مقاله پژوهشی



سال سی و یکم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۷۹۵ تا ۸۱۰



# ساخت و مشخصهیابی ویژگیهای فیزیکی و الکتروشیمی لایههای نازک کامپوزیتهای نانوساختاری ZnO/ZnS/ZnO و ZnO/ZnS/ZnO

سید امیر سید هاشمی، سیدمحمد روضاتی  $^{*}$ 

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران (دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۲/۶، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۴/۲۸)

**چکیده**: در این پژوهش سعی شده است که ویژگیهای فیزیکی و ساختاری لایههای نازک ZnO/ZnS/ZnO ZnS/ZnO با جزئیات بررسی شود. لایههای نازک ZnS/ZnO ،ZnO و ZnO/ZnS/ZnO بر روی زیرلایههای (بستر) شیشه و Sno<sub>2</sub>:F) FTO) در دمای ۳۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد با روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. کلرید روی و تیوره برای ZnS و استات روی برای ZnO به عنوان پیش ماده برای تهیه محلول اولیه استفاده شدند. نسبت مولاریته محلول بهینه Zn:S، ۲:۱، بود. مناسبترین حجم محلول اکسید روی خالص ۵۰ میلی لیتر و بهترین حجم محلول سولفید روی خالص ۲۵ میلی لیتر بوده است. نرخ شارش بهینه برای ایجاد فیلمهای اکسید روی خالص ۱٬۴ میلی لیتر بر دقیقه و نرخ جریان بهینه برای ایجاد فیلمهای نازک سولفید روی خالص نیز ۱٬۲ میلی لیتر بر دقیقه بوده است. مناسبترین دما برای ایجاد فیلمهای نازک نانوساختاری اکسید روی خالص در محیط هوا ۵۰۰ درجه سانتی گراد و مناسبترین دما برای ایجاد فیلمهای نازک نانوساختاری ZnS خالص در محیط هوا ۴۵۰ درجه سانتی گراد میباشد. خواص فیزیکی، الکتروشیمیایی و ساختاری لایههای نازک ZnO/ZnS/ZnO، ZnS/ZnO تهیهشده به روش اسپری پایرولیز با آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. خواص ZnS/ZnO ،ZnO و ZnS/ZnO با آنالیزهای GCD ،VV ،NIR ،EDS ،FESEM ،XRD و EIS مشخصهیابی شده است. نتایج آنها نشان میدهد که فیلمها، ساختاری در مقیاس نانو دارند. نتیجه پراش پرتو ایکس، حضور فاز مکعبی و فاز شش گوشی مربوط به ZnS را با سمت گیری ترجیحی در راستای مکعبی [۱۱۱] و هگزاگونال [۲۰۲] نشان میدهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح لایههای نازک نانوساختاری را همگن و فشرده نشان داده است. ویژگیهای الکتروشیمیایی لایههای نازک نانوساختار با تجزیه و تحلیل ولتامتری چرخهای، تخلیه بارگالوانوستاتیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی تعیین و بررسی شده است. نتیجه بیانگر این است که لایه نازک نانوساختاری ZnS/ZnO بالاترین ظرفیت را در مقایسه با سایر لایههای نازک آماده شده داراست.

واژههای کلیدی: /کسید روی؛ سولفید روی؛ فیلم نازک؛ اسپری پایرولیزز؛ الکتروشیمی.

# مقدمه

اولین پژوهش ها در مورد نانو بلورهای نیم رسانا به سال ۱۹۸۳ برمی گردد. اکسید روی با توجه به ویژ گیهای آن، جایگزین شایسته ای برای نسل بعدی قطعات الکترونیکی است. ZnO یک نیم رسانا با گاف نوار مستقیم ۳/۳۷ الکترون-ولت است. ZnO نسبت به سایر مواد نیم رسانا به دلیل شکاف نوار بزر گ برتری خاصی دارد. ZnO یکی از مهم ترین نیم رساناهای

ترکیبات II-VI است که کاربردهای زیادی در ساخت قطعاتی مانند پخشکنندههای پرتو فرابنفش، مقاومتها، مبدلهای پیزوالکتریک، اجزای امواج صوتی سطحی، قطعات الکترونیکی شفاف پرقدرت، حسگرهای گازی، سلولهای خورشیدی، لایههای انعطاف پذیر و دستگاههای هوشمند دارد [۱–۱۱]. لایههای نازک سولفید روی (ZnS) یک نیمرسانای شفاف غیر سمی است که به وفور یافت میشود. این نیمرسانا

\*نويسنده مسئول، تلفن: ١٣ ٣٣٣٢٣١٣٢ ، پست الكترونيكي: smrozati@guilan.ac.ir

مربوط به گروه ترکیبی II-VI با گاف نوار مستقیم است (۳/۶ تا ۳/۸ الکترون-ولت) [۱۲]. سولفید روی دارای ویژگیهای فیزیکی مناسبی است. به عنوان مثال، دارای جذب نوری کم در ناحیه طیفی فروسرخ و مرئی و ضریب شکست و عبور بالا میباشد. چگالی ZnS (۴٬۰۹ گرم بر سانتیمترمکعب) میتواند برای تشخیص تشعشعات که بیشتر از بسیاری از مواد و ترکیبات دیگر است، مناسب باشد. علاوه بر این، به دلیل عدد اتمی موثر کم (۲۵/۹۸ =۲۵)، سولفید روی میتواند در معاینات رادیوگرافی به وسیله پرتو ایکس با انرژی کم مفید باشد. ZnS به عنوان لایه در سلولهای خورشیدی فتوولتائیک ناهمگن، بسیار مناسب است زیرا گاف نوار بزرگ باعث کاهش اتلاف انرژی و بهبود سلولهای جذبی در جریان اتصال کوتاه میشود و به دلیل ضریب شکست بالا به عنوان بازتابنده استفاده می شوند. همچنین میتوان از آن به عنوان فیلتر دیالکتریک در محدوده طول موج مرئی استفاده کرد زیرا

برای تغییر ویژگی فیزیکی فیلمهای نازک نانوساختاری ZnS از آلایش لایهها با مواد ناخالص مختلف مانند کبالت [۱۶]، سریم [۱۷]، نقره [۱۴]، منیزیم [۱۸] و... استفاده میشود. فیلمهای ZnS را میتوان با استفاده از روشهای مختلفی مانند رسوب حمام شیمیایی [۱۹]، تبخیر [۲۰]، کندوپاش [۲۱]، لیزر پالسی [۲۲]، سل-ژل [۳۳] و اسپری پایرولیزز [۲۴] تهیه کرد. پژوهش حاضر به نهشت لایههای نازک ZnS/ZnO و ZnS/ZnO با استفاده از روش اسپری پایرولیز به دلیل سهولت در استفاده و مقرون به صرفه بودن آن اختصاص دارد. علاوه بر این، فیلمها همگنند و تبلور بهتری دارند.

انتقال نوري بالايي دارد [١٣–١٥].

مطالعه حاضر شامل ویژگی الکتروشیمیایی، فیزیکی و ساختاری لایههای نازک ZnS/ZnO ZnO و ZnS/ZnO و ZnO/ZnS/ZnO میباشد که به روش اسپری پایرولیز تهیه شده و با آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. برخی از ویژگیهای مهم

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

# روش تهیه فیلمهای نازک نانوساختاری اکسید روی و سولفید روی خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیزز

لایههای نازک ZnO با استفاده از روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایههای شیشه و FTO در دمای ۳۵۰-۵۵۰ درجه سانتی گراد نهشته شدند. دمای بهینه لایهنشانی ۵۰۰ درجه بوده است. شکل ۱ نحوه کارکرد دستگاه اسپری در این پژوهش را نشان میدهد. محلول اولیه توسط استات روی ترا نشان میدهد. محلول اولیه توسط استات روی را نشان میدهد. محلول اولیه توسط استات روی روی روی (۲۵) تشکیل شد و به روی (۲۵) تشکیل شد و به روی (۲۵) تشکیل شد و به ترتیب ۲۰ میلیلیتر اتانول، ۵ میلیلیتر استیک اسید و ۹ میلیلیتر آب مقطر به آن اضافه شد. برای بدست آوردن نتیجه میلیلیتر بر دقیقه تا ۲ میلیلیتر بر دقیقه متغیر بودند، نهشته شدند و لایه بهینه در نرخ شارش ۱/۴ میلیلیتر بر دقیقه ایجاد شد.

لایههای نازک ZnS نیز بر روی زیرلایههای شیشه در دمای ۳۰۰–۵۰۰ درجه سانتیگراد با روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. دمای مطلوب لایه نشانی ۴۵۰ درجه سانتیگراد بوده است. محلول اوليه توسط كلريد روى (ZnCl<sub>2</sub>) و تيوره (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) به ترتیب به عنوان منبع روی (Zn) و گوگرد (S) ایجاد شد و در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. برای حلالیت بیشتر، مقداری قطرات HCl در این محلول اضافه گردید. نسبت مولی Zn:S در مخلوط نهایی ۲:۱ بود. برای به دست آوردن نتیجه بهینه، لایههای نازک با نرخهای شارش مختلف که از ۰٫۶ میلیلیتر بر دقیقه تا ۱٫۸ میلیلیتر بر دقیقه متغیر بود و لایه بهینه در سرعت جریان ۱٫۲ میلی لیتر بر دقیقه بدست آمد. لایههای نازک ZnS/ZnO ،ZnS ،ZnO و ZnO/ZnS/ZnO با روش اسپری پایرولیز در محیط هوای معمولی نهشته شدند. همچنین یکی از مهمترین نکاتی که برای لایه نشانی بهینه بسیار مهم است، فاصله بین نازل و صفحه داغ گردان است. در این تحقیق ۲۵ سانتی متر برای این فاصله انتخاب شد.

ZnS	ZnO	فرمول مولكولى
۹۷٫۴۷۴ g/mol	۸۱٫۴۰۸g/mol	جرم مولی
$\mathfrak{F}_{/} \cdot \mathfrak{P} \cdot \mathbf{g}_{/} \mathbf{cm}^{3}$	$\Delta_{/} \mathcal{F} \cdot \mathcal{F} g_{/} cm^{3}$	چگالی
۱۱۸۵ °C	۱۹۷۵°C	نقطه ذوب
1∆f· °C	785. °C	دمای تبخیر
٢,٠٢۵۴	۲,۰۰۴۱	ضريب شكست

جدول ۱ برخی از ویژگیهای مهم ZnO و ZnS.



شکل۱ نحوه کارکرد دستگاه اسپری پایرولیزر.

(1)

#### نتايج و بحث

شکل ۲ الگوهای پراش XRD لایههای ناز ک ZnO را برای دماهای مختلف ثبت شده توسط تابش Cu Ka با طول موج دماهای مختلف ثبت شده توسط تابش Cu Ka با طول موج  $\lambda = -,10$  (ا نشان می دهد. با توجه به نمودار استنباط می شود که ساختار اکسید روی بس بلوری (پلی کریستالی) است و این قلهها کاملا شبیه قلههای اکسید روی در کارتهای JCPDS شماره ۲۹–۲۲۰۵ می باشد. با این حال هیچ قلهای مربوط به سایر فازها و ناخالصیها مشاهده نشده است. با افزایش دمای لایهنشانی، شدت قله در زاویه ۳۲ کاهش یافته است و قله پراش مربوط به صفحه (۰۰۲) رشد کرده است. به صفحه (۰۰۲) در دمای ۵۰۰ درجه شده است. این قله بیشترین شدت را داراست و تغییر در حالت بلوری لایه ناز ک بیشترین شدت را داراست و تغییر در حالت بلوری لایه ناز ک ری را کرا

قلههای پراش مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) با افزایش دما روند کاهشی و قله حاصل از پراش صفحه (۰۰۲) شروع به رشد و نهایتا تبدیل به یک قله غالب می شود که در لایههای شفاف و رسانای اکسید روی از اهمیت خاصی در بهبود

ویژگیهای فیزیکی لایهها دارد. اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر (۱) [۲۷] و اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو X محاسبه و در جدول (۲) آورده شده است.

$$D = \frac{\kappa \Lambda}{\beta \cos \theta}$$

که در آن D اندازه بلورک،  $\beta$  پهنای نیم بیشینه قله پراش D که در آن  $\lambda$  اندازه بلورک،  $\beta$  پهنای نیم بیشینه قله پراش (FWHM)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (FWHM)،  $\lambda$  طول موج برتی است که به زاویه براگ مربوط به قله پراش و K ضریب ثابتی است که به شکل بلورکها و توزیع آنها و طول موج بستگی دارد و مقدار  $\gamma$ ، در رابطه فوق در نظر گرفته می شود. با توجه به میانگین اندازه بلورک محاسبه شده برای هر سه مورد، بهترین نمونه مربوط به نهشت لایه های نازک نانو ساختاری اکسید روی در دمای  $\Omega^{\circ}$  ۵۰۰ می باشد.

با توجه به نتایج حاصل پراش پرتو ایکس مشخص شد که اندازه بلورکهای لایه نازک اکسید روی به دلیل افزایش دما افزایش یافته است. جدول ۲ اندازه بلورکها را در دماهای مختلف نشان میدهد که با معادله دبای-شرر به دست آمده است.



شکل ۲ الگوی پراش XRD برای فیلمهای نازک ZnO در دماهای مختلف.

دما ( <sup>o</sup> C)	اندازہ بلورک (nm)		
4	۱۸		
40.	۲۰		
۵۰۰	٢٢		
۵۵۰	٣٢		

**جدول ۲** اندازه بلورکهای فیلمهای نازک ZnO بدست آمده از روش دبای-شرر

است که لایههای نازک ZnS در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد آمورف هستند و با افزایش دما تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد، شدت قله (۱۱۱) که مربوط به فاز مکعبی ZnS است، به تدریج افزایش مییابد. الگوهای XRD همچنین نشان دادند با افزایش دما به ۴۵۰ درجه سانتیگراد، نانوبلورکها در راستای [۱۱۱] رشد کردهاند و همچنین هر دو فاز مکعبی و شش گوش ZnS شکل ۳ الگوی پراش XRD لایههای نازک نانوساختار ZnS خالص را نشان میدهد که در دمای ۳۰۰–۴۵۰ درجه دسانتیگراد تهیه شدهاند و همچنین توسط تابش Cu Ka سانتیگراد تهیه شدهاند و همچنین توسط تابش  $\lambda = 0.154060$  سانتیگر ZnS چند بلوری است و این قلهها کاملاً مشابه قلههای ZnS در کارتهای JCPDS شماره ۸۰–۰۲۰۰ هستند. بدیهی

لایههای نازک ZnS به دلیل پراش از صفحات (۲۲۰) و (۳۱۱) وجود دارند.

همچنین اندازه بلورکها با در نظر گرفتن اثر کرنش و استفاده از رابطه (۲) که به رابطه ویلیامسون- هال [۲۸] معروف است، محاسبهشده و در جدول ۳ آمده است.

 $\beta \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \tag{(1)}$ 

 $\epsilon$  در این رابطه D اندازه بلورک،  $\theta$  اندازه زاویه پراش براگ، کرنش،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای نیم بیشینه قله پراش

(FWHM) و K مقدار ثابت ۹/۹ است. با توجه به خطی بودن این رابطه، با استفاده از شیب بهترین برازش خطی دادهها، کرنش نمونهها و با توجه به عرض از مبدا، اندازه بلورکها محاسبه گردید. نمودار βcosθ بر حسب 4sinθ در زوایای پراش مختلف برای هر سه نمونه در شکل ۴، رسم گردید و با توجه به رابطه (۲) اندازه بلورک و کرنش یکنواخت محاسبهشده و در شکل ۴ آورده شده است. نمونه تک لایه اکسید روی دارای کوچکترین اندازه بلورک میباشد.



**شکل ۳** الگوی XRD برای فیلمهای نازک ZnS در دماهای مختلف.

از معادله ويليامسون–هال.	آمده با استفاده	ZnS بدست	ک نانوساختار	لايەھاي ناز	اندازه بلور کهای	مدول ۳
	•	• .			0 ,,.,	

دما (°C)	اندازه بلورک(nm)
۳۵۰	١٨
۴۰۰	٢٣
۴۵۰	79



**شکل ۴** نمودار βcosθ بر حسب 4sinθ برای فیلمهای نازک ZnS و ZnS در دماهای مختلف.

جدول (۳) اندازه بلورکهای لایههای نازک نانوساختار ZnS را با استفاده از معادله ویلیامسون-هال در دماهای مختلف نشان میدهد که با روش اسپری پایرولیزز تهیه و نهشته شدهاند.

تحلیل XRD لایههای نازک نانوساختار ZnS/ZnO و ZnO/ZnS/ZnO نشان میدهد که فازهای ZnO و ZnS در لایههای نازک ZnS/ZnO و ZnS/ZnO نیز تکرار شدهاند (شکل ۵).



شکل ۵ الگوی پراشXRD فیلمهای نازک نانوساختاری ZnS/ZnO و ZnS/ZnO و ZnS/ZnO.

تصاویر FESEM از لایههای نازک ZnO با دماهای مختلف لایهنشانی در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که در شکلها واضح است، با افزایش دمای رسوب لایههای نازک ZnO با روش اسپری پایرولیز، سطح و مورفولوژی فیلمها بهتر و یکنواختتر شدهاند و در دمای بهینه ۵۰۰ درجه سانتی گراد مشخص است که لایهها متراکمتر شدهاند و تخلخل کمتری در تصویر دیده می شود. از سطح لایهها می توان دریافت که اندازه دانهها با افزایش دما افزایش یافته است.

شکل ۷ تصاویر FESEM از نمونههای ZnS که در دماهای

مختلف ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد اسپری شدهاند را در بزرگنماییهای مختلف نشان میدهد. از مقایسه تصاویر در شکل ۷ دیده میشود که افزایش دما باعث کاهش تجمع دانههای سولفید روی شده است.

شکل ۸ تصاویر FESEM از لایه ZnS نهشته شده روی لایه ZnO را در بزرگنماییهای مختلف نشان میدهد. این تصاویر نشان دهنده تشکیل فاز شش گوشی و همچنین نانومیلههای سولفید روی در کامپوزیت ZnS/ZnO است.





شکل ۶ آنالیز FESEM فیلمهای نازک نانوساختاری ZnO.



شکل  $\gamma$  تصاویر FESEM از نمونههای ZnS در دماهای مختلف.



شكل ٨ تصاوير FESEM فيلمهاى نازك كامپوزيت ZnS/ZnO .

همانطور که از تصاویر FESEM در شکل ۹ مشخص است، با قرار دادن مواد ZnO بر روی لایه کامپوزیت ZnS/ZnO با استفاده از روش اسپری پایرولیز، مورفولوژی ریزذرات گل رز مانند در فیلمهای کامپوزیت نانوساختاری ZnO/ZnS/ZnO تشکیل شده است. سطح مقطع فیلم TNO/ZnS/ZnO نهشته شده نیز در شکل ۹ با مقدار ۳۱،۴۹ میکرومتر نشان داده شده است.

همچنین از تجزیه و تحلیل طیفسنجی پراش انرژی پرتو

ایکس (EDS) برای بررسی ویژگیهای عنصری فیلمهای اسپری شده استفاده شد. همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است (همراه با جداول درصد اتمی در داخل نمودارها)، وجود عناصر روی و گوگرد در فیلم های ZnS با نسبت اتمی تقریباً ۱:۱ تأیید شد. درصد اتمی عنصر اکسیژن در لایه ساندویچ شده در مقایسه با کامپوزیتهای ZnS/ZnO به دلیل اسپری شدن دو لایه اکسید روی به صورت معقول افزایش یافته است.





شکل ۹ تصویر cross section فیلمهای نازک نانوساختاری ZnO/ZnS/ZnO.



شکل ۱۰ آنالیز EDS فیلمهای نازک نهشته شده به روش اسپری پایرولیزز.

در شکل زیر (شکل ۱۱) که مقاومت سطحی لایههای ناز ک را بر حسب دما نشان میدهد، دیده می شود که با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت به تدریج کاهش یافته که می تواند ناشی از بهتر شدن ساختار بلورینگی و همینطور ایجاد واکنش بهتر در زمان محلول سازی باشد. بعد از دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت سطحی فیلمهای ناز ک نانوساختاری دوباره افزایش می یابد.

با محدوده MIR شکل ۱۲ تجزیه و تحلیل طیف سنجی NIR با محدوده طول موج ۳۰۰–۳۰۰۰ نانومتر را نشان می دهد. در این تحلیل،

شفافیت لایههای نازک ZnO به عنوان زیرلایه در دماهای مختلف نهشت بررسی شده است.

تغییرات دمای رسوب گذاری بر روی طیف انتقال این لایهها تأثیر بسزایی دارد. با افزایش دما، انتقال نوری افزایش مییابد. تجزیه و تحلیل طیف انتقال نشان میدهد که شفافیت قابل توجهی از لایههای نازک ZnO در طیف گستردهای از پرتوهای فرودی وجود ندارد. بنابراین، این ویژگیها زمینه را برای کاربردهای قابل توجهی برای این لایهها فراهم میکند. با افزایش دمای لایههای نازک ZnO، شفافیت لایهها در محدوده افزایش دمای لایههای نازک ZnO، شفافیت لایهها در محدوده

۴۰۰ تا ۱۷۰۰ نانومتر در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به حداکثر میرسد و سپس در طول موجهای بالاتر کاهش مییابد.

افزایش شفافیت لایههای نازک ZnO با افزایش دما را میتوان به افزایش بلورینگی، دانههای ریزتر و سطح صافتر لایهها نسبت داد. افزایش مرزهای دانه و تعداد زیاد مراکز

پراکندگی ممکن است باعث کاهش شفافیت لایه نازک اکسید روی با دمای بستر ۵۵۰ درجه سانتیگراد در طول موجهای بیشتر از ۱۷۰۰ نانومتر شود. در طول موج حدود ۸۲۲ نانومتر، خطوط مربوط به تمام دماهای نمودار ناهموار هستند. این نتیجه به دلیل تعویض لامپ در طیف سنج آزمایشگاه است.



شکل ۱۱ نمودار مقاومت سطحی فیلمهای نازک نانوساختاری نهشته شده.



شکل ۱۲ آنالیز NIR فیلمهای نازک اکسید روی در دماهای متفاوت.

تجزیه و تحلیل AFM در شکل ۱۳ صافی و زبری لایههای نازک نانوساختار ZnS/ZnO و ZnS/ZnO را نشان میدهد. این آنالیز که به صورت مورفولوژِی میباشد، نشان میدهد که اندازه دانههای بلوری در حالت کامپوزیت بزرگتر از حالت تک لایهای سولفید روی میباشد. بنابراین نتایج AFM، یافتههای آنالیز FESEM را تایید میکند. کمترین ارتفاع پستی و بلندیها مربوط به کامپوزیت ZnS/ZnO میباشد.

شکل ۱۴ نمودارهای ولتامتری چرخهای (CV) لایههای نازک (۱×۱ سانتی متر مربع) را نشان میدهد که به روش اسپری پایرولیز در الکترولیت KOH ۱ مولار با سرعت اسکن ۵۰ میلیولت بر ثانیه در پنجره پتانسیل از ۰ تا ۱ ولت تهیه شده است. همه منحنیها اوج اکسیداسیون و کاهش را نشان دادهاند. اندازه گیری CV نشان داد که یک قله گسترده در حدود ۲/۶ ولت در ناحیه آندی مشاهده شده است، در حالی که

یک قله در حدود  $r_{1}$  ولت در منطقه کاتدی مشاهده شده  $Zn^{+2}$  است. این قلهها را میتوان به مهاجرت الکترون و تبدیل در نزدیکی لایه ناهمگونی p-n به  $Zn^{+3}$  نسبت داد. این تبدیل با سازوکار واکنش توصیف شده مرتبط است، که میتواند واکنشهای کاهش زیر را نشان دهد [۳۰،۲۹]:

$$ZnO + 2OH^- \leftrightarrow ZnO(OH^-) + e^-$$
 (1)

 $ZnS + OH^- \leftrightarrow ZnSOH + e^-$  (7)

ZnSOH + OH<sup>-</sup> ↔ ZnSO +  $H_2O$  + e<sup>-</sup> (۳)  $H_2O$  + e<sup>-</sup> (۳)  $H_2O$  + CA)  $H_2O$  + e<sup>-</sup> (۳)  $H_2O$  + CA)  $H_2O$ 

 $C_a = \frac{\int I dV}{AS\Delta V} \tag{(f)}$ 



شکل ۱۳ آنالیز AFM فیلمهای نازک تهیه شده به روش اسپری پایرولیزز.



شکل ۱۴ نمودار CV فیلمهای نازک تهیه شده به روش اسپری در نرخ اسکن S0 mV s-1.

A جایی که I جریان در منحنی CV بر حسب آمپر، A مساحت الکترود قرار گرفته در الکترولیت بر حسب سانتی متر مربع، S نرخ اسکن بر حسب ولت بر ثانیه و  $\Delta V$  پنجره پتانسیل بر حسب ولت است. مقادیر ظرفیت سطحی برای ZnO/ZnS/ZnO ZnO و 2nO/ZnS/ZnO ZnO ۱۴۵/۲ بر حسب فاراد بر سانتی مترمربع با سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه بوده است.

منحنیهای GCD، رفتار شبه خازنی الکترودهای لایه نازک تهیه شده را تایید میکند که با منحنیهای CV در شکل ۱۵ مطابقت دارد. همچنین، افت پتانسیل در منحنیهای GCD در زمان تخلیه میتواند به دلیل مقاومت داخلی قوی باشد. ظرفیت سطحی (Ca بر حسب <sup>2</sup>-F cm) از منحنی های GCD با استفاده از معادله زیر محاسبه میشود [۳۲]:

$$C_a = \frac{It}{A\Delta V} \tag{(b)}$$

که در آن A ،t ،I و  $\Delta V$  جریان تخلیه (A)، زمان تخلیه (s)، مساحت الکترود قرار گرفته در الکترولیت (cm<sup>2</sup>) و پنجره پتانسیل (V) هستند. مقادیر خازن سطحی برای ZnO، پتانسیل (V) هستند. مقادیر خازن سطحی برای  $P_{i}$ ۶۷ و ZnO/ZnS/ZnO، و ZnS/ZnO به ترتیب  $P_{i}$ ۶۷ ،  $P_{i}$ ۶۷ و ۲۵/۰۶ F cm<sup>-2</sup> ۲۵/۰۶

آنالیز طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی از الکترودهای لایههای نازک نانوساختاری تهیه شده به روش اسپری پایرولیزز در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز انجام شد. نمودارهای Nyquist از الکترودها در شکل ۱۶ نشان داده شده است. تمام طیفها با استفاده از مدار معادل (همانطور که در قسمت داخلی شکلها نشان داده شده است) برازش شدهاند.

عرض از مبدا محور x به همراه قطر نیم دایره شکل گرفته در فرکانس های بالا و خط شیبدار در فرکانس های پایین تر به ترتیب به مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکترود الکترولیت و امپدانس واربورگ (W) نسبت داده

می شوند. همچنین، عنصر فازی ثابت نشان دهنده خازن لایه دوگانه در شبیه سازی رفتار دی الکتریک های ناقص است همچنین، مولفه فاز ثابت ظرفیت خازنی کامپوزیت چند لایه را در مقایسه با شبیه سازی رفتاری دی الکتریک ها، ناقص نشان می دهد [۳۳].

مقادیر  $R_s$  برای ZnO/ZnS/ZnO و ZnO/ZnS/ZnO و ZnS/ZnO به ترتیب  $R_s$  برای  $R_s$  و ۲۰/۱۳ اهم بوده است. مقادیر  $R_s$  نیز برای  $R_c$  (برای ZnS/ZnO و ZnS/ZnO به ترتیب ۵۰۷۸ برای ZnO/ZnS/ZnO اهم بوده است. با استفاده از لایهنشانی ZnS روی ZnO، مقدار مقاومت انتقال بار کاهش یافته و رسانایی الکترود ساخته شده افزایش مییابد. مقدار  $R_s$ میشود. شیب تندتر نمودار نایکوئیست در ناحیه فرکانس پایین برای الکترود کاریک زیود ایکترودها نشان داد. این میتواند به بهتری را نسبت به سایر الکترودها نشان داد. این میتواند به

دلیل نرخ نفوذ بهبودیافته گونههای <sup>-</sup>OH باشد [۳۴].

### برداشت

در این مطالعه مشخص است که لایههای نازک نانوساختار ZnS/ZnO و ZnS/ZnO فشرده و همگن هستند و ترکیبی از قلهها و فازهای ZnO و ZnS در آنالیز XRD آنها شناسایی شده است. بعلاوه این پژوهش نشان میدهد که لایه نازک نانوساختار ZnS/ZnO دارای بالاترین ظرفیت ویژه در مقایسه با سایر لایههای نازک مورد مطالعه در این پژوهش است. همچنین در این پژوهش،تصاویر FESEM نشاندهنده تشکیل فاز شش گوش و همچنین نانومیلههای سولفید روی در کامپوزیت ZnS/ZnO و همچنین ریزذرات گل رز مانند در فیلمهای نازک ZnO/ZnS/ZnO میباشد.

# قدردانی

از حوزه معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه گیلان تشکر و قدردانی میشود.



**شکل ۱۵** منحنی GCD فیلمهای نازک نانوساختاری در چگالی جریان <sup>2</sup>- I0 A cm.



شکل ۱۶ نمودار Nyquist برای فیلمهای نازک نانوساختاری تهیه شده به روش اسپری پایرولیزز

[6] Heitmann U., Westraadt J., O'Connell J., Jakob L., Dimroth F., Bartsch J., Janz S., Neethling J., "Spray pyrolysis of ZnO:In:characterization of growth mechanism and interface analysis on p-type GaS and n-type Si semiconductor materials", ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 41149-41155.

[7] Krunks K., Bijakina O., Mikli V., Varema T., Mellikov E., "Zinc oxide thin films by spray pyrolysis method", Phys. Scr. 209 (1999) 209-212.

[8] Saha J. K., Bukke R. N., Mude N. N., Jang J., "Signifant improvement of spray pyrolyzed ZnO thin film by precursor optimization for high mobility thin film transistors", Scientific Reports 10 (2020) 166-172.

[9] Ghaffarian H. R., Saiedi M., Sayyadnejad M. A., Rashidi A. M., *"Synthesis of nanoparicles by spray pyrolysis method"*, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 30 (2011) 1-6.

[10] Rozati S. M., Ziabari S. A. M., "A review of various single layer, bilayer and multilayer TCO materials and their applications", Materials Chemistry and Physics 292 (2022) 126789-126794.

مراجع

[1] Muslih E.U., Kim K. H., "Preparation of zinc oxide(ZnO) thin film as Transparent conductive oxide(TCO) from zinc complex compound on thin film solar cells: A study of O2 effect on annealing process", IOP Conf. Ser.:Mater. Sci. Eng. 214 (2017) 12-16.

[2] Muchuweni E., Sathiaraj T.S., Nyokotyo H., "Synthesis and charactrization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications", Heliyon 3 (2017) 285-288.

[3] Yeragaliuly G., Soltabayev B., Kalybekkyzy S., Balenov Z., Mentbayeva A., *"Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR"*, Scientific Reports 12 (2022) 22-26.

[4] Han W., Oh S., Lee C., Kim J., Park J., 'ZnO nanocrystal thin films for quantum-dot lightemitting devices", ACS Appl. Nano Mater. 3 (2020) 7535–7542.

[5] Lehraki N., Aida M.S., Abed S., Attaf N., Attaf A., Poulain M., "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties", Current Applied Physics 12 (2012) 1283-1287.

[23] Stanic V., Etsell T. H., Piesrre A. C., Mikula R. J., *"Sol-Gel processing of ZnS"*, Materials Letters 31 (1997) 35-38.

[24] Al-Diabat A. M., Ahmed N. M., Hashim M. R., Almessiere M. A., *"Growth of ZnS thin films using chemical spray pyrolysis technique"*, Material Today: Proceedings 17 (2019) 912-920.

[25] Golshahi S., Rozati S. M., "P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration", <u>Thin Solid Films</u> 518 (2009) 1149-1152.

[26] Najafi N., Rozati S. M., "Resistivity Reduction of Nanostructured Undoped Zinc Oxide thin Films for Ag/ZnO Bilayers Using APCVD and Sputtering Techniques", Materials research 21 (2018) 933-936.

[27] Cullity B. D., Stock S. R., *"Elements of X-ray Diffraction"*, Third Edition, Prentice-Hall (2001).

[28] Williamson G.K., Hall W.H., "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta Metall 1 (1953) 22-31.

[29] Lefdhil C., Polat S., Zengin H., "Synthesis of Zinc Oxide Nanorods from Zinc Borate Precursor and Characterization of Supercapacitor Properties", Nanomaterials. 13 (2023) 24-28.

[30] BiBi S., Shah M.Z.U., Sajjad M., Shafi H.Z., Amin B., Bajaber M.A., Shah A., "A new ZnO-ZnS-CdS heterostructure on Ni substrate: A binder-free electrode for advanced asymmetric supercapacitors with improved performance, Electrochim". Acta. 430 (2022) 141031-141033.

[31] Gharbi O., Tran M.T.T., Tribollet B., Turmine M., Vivier V., *"Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements, Electrochim".* Acta. 343 (2020) 1573-1574.

[32] Zhou H., Han G., Xiao Y., Chang Y., Zhai H.-J., "Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors." J. Power Sources. 263 (2014) 259-262.

[33] Safari M., Mazloom J., Boustani K., Monemdjou A., *"Hierarchical Fe2O3 hexagonal* nanoplatelets anchored on SnO2 nanofibers for high-performance asymmetric supercapacitor device", Sci. Rep. 12 (2022) 14919-14922.

[34] Safari M., Mazloom J., "Outstanding energy storage performance in Co-Fe bimetallic metalorganic framework spindles via decorating with reduced graphene oxide nanosheets", Journal of Energy Storage 58 (2023) 106390. [11] Nasiri M., Rozati S.M., "Muscovite mica as a flexible substrate for transparent conductive AZO thin films deposited by spray pyrolysis", Materials Science in Semiconductor Processing 81 (2018) 38-43.

[12] Lee S. K., Kang S. Y., Jang D. Y., Lee C. H., Kang S. M., Kang B. H., W. G., *"Scintillators for detecting alpha particles"*, Progressing Nuclear Science and Technology 1 (2011) 222-224.

[13] Ganesha Krishna V. S., Mahesha M. G., "Absence of Mn emission in MnxZn(1-x)S thin films grown by spray pyrolysis technique", Journal of Luminescence 230 (2021) 117716-117719.

[14] Bacaksiz E., Gorur O., Tomakin M., Yanmaz E., Altunbas M., *"Ag diffiusion in ZnS thin films prepared by spray pyrolysis"*, Materials Letters 61 (2007) 13009–13021.

[15] Elidrissi B., Addou M., Regragui M., "Structure Composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis", Materials Chemistry and physics 68 (2001) 175-179.

[16] Saleh A., Dawood M. O., Hadi A., "Co-doped ZnS nanostructure thin Films: Synthesis and Properties", AIP Conference Proceedings 2475 (2023) 2475-2479.

[17] Vidhya Raj D. J., Justin Raj C., Jerome Das S., *"Synthesis and optical properties of cerium doped zinc sulfide nano particles"*, Supperlattices and Microstructures 85 (2015) 274-281.

[18] Ali R. S., Rasheed H. S., Abdolameer N. D., Habubi N. F., "Physical properties of Mg doped ZnS thin films via spray pyrolysis", Chalcogenide Letters 20 (2023) 187-196.

[19] Limei Z., Yuzhi X., Jianfeng L., *"Study on ZnS thin films prepared by chemical bath deposition"*, Journal of Environmental Sciences 21 (2009) 169088-169091.

[20] Benyahia K., Benhaya A., Aida M. S., "ZnS thin films deposition by thermal evaporation for photovoltaic applications", J. Semicond. 36 (2015) 103001-103004.

[21] Pathak T. K., Kumar V., Purohit L. P., Swart H. C., Kroon R. E., "Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering", Physica E: Low-dimentional Systems and Nanostructures 84 (2016) 87-90.

[22] Unnikrishnan N. V., Singh R. D., Matera M., "Pulsed laser indused photoconductivity in ZnS-II", Journal of physics and chemistry of solids 53 (1992) 797-799.