تعداد دفعات نهشت..... |
| ۹۶ | جدول ۵: ۲: تغییرات انرژی گاف نواری E_g ، انرژی اورباخ E_U و ضریب شکست n و ضریب خاموشی k در طول موج ۶۲۰ nm فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ با افزایش دمای بازپخت..... |
| ۹۷ | جدول ۵: ۳: اثر دمای بازپخت روی خواص ساختاری فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ |
| ۹۹ | جدول ۵: ۴: مقادیر حائز اهمیت پارامترهای زبری سطح فیلم تهیه شده قبل از بازپخت در مقیاس ۲ میکرومتر..... |
| ۱۰۴ | جدول ۵: ۵: ویژگی‌های الکتریکی فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ بازپخت شده در دماهای بازپخت مختلف..... |
| ۱۰۸ | جدول ۵: ۶: تغییرات انرژی گاف نواری E_g ، انرژی اورباخ E_U ، ضریب شکست n و ضریب خاموشی k در طول موج ۶۲۰ nm فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ با افزایش غلظت سولفیدروی..... |
| ۱۱۰ | جدول ۵: ۷: اثر غلظت روی خواص ساختاری فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ |
| ۱۱۴ | جدول ۵: ۸: ویژگی‌های الکتریکی فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS-SiO ₂ بازپخت شده در دمای ۵۰۰ با افزایش غلظت سولفیدروی..... |

| عنوان | فهرست شکل‌ها | صفحه |
|--|--------------|------|
| شکل (۴ ۱): نمایی از دنیای نانو ساختارها..... | | ۷ |
| شکل (۴ ۲): نمایی از بستر سیلیکا آبروژل..... | | ۱۰ |
| شکل (۴ ۳): طرح‌واره‌ای از فرایند تولید سیلیکا آبروژل..... | | ۱۰ |
| شکل (۴ ۴): (a) نانوکامپوزیت سیلیکا آبروژل/کربن و (b) کامپوزیت سیلیکا آبروژل/فلز (تصویر سمت راست) و کامپوزیت سیلیکا آبروژل/سیلیکون (تصویر سمت چپ)..... | | ۱۲ |
| شکل (۴ ۵): طرح‌واره‌ای از میکروساختارهای ممکن برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی، تصویر سمت چپ (میکروساختار چند فازي پراکنده شده همگن (مانند TiC / کربن آمورف)، تصویر وسط) ساختار چند لایه‌ای (مانند TiN/TiC) برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی، و تصویر سمت راست (پوشش‌های آلیاژ نانو ساختار همگن (مانند NiCoCrAlY/alloy)..... | | ۱۳ |
| شکل (۴ ۶): نمایی از فیلم نازک..... | | ۱۴ |
| شکل (۴ ۷): نمایی از سطح یک فیلم نازک در یک سلول خورشیدی..... | | ۱۶ |
| شکل (۴ ۸): دسته بندی از انواع تکنیکهای نهشت فیلمهای نازک..... | | ۱۷ |
| شکل (۴ ۹): طرح‌واره‌ای از سیستم های لایه نشانی CVD و PVD..... | | ۱۸ |
| شکل (۴ ۱۰): طرح شماتیکی از دستگاه اسپری پاپرولیزز..... | | ۱۹ |
| شکل (۴ ۱۱): طرح شماتیکی از مراحل سنتز سل- ژل اکسیدهای کریستالی به ترتیب از سل ها و ژل های ذره ای و پلیمری.... | | ۲۱ |
| شکل (۴ ۱۲): شماتیک یک ذره بهبود یافته در روش سل- ژل..... | | ۲۲ |
| شکل (۴ ۱۳): نمایش طرح وار واکنش هیدرولیز..... | | ۲۳ |
| شکل (۴ ۱۴): شماتیکی از چند روش لایه نشانی، از بالا به پایین: چرخشی و غوطه وری، اسپری حرارتی، الکتروفورز و افشانه..... | | ۲۷ |
| شکل (۴ ۱۵): نمایش الگو وار فرایند لایه نشانی به روش غوطه وری..... | | ۲۸ |
| شکل (۴ ۱۶): نمایش الگووار لایه نشانی به روش چرخشی..... | | ۳۰ |
| شکل (۴ ۱۷): انواع کاربردهای روش سل- ژل..... | | ۳۲ |
| شکل (۴ ۱۸): شماتیکی از فیبرهای اپتیکی..... | | ۳۳ |
| شکل (۴ ۱): طرح‌واره‌ای از طیف سنج پراش پرتوی ایکس..... | | ۳۷ |
| شکل (۴ ۲): شماتیکی از الکترون ها و فوتون های به وجود آمده در نتیجه برخورد پرتوی الکترونی به نمونه جامد..... | | ۳۸ |
| شکل (۴ ۳): تصویری از اجزای تشکیل دهنده میکروسکوپ الکترونی روبشی..... | | ۳۹ |
| شکل (۴ ۴): تصویری از فوتونهای فرودی، انعکاسی، جذبی و عبوری از یک فیلم نازک کامپوزیتی..... | | ۴۲ |

- شکل (۳ ۵) : طرح شماتیکی از بازترکیب تابشی و غیرتابشی در مواد آلی..... ۴۴
- شکل (۳ ۶) : نمایش بازترکیب تابشی پدیدآورنده فلئورسانس و فسفرسانس (شکل سمت چپ) و جابجایی استوکس (شکل سمت راست)..... ۴۵
- شکل (۳ ۷) : طرح شماتیکی از دستگاه اندازه‌گیری PL..... ۴۷
- شکل (۴ ۱) : چندین مورفولوژی از نانو ساختارهای یک بعدی سولفید روی در آزمایشگاه..... ۴۹
- شکل (۴ ۲) : فیلم نازک مورد استفاده در سلولهای خورشیدی..... ۵۰
- شکل (۴ ۳) : فازهای مکعبی (zinc blende) و هگزاگونال (wurtzite) سولفید روی..... ۵۰
- شکل (۴ ۴) : شماتیک ایجاد سل - ژل..... ۵۱
- شکل (۴ ۵) : محدود سازی کوانتومی نانو ذرات در ماتریس دی الکتریک سیلیکا..... ۵۲
- شکل (۴ ۶) : نصب آزمایشگاهی در اندازه گیری طیف لومینسانس..... ۵۲
- شکل (۴ ۷) : تصاویر TEM از فیلم‌های شامل ZnS بازپخت شده در $T = 673K$ (a) بدون ماتریس سیلیکا و (b) در حضور ماتریس سیلیکا..... ۵۵
- شکل (۴ ۸) : الگوی XRD از فیلم ZnS-SiO₂ بازپخت شده به ترتیب در (a) 473 K (b) 523 K (c) 573 K و (d) 673K..... ۵۶
- شکل (۴ ۹) : الگوی طیف PL از فیلمها شامل نقاط کوانتومی ZnS بازپخت شده به ترتیب در دماهای (a) 473 K (b) 523 K (c) 573K و (d) 673K..... ۵۶
- شکل (۴ ۱۰) : تغییر در نسبت شدت لومینسانس از دو پیک ناشی شده از تهی جاهای Zn^{2+} و S^{2-} ، بر حسب دمای بازپخت..... ۵۷
- شکل (۴ ۱۱) : تغییرات باند UV طیف PL از فیلمهای ZnS-SiO₂ بازپخت شده در (a) 473 K (b) 523 K (c) 573 K و (d) 673K..... ۵۸
- شکل (۴ ۱۲) : تغییرات باند سرخ طیف PL از فیلمهای ZnS-SiO₂ بازپخت شده در (a) 473 K (b) 523 K (c) 573 K و (d) 673K..... ۵۹
- شکل (۴ ۱۳) : تغییرات نسبت شدت لومینسانس با گذر زمان : (a) باند UV و (b) باند سرخ از فیلمهای ZnS-SiO₂ و (c) ZnS بدون پوشش سیلیکا..... ۶۰
- شکل (۴ ۱۴) : سل - ژل با پوشش دهی غوطه وری..... ۶۰
- شکل (۴ ۱۵) : طیفهای XRD از فیلمهای ZnS با (a) ضخامت 360 nm بازپخت شده در دماهای مختلف ، (b) با دمای بازپخت 823 K در ضخامتهای مختلف..... ۶۱
- شکل (۴ ۱۶) : تصاویر SEM از فیلمهای ZnS با ضخامتهای مختلف..... ۶۲

- شکل (۴ ۱۷): طیف ترانس از فیلمهای ZnS با ضخامتهای مختلف در دمای بازپخت 823K ۶۳
- شکل (۴ ۱۸): تغییرات n و k در فیلمهای ZnS با ضخامتهای مختلف در دمای بازپخت 823K ۶۳
- شکل (۴ ۱۹): تغییرات مقاومت در فیلمهای ZnS با ضخامتهای مختلف در دمای بازپخت 823K ۶۴
- شکل (۴ ۲۰): طیف ترانس بر حسب طول موج برای فیلمها در دماهای (a) 473 K و (b) 573 K ۶۵
- شکل (۴ ۲۱): ضریب جذب α بر حسب انرژی فوتون $h\nu$ ۶۶
- شکل (۴ ۲۲): نمودار تغییرات $d\{\ln(\alpha hv)\}/d(hv)$ بر حسب انرژی فوتون $h\nu$ و نیز نمودار تغییرات $\ln(\alpha hv)$ بر حسب $\ln(hv - E_g)$ ۶۷
- شکل (۴ ۲۳): نمودار تغییرات ضریب شکست n بر حسب دمای بازپخت T برای فیلمهای کامپوزیتی ۶۸
- شکل (۴ ۲۴): تغییرات α بر حسب $h\nu$ برای x های متفاوت در $Cd_{1-x}Zn_xS$ ۶۹
- شکل (۴ ۲۵): تغییرات E_g بر حسب x در $Cd_{1-x}Zn_xS$ و نیز تغییرات شعاع r بر حسب x ۶۹
- شکل (۴ ۲۶): تغییرات ضریب شکست n بر حسب x در $Cd_{1-x}Zn_xS$ ۷۰
- شکل (۴ ۲۷): طرحواره ای از دستگاه سنتز با بیم یونی ۷۰
- شکل (۴ ۲۸): الگوی XRD از نمونه های بازپخت شده در (a) 1100°C در 15 min، (b) 1100°C در 15 min با پیش تخریب، (c) 1000°C در 30 min، (d) 1000°C در 30 min با پیش تخریب، (e) 900°C در 30 min با پیش تخریب ۷۱
- شکل (۴ ۲۹): تصاویر TEM از نمونه های بازپخت شده در (a) 1100°C در 15 min، (b) 1100°C در 15 min با پیش تخریب، (c) 1000°C در 30 min، (d) 1000°C در 30 min با آرگون، (e) 900°C در 30 min با پیش تخریب ۷۲
- شکل (۵ ۱): نمودار چرخه ای تهیه سل ۱ ۷۵
- شکل (۵ ۲): نمودار چرخه ای تهیه سل ۲ ۷۶
- شکل (۵ ۳): نمودار چرخه ای تهیه سل ۳ ۷۶
- شکل (۵ ۴): نمودار چرخه ای تهیه سل ۴ ۷۷
- شکل (۵ ۵): نمودار چرخه ای تهیه سل ۵ ۷۷
- شکل (۵ ۶): نمودار چرخه ای تهیه سل ۶ ۷۸
- شکل (۵ ۷): نمودار چرخه ای تهیه سل ۷ ۷۹

شکل (۵ ۸): الف) نمایش چگالی حالت ها زمانیکه اختلال در گاف وجود دارد، خط چین بیانگر چگالی حالت های ایده آل

- است. ب) وابستگی طیفی نوعی ضریب جذب اپتیکی در نیمه‌رساناها.....
- ۸۶ شکل (۹ ♣): بیناب تراگسیل فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با ضخامت‌های متفاوت.....
- ۸۷ شکل (۱۰ ♣): تغییرات ضریب شکست فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ برحسب طول موج با ضخامت‌های متفاوت...
شکل (۱۱ ♣): تغییرات ضریب خاموشی فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ برحسب طول موج با ضخامت‌های
متفاوت.....
- ۸۸ شکل (۱۲ ♣): تغییرات گاف‌نواری فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ برحسب طول‌موج با ضخامت‌های
متفاوت.....
- ۸۹ شکل (۱۳ ♣): نمودار تغییرات ln بر حسب $h\nu$ فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با ضخامت‌های متفاوت.....
- ۹۰ شکل (۱۴ ♣): الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ در ضخامت‌های مختلف.....
- ۹۲ شکل (۱۵ ♣): الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ در دماهای بازپخت متفاوت، (A،
۳۰۰، B) ۴۰۰ و (C) ۵۰۰.....
- ۹۳ شکل (۱۶ ♣): تغییرات ضریب شکست فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهای متفاوت برحسب
طول‌موج.....
- ۹۴ شکل (۱۷ ♣): تغییرات ضریب خاموشی فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهای متفاوت برحسب
طول‌موج.....
- ۹۵ شکل (۱۸ ♣): تغییرات گاف‌نواری فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهایی متفاوت برحسب
طول‌موج.....
- ۹۵ شکل (۱۹ ♣): نمودار تغییرات ln برحسب $h\nu$ فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهایی
متفاوت.....
- ۹۷ شکل (۲۰ ♣): الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهای (a) پیش از
بازپخت، (b) ۳۰۰، (c) ۴۰۰ و (d) ۵۰۰.....
- ۹۹ شکل (۲۱ ♣): تصویر AFM مربوط به فیلم نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت نشده. پروفیل سطح مقطعی در شکل
پایین نشان داده شده است.....
- ۱۰۰ شکل (۲۲ ♣): تصاویر SEM فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهای (a) ۳۰۰، (b) ۴۰۰ و (c)
۵۰۰.....
- ۱۰۱ شکل (۲۳ ♣): تصاویر SEM فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهای (a) ۳۰۰، (b) ۴۰۰ و (c)
۵۰۰.....

-۵۰۰
- شکل (۲۴ هـ): بیناب فوتولومینسانس PL فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دماهای متفاوت..... ۱۰۲
- شکل (۲۵ هـ): تغییرات پارامترهای الکتریکی فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با افزایش دمای بازپخت..... ۱۰۳
- شکل (۲۶ هـ): بیناب تراگسیل فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های متفاوت..... ۱۰۵
- شکل (۲۷ هـ): تغییرات ضریب شکست فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های مختلف برحسب طول موج..... ۱۰۶
- شکل (۲۸ هـ): تغییرات ضریب خاموشی فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های مختلف برحسب طول موج..... ۱۰۶
- شکل (۲۹ هـ): تغییرات گاف نواری فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های مختلف برحسب طول موج..... ۱۰۷
- شکل (۳۰ هـ): نمودار تغییرات \ln بر حسب $h\nu$ فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های مختلف..... ۱۰۸
- شکل (۳۱ هـ): الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های مختلف..... ۱۰۹
- شکل (۳۲ هـ): تصاویر SEM فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با غلظت‌های مختلف سولفیدروی (a) ۳۰٪، (b) ۴۰٪ و (c) ۵۰٪ درصد مولی..... ۱۱۱
- شکل (۳۳ هـ): بیناب فوتولومینسانس PL فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ بازپخت شده در دمای ۵۰۰ برای غلظت‌های مختلف سولفید روی..... ۱۱۲
- شکل (۳۴ هـ): تغییرات پارامترهای الکتریکی فیلم‌های نازک کامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با افزایش غلظت سولفید روی..... ۱۱۴

عنوان: رشد و مطالعه ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های نازک نانوساختاری بر پایه Si-Zn با استفاده از روش سل-ژل

مریم نیل کار

فیلم‌های نازک نانو کریستالی سولفید روی (ZnS) با استفاده از روش پوشش دهی غوطه وری سل-ژل و البته با یک فرایند کمتر گزارش شده بر پایه ماتریس TEOS، تهیه شدند. اثرات پارامترهای مختلفی چون تعداد دفعات غوطه وری، دمای بازپخت و غلظت بر ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های تهیه شده، بررسی شده است. ویژگی‌های اپتیکی، ساختاری، مورفولوژیکی و الکتریکی فیلم‌های نازک بوسیله آنالیزهای مختلفی همچون XRD، SEM، PL، طیف سنج ماورای بنفش-مرئی و نیز اندازه‌گیری‌های اثر هال بررسی شده‌اند. با استفاده از داده‌های بیناب تراکسیل نمونه‌ها، ضرایب شکست و خاموشی فیلمها با استفاده از رهیافت کمینه‌سازی نامقید (PUMA) محاسبه شده است و نتایج با مدل برازشی کوشی برازش شده‌اند. از الگوی XRD نمونه‌ها مشاهده شد که فیلم‌های نازک ZnS-SiO₂ با ضخامت کم، آمورف می‌باشند. پیک‌های مشاهده شده مطابق با صفحات (۱۰۱)، (۲۱۰) و (۲۱۱) تشکیل فاز هگزاگونال در فیلم را با افزایش ضخامت نشان می‌دادند. همچنین با افزایش دمای بازپخت، نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس پیشنهاد می‌داد که نمونه‌ها در ماهیتشان پلی کریستالی و در ساختار کریستالی هگزاگونال شکل گرفته‌اند و نیز میانگین اندازه دانه‌ها در محدوده ۱۴ تا ۱۸ نانومتر است. نتایج SEM آشکار می‌کند که فیلمها شامل دانه‌های نانوکریستالی با پوشش یکنواختی روی سطح زیر لایه هستند. با افزایش دمای بازپخت از ۳۰۰ به ۵۰۰، تحرک پذیری حامل‌ها از ۹/۴۷ به $65/59 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ افزایش می‌یابد. در این تحقیق همچنین اثر غلظت ZnS مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه ساختاری فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت ZnS-SiO₂، گذار فازی از هگزاگونال به فاز مختلط مکعبی-هگزاگونال با افزایش غلظت ZnS را توصیف می‌کند. شفافیت اپتیکی فیلمها با افزایش غلظت سولفید روی تدریجاً کاهش می‌یابد. این روند ممکن است بواسطه افزایش پکیدگی فیلمها با افزایش غلظت ZnS و امکان افزایش زبری و ناهمواری سطح بصورت نتیجه‌ای از رشد دانه‌ها باشد. مقادیر گاف نواری مستقیم فیلمها بین ۳/۹۸ eV و ۳/۹۴ eV تغییر می‌کنند. مقادیر گاف نواری فیلمها بالاتر از مقدار آن در حالت کپه‌ای ZnS (۳/۶ eV) می‌باشند. این روند به واسطه اثرات محدودیت کوانتومی می‌باشد. همچنین مشاهده شد که مقاومت الکتریکی فیلمها با افزایش غلظت ZnS از $3/038 \times 10^4$ به $1/638 \times 10^4$ cm کاهش می‌یابد.

کلید واژه‌ها: فیلم نازک، نانوکامپوزیت، سل-ژل، SiO₂-ZnS، ویژگی‌های فیزیکی.

Abstract

Title: Growth and study of the physical properties of nanostructured thin films based on Si- Zn by Sol- Gel method

Maryam Nilkar

ZnS nanocrystalline thin films prepared by sol-gel dip-coating method with a less reported process based on TEOS matrix. The effects of various parameters such as number of dipping, annealing temperature and concentration on the physical properties of prepared films have been investigated. The optical, structural, morphological and electrical properties of the thin films have been studied by XRD, SEM, PL, UV-Visible spectrophotometer and Hall effect measurements. Using transmittance data of the samples, the refractive index and extinction coefficient of the films were calculated utilizing pointwise unconstrained minimization approach (PUMA) and the resulting data were fitted by the well-known Cauchy model. It is observed from the XRD patterns that the ZnS-SiO₂ thin films with low thickness are amorphous. The observed peaks correspond to (101), (210) and (211) planes showed the formation of wurtzite hexagonal phase in the film with increasing thickness. Moreover, by increasing annealing temperature, X-ray diffraction results suggest that the samples are polycrystalline in nature with a hexagonal crystal structure and the average grain size is in the range of 14-18nm. The SEM results revealed that the films consist of nanocrystalline grains with uniform coverage of the substrate surface. As the annealing temperature increased from 300 to 500°C the mobility enhanced from 9.47 to 65.59cm²V⁻¹s⁻¹, respectively. The effect of ZnS concentration was also studied. Structural study of ZnS-SiO₂ nanocomposite thin films describes phase transition from hexagonal to the mixed cubic-hexagonal phase with increasing in ZnS concentration. The optical transparency of the films gradually decreases with increasing in ZnS concentration. This trend may be due to densification of the films with increasing ZnS concentration and possible enhancements of surface roughness as a result of grain growth. The direct band gap value of the films varies between 3.98 and 3.94 eV. The obtained band gap values are higher than the bulk value for ZnS (~3.6 eV) due to quantum confinement effects. Electrical resistivity of the films decreased from 3.038×10⁴ to 1.638×10⁴ cm with increasing ZnS concentration.

Key words: Thin film, Nanocomposite, Sol-Gel, SiO₂-ZnS, Physical Properties.

فصل اول

مقدمه

Sol-Gel یک فرآیند پیشرفته و نوین برای تولید انواع سرامیکها و شیشه‌ها است. در سالهای اخیر ساخت نانو ساختارهای مختلف به روش سل-ژل به سرعت گسترش یافته است. در سالهای اخیر کامپوزیت‌ها به ویژه فیلم‌های نازک کامپوزیت نیمه‌رساناهای گروه V ، مانند نانوذرات CdS ، $CdSe$ ، $CdTe$ و ZnS جایگزیده شده در یک سیستم متخلخل به دلیل کاربردشان در ساخت لیزرهای نیمه رسانای مری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سولفیدروی با دارا بودن گاف نواری پهن ($3/6 \text{ eV}$)، به دلیل کاربردهایی که در مطالعات الکترو لومینسانس، فوتوکاتالیست‌ها، سنسورهای گازی و ترانزیستورهای تک الکترونی و ... دارد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین با داشتن ضریب شکست و تراگیسل بالا و جذب اپتیکی پایین در ناحیه طول موج های مری و فروسرخ، اهمیت زیادی در کاربردهای اپتوالکترونیکی بویژه در نمایشگرهای LED و به عنوان لایه‌های پنجره‌ای نوع n سلول های خورشیدی دارد. علاوه بر این، زمانیکه نانوذرات توسط یک ماتریس دی‌الکتریک محصور می‌شوند، محدودیت کوانتومی همراه با ویژگی‌های اپتیکی بسیار جالب حاصل می‌شود. اضافه کردن ماتریس سیلیکا به سولفید روی می تواند در کاهش تبلور و اندازه دانه های ZnS بسیار مؤثر باشد. سیلیکا مانند لایه محافظت کننده از سطح سولفیدروی عمل کرده و سبب بهبود پایداری شیمیایی می شود. همچنین مانع از فروپاشی یا کلوخه‌ای شدن آنها شده و باعث افزایش پایداری حرارتی و مکانیکی می‌شود که به نظر می‌رسد تحقیقات لازم در این جنبه از مواد نانو کریستالی کمتر انجام شده است و نیازمند مطالعات بیشتر می باشد. در فصل دوم، دنیای نانو مواد و روشهای نهشت را معرفی می‌کنیم و در انتهای فصل به تفصیل نهشت به روش سل-ژل را بررسی خواهیم نمود و سپس عوامل تاثیرگذار بر ویژگیهای یک محصول سل-ژل را معرفی خواهیم کرد. با کنترل این عوامل می توان ساختار و خواص مواد تولیدشده با استفاده از این روش را در محدوده وسیعی تغییر داد. در مرحله سل، فیلم نازک مورد نظر با استفاده از تکنیک‌های رایج نظیر روش های لایه نشانی غوطه وری و چرخشی ساخته می‌شود. بسته به ماهیت حلال، دما و روش لایه نشانی، بیشترین حلال از فیلم آزاد شده و ژلاسیون فیلم را منجر می‌شود. در این فصل، ضمن معرفی انواع تکنیکهای لایه نشانی، تکنیک لایه نشانی غوطه وری برای تولید فیلم نازک را بطور جامعتری معرفی خواهیم کرد که تکنیک مورد استفاده در کار آزمایشگاهیمان می باشد. تکنیک سل-ژل، علاوه بر توانایی‌اش در تهیه پوشش ها و فیلم‌های نازک، قادر است پوشش هایی برای کاربردهایی نظیر سلول های خورشیدی، نمایشگرها و سنسورها فراهم آورد.

در فصل سوم، انواع تکنیک های مشخصه یابی پیشرفته در بررسی خواص مواد، آنالیزهای فاز، ترکیبات شیمیایی، تعیین ساختار و مشخصه‌یابی‌های سطحی را بیان خواهیم کرد. در این پژوهش تکنیک پراش پرتوی ایکس (XRD) را معرفی خواهیم نمود که یکی از قدرتمندترین تکنیک های غیرمخرب جهت آنالیز مواد می باشد و از آن در تحلیل پارامترهای متعددی نظیر تعیین فاز ترکیبات مختلف، تعیین ساختار کریستالی، پارامترهای شبکه و جهت گیری های ترجیحی، اندازه گیری ضخامت و زبری بین صفحه ای^۱، تعیین بافت و تنش باقیمانده در فیلم‌ها استفاده می‌شود. از آنجایی که ابعاد ذرات و اندازه ساختارها در مقیاس نانو به قدری کوچک هستند که قابل مشاهده توسط میکروسکوپ‌های اپتیکی نیستند، از اینرو میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را معرفی خواهیم کرد که می تواند توپوگرافی سطح و ساختار یک نمونه را با جمع آوری الکترون های ثانویه^۲ یا پس پراکنده^۳ که حاصل از روبش نمونه توسط پرتوی متمرکز شده الکترونی فرودی است، تصویر کند. سپس به معرفی روش بهینه‌سازی نامقید در فیلمهای نازک می پردازیم که این روش از جمله روش‌هایی است که می تواند در صورت عدم وجود نقاط اکستریم در طیف تراگیسل فیلم، برای تعیین ثوابت اپتیکی یک فیلم نازک، مورد استفاده قرار گیرد. در این فصل، بعد از محاسبه گاف‌نواری فیلمها، فرآیند گسیل تابشی در مواد چگال و فوتولومینسانس را بررسی خواهیم نمود که یک فرآیند گسیل خوبخودی نور بوده و از یک ماده که تحت برانگیختگی اپتیکی قرار گرفته، ناشی می‌شود. در فصل چهارم، به بررسی سولفید روی محدودشده در یک ماتریس سیلیکا خواهیم پرداخت. سولفید روی (ZnS) یک نیمه رسانای مهم با ساختار نواری مستقیم و گاف‌نواری پهن بوده که مشخصه‌های فیزیکی جالبی نظیر ضریب شکست بالا، تراگیسل بالا و جذب اپتیکی پایین در ناحیه طیف مادن قرمز را داراست که استفاده آن را در صنعت الکترونیک و اپتیک امری مهم و ارزشمند می سازد. از طرفی وقتی که نانو ذرات سولفید روی در ماتریس دی الکتریک سیلیکا جاسازی می شوند، یک محدودسازی کوانتومی با ویژگی‌های اپتیکی جذاب رخ می‌دهد. این تغییر و بهینه سازی سطح، منجر به افزایش راندمان لومینسانس خواهد شد. ما در این فصل، بعد از توصیف کامل خواص فیزیکی ماده مورد مطالعه‌مان، به شرح جامع و دقیق نتایج یافت شده در مقالات مرجع و بسیار نزدیک به کارمان می پردازیم.

البته بایستی ذکر شود که به منظور بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی ماده ZnS، می توان آن را با عناصر و اکسید های فلزی ارائه شده در جدول زیر ترکیب نمود، که هر کدام از این مواد می توانند موضوع یک کار تحقیقاتی جدید در تولید فیلمهای

¹ Interfacial Roughness

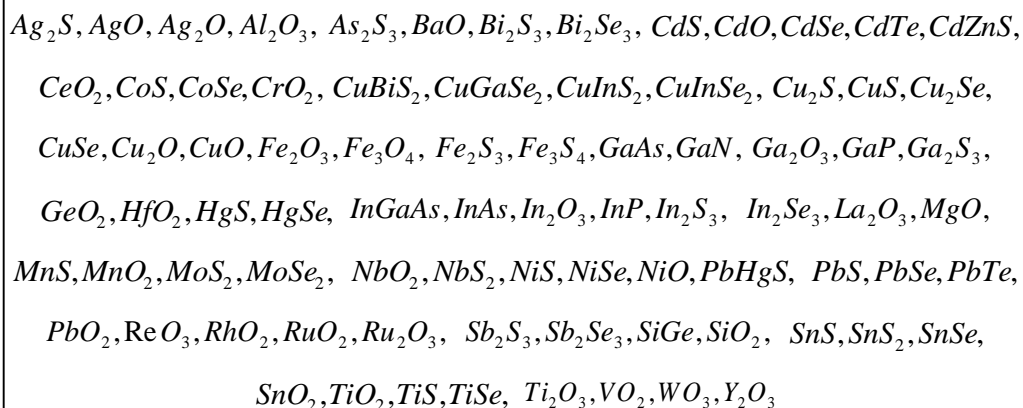
² Secondary Electrons

³ Back Scattered Electrons

نازک با تکنیک سلج ژل باشند، شایان ذکر است که این جدول، حاصل مطالعه ای طولانی مدت روی تعداد کثیری از مقالات

بین المللی از ده سال گذشته تا به امروز می باشد، که حتی تعدادی از آنها هنوز با ماده ZnS ترکیب نشده اند :

جدول 4 1 : ترکیبات قابل استفاده در تهیه فیلم کامپوزیت $ZnS - X$ که در آن کمیت X به مواد زیر اشاره دارد.



در این میان سیلیکا (SiO_2) به دلیل خواص منحصر بفرد آن از جمله عبور بالا ، تخلخل پذیری ، پایداری و بی اثر بودنش، اخیراً مورد توجه محققین واقع شده است. همچنین سیلیکا علاوه بر افزایش پایداری شیشه ها و سرامیک ها، به عنوان یک پایه کاتالیستی بسیار خوب ، به منظور بالا بردن فعالیت کاتالیستها شناخته شده است. بنابراین هدف اصلی ما در این پژوهش، بررسی فیلم نازک کامپوزیتی $ZnS - SiO_2$ خواهد بود.

در فصل پنجم این پژوهش، فیلم های نازک نانوکامپوزیت $ZnS-SiO_2$ با استفاده از روش سلج ژل و به کمک تکنیک غوطه وری تهیه شدند. سپس تأثیر پارامترهای مختلف روی خواص فیزیکی فیلم ها با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در انتها نتایج حاصل از این پژوهش و پیشنهاداتی برای فعالیتهای آینده بیان شده است.

فصل دوم

نگرشی بر دنیای نانو مواد و معرفی روشهای لایه نشانی

