



ساخت و مشخصه‌یابی ویژگی‌های فیزیکی و الکتروشیمی لایه‌های نازک کامپوزیت‌های نانوساختاری $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ و ZnS/ZnO

سید امیر سید هاشمی، سید محمد 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 ، $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ با جزئیات بررسی شود. لایه‌های نازک ZnO ، ZnS/ZnO و $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ بر روی زیرلایه‌های (بستر) شیشه و $\text{FTO} (\text{SnO}_2:\text{F})$ در دمای ۳۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با روش اسپری پايرولیز 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 $\text{Zn}:\text{S}$ ، ۱:۲ 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 سانتی‌گراد و مناسبترین دما برای ایجاد فیلم‌های نازک نانوساختاری ZnS خالص در محیط هوا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. خواص فیزیکی، الکتروشیمیایی و ساختاری لایه‌های نازک ZnO ، ZnS/ZnO ، $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ تهیه‌شده به روش اسپری پايرولیز با آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. خواص ZnO ، ZnS/ZnO و $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ با آنالیزهای XRD ، FESEM ، EDS ، NIR ، CV ، GCD 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 گوشه‌ی مربوط به ZnS را با سمت‌گیری ترجیحی در راستای مکعبی [۱۱۱] و هگزاگونال [۰۰۲] 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: اکسید روی؛ سولفید روی؛ فیلم نازک؛ اسپری پايرولیز؛ الکتروشیمی.

مقدمه

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

اولین پژوهش‌ها در مورد نانو بلورهای نیم‌رسانا به سال ۱۹۸۳ برمی‌گردد. اکسید روی با توجه به ویژگی‌های آن، جایگزین شایسته‌ای برای نسل بعدی قطعات الکترونیکی است. ZnO یک نیم‌رسانا با گاف نوار مستقیم ۳/۳۷ الکترون-ولت است. ZnO نسبت به سایر مواد نیم‌رسانا به دلیل شکاف نوار بزرگ برتری خاصی دارد. ZnO یکی از مهم‌ترین نیم‌رساناهای

ZnS و ZnO در جدول ۱ نشان داده شده است [۲۶،۲۵].

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

لایه‌های نازک ZnO با استفاده از روش اسپری پايرولیز بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO در دمای ۳۵۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد 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 ($ZnC_4H_6O_4$) به عنوان منبع روی (Zn) تشکیل شد و به ترتیب ۲۰ میلی‌لیتر اتانول، ۵ میلی‌لیتر استیک اسید و ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. برای بدست آوردن نتیجه بهینه، لایه‌های نازک با نرخ‌های شارش مختلف که از ۰/۶ 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 پايرولیز تهیه شدند. دمای مطلوب لایه نشانی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. محلول اولیه توسط کلرید روی ($ZnCl_2$) و تیوره ($SC(NH_2)_2$) به ترتیب به عنوان منبع روی (Zn) و گوگرد (S) ایجاد شد و در ۲۵ میلی‌لیتر 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 میلی‌لیتر بر دقیقه بدست آمد. لایه‌های نازک ZnO، ZnS، ZnO/ZnS و ZnO/ZnS/ZnO با روش اسپری پايرولیز 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.

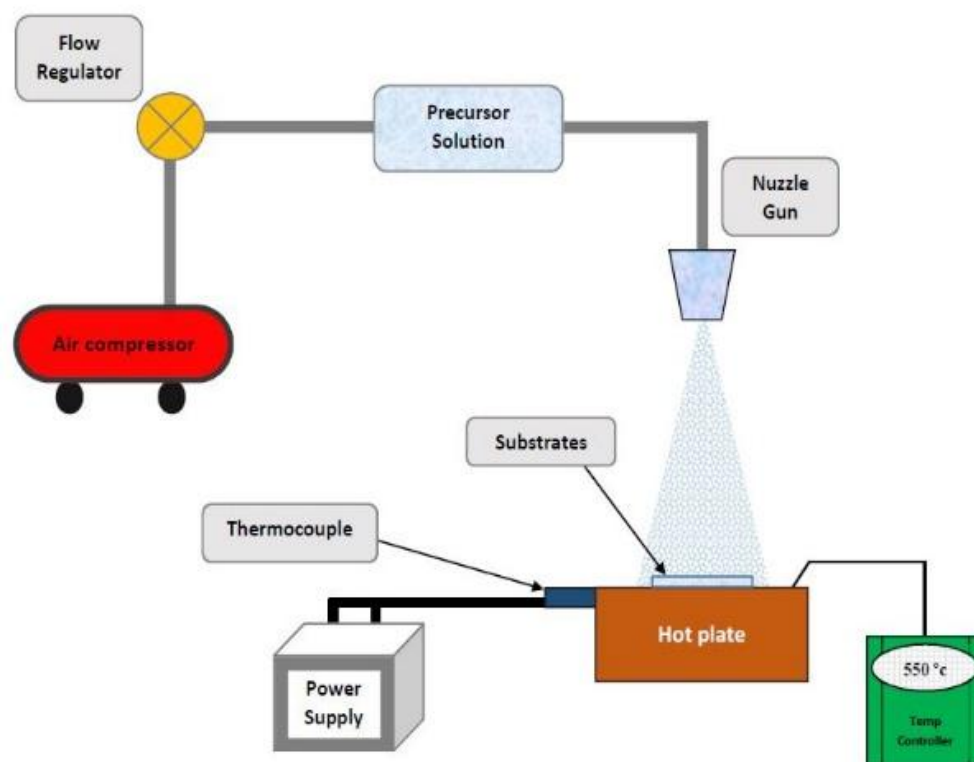
مربوط به گروه ترکیبی II-VI با گاف نوار مستقیم است (۳/۶ تا ۳/۸ الکترون-ولت) [۱۲]. سولفید روی دارای ویژگی‌های فیزیکی مناسبی است. به عنوان مثال، دارای جذب نوری کم در ناحیه طیفی فروسرخ و مرئی و ضریب شکست و عبور بالا می‌باشد. چگالی ZnS (۴/۰۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب) می‌تواند برای تشخیص تشعشعات که بیشتر از بسیاری از مواد و ترکیبات دیگر است، مناسب باشد. علاوه بر این، به دلیل عدد اتمی موثر کم ($Z_{eff}= ۲۵/۹۸$)، 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 می‌شوند. همچنین می‌توان از آن به عنوان فیلتر دی‌الکتریک در محدوده طول موج مرئی استفاده کرد زیرا انتقال نوری بالایی دارد [۱۳-۱۵].

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 [۲۳] و اسپری پايرولیز [۲۴] تهیه کرد. پژوهش حاضر به نهشت لایه‌های نازک ZnO، ZnS/ZnO و ZnO/ZnS/ZnO با استفاده از روش اسپری پايرولیز به دلیل سهولت در استفاده و مقرون به صرفه بودن آن اختصاص دارد. علاوه بر این، فیلم‌ها همگند و تبلور بهتری دارند.

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

جدول ۱ برخی از ویژگی‌های مهم ZnS و ZnO

ZnS	ZnO	فرمول مولکولی
۹۷٫۴۷۴ g/mol	۸۱٫۴۰۸ g/mol	جرم مولی
۴٫۰۹۰ g/cm ³	۵٫۶۰۶ g/cm ³	چگالی
۱۱۸۵ °C	۱۹۷۵ °C	نقطه ذوب
۱۵۴۰ °C	۲۳۶۰ °C	دمای تبخیر
۲٫۰۲۵۴	۲٫۰۰۴۱	ضریب شکست



شکل ۱ نحوه کارکرد دستگاه اسپری پایرولیزر.

نتایج و بحث

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.

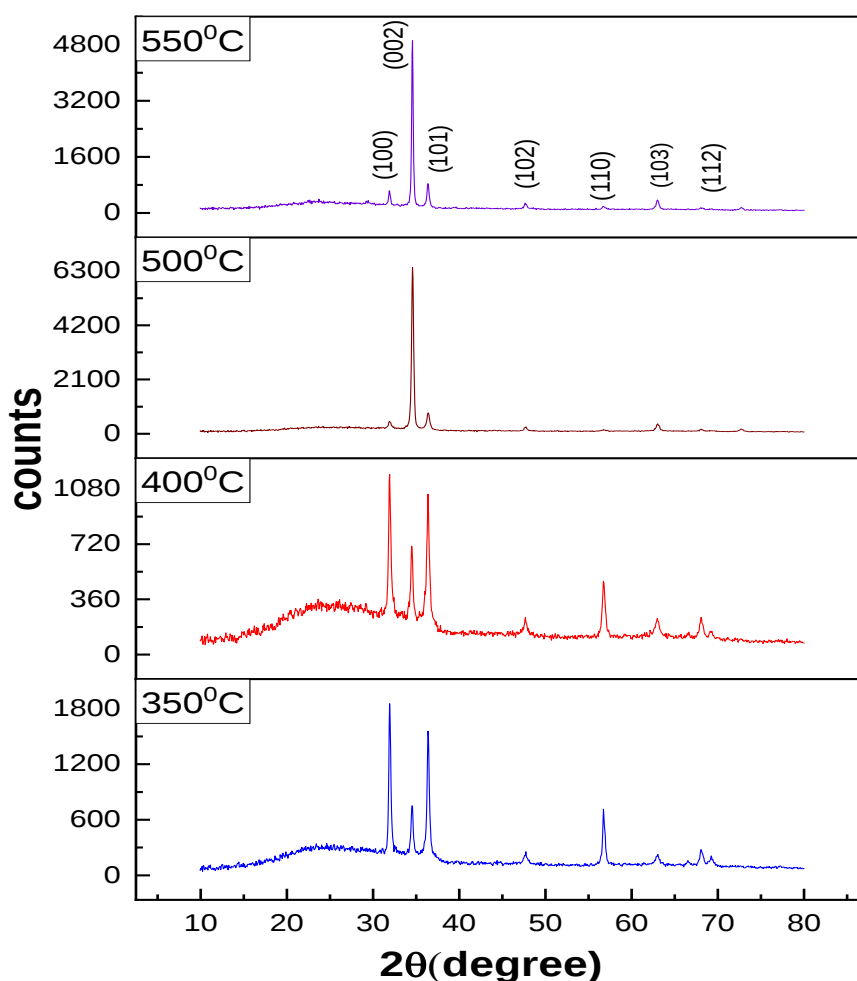
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D اندازه بلورک، β پهنای نیم‌بیشینه قله پراش (FWHM)، λ طول موج پرتو ایکس ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)، θ 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 ۰/۹ در رابطه فوق در نظر گرفته می‌شود. با توجه به میانگین اندازه بلورک محاسبه‌شده برای هر سه مورد، بهترین نمونه مربوط به نهشت لایه‌های نازک نانوساختاری اکسید روی در دمای 500°C می‌باشد.

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 الگوهای پراش XRD لایه‌های نازک ZnO را برای دماهای مختلف ثبت شده توسط تابش Cu K α با طول موج $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار استنباط می‌شود که ساختار اکسید روی بس بلوری (پلی کریستالی) است و این قله‌ها کاملاً شبیه قله‌های اکسید روی در کارتهای JCPDS شماره ۷۹-۲۲۰۵ می‌باشد. 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. همچنین افزایش دما باعث افزایش شدت قله ترجیحی مربوط به صفحه (۰۰۲) در دمای ۵۰۰ درجه شده است. این قله بیشترین شدت را داراست و تغییر در حالت بلوری لایه نازک ZnO را نشان می‌دهد.

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



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

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

اندازه بلورک (nm)	دما (°C)
۱۸	۴۰۰
۲۰	۴۵۰
۲۲	۵۰۰
۳۲	۵۵۰

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

شکل ۳ الگوی پراش XRD لایه‌های نازک نانوساختار ZnS خالص را نشان می‌دهد که در دمای ۳۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد تهیه شده‌اند و همچنین توسط تابش Cu K α ($\lambda = 0.154060$ نانومتر) ثبت شده‌اند. مشاهده می‌شود که ساختار ZnS چند بلوری است و این قله‌ها کاملاً مشابه قله‌های ZnS در کارتهای JCPDS شماره ۸۰-۰۰۲۰ هستند. بدیهی

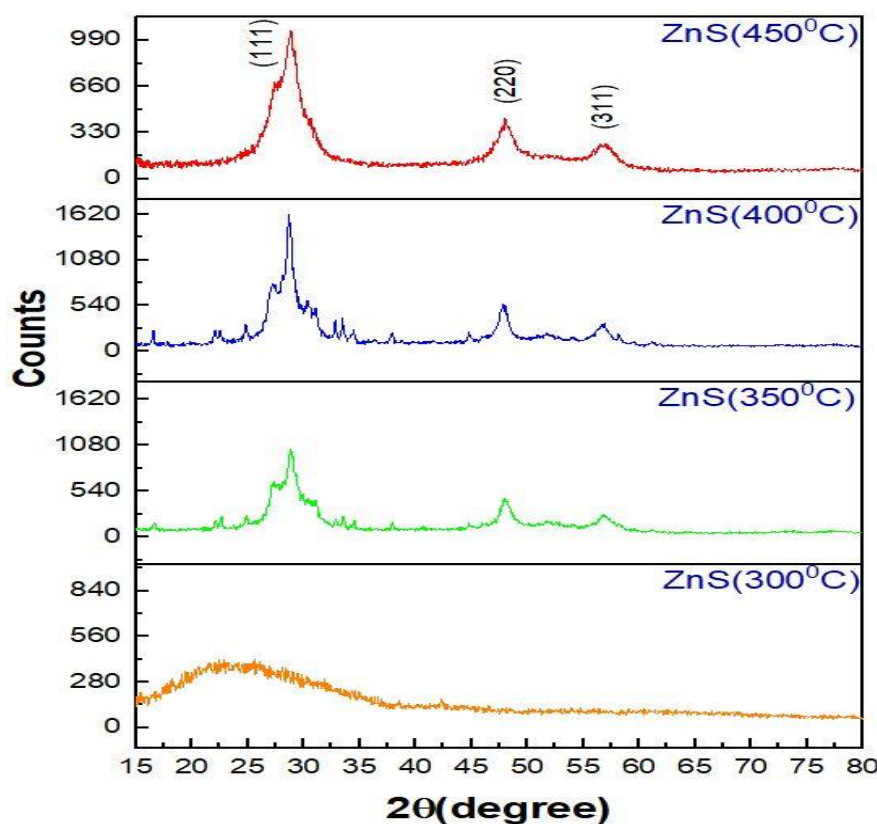
(FWHM) و K مقدار ثابت 0.9 است. با توجه به خطی بودن این رابطه، با استفاده از شیب بهترین برازش خطی داده‌ها، کرنش نمونه‌ها و با توجه به عرض از مبدا، اندازه بلورک‌ها محاسبه گردید. نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ در زوایای پراش مختلف برای هر سه نمونه در شکل ۴، رسم گردید و با توجه به رابطه (۲) اندازه بلورک و کرنش یکنواخت محاسبه شده و در شکل ۴ آورده شده است. نمونه تک لایه اکسید روی دارای کوچک‌ترین اندازه بلورک می‌باشد.

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، محاسبه شده و در جدول ۳ آمده است.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2)$$

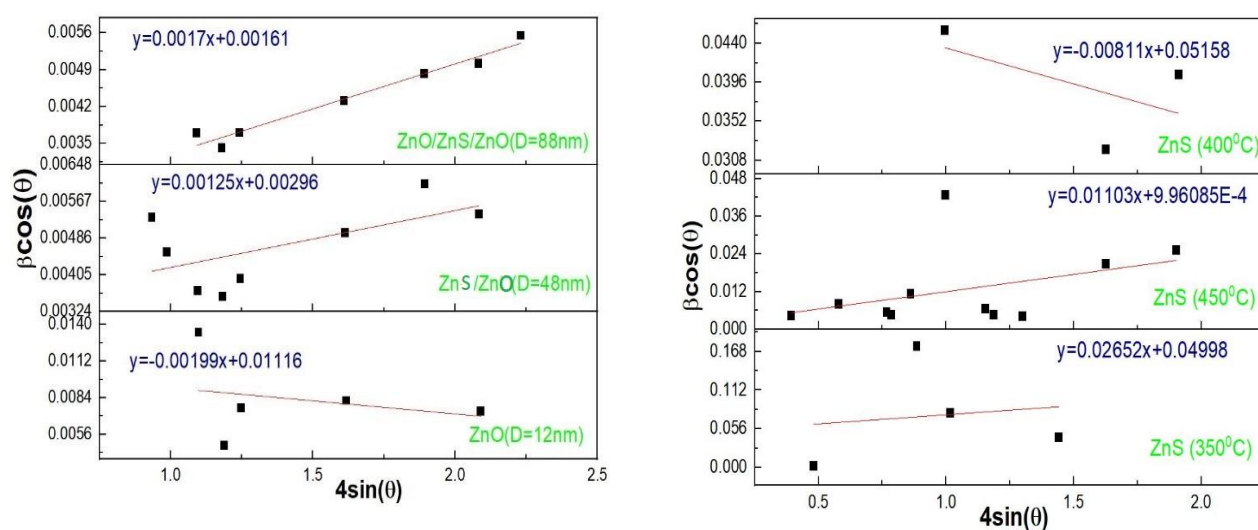
در این رابطه D اندازه بلورک، θ اندازه زاویه پراش براگ، ε کرنش، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای نیم بیشینه قله پراش



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

جدول ۳ اندازه بلورک‌های لایه‌های نازک نانوساختار ZnS بدست آمده با استفاده از معادله ویلیامسون-هال.

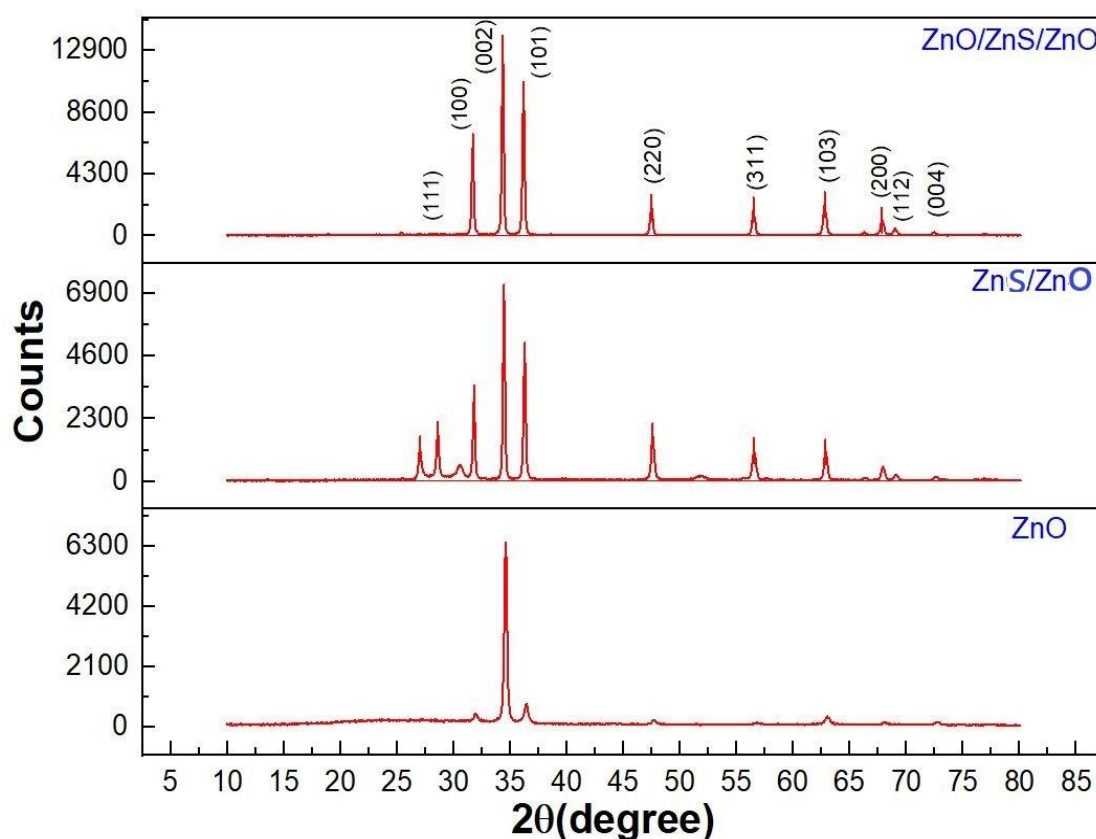
اندازه بلورک (nm)	دما (°C)
۱۸	۳۵۰
۲۳	۴۰۰
۲۶	۴۵۰



شکل ۴ نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای فیلم‌های نازک ZnS و ZnO در دماهای مختلف.

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

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



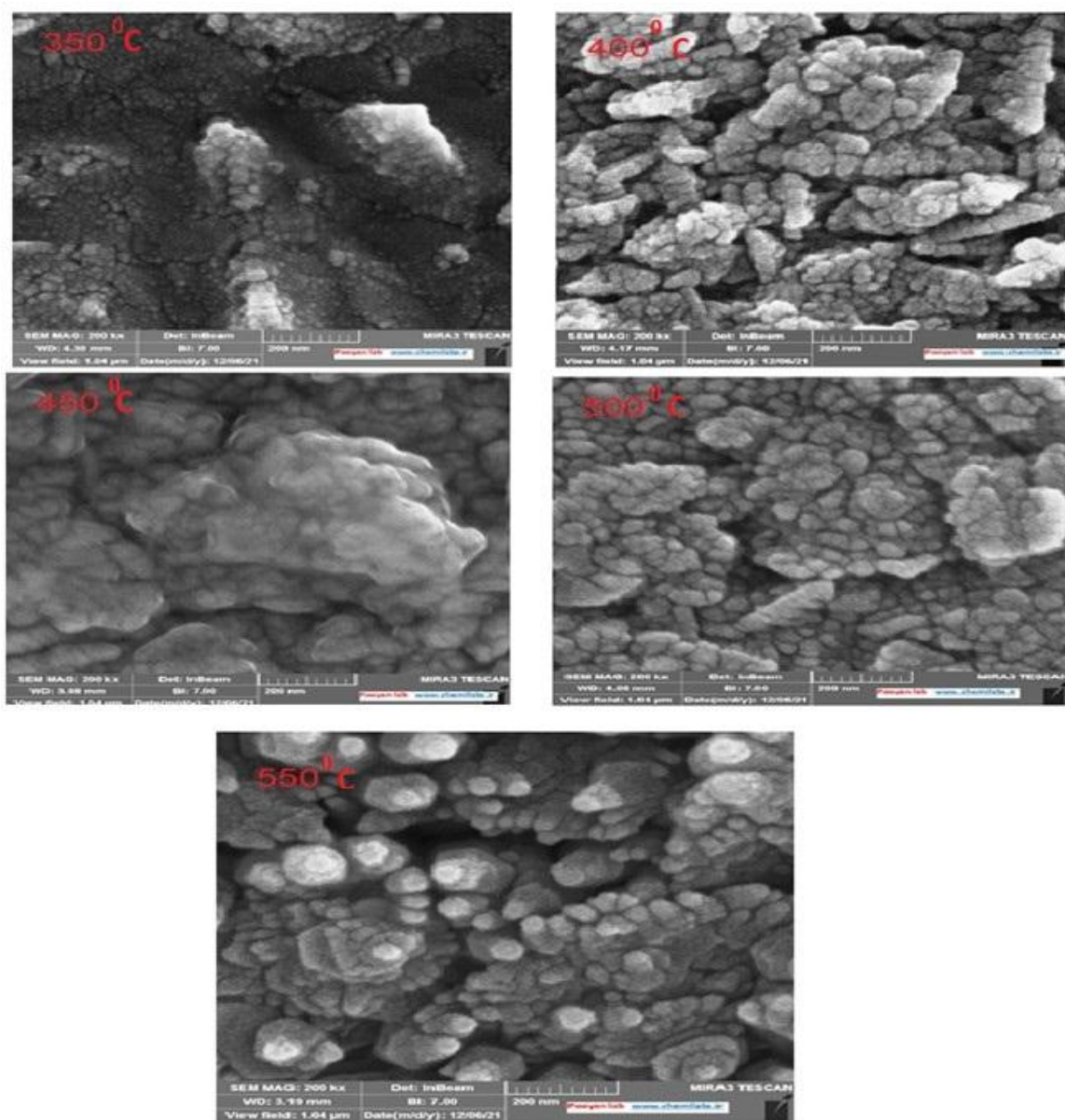
شکل ۵ الگوی پراش XRD فیلم‌های نازک نانوساختاری ZnO/ZnS/ZnO و ZnS/ZnO, ZnO.

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.

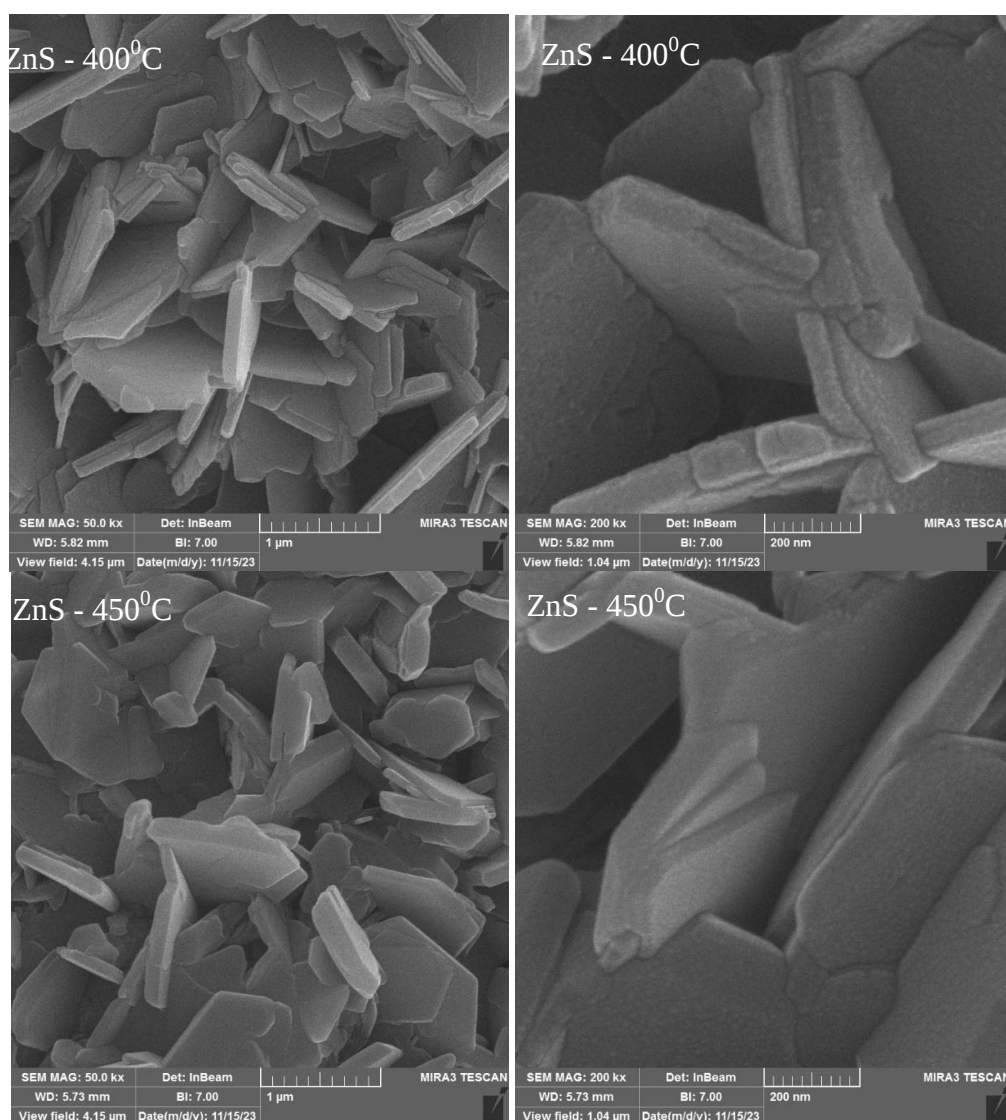
شکل ۸ تصاویر FESEM از لایه ZnS نهشته شده روی لایه ZnO را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. این تصاویر نشان دهنده تشکیل فاز شش گوشه و همچنین نانومیله‌های سولفید روی در کامپوزیت ZnS/ZnO است.

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 پائولیز، سطح و مورفولوژی فیلم‌ها بهتر و یکنواخت‌تر شده‌اند و در دمای بهینه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مشخص است که لایه‌ها متراکم‌تر شده‌اند و تخلخل کمتری در تصویر دیده می‌شود. از سطح لایه‌ها می‌توان دریافت که اندازه دانه‌ها با افزایش دما افزایش یافته است.

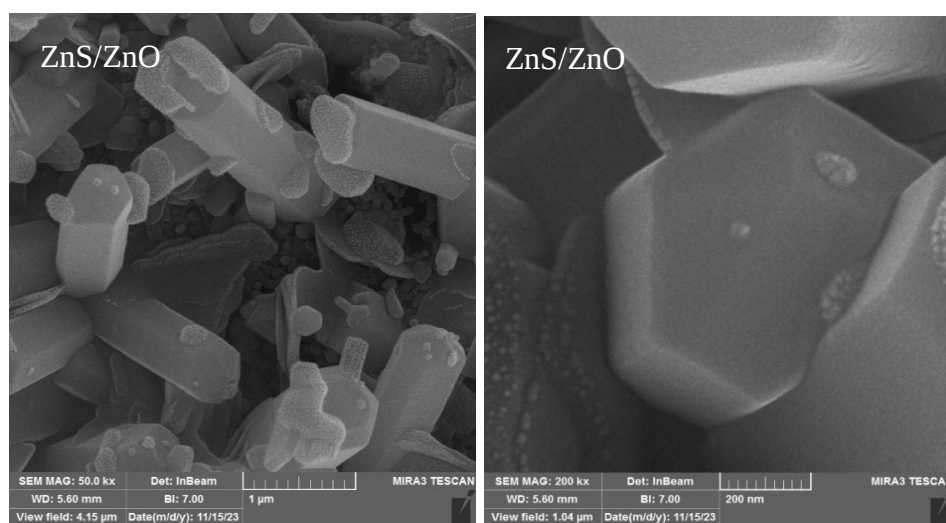
شکل ۷ تصاویر FESEM از نمونه‌های ZnS که در دماهای



شکل ۶ آنالیز FESEM فیلم‌های نازک نانوساختاری ZnO.



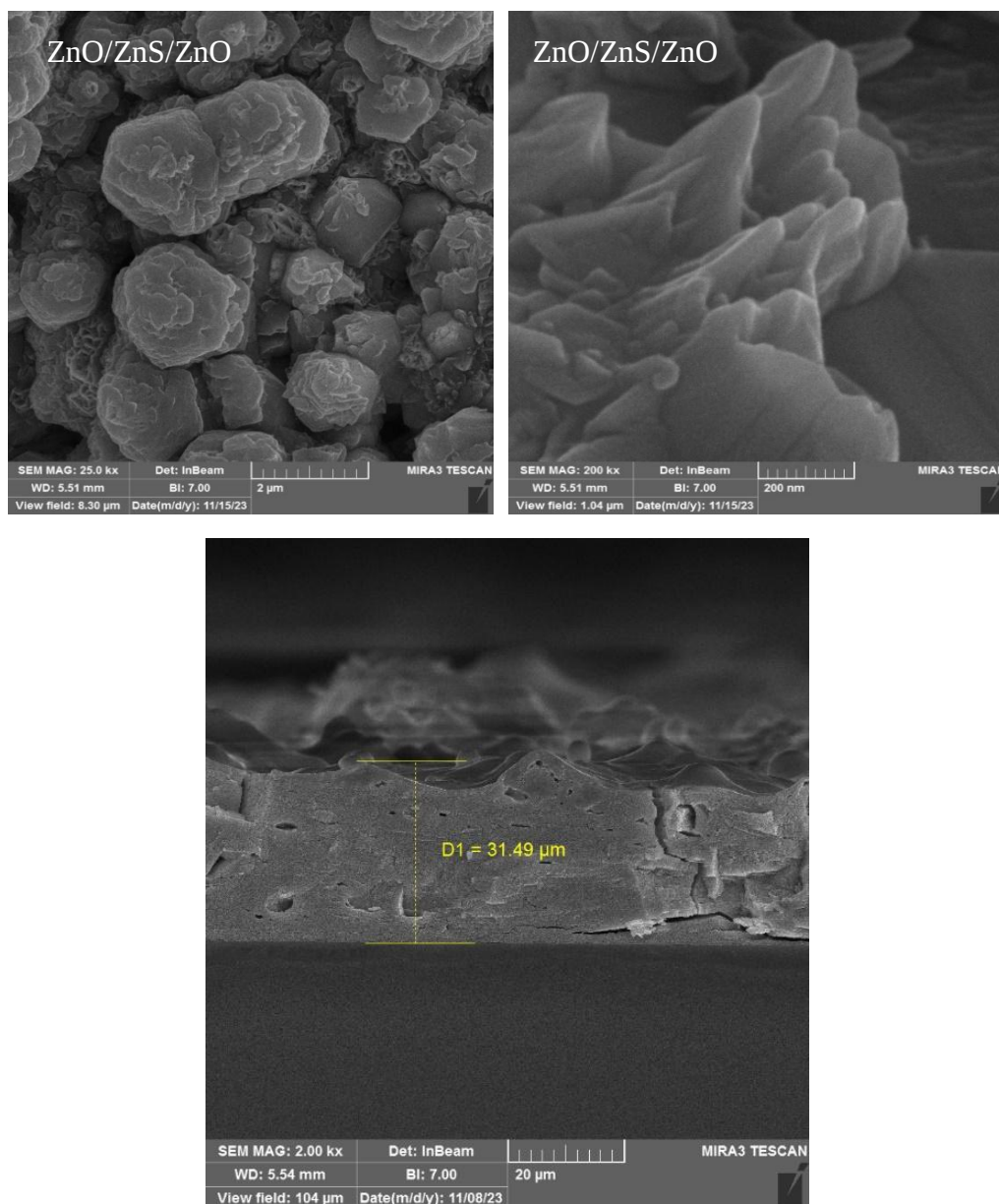
شکل ۷ تصاویر FESEM از نمونه‌های ZnS در دماهای مختلف.



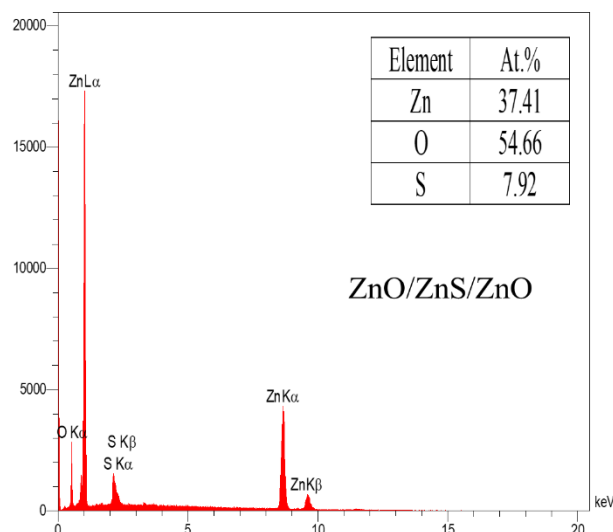
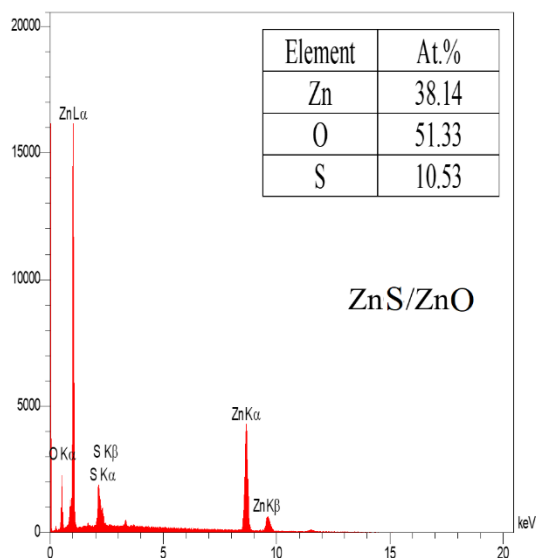
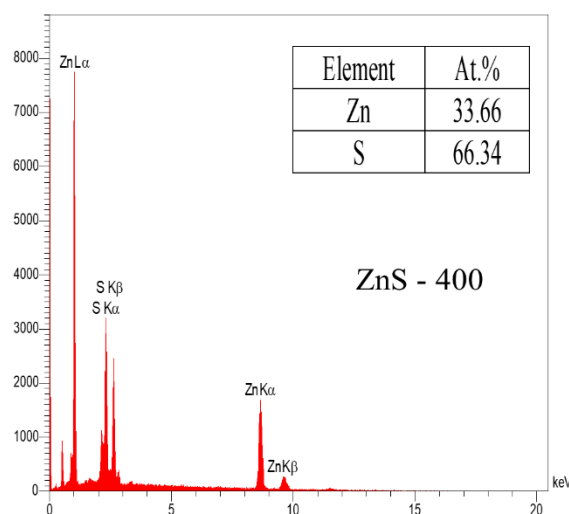
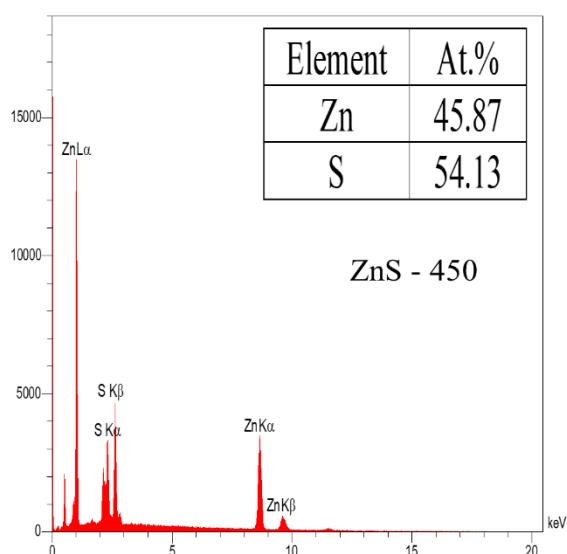
شکل ۸ تصاویر FESEM فیلم‌های نازک کامپوزیت ZnS/ZnO.

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 فیلم‌های 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.

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 پائولیز، مورفولوژی ریزذرات گل رز مانند در فیلم‌های کامپوزیت نانوساختاری ZnO/ZnS/ZnO تشکیل شده است. سطح مقطع فیلم ZnO/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



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



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

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

تغییرات دمای رسوب‌گذاری 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 ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر افزایش می‌یابد. این شفافیت در محدوده

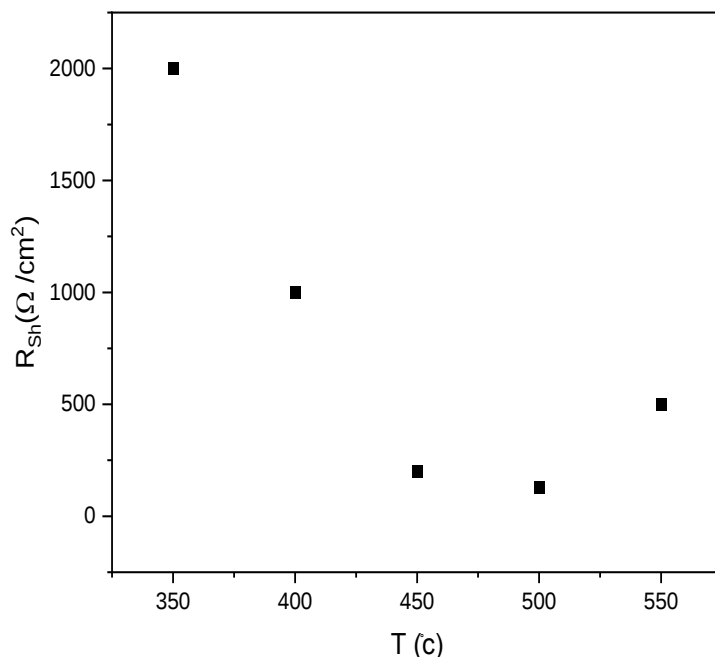
در شکل زیر (شکل ۱۱) که مقاومت سطحی لایه‌های نازک را بر حسب دما نشان می‌دهد، دیده می‌شود که با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت به تدریج کاهش یافته که می‌تواند ناشی از بهتر شدن ساختار بلورینگی و همینطور ایجاد واکنش بهتر در زمان محلول‌سازی باشد. بعد از دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت سطحی فیلم‌های نازک نانوساختاری دوباره افزایش می‌یابد.

شکل ۱۲ تجزیه و تحلیل طیف سنجی NIR با محدوده طول موج ۳۰۰-۳۰۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. در این تحلیل،

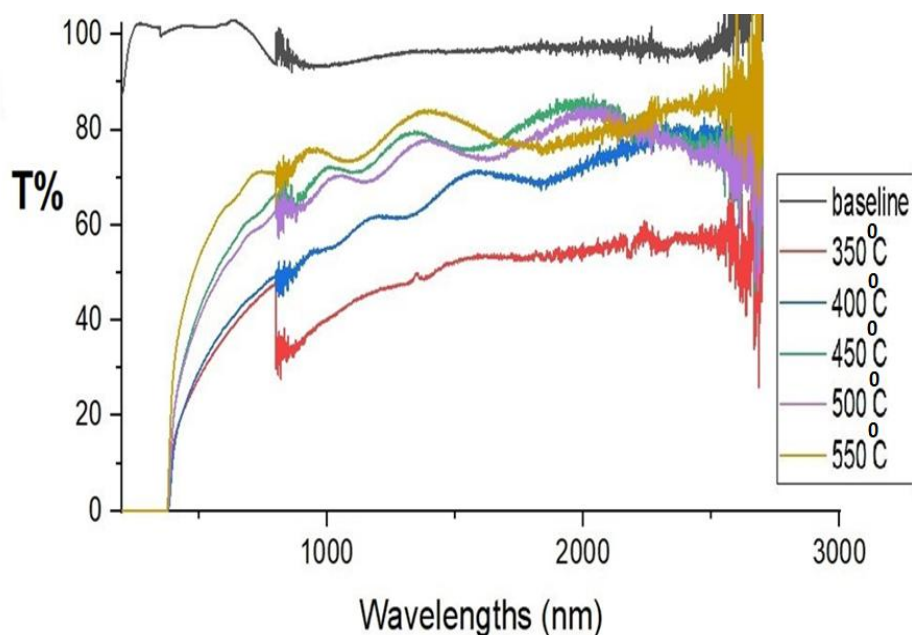
پراکندگی ممکن است باعث کاهش شفافیت لایه نازک اکسید روی با دمای بستر ۵۵۰ درجه سانتیگراد در طول موج‌های بیشتر از ۱۷۰۰ نانومتر شود. در طول موج حدود ۸۲۲ نانومتر، خطوط مربوط به تمام دماهای نمودار ناهموار هستند. این نتیجه به دلیل تعویض لامپ در طیف سنج آزمایشگاه است.

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

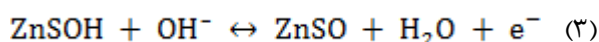
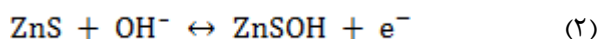
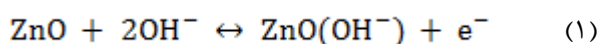


شکل ۱۱ نمودار مقاومت سطحی فیلم‌های نازک نانوساختاری نهشته شده.



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

یک قله در حدود ۰/۲ ولت در منطقه کاتدی مشاهده شده است. این قله‌ها را می‌توان به مهاجرت الکترون و تبدیل Zn^{+2} 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]:

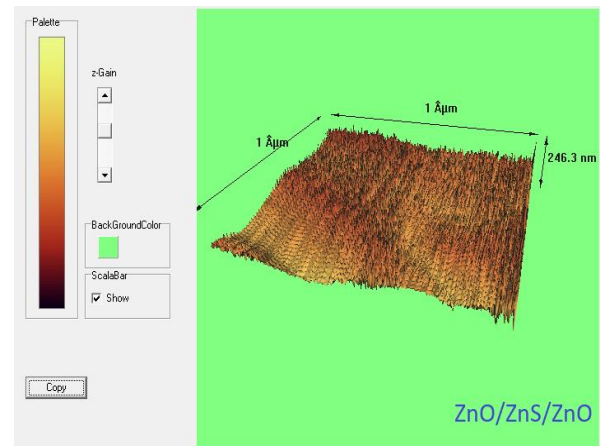
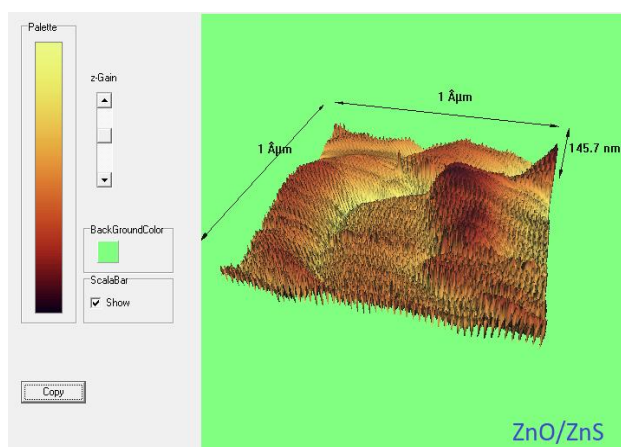
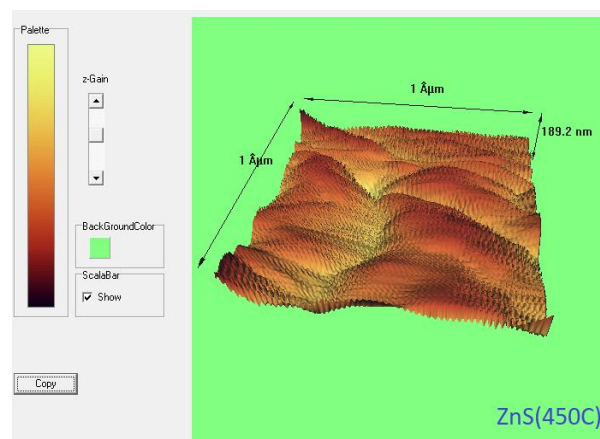
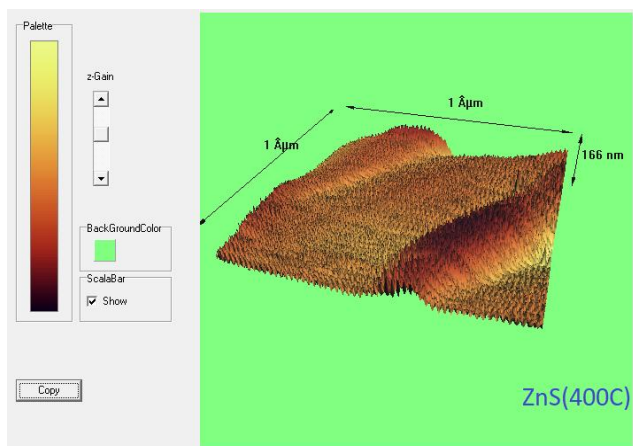


ظرفیت سطحی (Ca در $F\text{ cm}^{-2}$) الکترودهای لایه نازک را می‌توان از منحنی‌های CV با معادله زیر محاسبه کرد [۳۱]:

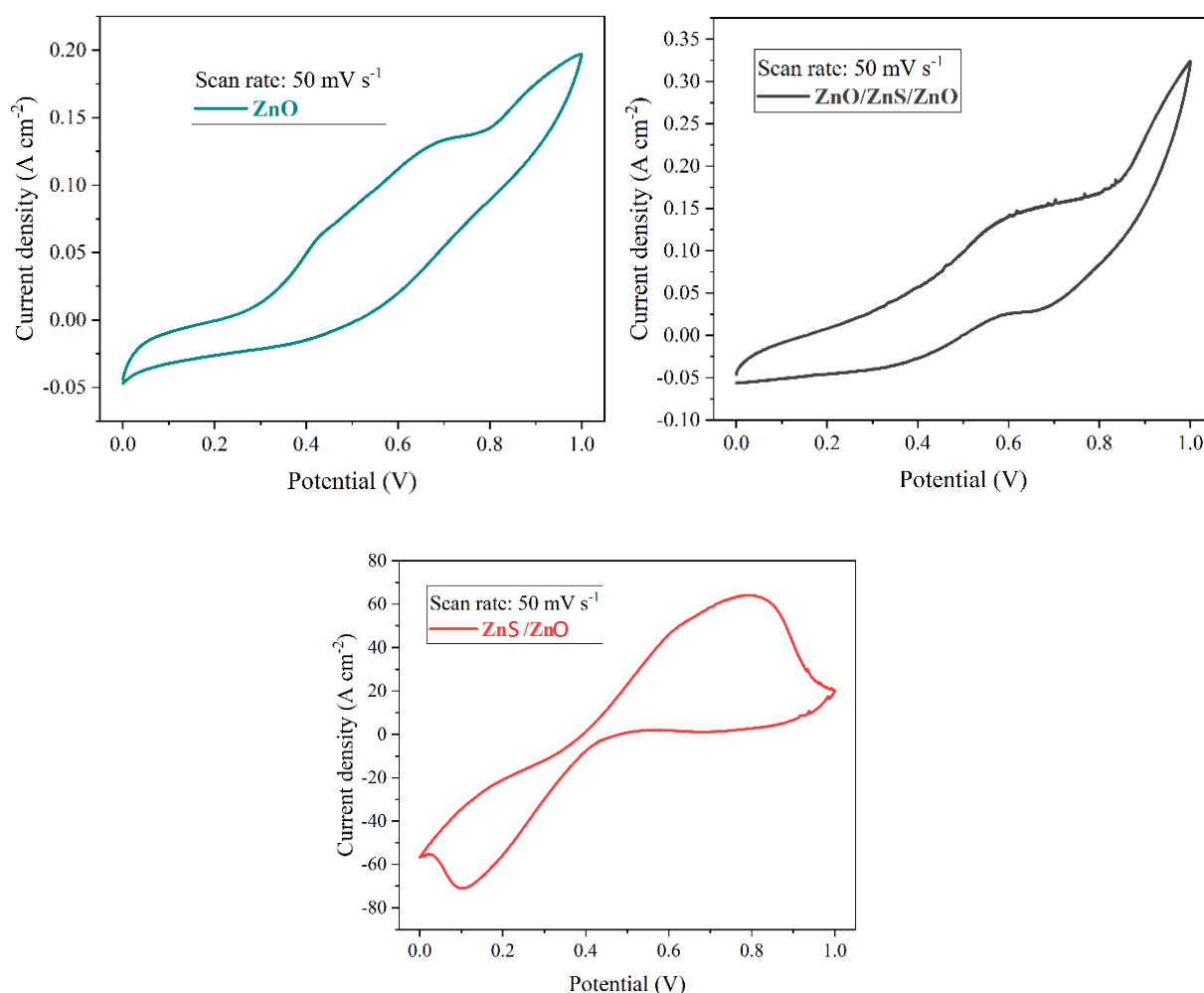
$$C_a = \frac{\int IdV}{AS\Delta V} \quad (4)$$

تجزیه و تحلیل AFM در شکل ۱۳ صافی و زبری لایه‌های نازک نانوساختار ZnS/ZnO، ZnS/ZnS و ZnO/ZnS/ZnO را نشان می‌دهد. این آنالیز که به صورت مورفولوژی 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 (1×1 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. اندازه‌گیری CV نشان داد که یک قله گسترده در حدود ۰/۶ ولت در ناحیه آندی مشاهده شده است، در حالی که



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



شکل ۱۴ نمودار CV فیلم‌های نازک تهیه شده به روش اسپری در نرخ اسکن 50 mV s^{-1} .

که در آن I ، t ، A و ΔV جریان تخلیه (A)، زمان تخلیه (s)، مساحت الکترود قرار گرفته در الکترولیت (cm^2) و پنجره پتانسیل (V) هستند. مقادیر خازن سطحی برای ZnO، ZnO/ZnS/ZnO و ZnS/ZnO به ترتیب 4.22 ، 6.67 و 25.06 F cm^{-2} در چگالی جریان 10 A cm^{-2} بوده است.

آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از الکترودهای لایه‌های نازک نانوساختاری تهیه شده به روش اسپری پایرولیز در محدوده فرکانسی 100 کیلوهرتز تا 10 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 میدا محور x به همراه قطر نیم‌دایره شکل گرفته در فرکانس‌های بالا و خط شیب‌دار در فرکانس‌های پایین‌تر به ترتیب به مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکترود/الکترولیت و امپدانس واربرگ (W) نسبت داده

جایی که I جریان در منحنی CV بر حسب آمپر، A مساحت الکترود قرار گرفته در الکترولیت بر حسب سانتی‌متر مربع، S نرخ اسکن بر حسب ولت بر ثانیه و ΔV پنجره پتانسیل بر حسب ولت است. مقادیر ظرفیت سطحی برای ZnO، ZnO/ZnS/ZnO و ZnS/ZnO به ترتیب 1.04 ، 1.55 و 145.2 بر حسب فاراد بر سانتی مترمربع با سرعت اسکن 50 میلی‌ولت 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 (C_a بر حسب F cm^{-2}) از منحنی‌های GCD با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۲]:

$$C_a = \frac{It}{A\Delta V} \quad (5)$$

دلیل نرخ نفوذ بهبود یافته گونه‌های OH^- باشد [۳۴].

برداشت

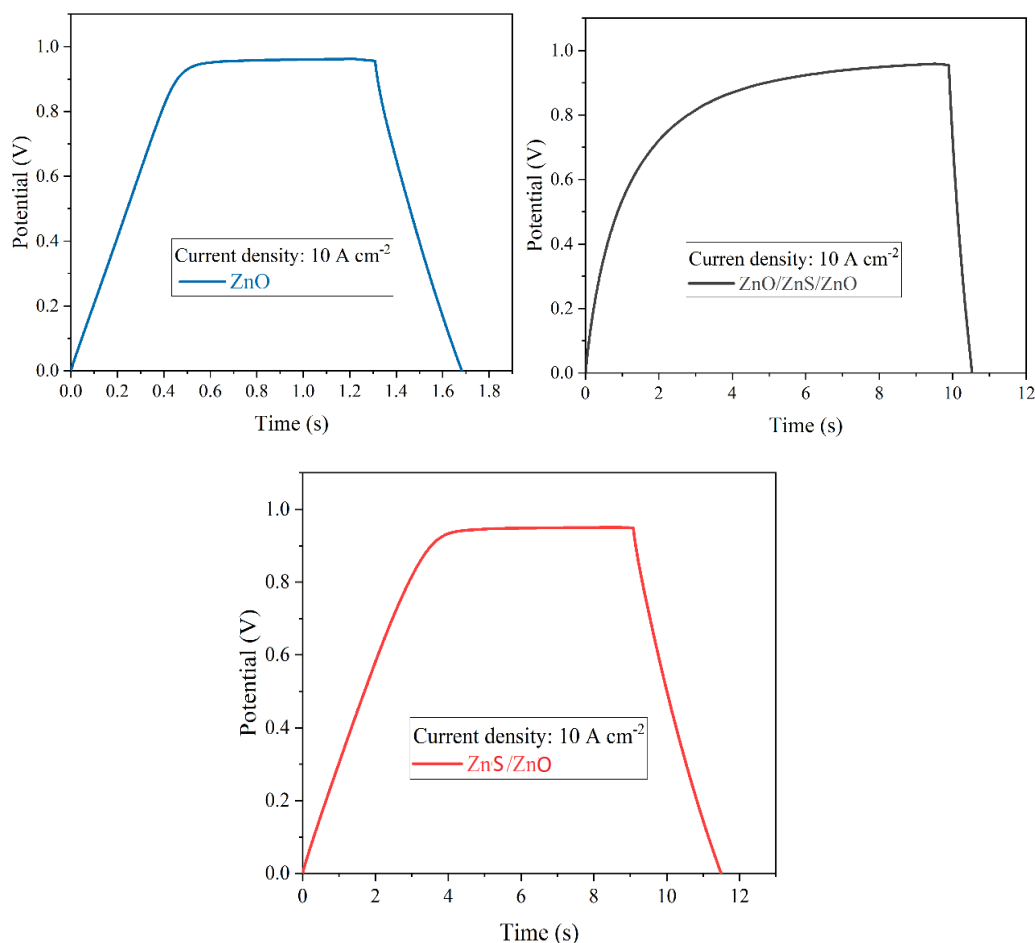
در این مطالعه مشخص است که لایه‌های نازک نانوساختار $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ و ZnS/ZnO فشرده و همگن هستند و ترکیبی از قله‌ها و فازهای ZnO و ZnS در آنالیز XRD آنها شناسایی شده است. بعلاوه این پژوهش نشان می‌دهد که لایه نازک نانوساختار ZnS/ZnO دارای بالاترین ظرفیت ویژه در مقایسه با سایر لایه‌های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

قدردانی

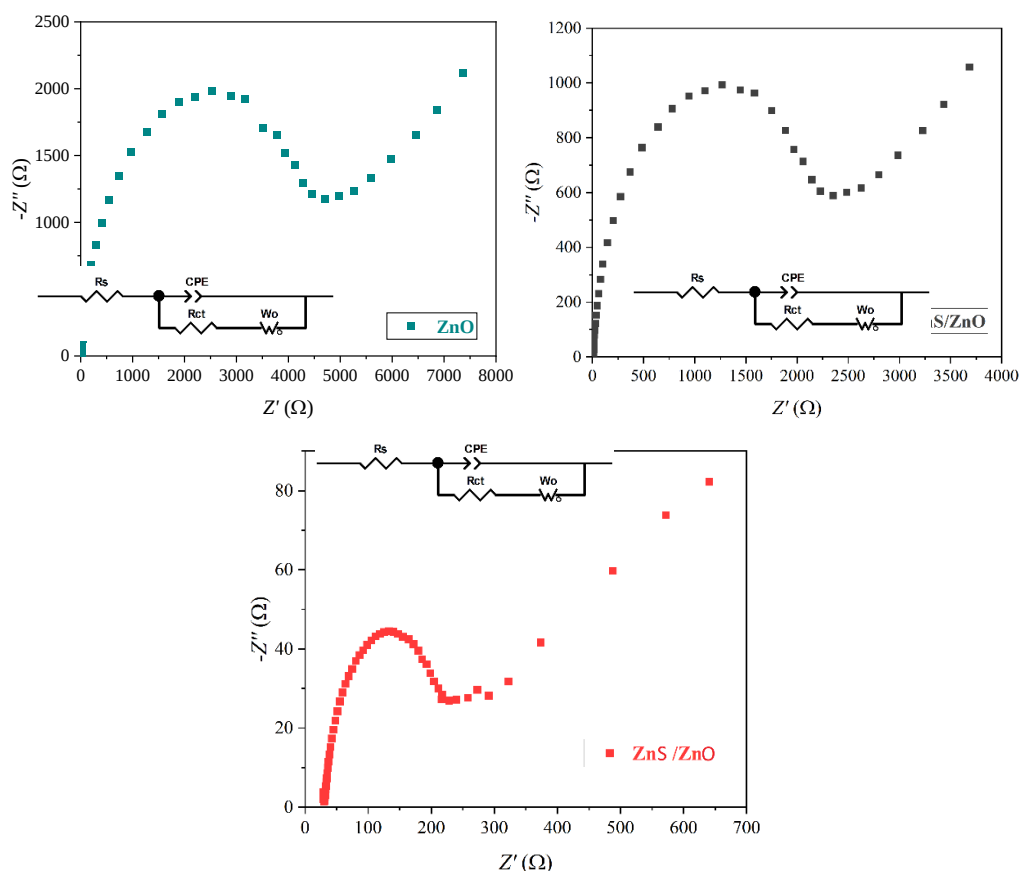
از حوزه معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه گیلان تشکر و قدردانی می‌شود.

می‌شوند. همچنین، عنصر فازی ثابت نشان‌دهنده خازن لایه دوگانه در شبیه‌سازی رفتار دی‌الکتریک‌های ناقص است همچنین، مولفه فاز ثابت ظرفیت خازنی کامپوزیت چندلایه را در مقایسه با شبیه‌سازی رفتاری دی‌الکتریک‌ها، ناقص نشان می‌دهد [۳۳].

مقادیر R_s برای ZnO ، $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ و ZnS/ZnO به ترتیب $۳۰/۱۳$ و $۱۸/۲۳$ ، $۶۰/۱۵$ اهم بوده است. مقادیر R_{ct} نیز برای ZnO ، $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ و ZnS/ZnO به ترتیب ۵۰۷۸ ، $۲۴۹۴/۴۲$ ، $۲۴۳/۲۲$ اهم بوده است. با استفاده از لایه‌نشانی ZnS روی ZnO ، مقدار مقاومت انتقال بار کاهش یافته و رسانایی الکتروود ساخته شده افزایش می‌یابد. مقدار R_s (مقاومت محلول) کمتر در نتیجه ساختار جهت‌گیری شده ایجاد می‌شود. شیب تندتر نمودار نایکوئیست در ناحیه فرکانس پایین برای الکتروود ZnS/ZnO ، نفوذ سریع یون و عملکرد خازنی بهتری را نسبت به سایر الکتروودها نشان داد. این می‌تواند به



شکل ۱۵ منحنی GCD فیلم‌های نازک نانوساختاری در چگالی جریان 10 A cm^{-2} .



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

مراجع

- [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] Krunk 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., "Significant 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.
- [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 characterization 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 light-emitting 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", *Thin Solid Films* 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 metal-organic 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 Mn_xZn(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 diffusion 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.