

## **An Investigation on the effects of the substrate temperature and annealing on structural and optical properties of ZnSe thin films prepared by spray pyrolysis technique**

**M. Sabeti<sup>1</sup>**  
**M.E. Ghazi<sup>2</sup>**  
**M. Izadifard<sup>3</sup>**

Received: 2015.2.5  
Accepted: 2015.5.19

### **Abstract**

*Zinc selenide (ZnSe) thin films were prepared by spray pyrolysis technique on glass substrate at substrate temperatures of 380, 400 °C and then annealed in 400 °C. Structure of the samples were studied by XRD and UV-Vis spectroscopy was used to investigate the optical properties. The results of the XRD data indicated that the samples are amorphous before annealing with small ZnO phase, but after annealing the optical studies showed that the band gap of the sample decreases and approached to the ZnSe band gap value. The one which was grown at 400 °C substrate temperature is polycrystalline ZnSe with prefer orientation of (111).*

**Keywords:** ZnSe, Thin film, Spray pyrolysis.

---

<sup>1</sup> M. Sc. Student of Physics, Shahrood University of Technology, Moones.sabeti@gmail.com

<sup>2</sup> Associate Professor of Physics, Shahrood University of Technology

<sup>3</sup> Associate Professor of Physics, Shahrood University of Technology

## بررسی اثر دمای زیر لایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک سلنید روی رشد داده شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای

مونس ثابتی<sup>۱</sup>  
محمد ابراهیم قاضی<sup>۲</sup>  
مرتضی ایزدی‌فرد<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۱۶

تاریخ تصویب: ۹۴/۲/۲۹

### چکیده

لایه‌های نازک سلنید روی بر روی زیر لایه شیشه‌ای در دماهای زیر لایه  $380^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای لایه نشانی و سپس در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  بازپخت شدند. ساختار نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های XRD و خواص اپتیکی آن‌ها با استفاده از طیف‌سنجی نوری UV-Vis مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. مطالعه طرح پراش

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود؛ Moones.sabeti@gmail.com

<sup>۲</sup> دانشیار فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

<sup>۳</sup> دانشیار فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

۲۲ / بررسی اثر دمای زیر لایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک سلنید ...

نشان داد که نمونه‌ها قبل از بازپخت دارای ساختار آمورف با اندکی فاز اکسید روی هستند اما بعد از بازپخت، مطالعات اپتیکی نشان داد که گاف نواری نمونه‌ها کاهش و به مقدار گاف نواری سلنید روی میل می‌کند. نمونه با دمای زیر لایه  $400^{\circ}\text{C}$  بعد از بازپخت به صورت بس بلوری و با راستای ترجیحی (۱۱۱) رشد یافته است.

## واژه‌های کلیدی: سلنید روی، لایه نازک، افشانه داغ.

### ۱- مقدمه

سلنید روی یک ترکیب نیمرسانا از گروه II-VI است که کاربردهای فراوانی در ساخت تجهیزات اپتوالکترونی دارد. به دلیل خواص اپتیکی، مانند جذب پایین در گستره وسیعی از ناحیه طیف مرئی موج و خاصیت ضد بازتابی در ناحیه فروسرخ و داشتن ضریب بازتاب بالا برای سایر طول موج‌ها، در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. سلنید روی با دارا بودن گاف نواری مستقیم  $2/7\text{ eV}$  (در دمای اتاق)، قابلیت کاربرد در ناحیه سبز آبی بیناب نور مرئی در ساخت دیودهای نور گسیل [۲] و در تجهیزات فوتولتائیک و فوتوالکتروشیمیایی را دارد [۳]. لایه‌های نازک سلنید روی را می‌توان با روش‌هایی نظیر انباشت بخار شیمیایی، کندوپاش، تجزیه گرمایی افشانه‌ای و الکتروانباشت تهیه کرد [۴]. در این میان روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای به دلیل سادگی روش و صرف زمان مناسب و هزینه کم در مقایسه با سایر روش‌ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۵]. در این مقاله خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک سلنید روی که به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای انباشت شده‌اند بررسی شده است.

## ۲- روش تهیه نمونه‌ها

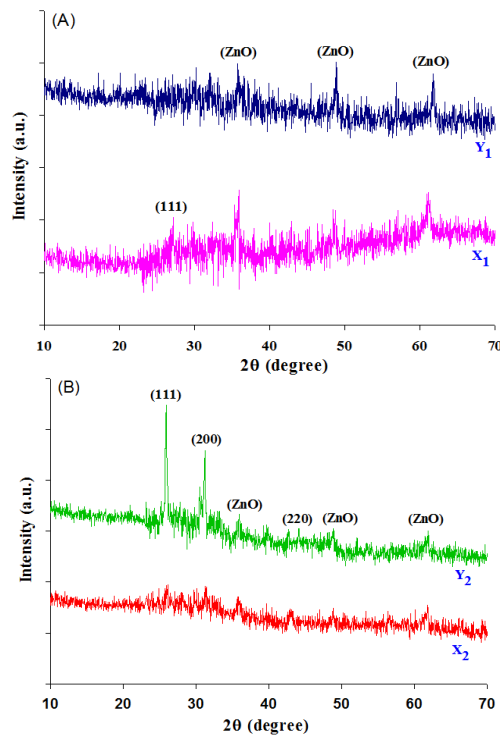
برای تهیه لایه‌های نازک سلنید روی بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای، از ۱۰۰CC محلول آبی حاوی کلرید روی و سلنیوم دی اکساید ۰/۰۵ مولار استفاده شد. نمونه‌ها در دماهای زیر لایه ۳۸۰ و ۴۰۰ °C لایه نشانی شدند و سپس مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰ °C تحت عملیات باز پخت قرار گرفتند. فاصله بین نازل دستگاه اسپری و زیر لایه‌ها ۳۵ سانتی‌متر و آهنگ شارش ۴ cc/min انتخاب شد. نمونه‌های تهیه شده با دماهای زیر لایه ۳۸۰ °C و ۴۰۰ قبل از بازپخت به ترتیب  $X_1$  و  $Y_1$  و بعد از بازپخت  $X_2$  و  $Y_2$  نام‌گذاری شدند. تحلیل ساختاری نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8.ADVANCE.BRUKER با تابش ( $1/5405 \text{ \AA} \text{ CuK}\alpha$ ) و بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج نوری (Uv.Vis.1800-shimadzu) در بازه طول موجی ۱۱۰-۳۲۰nm انجام شدند. ضخامت نمونه‌ها بعد از بازپخت با استفاده از نرم افزار پوما حدود ۲۵۰nm تخمین زده شد.

## ۳- بحث و تحلیل داده‌ها

### ۳-۱. خواص ساختاری لایه‌ها

طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت در شکل ۱ نشان داده شده است. این طیف‌ها نشان می‌دهند که برای هر دو نمونه قبل از باز پخت، ساختار سلنید روی تقریباً تشکیل نشده است و نمونه‌ها دارای فاز اکسید روی هستند [۶]. در شکل ۱ مشاهده می‌شود که در نمونه  $Y_2$  که در دمای زیر لایه ۴۰۰ °C رشد داده شده و تحت عملیات بازپخت قرار گرفته است، قله‌های پراش ناشی از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به ساختار بس بلوری مکعبی سلنید روی به همراه مقدار کمی فاز ناخالصی اکسید روی وجود دارد.

۳۴ / بررسی اثر دمای زیر لایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک سِلنید ...



شکل ۱. طیف‌های پراش نمونه‌های ZnSe قبل از عملیات بازپخت (A) و بعد از عملیات بازپخت (B) در دمای ۴۰۰ °C.

به منظور بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری نمونه بعد از بازپخت، مقدار میانگین اندازه بلورک (D)، چگالی در رفتگی (δ) و کرنش بلوری (ε) از قله‌های پراش (۱۱۱) و (۲۰۰) را با توجه به روابط زیر محاسبه نمودیم [۷]:

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (2)$$

$$\varepsilon = \beta \cos\theta / 4 \quad (3)$$

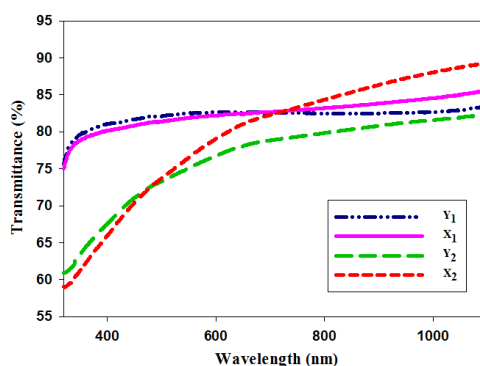
که در این روابط β نیم پهنا در شدت بیشینه و θ زاویه براگ می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

جدول ۱. مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه ها بعد از باز پخت.

نمونه	D (nm)	$\delta(\times 10^{-3})$ (nm) <sup>-2</sup>	$\epsilon(\times 10^{-3})$
Y <sub>2</sub>	۷۸	۰/۱۶	۰/۴۵

### ۲-۳ خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل ۲ طیف عبور اپتیکی لایه‌های مورد مطالعه را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، شیب منحنی عبور نمونه‌ها بعد از بازپخت در ناحیه لبه جذب تغییر کرده است که به دلیل تغییر در ساختار می‌باشد. بحث بیشتر در قسمت محاسبه گاف نواری ارائه خواهد شد.



شکل ۲. طیف های عبور نمونه‌ها، قبل و بعد از انجام عملیات بازپخت در دمای ۴۰۰ °C.

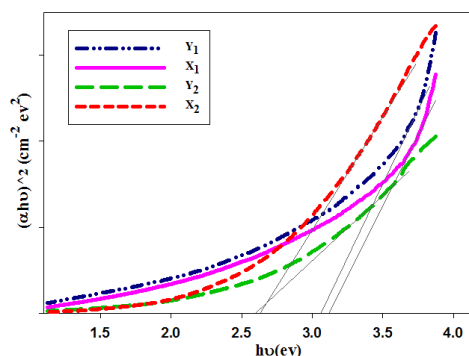
برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها ابتدا ضریب جذب آن‌ها با استفاده از داده‌های طیف تراگیسیل و مطابق رابطه (۴) به دست آمد [۸]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g) \quad (۴)$$

که در این رابطه  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی،  $A$  ضریب ثابت و  $E_g$  گاف نواری نمونه است. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها را می‌توان از برون یابی قسمت خطی منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی به دست آورد (شکل ۴). این مقادیر برای نمونه‌های لایه نشانی شده

۳۶ / بررسی اثر دمای زیر لایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک سلنید ...

در دماهای زیر لایه  $380^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ ، قبل از عملیات بازپخت به ترتیب  $3/12\text{ eV}$  و  $3/06$  و بعد از عملیات بازپخت  $2/63\text{ eV}$  و  $2/60$  است. از آنجا که گاف نواری اکسید روی در حدود  $3/2\text{ eV}$  می‌باشد، دلیل کاهش گاف نواری بعد از عملیات بازپخت را می‌توان با توجه به نتایج حاصل از XRD بیان کرد. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد فاز غالب ترکیب قبل از بازپخت، اکسید روی بوده است ولی بعد از بازپخت، ساختار سلنید روی تشکیل می‌گردد. مقدار گاف به دست آمده نمونه‌ها بعد از بازپخت، با نتایج دیگران برای این ترکیب در توافق است [۴].



شکل ۴. نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  برای نمونه‌ها قبل و بعد از انجام عملیات بازپخت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک سلنید روی با روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای تهیه گردید. بررسی ساختار نمونه‌ها نشان داد که نمونه رشد یافته در دمای زیر لایه  $400^{\circ}\text{C}$  بعد از عملیات بازپخت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  بلوری شده و دارای ساختار چند بلوری مکعبی با راستای ترجیحی (۱۱۱) می‌باشد. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که بعد از عملیات بازپخت گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس این کاهش به دلیل تغییر ساختار می‌باشد.

## ۵- منابع

- [1] A. Rumberg, Ch. Sommerhalter, M. Toplak, A. Jäger-Waldau, and M.Ch. Lux-Steiner; “ZnSe thin films grown by chemical vapor deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cell”; *Thin Solid Films* **361**, No. 62 (2000) 172-176.
- [2] K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine, and T. Shirakawa; “ZnSe-based white LEDs”; *Journal of Crystal Growth* **214-215** (2000) 1064-1070.
- [3] K.T. Reddy, Y.V. Subbaiah, T.B.S. Reddy, D. Johson, I. Forbes, and R.W. Miles; *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 340.
- [4] M. Oztas and M. Bedir; “Effect of nitrogen ion implantation on the sprayed ZnSe thin films”; *Materials Letters* **61** (2007) 343-346.
- [5] M. Oztas, M. Bedir, O. F. Bakkaloglu, and R. Ormanci; “Effect of Zn:Se Ratio on the Properties of Sprayed ZnSe Thin Films”; *Acta Physica Polonica A* **107** (2005) 525-534.
- [6] A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.S. Ningthoujam, J.S. Ahn, and R.B. Pode; “Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method”; *Advanced Powder Technology* **24** (2013) 331-335.
- [7] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas; “Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications”; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **24** (2013) 1004-1011.
- [8] Y. Wang, I. Ramos, and J.J. Santiago-Avilés; “Optical bandgap and photoconductance of electrospun tin oxide nanofibers”; *Journal of Applied Physics* **102** (2007) 093517.