

کنترل خواص اپتیکی لایه‌های نازک $Cd_{1-x}Zn_xS$ توسط عملیات حرارتی

سمیه عزیزی، حمید رضاقلی‌پور دیزجی، محمدحسین احسانی*

آزمایشگاه لایه‌نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

در این تحقیق نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0.5$ و 0.8) به کمک تابش ماکروویو تهیه شدند. خواص ساختاری نانوذرات با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌های XRD نشان می‌دهد که ساختار بلوری نانوذرات $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ از نوع مکعبی و نانوذرات $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ از نوع هگزاگونال می‌باشد و کوچکتر شدن اندازه بلورک‌ها وارد شدن Zn در شبکه را گزارش می‌دهد. طیف سنجی FTIR وجود پیوندها را تأیید می‌کند. طیف سنجی EDAX مقدار واقعی نمونه‌ها را نشان می‌دهد لایه‌های نازک $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0.5$ و 0.8) پیوندهای $Zn_{x}S$ به روش تبخیر حرارتی با استفاده از نانوذرات ساخته شده، بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد ساخته شدند. به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی روی خواص اپتیکی این لایه‌ها، نمونه‌ها در دماهای مختلفی تحت خلاء گذاشته شدند. مطالعه ساختاری و اپتیکی و بررسی ریخت نمونه‌ها با شرایط مختلف عملیات حرارتی، با استفاده از تحلیل پراش اشعه x و طیف سنج UV انجام گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت ضریب جذب و ضریب شکست نمونه‌ها افزایش می‌یابد. اما افزایش دمای بازپخت، کاهش اندازه گاف انرژی را در نمونه‌ها به دنبال داشته است. همچنین افزایش آرایش روی در جایگاه کادمیم در ترکیب مورد مطالعه با کاهش ضریب شکست و افزایش اندازه گاف انرژی همراه بوده است.

کلیدواژه‌گان: نانوذرات، لایه‌نازک، $Cd_{1-x}Zn_xS$ ، عملیات حرارتی، خواص اپتیکی

مقدمه

لایه‌های نازک این نیم‌رسانا نیز کاربرد زیادی در ساخت فوتودیودها، ترانزیستورهای اثر میدان، موجبرها و سلول‌های خورشیدی دارد. از لایه‌نشانی CdS (نوع n) بر روی $CdTe$ (نوع p) یا بر روی $CuInSe_2$ (CIS) (نوع p) یک اتصال p-n بوجود می‌آید که به عنوان دو لایه اصلی در سلول خورشیدی شناخته می‌شوند. لایه سولفید کادمیم در این ساختار به لایه پنجره موسوم است. همچنین لایه‌های ضخیم این نیم‌رسانا نیز کاربرد وسیعی در حسگرهای نوری، لیزرهای نیم‌رسانا و قطعات اپتیکی غیر خطی دارند. لازم به ذکر است که از مواد نیم‌رسانا با گاف نواری پهن می‌توان برای ساخت دیودهای نورگسیل یا ساختارهای همگون لیزری برای تابش در ناحیه طیف نور مرئی استفاده کرد [۲].

عناصر گروه II-VI از جدول تناوبی دارای خواص جالب توجهی هستند. در این میان نیم‌رسانای سولفید کادمیم ویژگی‌های خاصی نسبت به بقیه دارد. از جمله این خواص می‌توان به ضریب عبور بالای نور مرئی، توان نورتایی بالا، طول پخش زیاد، خواص فوتورسانایی، گاف نواری پهن و الکترون خواهی زیاد اشاره کرد [۱].

*نویسنده مسئول: ehsani@semnan.ac.ir

کارهای آزمایشگاهی

روش ساخت مواد اولیه برای لایه نشانی

عموماً مواد اولیه لایه نشانی به صورت آماده و با قیمت بسیار بالا تهیه می‌گردد. اما در این کار از روش میکروویو برای تهیه نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ استفاده گردیده است. روش میکروویو به عنوان یک روش سریع و ساده و کارآمد شناخته شده است. امواج میکروویو تولید شده توسط مگنترون‌ها، امواج الکترومغناطیسی هستند که ترکیبی از میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی می‌باشند با طول موج واقع در بازه ۱ mm تا ۱ m (بسامد ۳۰۰-۰/۳ GHz). گرمایش میکروویو برهم‌کنش مستقیم بین امواج میکروویو و مواد می‌باشد. یکی از مزایای استفاده از میکروویو، انجام واکنش در شرایط ساده‌تری است. این در حالی است که در بیشتر روش‌های تولید نانوذرات، واکنش به دمای بالا و زمان بیشتری نیاز دارند.

برای تهیه نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ از استات کادمیم و استات روی با خلوص ۹۸٪ به عنوان مواد پایه واکنش و از تیواستامید و اتیلن گلیکول به ترتیب به عنوان منبع گوگرد و حلال استفاده گردید. تمامی مواد اولیه از شرکت مرک تهیه شدند. در اثر تابش ماکروویو، ابتدا یک واکنش قوی بین Cd^{2+} و تیواستامید منجر به تشکیل کمپلکس تیواستامید- Cd می‌شود. در ادامه با استفاده از امواج میکروویو از تولید زیاد S^{2-} در محلول جلوگیری می‌شود و شرایط برای تشکیل CdS فراهم می‌گردد. نمک‌های کادمیم و روی و تیواستامید به آسانی در اتیلن گلیکول حل می‌شوند و تشکیل کمپلکس تیواستامید- Cd می‌دهند. سپس کمپلکس تیواستامید- Cd دست‌خوش تجزیه حرارتی تحت تابش دهی میکروویو می‌شود و تبدیل به CdS می‌گردد.

آلایش نیم‌رسانای CdS با عنصر Zn با درصدهای متفاوت که منجر به ترکیب سه‌تایی $Cd_{1-x}Zn_xS$ می‌شود، تغییر در خواص اپتیکی این ترکیبات را به همراه دارد [۳]. تنظیم‌پذیری خواص اپتیکی از جمله گاف انرژی $Cd_{1-x}Zn_xS$ با تغییر در اندازه دانه‌ها، ترکیب اجزا و تغییر در ریخت قابل توجه است [۵و۴].

لایه‌های نازک $Cd_{1-x}Zn_xS$ به طور گسترده‌ای در سلول‌های خورشیدی نامتجانس و قطعات رسانایی نوری استفاده می‌شوند. در سلول‌های خورشیدی، سولفید کادمیم با انرژی گاف نواری $2.4 eV$ به عنوان نیم‌رسانای با گاف نواری مستقیم نوع n مورد استفاده قرار می‌گیرد. جانشینی Cd توسط Zn دروازه اپتیکی را در سلول‌های خورشیدی غیر هم‌نوع، افزایش می‌دهد. همچنین استفاده از $Cd_{1-x}Zn_xS$ در سلول‌های خورشیدی از نوع CIS به جای CdS می‌تواند باعث افزایش در جریان نوری شود [۶].

برای تهیه لایه‌های نازک CdS از روش‌های مختلف نظیر کندوپاش [۷]، نشست شیمیایی بخار [۸ و ۹]، تبخیر در خلأ [۱۰ و ۱۱]، پالس لیزر [۱۲]، الکتروانباشت [۱۳] و اسپری پایرولیز [۱۴] استفاده شده است.

در این مطالعه در ابتدا مواد اولیه مورد نیاز برای لایه نشانی توسط روش آلیاژسازی با کمک میکروویو تهیه گردید. در ادامه خواص اپتیکی لایه‌های نازک سولفید کادمیم آلایش شده با روی که در کوره تحت خلأ بازپخت شده بودند، مورد مطالعه قرار گرفته است.

خشک با خلوص بالا استفاده گردید. در انجام آزمایش حدود ۰/۶ گرم از نانوذرات به درون بوتله مولیدنی درپوش دار منتقل گردید. سپس محفظه را بسته و درون آن در دو مرحله تا 5×10^{-6} torr خلأ شد. زمانی که خلأ مناسب به وجود آمد، در این مرحله گرمکن را روشن کرده تا زیرلایه به دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برسد. سپس جریان الکتریکی در حالی که مقدار آن به آرامی افزایش داده می‌شد از چشمه عبور داده شد تا زمانی که بوتله قرمز گردید. در این حالت مواد درون بوتله تبخیر شده و روی زیر لایه چگالیده شد. در این مرحله از آزمایش، لایه با ضخامت ۲۰۰ نانومتر در مدت زمان حدود ۶ دقیقه تشکیل یافت.

به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی روی ترکیب $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0/5$ و $0/8$) نمونه‌ها در داخل لوله کوآرتز قرار داده و سپس در دماهای ۲۵۰، ۳۵۰، ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸۰ دقیقه در شرایط خلأ (10^{-6} mbar) بازپخت شدند. نمونه‌های $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ به ترتیب B_0 ، B_1 و B_2 و نمونه‌های $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ به ترتیب C_0 ، C_1 و C_2 نام‌گذاری گردید و طیف عبوری و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج UV-Vis مدل ۱۸۰۰ اندازه‌گیری شد. در ادامه به کمک روابط مناسب تأثیر عملیات حرارتی روی کمیت‌هایی چون طیف عبور، ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف انرژی بررسی شد.

نتایج و بحث

خواص ساختاری نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0/5$ و $0/8$)

برای بررسی فاز و اندازه دانه نمونه‌ها از آنالیز XRD استفاده گردید. مدل دستگاه مورد استفاده D4Bruker و با فیلتر نیکل و هدف مسی $Cu-K\alpha$ و طول موج 1.54 \AA بود. الگوهای XRD مربوط به این

برای تهیه نانوذرات $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ جمع مولی Zn و Cd برابر با ۰/۰۰۵ مول را در ۱۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و به طور جداگانه ۰/۰۰۵ مول از تیواستامید (CH_3CSNH_2) را در ۱۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول، تحت همزن مغناطیسی به طور کامل حل نمودیم. بعد از آن محلول تیواستامید به آرامی تحت همزن مغناطیسی به محلول استات کادمیم اضافه شد تا به طور کامل در هم مخلوط شوند. در این زمان رنگ محلول زرد کم رنگ گردید. سپس ظرف حاوی دو محلول، داخل اجاق مایکروویو با توان ۵۴۰ وات قرار داده شد. اجاق به صورت دوره‌ای که هر دوره از ۱۰۰ ثانیه تشکیل شده که به صورت ۳۰ ثانیه روشن و ۷۰ ثانیه خاموش می‌باشد عمل نمود. در اثر تابش امواج مایکروویو، رنگ محلول به صورت زرد پر رنگ در آمد. محلول حاصل از تابش مایکروویو را جهت تشکیل پیوندهای $Cd_{1-x}Zn_xS$ در کوره خشک‌کن تحت دمای $80^\circ C$ در مدت ۴۸ ساعت قرار داده تا کاملاً خشک شود. پودر نارنجی رنگ حاصل پس از خروج از کوره، به منظور کلسینه شدن به مدت سه ساعت در دمای $300^\circ C$ در کوره الکتریکی قرار داده شد تا برای انجام آنالیز آماده شود. بدین ترتیب دو نمونه با $x=0/5$ و $0/8$ آماده گردید که نمونه‌ها به ترتیب a و b نام‌گذاری شده‌اند. برای بررسی خواص کیفی نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0/5$ و $0/8$) که برای تهیه لایه‌نازک از آن استفاده می‌شود، آزمایش‌های XRD، FT-IR، EDAX انجام داده شد. از پودرهای به دست آمده $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0/5$ و $0/8$) برای ساخت لایه‌های نازک $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ و $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ توسط دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ به روش فیزیکی روی زیرلایه شیشه استفاده شد. زیرلایه‌های شیشه‌ای ابتدا توسط آب دیونیزه و حمام اولتراسونیک تمیز شدند. در پایان، جهت خشک کردن زیرلایه‌ها از گاز نیتروژن

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس، β عرض قله در نیم‌بیشینه (FWHM) و θ زاویه مربوط به بلندترین قله می‌باشد. مقدار D برای نمونه‌های A و B به ترتیب برابر با ۳,۴۰ و ۲,۶۵ نانومتر به دست آمد. به منظور مطالعه پارامترهای شبکه a , b و همچنین حجم یاخته واحد (V) مربوط به نمونه‌های A, B از روابط زیر که رابطه ۳ برای ساختار هگزاگونال و رابطه ۴ برای ساختار مکعبی است استفاده شد. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۱ ثبت شده است.

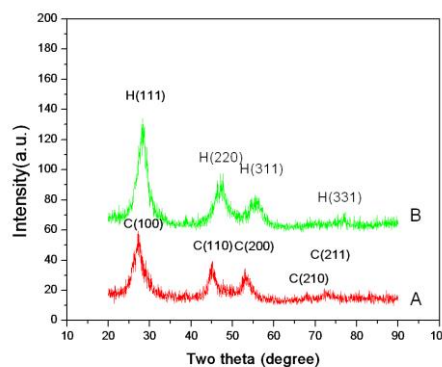
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad ۲$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad ۳$$

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \quad ۴$$

که در آن d فاصله صفحات بلوری، λ طول موج اشعه ایکس فرودی، θ زاویه براگ، $n=1$ مرتبه پراش، h, k, l اندیس‌های میلر و a و c ثابت شبکه می‌باشد. با توجه به اینکه شعاع یونی Zn^{2+} (0.74 \AA) کوچکتر از شعاع یونی Cd^{2+} (0.94 \AA) است، ثابت شبکه که برای CdS برابر با 0.356 nm است با افزایش مقدار x کاهش می‌یابد [۱۸]. بنابراین با توجه به اطلاعات به دست آمده از XRD می‌توان نتیجه گرفت که Zn به خوبی در شبکه نانوذرات وارد شده است. ترکیب واقعی به دست آمده، توسط آنالیز EDAX بررسی شده است، که نمودار آن در شکل ۲ مشاهده می‌شود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش x مقدار Zn را بیشتر نشان می‌دهد. تفاوت کمی در مقدار سولفور و مقدار استوکیومتری مشاهده می‌شود که به علت فشار بخار بالا و فرار بودن سولفور می‌باشد که سبب ایجاد تهی‌جای^۱ سولفور در نمونه می‌شود. جدول ۱ ترکیب واقعی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

نمونه‌ها از $2\theta = 20^\circ$ تا $2\theta = 70^\circ$ انجام گرفته است. مقادیر الکترونگاتیویته برای Cd و Zn به ترتیب ۱,۶۹ و ۱,۶۵ می‌باشد که تقریباً مساوی هستند و برای تشکیل نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ مناسب است. طول پیوند برای Cd-S مساوی 279 pm می‌باشد که ۸,۱٪ بلندتر از طول پیوند Zn-S است. تفاوت کم در طول پیوند، تشکیل مواد آلائیده را آسان می‌کند. بنابراین Zn^{2+} می‌تواند وارد شبکه CdS و یا مکان‌های درون شبکه‌ای آن شود [۱۷-۱۵].



شکل ۱. الگوی XRD نمونه‌های A) $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ و B) $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ (H معرف ساختار هگزاگونال و C معرف ساختار مکعبی)

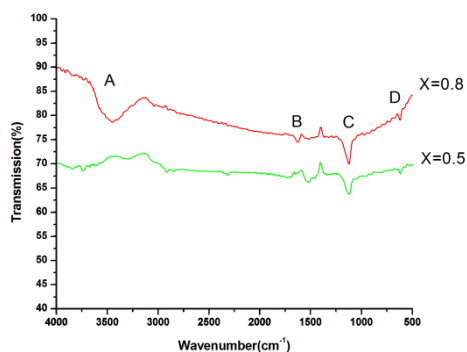
اندیس‌گذاری الگوی اشعه ایکس توسط نرم افزار Xpert انجام گرفت که کلیه قله‌ها مطابق JCPDS- Card No.00.024-1137 بود.

از روی شکل می‌توان مشاهده کرد ساختار بلوری نانوذرات $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ از نوع مکعبی و نانوذرات $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ از نوع هگزاگونال می‌باشد. همچنین پهن شدگی قله‌های مشاهده شده در الگوی اشعه ایکس نمونه‌ها نشان دهنده این است که اندازه ذرات در مقیاس نانو می‌باشد. اندازه تقریبی نانوبلورک‌ها (D) توسط معادله دبای شرر به دست آمد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad ۱$$

¹Vacancy

۹۷۲/۰۶ به ارتعاشات پیوند Zn-S نسبت داده می‌شود [۲۲-۲۴].

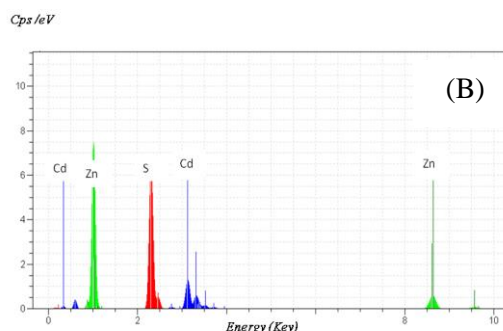
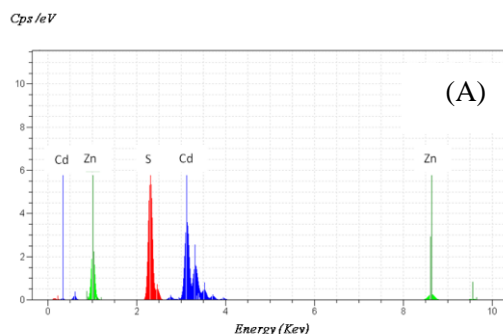


شکل ۳. نمودار طیف FTIR نانوذرات Cd_{1-x}Zn_xS به ازای (X=۰,۵ و ۰,۸)

جدول ۱. پارامترهای شبکه برای نانوذرات Cd_{1-x}Zn_xS (x=0.5, 0.8)

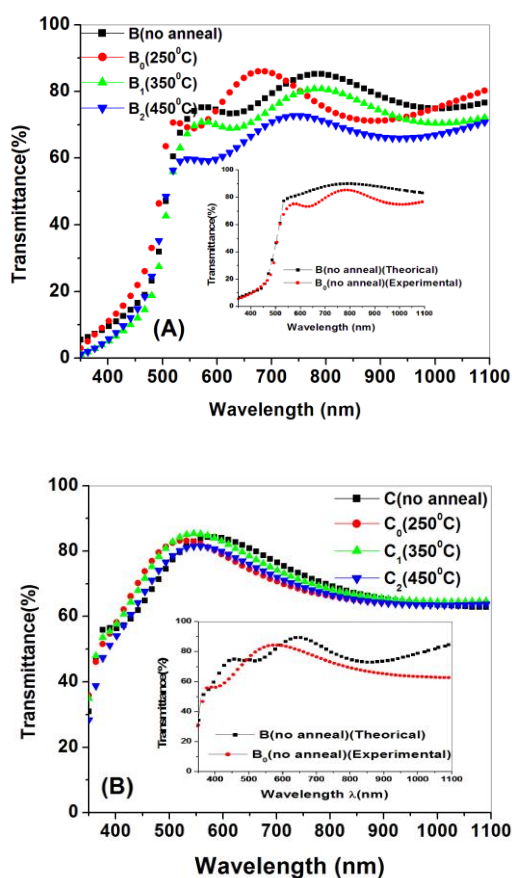
Cd _{0.2} Zn _{0.8} S	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	نمونه	نتایج XRD
مکعبی	هگزاگونال	فاز	
[۱۱۱] ۲۸,۴(۷)	[۰۰۲] ۲۷,۰(۸)	قله اصلی [hkl] 2θ(°)	
۳,۱(۳)	۳,۲(۹)	d _{hkl} (Å)	
۲,۶(۲)	۳,۴(۱)	D(nm)	
۵,۴(۳)	۴,۰(۴)	a(Å)	
۵,۴(۳)	۶,۵(۹)	c(Å)	
۱۶,۰,۴(۰)	۹۳,۲(۱)	V(Å ³)	
۹,۱(۴)	۲۸,۵(۰)	Cd	نتایج به‌دست آمده از آنالیز EDX
۴۱,۴(۳)	۲۲,۵(۶)	Zn	
۴۷,۵(۳)	۴۸,۹(۴)	S	
۰,۸۳	۰,۵۴	X بدست آمده از EDX	

بررسی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار X از شدت ارتعاشات Cd-S کاسته شده و به‌شدت ارتعاشات Zn-S افزوده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که



شکل ۲. طیف EDAX نمونه‌های (A) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S و (B) Cd_{0.2}Zn_{0.8}S.

طیف FTIR نمونه‌ها در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ توسط دستگاه FTIR مدل 8400S-SHIMADZU به‌دست آمد. ابتدا نمونه‌ها را با پودر KBr مخلوط کرده و تحت فشار قرار می‌دهیم تا به‌صورت یک قرص درآیند. نتایج گرفته شده از آنالیز FTIR در شکل ۳ نشان داده شده است و اطلاعات به‌دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. نوارهای جذب پهن (A) در $3448/49 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی O-H مولکول‌های آب نسبت داده می‌شود که به‌علت آب جذب شده در سطح نمونه‌ها می‌باشد. ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب (B) در $1627/81 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند [۱۹ و ۲۰]. ارتعاشات C=O و C-O در cm^{-1} $1512/09$ و $1434/94 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که این ارتعاشات به‌علت وجود استات کادمیوم و استات روی در محیط واکنش می‌باشد [۲۱]. نوارهای جذب (C) در $617/18 \text{ cm}^{-1}$ و $416/60 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی Cd-S و نوارهای جذب (D) در cm^{-1}



شکل ۴. مقایسه میزان عبور اپتیکی نمونه‌های (A) B_2, B_1, B_0, B و (B) C_2, C_1, C_0, C .

از این رو، با افزایش دمای بازپخت، عبور از نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند که توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۲۵-۲۶]. رفتار موجی‌گونه در طیف عبور نمونه‌ها در شکل ۳ و ۴ به دلیل برهم‌نهی نور فرودی و بازتابی از لایه نازک می‌باشد که رفتاری مرسوم می‌باشد [۲۷-۲۸].

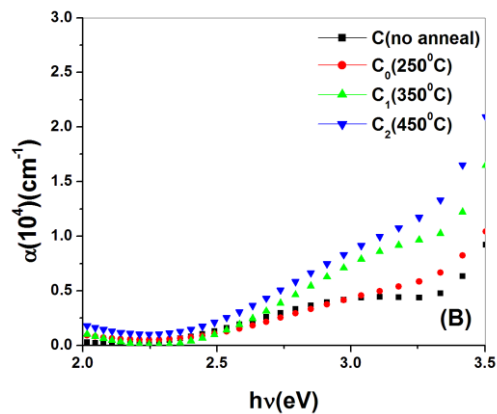
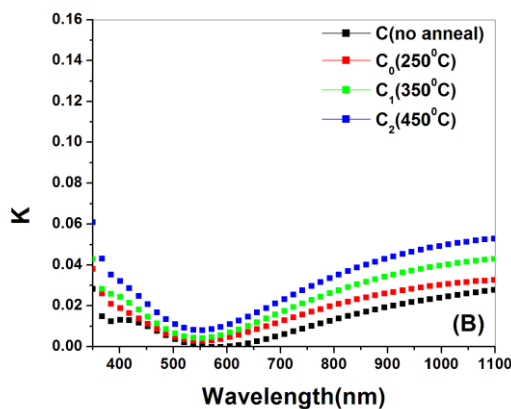
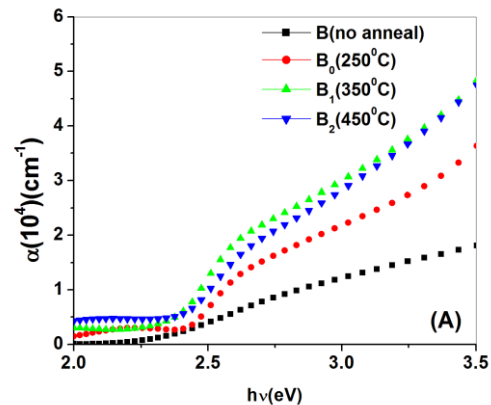
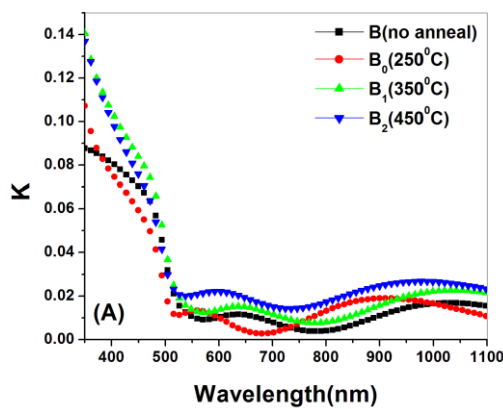
شکل ۵ نمودار تغییرات ضریب جذب برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) تابیده شده را نشان می‌دهد.

ترکیب $Cd_{1-x}Zn_xS$ تشکیل شده است. موقعیت قله‌های بارز ناشی از واکنش پیوندهای موجود در نانوذرات $Cd_{1-x}Zn_xS$ در شکل ۳ آورده شده است.

خواص اپتیکی لایه نازک $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0.5$ و 0.8)

درصد عبور و بازتابش در محدوده ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر به ترتیب توسط دستگاه‌های Shimadzu UV-Vis 1650P و Shimadzu UV-Vis 1800 در محدوده ۳۰۰ تا ۳۰۰۰ نانومتر توسط دستگاه PerkinElmer Lambda 450 صورت گرفته است. اثر دمای بازپخت بر طیف عبور، ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف انرژی بر روی لایه نازک $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0.5, 0.8$) که در دماهای ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت گردیده بودند بررسی گردید. نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مذکور به ازای $x=0.5$ به ترتیب B_2, B_1, B_0 و به ازای $x=0.8$ به ترتیب C_2, C_1, C_0 نام‌گذاری شدند. همچنین، نمونه‌های عملیات حرارتی نشده $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ و $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ به ترتیب B و C نام‌گذاری گردیدند. شکل ۴ طیف عبور نمونه‌های بازپخت شده را نشان می‌دهد.

طیف عبور نمونه باز پخت نشده با استفاده از داده‌های به دست آمده از روش تجربی و با استفاده از داده‌های به دست آمده توسط نرم افزار PUMA برای مقایسه با یکدیگر رسم گردید. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود نمودار مربوط به هر دو نمونه شباهت زیادی به یکدیگر دارند. شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت میزان عبور لایه‌های نازک در محدوده مرئی و نزدیک لبه جذب کاهش می‌یابد. پس از بازپخت زبری سطح افزایش می‌یابد و نور از سطح با زبری بیشتر پراکنده و منتشر می‌شود.



شکل ۵. نمودار ضریب جذب نمونه‌های (A) B_2, B_1, B_0, B و (B) C_2, C_1, C_0, C .

شکل ۶. مقایسه ضریب خاموشی نمونه‌های (A) B_2, B_1, B_0, B و (B) C_2, C_1, C_0, C .

با توجه به شکل مشاهده می‌شود که ضریب خاموشی با افزایش دمای بازپخت افزایش می‌یابد. افزایش ضریب خاموشی با افزایش دما دور از انتظار نیست چون همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود با افزایش دما، لبه جذب اپتیکی افزایش می‌یابد بنابراین بر میزان جذب افزوده می‌شود و ضریب خاموشی نیز افزایش می‌یابد. این نتیجه در توافق با نتایج دیگران است [۲۷]. با استفاده از نرم افزار PUMA [۲۸] ضریب شکست نمونه‌ها محاسبه و رسم گردید که در شکل ۷ آورده شده است.

ضریب جذب (α) نمونه‌ها با استفاده از داده‌های عبور و توسط رابطه $\alpha = (-1/d) \ln T$ محاسبه گردید که در آن T میزان عبور اپتیکی و d ضخامت لایه است. با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که α با افزایش دمای بازپخت افزایش پیدا می‌کند. این امر با توجه به کاهش میزان عبور اپتیکی با افزایش دما (شکل ۴) قابل پیش بینی بود. افزایش ضریب جذب می‌تواند به دلیل تغییر در دانه‌بندی و مرزدانه‌ها باشد.

با استفاده از داده‌های ضریب جذب و با استفاده از رابطه $K = (\alpha\lambda)/4\pi$ ضریب خاموشی (K) نمونه‌ها محاسبه گردید و مقایسه بین نتایج حاصل برحسب طول موج در شکل ۶ ارائه شده است.

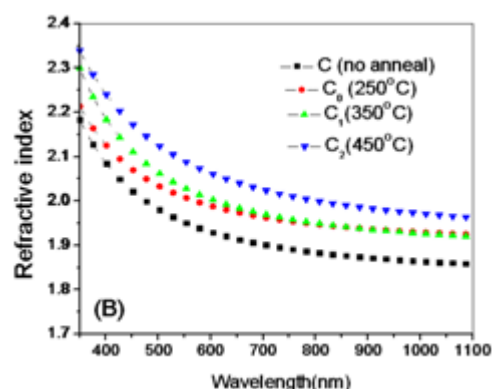
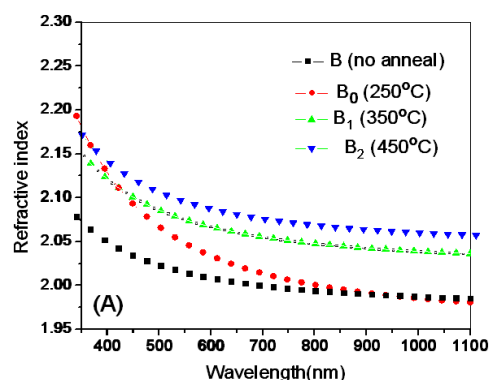
شکست در اثر افزایش آرایش روی در نمونه سری C مشاهده می‌شود. این کاهش به دلیل نزدیک شدن ضریب شکست ترکیب به ضریب شکست ZnS است [۳۲].

گاف نواری مربوط به نمونه‌ها به کمک قانون توک محاسبه گردید [۳۳]. بر اساس این قانون رابطه میان گاف نواری و ضریب جذب به صورت زیر می‌باشد:

$$\alpha hv = A(E_g - hv)^n \quad 5$$

که در آن α ضریب جذب، E_g گاف نواری، hv انرژی فوتون ورودی و A یک ثابت است که به جرم مؤثر الکترون و حفره و ضریب شکست ماده بستگی دارد. در صورتی که گذار مستقیم و مجاز باشد مقدار n برابر $1/2$ و در صورتی که غیر مستقیم و مجاز باشد برابر با 2 خواهد بود. بنابراین برای گاف‌های نواری مستقیم نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب (hv) را رسم کرده و با برازش بخش خطی، مقدار گاف نواری به دست می‌آید. برای گاف‌های نواری غیر مستقیم نیز نمودار $(\alpha hv)^{1/2}$ برحسب (hv) را رسم کرده و با برازش، مقدار گاف نواری غیر مستقیم و انرژی جذب و گسیل فوتونی حاصل می‌شود [۳۴]. پس از رسم نمودارهای مذکور و استفاده از رهیافت‌های مرجع [۳۵] می‌توان دریافت که گاف نواری نمونه‌ها مستقیم است.

در شکل ۸ نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب hv برای نمونه‌ها رسم شده و گاف نواری هر یک با برازش بخش خطی آن محاسبه گردیده و در جدول ۲ نمایش داده است. لبه جذب با استفاده از رابطه $\lambda_c = 1240/E_g$ محاسبه گردیده و به جدول اضافه شده است (در این رابطه طول موج برحسب nm و گاف نواری برحسب eV استخراج می‌شود).



شکل ۷. نمودار ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه‌های (A) B, B₀, B₁, B₂ و (B) C, C₀, C₁, C₂.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت، ضریب شکست افزایش پیدا می‌کند. پس از محاسبه ضریب شکست لایه، داده‌های به دست آمده با معادله کوشی که به صورت $n = A + B/\lambda^2$ است، برازش گردید [۲۹]. معادله کوشی برای نمونه‌های لایه‌نازک برای مواد شفاف قابل استفاده است و از این طریق ثابت‌های A و B برای نمونه مورد نظر قابل محاسبه است. پس از برازش داده‌های تجربی با معادله کوشی ثابت‌ها محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد با تغییر دمای بازپخت ضریب شکست افزایش پیدا می‌کند. علت افزایش ضریب شکست می‌تواند به دلیل تغییر در درصد عناصر نمونه‌ها باشد. این روند افزایشی توسط سایر پژوهشگران نیز مشاهده شده است [۳۰ و ۳۱]. همچنین کاهش ضریب

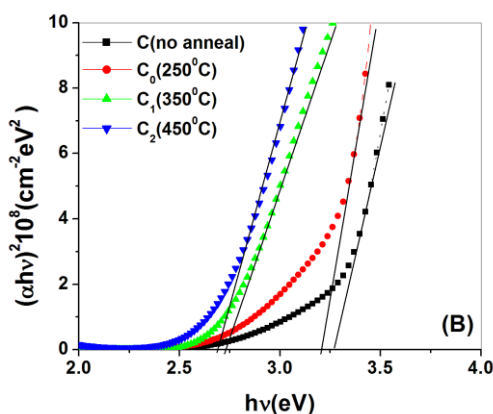
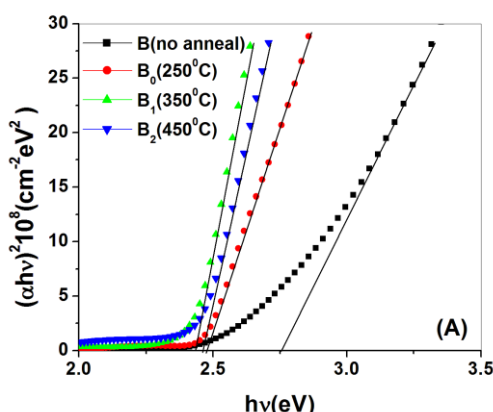
ZnS (۳,۶ می‌باشد که افزایش آرایش نمونه را به نمونه سولفید روی نزدیک می‌کند [۳۷].

جدول ۲ مقایسه ثابت‌های کوشی و گاف نواری و لبه جذب مربوط به نمونه‌ها.

نمونه	A	$B \times 10^4$	گاف نواری (eV)	لبه جذب (nm)
B	۱,۸(۶)	۱۲,۵۹(۹)	۲,۷(۵)	۴۵۰
B ₀	۱,۹(۵)	۴,۵۷(۳)	۲,۴(۹)	۴۹۷
B ₁	۱,۹(۶)	۲,۷۳(۱)	۲,۴(۶)	۵۰۴
B ₂	۲,۰(۲)	۱,۵۶(۳)	۲,۴(۳)	۵۱۰
C	۱,۷(۵)	۲,۳۸(۸)	۳,۲(۷)	۳۷۹
C ₀	۱,۸(۳)	۳,۱۶(۲)	۳,۲(۱)	۳۸۶
C ₁	۱,۸(۹)	۳,۶۹(۲)	۲,۷(۵)	۴۵۰
C ₂	۱,۹(۰)	۲,۸۰(۷)	۲,۷(۱)	۴۵۷

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش تابش دهی میکروویو نانوذرات آلیاژی $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ و $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ تهیه و از آن‌ها به‌عنوان مواد اولیه فرآیند لایه‌نشانی استفاده گردید. مطالعه ساختاری روی نانوذرات، ساختارهای مکعبی و هگزاگونال را به‌ترتیب برای آن‌ها نشان می‌دهد. مطالعه اپتیکی روی لایه‌های بازیخت شده نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای بازیخت، ضریب جذب و ضریب شکست نمونه‌ها افزایش می‌یابد. اما افزایش دمای بازیخت، کاهش اندازه گاف نوار انرژی را در نمونه‌ها به‌دنبال داشته است. همچنین افزایش آرایش روی در جایگاه کادمیم در ترکیب مورد مطالعه با کاهش ضریب شکست و افزایش اندازه گاف انرژی همراه بوده است.



شکل ۸. نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب $h\nu$ برای نمونه‌های (A) B_2, B_1, B_0, B و (B) C_2, C_1, C_0, C .

با توجه به شکل ۸ مشاهده می‌گردد که مقدار گاف نواری برای همه نمونه‌ها با افزایش دمای بازیخت کاهش می‌یابد. نظیر این مشاهده را هیگازی و همکاران گزارش نموده‌اند [۳۶]. این پدیده را می‌توان به کاهش تهی‌جاها در لایه‌های ساخته شده و افزایش اندازه دانه‌ها و در نتیجه بهبود خاصیت بلوری می‌شود [۲۶]. همچنین با توجه به اعداد ذکر شده در جدول ۲، افزایش اندازه گاف نواری در اثر افزایش آرایش را می‌توان مشاهده کرد. این افزایش به دلیل تفاوت اندازه گاف نواری نمونه خالص CdS (۲,۴۴ eV) و (eV)

- [8] R. Sathyamoorthy, S. Chandramohan, P. Sudhagar, D. Kanjilal, D. Kabiraj and K. Asokan, Structural and photoluminescence properties of swift heavy ion irradiated CdS thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2297-2308.
- [9] J.H. Lee, Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6089-6093.
- [10] H. Rezagholipour Dizaji, A. Jamshidi, M.H. Ehsani, effect of thickness on the structural and optical properties of ZnS thin films prepared by flash evaporation technique equipped with modified feeder, *Chalcogenide Letters* 8 (2011) 231-237.
- [11] H. Rezagholipour Dizaji, M. Ghasemian, M.H. Ehsani, Structural and Optical Characterization of CdS: Fe Thin Films Prepared by Flash Evaporation Method, *Surface Review and Letters* 19 (2012) 1250012-1250018.
- [12] X.L. Tong, D.S. Jiang, Q.Y. Yan, W.B. Hu, Z.M. Liu, M.Z. Luo, Deposition of CdS thin films onto Si(111) substrate by PLD with femtosecond pulse, *Vacuum* 82 (2008) 1411-1414.
- [13] S. Chun, K.S. Han, J. S. Lee, H. J. Lim, H. Lee, D. Kim, Fabrication CdS thin film and nanostructure grown on transparent ITO electrode for solar cells, *Current Applied Physics* 10 (2010) 196-200.
- [14] K. Ravichandran, P. Philominathan, Comparative study on structural and optical properties of CdS films fabricated by three different low-cost techniques, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5736-5741.
- [1] K. Sivaramamoorthy, S. AsathBahadur, M. Kottaisamy, K.R. Murali, Properties of CdS films deposited by the electron beam evaporation technique, *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2010) 170-176.
- [2] M. Kim, B.Ki. Min, Ch.D. Kim, S.H. Lee, Hong T. Kim, S. K. Jung, S.H. Sohn, Study of the physical property of the cadmium sulfide thin film depending on the process condition, *Current Applied Physics* 10 (2010) S455-S458.
- [3] A. Mohammadnezhad, H. Rezagholipour Dizaji, Synthesis and characterization of CdS:Zn nanoparticles by microwave irradiation method, *Journal of Applied Chemistry* 7 (2013) 39-42.
- [4] J. Zhu, J. Jhang, J. Jhen, C. chen, J. Lu, S. Chen, Controllable synthesis of water soluble luminescent Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals, *Physica B* 405 (2010) 3452-3457.
- [5] Z. Zhou, K.Zhou, F. Huang, Optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS thin films for CuInGaSe₂ solar cell application, *Material Research Bulletin* 45 (2010) 1537-1540.
- [6] R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy, Growth and characterization of chemical bath deposited Cd_{1-x}Zn_xS thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7337-7343.
- [7] J. H. Lee, D. J. Lee, D. G. Lim and K. J. Yang, Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6094-6098.

- CdS nanoparticles in polystyrene microfibers, *Materials Letters* 61 (2007) 2288-2291.
- [23] S.S. Kawar, B.H. Pawar, Nanocrystalline grain size in ZnS thin films deposited by chemical bath technique, *Journal of Materials Science: Material. Electron* 21 (2010) 906-909.
- [24] A. Sabah, S.A. Siddiqi, S. Ali, Fabrication and characterization of CdS nanoparticles annealed by using different radiations, *World Academy of Science, Energy. and Technology* 69 (2010) 82-89.
- [25] S.S. Tneh, Z. Hassan, K.G. Saw, F.K. Yam, H.A. Hassan, The structural and optical characterizations of ZnO synthesized using the “bottom-up” growth method, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 2045–2048.
- [26] J. Sengupta, R.K. Sahoo, C.D. Mukherjee, Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO and AZO thin films, *Materials Letters* 83 (2012) 84-87.
- [27] H. Metin, M. Ari, S. Erat, S. Durmus, M. Bozoklu, A. Braun, The effect of annealing temperature on the structural, optical, and electrical properties of CdS films *Journal of Material and Research* 25 (2010) 189-196.
- [28] M. Mulato, I. Chambouleyron, E.G. Birgin and J. M. Martínez, Determination of thickness and optical constants of a-Si:H films from transmission data, *Applied Physics Letter* 77 (2000) 2133-2135.
- [29] Hecht, Eugene. Optics. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1987.
- [۳۰] ا. ناظری، ساخت لایه‌های نازک نیمه هادی سولفید کادمیم آلیاژده با مس و روی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۷۸.
- [15] M. Esmaili, A. Habibi-Yangjeh, Microwave-assisted preparation and characterization of $Zn_{1-x}Cd_xS$ nanoparticles in presence of an ionic liquid and their photocatalytic activities, *Journal Alloys and Compounds* 496 (2010) 650-655.
- [16] W. Li, D. Li, W. Zhang, Y. Hu, Y. He, X. Fu, Microwave synthesis of $Zn_xCd_{1-x}S$ nanorods and their photocatalytic activity under visible light. *Journal Physical Chemistry C* 114 (2010) 2154-2159.
- [17] S. Zu, Z. Wang, B. Liu, X. Fan, G. Qian, Synthesis of nano $Cd_xZn_{1-x}S$ by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities, *Journal Alloys and Compounds* 476 (2009) 689-692.
- [18] L. Wang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, S. Sun, L. Zhang, Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over $Cd_{1-x}Zn_xS$ solid solution with cubic zinc blend phase, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 19-25.
- [19] R. John, S. Sasiflorence, Optical, structural and morphological studies of bean-like ZnS nanostructures by aqueous chemical method, *Chalcogenide Letters* 4 (2010) 269-273.
- [20] B. S. Rao, B. R. Kumar, V.R. Reddy and T.S. Rao, Preparation and characterization of CdS nanoparticles by chemical co-precipitation technique, *Chalcogenide Letter* 3 (2011) 177-185.
- [21] Y. Zhao, J.M. Hong, J.J. Zhu, Microwave-assisted self-assembled ZnS nanoballs, *Journal of Crystal Growth* 270 (2004) 438-445.
- [22] X. Lu, H. Mao, W. Zhang and C. Wang, Synthesis and characterization of

[31] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, Characterization of CdTe thin film-dependence of structural and optical properties on temperature and thickness, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 187–199.

[32] T. Hattori, Y. Homma, A. Mitsuishi, Indices of refraction of ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, and CdTe, in the far infrared, *Optics Communications* 7 (1973) 229-232.

[33] V.B. Sanap, B.H. Pawar, Optical Study of Effect of Cadmium Source on Nanocrystalline, *Chalcogenide Letters* 7 (2010) 227.

[34] D.K. Scheroder, Semiconductor Materials And Device Characterization, 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc (2006).

[35] S. Kasap, P. Capper, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer Science and Business Media, New York (2006).

[36] A.A. Higazy, A. Hussein, M.A. Ewaida and M. El-Hofy, The effect of temperature on the optical absorption edge of the titanium oxide-doped soda-lime silica glasses, *Journal of Material Science Letters* 7 (1988) 453-456.

[37] H. Moualkia , G. Rekhila , M. Izerrouken , A. Mahdjoub , M. Trari, Influence of the film thickness on the photovoltaic properties of chemically deposited CdS thin films: Application to the photodegradation of orange II, *Materials Science in Semiconductor Processing*, *Materials Science in Semiconductor Processing* 21 (2014) 186–193.