

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان  
دانشکده علوم پایه  
گروه فیزیک

پایان نامه مقطع دکتری  
رشته فیزیک (گرایش اتمی-مولکولی)

# تهیه لایه‌های نازک نانوساختاری نیمه‌رسانا به روش CBD و بررسی خواص اپتوالکتریکی آنها

استاد راهنما :  
دکتر کاظم جمشیدی قلعه

استاد مشاور :  
دکتر عبدالرحمن نامدار

پژوهشگر :  
توکل توحیدی

شهریور ماه ۱۳۹۳  
تبریز- ایران

تقدیم بہ:

روح پدر بزرگوارم  
مادر مہربان و فداکارم  
ہمسر عزیز و گرامیم

و

پسر مہربانم

شکرو سپاس و نیت و عزت خدای را  
پروردگار خلق و خداوند کبریا

اکنون که به لطف و یاری خداوند متعال موفق به اتمام این دوره‌ی تحصیلی شده‌ام، نهایت تشکر و سپاس خود را ابراز می‌دارم به:

- استاد راهنمای گرانقدرم، دکتر کاظم جمشیدی قلعه، به خاطر رهنمودهای مفید و ارزشمندشان.
- استاد مشاور ارجمندم، دکتر عبدالرحمن نامدار، به خاطر توجه و راهنمایی‌های صمیمانه‌شان.
- اساتید داور محترم؛ دکتر حسن بیدادی، دکتر سهراب احمدی و دکتر آرش فیروزیان.
- همه‌ی دوستان و تمامی کسانی که مرا در طول این دوره یاری کردند، خصوصاً دکتر رضا عبدی قلعه به خاطر همکاری‌های بی‌دریغ‌شان.
- برادرزاده عزیزم، سمیه، به خاطر کمک‌های بی‌دریغ‌شان در کار تدوین پایان‌نامه.
- خانواده‌ی عزیزم که در تمامی مراحل پریپیچ و خم زندگی یار و پشتیبان من بوده‌اند.

توکل توحیدی

شهریور ۱۳۹۳

تبریز، ایران

## چکیده:

طی سال‌های گذشته، لایه‌های نازک نانوکریستالی نیمه‌رسانا و نقاط کوانتومی، توجه زیادی را به خاطر خواص منحصر بفرد ساختاری، نوری و الکترونی به خود جلب کرده‌اند. دارا بودن طیف‌های جذبی پهن و طیف‌های نشری باریک، مقاومت در برابر تخریب نوری، پایداری طولانی مدت فلورسانسی، و طیف‌های نشری وابسته به اندازه، نقاط کوانتومی را به عنوان ابزاری توانمند در وسایل فوتولتایی، تصویربرداری زیستی و نوردهی مطرح کرده است. با در نظر گرفتن اهمیت نقاط کوانتومی، و نیاز به توسعه‌ی وسایل اپتیکی جدید، این رساله در دو بخش عمده زیر تهیه و تنظیم شده است:

- در بخش اول، لایه‌های نازک سرب سولفید (PbS) با کیفیت بالا با سه کاربرد مختلف به روش حمام شیمیایی از حمام‌هایی با ترکیب‌های مختلف روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی لایه‌نشانی شدند. یکی از حمام‌ها، یک محلول قلیایی از استات سرب، تیواوره و هیدروکسید سدیم بوده و دومی علاوه بر این‌ها شامل تری اتانول آمین نیز می‌باشد. لایه‌های بدست آمده از حمام بدون تری اتانول آمین برای کاربرد در آشکارسازهای نوری مناسب هستند. با اضافه کردن تری اتانول آمین اندازه دانه‌ها کاهش یافته و در نتیجه گاف انرژی اپتیکی و لومینسانس نانو ذرات PbS افزایش می‌یابد. لایه‌های نازک PbS با انعکاس بالا (در حدود ۶۱٪) در ناحیه طیف نور مرئی، که در سیستم‌های کنترل خورشیدی اهمیت زیادی دارند، بدست آمدند. نانو کریستال‌های مکعبی و هشت وجهی PbS با تغییر دمای حمام شیمیایی بدست آمده و مکانیسم رشد توصیف شد. تغییرات شدت فوتولومینسانس نانو کریستال‌های PbS با مولاریته TEA، زمان لایه‌نشانی و دمای حمام بررسی شد. دریافت شد که لایه‌های نازک PbS گسیل PL را در ناحیه‌های فرابنفش و مرئی بواسطه وجود اثرات کوانتومی اندازه، حالت‌های سطح و تغییرات طول موج تحریک نشان می‌دهند. لومینسانس زیر لایه Si(100) و لایه‌های نانو کریستالی PbS روی Si(100) مقایسه شد و نتایج نشان داد که نانو کریستال‌های PbS ویژگی‌های گسیل زیرلایه‌های Si(100) را تغییر داده و به صورت قابل توجهی افزایش می‌دهند. برازش پیک با استفاده از تابع گوسین برای طیف فوتولومینسانس PbS روی زیر لایه Si(100) اعمال شد.

- در بخش دوم، نقاط کوانتومی PbS به صورت کلوئیدی در بستر پلیمر پلی وینیل الکل (PVA) با روش CBD تهیه شده و تاثیر یون‌های فلزی Sn و Ag روی خواص اپتیکی نقطه‌های کوانتومی PbS، مورد مطالعه قرار گرفتند. هم‌چنین نقاط کوانتومی PbS محاط شده با پلی وینیل الکل (PVA) در حضور نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) به وسیله روش ارزان قیمت و ساده CBD سنتز شد. آنالیز TEM نشان داد که ذرات PbS به خوبی روی صفحات GQDs توزیع یافته‌اند. نتایج نشان داد که در مقایسه با GQDs و PbS/PVA، شدت فوتولومینسانس نانوکامپوزیت PbS/PVA/GQDs بهبود یافته و ماکزیمم پیک گسیلی GQDs در این نانوکامپوزیت به طرف ناحیه‌ی قرمز جابجا شده است. نتایج ما روشی ساده برای تنظیم PL نقاط کوانتومی گرافن پیشنهاد می‌کنند که می‌تواند برای کاربردهای اپتوالکترونیکی بر پایه GQDها در آینده مفید باشد. این روش می‌تواند برای دیگر نانوکامپوزیت‌های سولفید فلزی توسعه یابد که برای کاربردهای عملی در فناوری نانو امیدبخش است.

**کلمات کلیدی:** روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی، خاصیت فلورسانسی، لایه‌های نازک نانو کریستالی سرب سولفید

، نانوکامپوزیت نیمه‌رسانا-نقاط کوانتومی گرافن، خواص اپتیکی

چکیده

فصل اول:

مقدمه

- ۱-۱- پس‌زمینه مطالعه و انگیزه ..... ۲
- ۱-۲- مرور کارهای انجام گرفته ..... ۵
- ۱-۳- اهداف پژوهشی کار ..... ۸
- ۱-۴- ساختار پایان نامه ..... ۱۰

فصل دوم:

مقدمه‌ای بر مباحث تئوری و خواص نیمه‌رساناهای نانوساختاری

- ۱-۲- مقدمه ..... ۱۲
- ۲-۲- ویژه‌گی‌های سولفید سرب (PbS) کپه‌ایی ..... ۱۲
- ۲-۳- تنظیم گاف انرژی و محدودیت کوانتومی ..... ۱۶
- ۲-۳-۱- چگالی حالت‌ها ..... ۱۶
- ۲-۳-۲- اکسایتون ..... ۱۸
- ۲-۳-۳- محدودیت کوانتومی در نقاط کوانتومی ..... ۲۰
- ۲-۴- مروری بر خواص گرافن و نقطه‌های کوانتومی گرافن ..... ۲۴
- ۲-۴-۱- گرافن ..... ۲۴
- ۲-۴-۲- نقاط کوانتومی گرافنی ..... ۲۶
- ۲-۵- تئوری فوتولومینسانس ..... ۲۷
- ۲-۵-۱- منبع برانگیختگی فوتولومینسانس ..... ۳۱
- ۲-۵-۲- انرژی برانگیزش: عمق نفوذ و جابجائی استوکس ..... ۳۲
- ۲-۵-۳- شدت برانگیزش: توزیع و چگالی حالت فصل مشترک ..... ۳۴

- ۳۴..... ۲-۵-۴- طیف فوتولومینسانس
- ۳۵..... ۲-۵-۵- موقعیت‌های قله‌ی فوتولومینسانس: ترازهای انرژی
- ۳۷..... ۲-۵-۶- شدت فوتولومینسانس
- ۳۸..... ۲-۵-۶-۱- وابستگی فضائی: یکنواختی فصل مشترک و انتشار حامل
- ۳۹..... ۲-۵-۶-۲- وابستگی زمانی: سرعت‌های بازترکیب
- ۴۰..... ۲-۵-۶-۳- وابستگی دمایی: جمعیت گرمایی

### فصل سوم:

#### روشهای تهیه نانو ساختارها

- ۴۴..... ۳-۱-۱- مقدمه
- ۴۴..... ۳-۲- روشهای تهیه نانوکریستال‌ها
- ۴۵..... ۳-۲-۱- روشهای لایه‌نشانی شیمیایی
- ۴۵..... ۳-۲-۱-۱- روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی (CBD)
- ۴۶..... ۳-۲-۱-۱-۱- اساس لایه‌نشانی حمام شیمیایی
- ۴۷..... ۳-۲-۱-۱-۲- مکانیسم لایه‌نشانی فیلم نازک در حمام شیمیایی
- ۵۲..... ۳-۲-۱-۱-۳- عوامل موثر در کنترل اندازه دانه در لایه‌های نانوساختاری نیمه‌رسانا
- ۵۴..... ۳-۲-۱-۱-۴- کوانتیده شدن اندازه در فیلم‌های CBD
- ۵۶..... ۳-۲-۲- روشهای لایه‌نشانی فیزیکی

### فصل چهارم:

#### مواد، تهیه نمونه‌ها و دستگاه‌های مورد استفاده

- ۵۸..... ۴-۱- مقدمه
- ۵۸..... ۴-۲- مواد شیمیایی و نمونه‌ها
- ۵۸..... ۴-۳- روش تمیز کاری زیرلایه‌ها
- ۵۹..... ۴-۴- روش کار

- ۶۰.....۵-۴- تهیه لایه‌های نازک PbS با روش CBD
- ۶۲.....۶-۴- سنتز نقاط کوانتومی PbS در بستر پلیمری PVA در حضور Sn, Ag و GQDs
- ۶۲.....۷-۴- تهیه اکسید گرافن
- ۶۳.....۸-۴- سنتز نقاط کوانتومی گرافن
- ۶۴.....۹-۴- دستگاه‌ها و تجهیزات

### فصل پنجم:

### نتایج، بحث، نتیجه‌گیری و پیشنهادات

- ۱-۵- مقایسه خواص ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی بین لایه‌های نازک نانوساختاری PbS بدست آمده از دو حمام شیمیایی با ترکیبات مختلف بوسیله روش CBD
- ۶۷.....۱-۱-۵- کلیات
- ۶۷.....۲-۱-۵- آنالیز RBS برای تعیین ضخامت لایه‌ها
- ۶۸.....۳-۱-۵- مطالعه‌ی ساختار
- ۷۱.....۴-۱-۵- مطالعه‌ی SEM و TEM
- ۷۳.....۵-۱-۵- نتایج AFM
- ۷۵.....۶-۱-۵- خواص اپتیکی
- ۷۹.....۷-۱-۵- مطالعه‌ی رامان
- ۸۱.....۸-۱-۵- مطالعه‌ی خواص الکتریکی
- ۸۲.....۸-۱-۵- نتیجه‌گیری
- ۸۲.....۲-۵- اثر TEA روی خواص فوتولومینسانس لایه‌های نازک نانو بلوری PbS
- ۸۲.....۱-۲-۵- کلیات
- ۸۴.....۲-۲-۵- مطالعه‌ی XRD
- ۸۵.....۳-۲-۵- مطالعات مبتنی بر SEM و TEM



- ۸۷.....۴-۲-۵- مکانیسم رشد لایه‌ی نازک PbS روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای
- ۸۹.....۵-۲-۵- مطالعه‌ی اپتیکی
- ۸۹.....۱-۵-۲-۵- مطالعات جذب اپتیکی و گاف انرژی
- ۹۲.....۲-۵-۲-۵- مطالعه‌ی فوتولومینسانس
- ۹۲.....۱-۲-۵-۲-۵- اثر TEA بر فوتولومینسانس لایه‌ی نازک PbS
- ۹۴.....۲-۲-۵-۲-۵- تاثیر دمای حمام و زمان لایه‌نشانی بر فوتولومینسانس
- ۹۷.....۳-۲-۵-۲-۵- گسیل در طول موج تحریک 230 nm
- ۹۹.....۴-۲-۵-۲-۵- PL لایه‌های نانو کریستالی PbS بر روی زیرلایه Si صیقل نشده
- ۱۰۲.....۶-۲-۵- نتیجه‌گیری
- ۱۰۳.....۳-۵- خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوکریستالی PbS رشد داده شده با روش CBD روی زیرلایه Si(100) صیقل داده شده در دماهای مختلف حمام شیمیایی
- ۱۰۳.....۱-۳-۵- کلیات
- ۱۰۳.....۲-۳-۵- پراش اشعه X
- ۱۰۵.....۳-۳-۵- مطالعه‌ی AFM
- ۱۰۷.....۴-۳-۵- آنالیز TEM
- ۱۰۹.....۵-۳-۵- مکانیسم رشد لایه‌ی نازک PbS روی زیرلایه‌ی سیلیکونی
- ۱۱۱.....۶-۳-۵- جذب اپتیکی
- ۱۱۲.....۷-۳-۵- فوتولومینسانس
- ۱۱۵.....۸-۳-۵- نتیجه‌گیری
- ۱۱۶.....۴-۵- تهیه نقاط کوانتومی PbS در بستر پلیمر PVA
- ۱۱۶.....۱-۴-۵- کلیات
- ۱۱۶.....۲-۴-۵- الگوی پراش اشعه X
- ۱۱۷.....۳-۴-۵- مطالعات TEM
- ۱۱۸.....۴-۴-۵- مطالعات اپتیکی
- ۱۲۱.....۵-۴-۵- نتیجه‌گیری
- ۱۲۱.....۵-۵- تهیه و مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت PbS/PVA/GQDs با روش CBD
- ۱۲۱.....۱-۵-۵- کلیات

۱۲۱.....	PbS/PVA/GQDs سنتز نانوکامپوزیت
۱۲۳.....	مطالعه‌ی ساختار
۱۲۵.....	مطالعه‌ی مبتنی بر میکروسکوپ الکترونی عبوری
۱۲۶.....	مطالعه‌ی اپتیکی
۱۲۹.....	نتیجه‌گیری
۱۳۱.....	نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادات
۱۳۲.....	منابع

## فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه

### فصل دوم:

- شکل ۱-۲) ساختار گاف نواری محاسبه شده PbS در 73 K. خط نقطه چین قرمز ارییتال مولکولی اشغال شده را نشان می‌دهد. پیکان قرمز رنگ گاف نواری را نشان می‌دهد. .... ۱۴
- شکل ۲-۲) (الف) ساختار بلوری نمک سنگی (ب) یک هشت وجهی ناقص که منطقه اول بریلوئن شبکه بلورهای نمک سنگی را نشان می‌دهد. نقاط با تقارن بالا نیز نشان داده شده است. .... ۱۶
- شکل ۳-۲) شماتیکی از چگالی حالت‌های الکترون برای سیستم‌های سه، دو، یک و صفر بعدی. .... ۱۸
- شکل ۴-۲) ترازهای انرژی اکسایتون در نیمه‌رسانای گاف نواری مستقیم با نوارهای ظرفیت و رسانش در  $k=0$  ..... ۱۹
- شکل ۵-۲) شماتیکی از نقطه کوانتومی کلئیدی منفرد با ماتریس محیطی (لیگاندهای پوششی). دیاگرام سمت راست چاه پتانسیل برای هر سه بعد فضائی و ترازهای انرژی کوانتیده الکترون‌ها و حفره‌ها در یک نقطه کوانتومی را نشان می‌دهد. .... ۲۱
- شکل ۶-۲) گاف نواری PbS به عنوان تابعی از قطر ذره. مربع‌های سفید داده‌های اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. خط نقطه‌چین اکسایتون در مدل کروی را نشان می‌دهد. خط توپر مدل نواری هیپربولیک را نشان می‌دهد. علامت‌های جمع مدل خوشه‌ای را نشان می‌دهد. .... ۲۳
- شکل ۷-۲) ساختارهای مختلف کربن: (a) گرافیت (b) الماس (c) فلورن (d) نانولوله تک‌دیواره (e) گرافن ..... ۲۴
- شکل ۸-۲) ترازهای انرژی انواع طیف فوتولومینسانس: فلورسانس و فسفرسانس ..... ۲۸
- شکل ۹-۲) سیستم آزمایشی ساده برای اندازه‌گیری PL ..... ۳۰
- شکل ۱۰-۲) (a-c) مسیرهای بازترکیب تابشی: (a) نوار به نوار (b) از نوار دهنده به نوار ظرفیت (c) از نوار رسانش به نوار پذیرنده و (d) بازترکیب غیرتابشی توسط حالت میانی ..... ۳۶

## فصل سوم:

- شکل ۳-۱) نمای شماتیک از سیستم لایه‌نشانی CBD ..... ۴۶
- شکل ۳-۲) نمودار طرح‌وار مراحل محتمل درگیر در فرآیند یون به یون ..... ۵۰
- شکل ۳-۳) نمودار طرح‌وار مراحل محتمل درگیر در فرآیند خوشه‌ای ..... ۵۲

## فصل چهارم:

- شکل ۴-۱) تصویر مربوط به حمام شیمیایی مورد استفاده در روش CBD ..... ۶۰

## فصل پنجم:

- شکل ۵-۱) طیف RBS لایه‌های نازک (a) حمام-I (b) حمام-II ..... ۶۸
- شکل ۵-۲) الگوی XRD لایه‌های مربوط به (a) حمام-I (b) حمام-II لایه‌نشانی شده در زمان‌های مختلف ..... ۶۹
- شکل ۵-۳) تصاویر SEM لایه‌های نازک تهیه شده از (a) حمام-I (داخل شکل در  $t=4h$ : بزرگنمایی بالا از پودر رسوب داده شده نمونه) (b) حمام-II در دو زمان لایه‌نشانی مختلف ..... ۷۲
- شکل ۵-۴) تصویر TEM لایه‌های نازک (a) حمام-I (b) حمام-II لایه‌نشانی شده در  $t=4h$  ..... ۷۳
- شکل ۵-۵) تصاویر AFM لایه‌های نازک تهیه شده از (a) حمام-I (b) حمام-II در زمان‌های لایه-نشانی مختلف ..... ۷۴
- شکل ۵-۶) طیف عبوری لایه‌های نازک تهیه شده از (a) حمام-I و (b) حمام-II در زمان‌های لایه-نشانی مختلف ..... ۷۶
- شکل ۵-۷) طیف انعکاس لایه‌های نازک تهیه شده از (a) حمام-I و (b) حمام-II در زمان‌های لایه-نشانی مختلف ..... ۷۷
- شکل ۵-۸) تغییرات بر حسب انرژی فوتون برای لایه‌های نازک تهیه شده از (a) حمام-I و (b) حمام-II در زمان‌های لایه‌نشانی مختلف ..... ۷۸
- شکل ۵-۹) طیف رامان دمای اتاق لایه‌های نازک حمام-I و حمام-II لایه‌نشانی شده در  $t=2h$  .. ۸۰

شکل ۵-۱۰) الگوهای پراش XRD لایه‌های نازک نانو بلور PbS در زمان‌های لایه‌نشانی مختلف با 1M TEA لایه‌نشانی شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای (a) دمای اتاق (b) 40 °C و (c) در غیاب TEA در دمای اتاق. الگوهای XRD به روشنی ساختار نمک سنگی مکعبی را آشکار می‌سازد..... ۸۴

شکل ۵-۱۱) تصویر SEM مربوط به (a) PbS-25، (b) PbS-40 (داخل شکل: SEM با وضوح بالای پودر رسوب داده شده نمونه)، (c) PbS-60، (d) پودر رسوب داده شده PbS در 60 °C، (e) لایه PbS در غیاب TEA..... ۸۶

شکل ۵-۱۲) تصویر TEM مربوط به نمونه PbS-25 (داخل شکل: تصویر TEM در بزرگنمایی بزرگتر)..... ۸۷

شکل ۵-۱۳) طیف EDS برای ترکیب شیمیایی لایه PbS نوعی، که تشکیل PbS را تایید می‌کند ۸۷

شکل ۵-۱۴) تصویر شماتیک از فرآیند تغییر شکل بلور PbS با دمای حمام..... ۸۹

شکل ۵-۱۵) طیف جذب لایه‌های نازک (a) PbS-25 و (b) PbS-40 در زمان‌های لایه‌نشانی مختلف. پیک جذب اکسایتونی در حدود ۴۳۰-۳۰۰ nm مشاهده شد..... ۹۱

شکل ۵-۱۶) تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون برای لایه نازک نانو بلور PbS نوعی. گاف انرژی تخمین زده شده در حدود ۲/۵۹ eV است..... ۹۲

شکل ۵-۱۷) طیف PL لایه نازک PbS لایه‌نشانی شده در ۰ M، ۰/۵ M، ۱ M و ۱/۵ M TEA و زمان لایه‌نشانی ۶۰ دقیقه. طیف PL گسیل قوی در طول موج در حدود ۳۵۱ nm نشان می‌دهد و بیشترین شدت PL برای نمونه تهیه شده در ۱M TEA است..... ۷۳

شکل ۵-۱۸) طیف PL لایه نازک PbS در (a) ۲۵ °C و (b) ۴۰ °C که در زمان‌های مختلف لایه‌نشانی شده‌اند. شدت PL ثبت شده نمونه‌های PbS-25 بیشتر از نمونه‌های PbS-40، با پیک گسیل در ۳۵۱ nm است..... ۹۵

شکل ۵-۱۹) طیف PL لایه نازک PbS که در زمان لایه‌نشانی ۱۲۰ دقیقه و دمای حمام ۶۰ °C لایه‌نشانی شده است. گسیل پهن سبز در طیف PL مشاهده شد..... ۹۷

شکل ۵-۲۰) طیف PL لایه نازک PbS-25 لایه‌نشانی شده در زمان لایه‌نشانی ۴۵ دقیقه با طول موج تحریک ۲۳۰ nm. چهار پیک گسیلی مرکزیت یافته در ۴۳۶ nm، ۳۴۳ nm، ۵۱۰ nm و ۶۵۵ nm مشاهده شد..... ۹۹

شکل ۵-۲۱) طیف PL (a) زیر لایه Si(100) صیقل نشده و لایه نازک PbS روی Si(100) (b) PbS روی Si(100) رسوب داده شده در زمان‌های لایه‌نشانی مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه (c) برازش

چند پیکری گاوسین برای نمونه لایه‌نشانی شده در ۶۰ دقیقه. طیف لومینسانس تطابق خوبی با چهار پیک برآزش گاوسی (GF) واقع در حدود ۴۱۵، ۴۳۱، ۴۷۳ و ۵۰۰ nm دارد ..... ۱۰۱

شکل ۵-۲۲) الگوی پراش پرتو X لایه‌های PbS لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف (داخل شکل: پیک زیرلایه Si) ..... ۱۰۴

شکل ۵-۲۳) تصاویر AFM لایه‌های PbS-Si 25 (a) PbS-Si 45 (b) و PbS-Si 65 پیکان آبی رنگ در (c) نانوبلور واحد PbS را نشان می‌دهد. تصاویر AFM لایه‌ها نشان می‌دهند که لایه‌ها سطحی یکنواخت دارند ..... ۱۰۶

شکل ۵-۲۴) (a) تصویر AFM لایه PbS-Si 65 همراه با زیرلایه و (b) تصویر پروفایل لایه و زیرلایه که ضخامت لایه PbS را می‌دهد ..... ۱۰۷

شکل ۵-۲۵) تصویر TEM لایه‌های PbS-Si 25 (a) PbS-Si 45 (b) PbS-Si 65 (c) (در داخل شکل: الگوی پراش الکترون نواحی انتخابی (SAED) PbS) و (d) بزرگنمایی بالای نمونه PbS-Si 65. تصاویر TEM نشان می‌دهد که لایه‌ها توزیع اندازه ذره باریکی دارند ..... ۱۰۸

شکل ۵-۲۶) توصیف شماتیکی از فرآیند تکاملی شکل بلور PbS بصورت تابعی از دمای حمام. تشکیل شکل کروی و مکعبی بلورهای PbS که در دماهای پایین (۲۵ °C و ۴۵ °C) و دمای بالا (۶۵ °C) رخ داده است ..... ۱۱۰

شکل ۵-۲۸) طیف جذبی نمونه‌های PbS-Si در دماهای مختلف. پیک‌های جذب اکسایتونی حول ۳۰۸-۳۳۷ نانومتر مشاهده شد ..... ۱۱۱

شکل ۵-۲۹) طیف PL (a) زیرلایه Si(100) و لایه نازک روی Si(100) و (b) PbS روی Si(100) لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف (داخل شکل: طیف PLE نمونه PbS-Si 25) ..... ۱۱۳

شکل ۵-۳۰) طیف PL (a) نمونه PbS-Si 25 لایه‌نشانی شده در مدت زمان لایه‌نشانی شده ۱، ۲ و ۳ ساعت (b) برآزش قله گاوسین نمونه PbS-Si 65. طیف PL به خوبی بوسیله قله برآزش گاوسین واحد مطابق شده که در ۴۸۰ nm مرکزیت یافته است ..... ۱۱۵

شکل ۵-۳۱) پراش اشعه X مربوط به نانو کامپوزیت PbS/PVA ..... ۱۱۷

شکل ۵-۳۲) (a) تصویر TEM و (b) پراش الکترونی مربوط به PbS/PVA ..... ۱۱۸

شکل ۵-۳۳) (a) طیف جذبی و (b) طیف PL مربوط به Sn: PbS/PVA در غلظت‌های مختلف SnCl2 ..... ۱۱۹

- شکل ۳۴-۵ (a) طیف جذبی و (b) طیف PL مربوط به Ag: PbS/PVA در مولاریته های مختلف  
 ۱۲۰ ..... Ag(NO<sub>3</sub>)
- شکل ۳۵-۵ محاسبه گاف انرژی برای نمونه PbS/PVA ..... ۱۲۰
- شکل ۳۶-۵ شماتیک روش سنتز PbS/PVA/GQDs و محصولات سنتز شده ..... ۱۲۲
- شکل ۳۷-۵ الگوهای XRD (a) GQDs، (b) PbS/PVA و (c) نانوکامپوزیت PbS/PVA/GQDs  
 ۱۲۳ .....
- شکل ۳۸-۵ (a) تصویر AFM مربوط به GQD تهیه شده، (b) پروفایل ارتفاع در طول پیکان سبز  
 نشان داده شده در (a) ..... ۱۲۵
- شکل ۳۹-۵ تصاویر TEM (a) GQDs (داخل شکل: هیستوگرام توزیع اندازه GQD های سنتز شده)،  
 (b) PbS/PVA، (c) و (d) نانوکامپوزیت PbS/PVA/GQDs و با بزرگنمایی بالاتر ..... ۱۲۶
- شکل ۴۰-۵ جذب (a) GQDs، (b) PbS/PVA و (c) PbS/PVA/GQDs ..... ۱۲۷
- شکل ۴۱-۵ (a) وابستگی رفتار PL مربوط به GQD ها به طول موج تحریک (b) طیف PL مربوط به  
 GQDs، PbS/PVA و PbS/PVA/GQDs ..... ۱۲۹

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲) ویژگی‌های الکترونیکی PbS کپه‌ای	۱۵
جدول (۲-۲) درصد اتم‌ها روی سطح نقاط کوانتومی CdSe و PbSe برای مقادیر داده شده $R/R_{ex}$	۲۲
جدول (۱-۵) مقادیرهای اندازه بلوری (D)، ثابت شبکه (a) و کرنش ( $\epsilon$ ) برای نمونه‌های تهیه شده از حمام I- و حمام II-.....	۷۱
جدول (۲-۵) مقادیرهای rms و $S_{dq}$ لایه‌های نازک PbS در زمان‌های لایه‌نشانی مختلف تهیه شده از دو حمام مختلف	۷۵
جدول (۳-۵) داده‌های مربوط به مقاومت و حساسیت نوری لایه‌های نازک PbS	۸۱
جدول (۴-۵) مقادیرهای اندازه دانه (D)، ثابت شبکه (a) و کرنش ( $\epsilon$ ) برای نمونه‌های PbS-Si در دماهای مختلف حمام شیمیایی.....	۱۰۵



# فصل اول:

## مقدمه

## ۱-۱- پس زمینه مطالعه و انگیزه

در سالهای اخیر، بررسی مواد در مقیاس نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته و شکاف بین مواد کپه-ایی و اتم یا مولکول را پر کرده است. این بررسیها، درک ما از خواص بنیادی ماده را بهبود داده و به ارائه اثرات فیزیکی جدیدی منجر شده و قدرت عظیمی در طراحی مواد فراهم کرده است. در ساختارهای نانومتری، امکان کنترل خصوصیات اساسی مواد از جمله نورتایی، رفتارهای مغناطیسی، رنگ، دمای ذوب، ظرفیت‌های گرمایی، سختی مکانیکی و... بدون تغییر در ترکیب شیمیایی مواد وجود دارد. از دیدگاه تاریخی، ایده فناوری نانو توسط ریچارد فایمن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۵۹ طی یک سخنرانی با عنوان " فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" مطرح شد و به بررسی بُعد رشد نیافته‌ای از علم پرداخت که اساس و نظام عمل و اندیشه جهان را لرزاند. فایمن با ارائه‌ی دورنمایی از اکتشافات جدید و هیجان انگیز، از امکان ساخت مواد و دستگاه‌ها در مقیاس اتمی / مولکولی سخن گفت و مخاطبان خویش را به وجد آورد. وی با این نظریه تاکید کرد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مستقیم دستکاری کنیم. بعدها، واژه فناوری نانو به صورت عملی اولین بار توسط نوریو تاینگوچی<sup>۲</sup> استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد و ساخت عملی آن‌ها از سال ۱۹۸۰ شروع شد. فناوری نانو واژه‌ای کلی است که به تمام فناوری‌های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می‌شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

از بین مواد مختلف، از دیر باز، نیمه‌رساناها یکی از مهمترین و پرکاربردترین مواد در صنایع مختلف بوده است. از بین مواد نیمه‌رسانا هم کالکوژنهای فلزی شامل اکسیدها، سولفیدها، سلنیدها و تلوریدها مواد تکنولوژیکی بسیار مهمی هستند. بعضی از کاربردهای این مواد شناخته شده است که از آن جمله می‌توان به تبدیل انرژی خورشیدی، پوشش‌های کنترل خورشیدی، قطعات میکروالکترونیک، کاتالیستها، حسگرها، فیلترهای اپتیکی و منابع لیزری اشاره کرد [۴-۱]. ترکیبات کالکوژنی سرب، کادمیم و زیرکونیم (PbS, CdS and ZnS) در حوزه‌ی پژوهش بسیاری از محققان برای کاربردهای اشاره شده

<sup>1</sup> Richard Phillips Feynman

<sup>2</sup> Norio Taniguchi

قرار دارند. سرب سولفید (PbS) یکی از مهمترین نیمه رساناهای گروه IV-VI با گاف نواری مستقیم eV ۰/۴۱ در دمای ۳۰۰ K می‌باشد. یکی از کاربردهای مهم و شناخته شده PbS، در آشکارسازهای مادون قرمز می‌باشد که در طول جنگ جهانی دوم به صورت تجاری مورد استفاده قرار گرفت. خواص اپتیکی نانوبلورها به شدت به اندازه و شکل آنها بستگی دارد. به خاطر شعاع اکسایتونی بزرگ (۲۰ nm) و در نتیجه وجود محدودیت کوانتومی، گاف انرژی نیمه‌رسانای PbS با کاهش اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. این خاصیت و وجود بعضی از خواص غیرعادی در این نیمه‌رسانا که در نیمه‌رساناهای دیگر وجود ندارد، باعث شده است تا این ماده کاربردهای جدید مختلفی از جمله در فوتوگرافی، جاذب‌های خورشیدی، لیزرهای دیودی، مانیتورینگ غلظت فلزات سنگین، حسگرهای الکتروشیمیایی سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S)، به عنوان لایه فعال نیمه‌رسانا در ترانزیستورهای فیلم نازک و غیره داشته باشد [۵-۸]. بنابراین با تغییر شرایط تهیه و اضافه نمودن ناخالصی‌های مختلف می‌توان کاربرد جدیدی از این ماده را تعریف کرده یا خاصیت قبلی آن را بهبود بخشید. علاوه بر این، فوتولومینسانس<sup>۳</sup> (PL) سرب سولفید را می‌توان از محدوده‌ی طول موج مادون قرمز نزدیک تا مرئی با تغییرات اندازه، عامل پوششی و اضافه کردن افزودنی تنظیم کرد. خواص فوتولومینسانس PbS نانو ساختاری دارای کاربردهای بالقوه در سلول-های خورشیدی، دیودهای انتشار دهنده‌ی نور، آرایه‌های صفحه نمایش و منابع لیزر تنظیم پذیر می‌باشد، که این خاصیت باعث شده تا علاقمندی‌های خاصی در زمینه تحقیق در این خصوص وجود داشته باشد [۹-۱۲]. علاوه بر این، اثرات اندازه بر خواص لومینسانس لایه‌های PbS یک زمینه‌ی تحقیقاتی باز مانده است.

روش‌های مختلفی برای ساخت نیمه‌رساناهای نانو ساختاری وجود دارد. در این میان، هر روشی محدودیت خاص خودش را دارد. در اکثر روش‌های تهیه نانو ساختارها، نیاز به دمای بالا برای بدست آوردن نانو ساختاری با کیفیت بالا چه به صورت فیلم نازک و چه به صورت محلول وجود دارد. از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به اسپری پیرولیز، لایه‌نشانی بخار شیمیایی<sup>۴</sup> (CVD) و تبخیر حرارتی اشاره

<sup>3</sup> Photoluminescence

<sup>4</sup> Chemical vapor deposition

کرد. در روش‌های محلول شیمیایی از جمله هیدروترمال، سولوترمال و لایه‌نشانی حمام شیمیایی<sup>۵</sup> (CBD) نیاز به دمای کمتری برای تهیه نانوساختارها وجود دارد. گستره بزرگی از تلاش‌های پژوهشگران به سنتز لایه‌های نانو ذرات PbS در اندازه‌های مختلف به شیوه‌ای کنترل شده اختصاص یافته است. برای این کار از هر دو روش لایه‌نشانی فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. تبخیر در خلاء [۱۳]، اپیتاکسی دیواره داغ<sup>۶</sup> [۱۴]، اپیتاکسی پرتو مولکولی [۱۵] و لایه‌نشانی پالس لیزری<sup>۷</sup> [۱۶] در میان روش‌های فیزیکی از موفق‌ترین روشها برای سنتز PbS هستند. بیشترین روش‌های شیمیایی مورد استفاده عبارتند: از اسپری پیرولیز [۱۶]، لایه‌نشانی حمام شیمیایی (CBD) [۱۷-۱۹]، واکنش و جذب سطحی متوالی لایه یونی<sup>۸</sup> (SILAR) [۲۰]، لایه‌نشانی الکتروشیمیایی [۲۱] و روش هیدروترمال [۲۲]. روش‌های لایه‌نشانی شیمیایی فرآیندهای کم هزینه‌ای هستند و لایه‌های بدست آمده از این روشها دارای کیفیت قابل مقایسه با لایه‌های دست آمده از روشهای لایه‌نشانی فیزیکی گران قیمت و پیچیده هستند. از میان این روش‌های شیمیایی، روش CBD به خاطر سادگی آن و بسیار کارآمد بودنش بسیار مورد توجه می‌باشد. این روش با اسه‌های دیگری از جمله رشد محلول، رسوب‌دهی کنترل شده، یا به طور ساده لایه‌نشانی شیمیایی به کار برده می‌شود. با این روش می‌توان یک کنترل قوی و قابل تنظیم برای اندازه و چگالی ذرات داشت و در نتیجه می‌توان تهیه لایه‌های نانوبلوری PbS با کیفیت بالا با کنترل پارامترهای لایه‌نشانی از جمله: دوره هم زدن، زمان واکنش، دمای حمام، pH محلول و اضافه کردن ناخالصی استفاده کرد. با استفاده از روش CBD می‌توان لایه‌هایی با مساحت بزرگ، تکرارپذیر و با قیمت پایین تولید کرد. طیف وسیعی از مواد می‌توانند به روش CBD و CBD همراه با مایکروویو لایه‌نشانی شوند [۱۹-۱۷، ۲۳]. جالب است که اولین گزارش مربوط به تهیه لایه نازک با روش CBD مربوط به لایه‌نشانی PbS در سال ۱۸۸۴ توسط Reynolds بوده است [۲۴]. تحقیقات گسترده برای تولید ترکیبات جدید و حتی نانو ذرات بوسیله روش

<sup>5</sup> Chemical bath deposition

<sup>6</sup> Hot-wall epitaxy

<sup>7</sup> Pulsed laser deposition

<sup>8</sup> Successive ionic layer adsorption and reaction