



Photoluminescence and Nonlinear Optical Properties of Copper Doped Zinc Sulfide Thin Film

Esmaeil Shahriari^{1*}, Amin Motamedi Nasab²

^{1,2}Assistant Professor, Department of Physics, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 09.01.2020

Revised: 10.07.2020

Accepted: 01.23.2021

Keyword:

Nanoparticles
Photoluminescence
Optical Properties

***Corresponding Author:**

Esmaeil Shahriari

Email: esmaeil.phy@gmail.com

ABSTRACT

In this research, Un-doped zinc sulfide and copper doped thin films in concentrations of 3%, 4% and 7% were deposited on glass substrate by thermal evaporation method, followed by measuring and analyzing linear and non-linear optical properties of the prepared samples using Ultraviolet Visible spectrophotometry (UV-Vis), Photoluminescence (PL) and Z-scan device. The structural properties of the sample and quantitative analysis of data were examined using X-ray diffraction (XRD). Peaks resulted from charts showed that impurities in thin films of zinc sulfide did not led to a new phase in the samples, but relative intensity of peaks increased. Using measured data of the absorption spectrum, the absorption values and the nano-structured band gap of zinc sulfide and doped zinc sulfide with copper were calculated. The photoluminescence illustrated that with increasing concentrations of copper ions, PL intensity decreased. Non-linear optical measurements using continuous wave laser with wavelength of 532 nm for open and closed aperture showed that nonlinear absorption coefficient was positive for the zinc sulfide film and negative for zinc sulfide thin films with copper doped zinc. Furthermore, the refractive index and nonlinear absorption increase with increasing concentration.





تابناکی و خواص اپتیکی غیرخطی لایه نازک سولفید روی آلاییده با مس

اسماعیل شهریاری^{*۱}، امین معتمدی نسب^۲

۱-۲ استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

در این پژوهش، با استفاده از روش تبخیر حرارتی، لایه‌های نازک سولفیدروی و سولفیدروی آلاییده‌شده با غلظت‌های ۳، ۴ و ۷ درصد مس، لایه‌نشانی شدند و خواص اپتیکی خطی و غیرخطی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، طیف فوتولومینسانس (PL) و دستگاه روبش تک‌محوری (Z-Scan) اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل شدند. همچنین خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و تحلیل کمی داده‌ها بررسی شد. پیک‌های حاصل از نمودارها نشان می‌دهند که ناخالصی‌های موجود در لایه‌های نازک سولفیدروی، منجر به فاز جدیدی در نمونه‌ها نشده ولی شدت نسبی قله‌ها افزایش یافته است. با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری‌شده حاصل از طیف جذبی، مقادیر جذب و گاف انرژی نانوساختار سولفیدروی و سولفیدروی آلاییده‌شده با مس محاسبه شدند. طیف فوتولومینسانس نشان می‌دهد با افزایش غلظت یون‌های مس شدت PL کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری‌های اپتیکی غیرخطی با استفاده از لیزر موج پیوسته در طول موج ۵۳۲ nm برای روزه باز و بسته نشان می‌دهد که ضریب جذب غیرخطی برای فیلم سولفیدروی، مثبت و برای فیلم‌های نازک سولفید روی آلاییده‌شده با مس منفی است. همچنین، با افزایش غلظت ضریب شکست و جذب غیرخطی افزایش می‌یابند.

دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۶/۱۱

بازنگری مقاله: ۱۳۹۹/۰۷/۱۶

پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۰۴

کلید واژگان:

نانوذرات

تابناکی

خواص اپتیکی

سولفیدروی

*نویسنده مسئول: اسماعیل شهریاری

پست الکترونیکی:

esmaeil.phy@gmail.com



مقدمه

سولفیدروی (ZnS) یک ترکیب معدنی است که از دو عنصر گوگرد و روی تشکیل شده است و یکی از اولین نیم‌رساناهای شناخته شده است. رنگ آن سفید مایل به زرد و به‌صورت بلور یا پودر می‌باشد. این ماده معمولاً در دو فاز مکعبی با ساختار روی‌گونه و فاز شش‌گوشه‌ای با ساختار ورتسایت وجود دارد. هر دو ساختار، نیم‌هادی‌هایی با گاف انرژی مستقیم و پهن هستند که ساختار مکعبی دارای گاف انرژی eV ۳/۵۴ و فاز شش‌گوشی دارای گاف انرژی eV ۳/۹۱ در دمای اتاق است. سولفیدروی ماده‌ای غیرسمی، فراوان و ارزان‌قیمت است. لایه‌های نازک آن خصوصیات منحصره‌فردی مانند ضریب شکست بالا (۲/۶۲ در 550nm) و جذب اپتیکی پایین در ناحیه مرئی و فروسرخ دارند و در وسایل اپتوالکترونیک مانند دیودهای نورافشان [۱]، صفحات تخت لمسی، فیلترهای دی‌الکتریک [۲] و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین لایه‌های سولفیدروی به دلیل داشتن گاف انرژی پهن می‌توانند به‌عنوان لایه پنجره در ساخت سلول‌های خورشیدی لایه نازک به کار روند که جذب نور در طول موج‌های کمتر (ناحیه آبی) در سلول را به دنبال دارد. نانو ذرات سولفیدروی با افزودن ناخالصی‌های فلزی مانند نقره و منگنز خواص نوری ویژه‌ای پیدا می‌کنند از این رو به‌طور گسترده در قطعات فوتونیک، حس‌گرهای نوری، پوشش‌های نوری در سلول‌های خورشیدی [۳]، دستگاه‌های اپتیکی لومینسانس [۴] و در دیودهای گسیل نور آبی (LED) [۵] به کار می‌روند. مواد نیم‌رسانا، به دلیل زمان پاسخ کوتاه و خواص غیرخطی نوری بزرگ، توجه زیادی به خود جلب کرده است [۶]. مواد نیم‌رسانای اپتیکی غیرخطی در بسیاری از برنامه‌ها مانند دستگاه‌های اپتوالکترونیک، سوئیچینگ نوری، ذخیره‌سازی اطلاعات نوری، محدودکننده نوری، موج‌برهای نوری، شبکه‌های ارتباطی نوری با سرعت بالا و برنامه‌های آینده در علوم بیولوژیکی و پزشکی کاربردی هستند [۷]. در میان مواد اپتیکی غیرخطی بررسی‌شده، ZnS خواص غیرخطی اپتیکی (NLO) جالبی دارد که آن را یک گزینه ایده‌آل برای دستگاه‌های متنوع با پایه NLO کرده است. برای ساخت لایه‌های نازک ZnS از روش‌های متنوعی همچون اسپری پاپرولیز [۸]، انباشت لیزر پالسی [۹]، کند و پاش [۱۰]، سل-ژل [۱۱]، تبخیر حرارتی [۱۲] و غیره استفاده می‌شود. اخیراً ثابت شده که فیلم‌های ZnS می‌تواند جایگزین مناسبی برای ماده پرخطر و سمی کادمیوم‌سولفات (CdS) به‌عنوان لایه بافر در وسایل فوتولتائیک باشد. تزریق یون‌های فلزی با استفاده از آلاینده‌های مختلف مانند Cu ، Ag ، Mn ، Fe ، Ni به سولفیدروی به‌طور چشمگیری خواص اپتیکی این ماده را تغییر می‌دهد و امکان استفاده این ماده را برای کاربردهای اپتیکی و الکترواپتیکی خاصی فراهم می‌کند. در این کار یون‌های Cu در غلظت‌های مختلف به درون لایه‌های نازک ZnS تزریق شده است و خواص اپتیکی خطی و غیرخطی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فوتولومینسانس و روبش تک‌محوری اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل شدند.

روش‌شناسی

زیرلایه‌های شیشه به مدت ده دقیقه به ترتیب در استون، اتانول، ایزوپروپانول و سپس آب دیونیزه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شدند. برای انجام لایه‌نشانی، از دستگاه تبخیر حرارتی مدل TE302 (شرکت یار نیکان صالح) استفاده شد. زیرلایه‌ها پس از خشک شدن در داخل محفظه خلأ قرار گرفتند. تخلیه محفظه به‌منظور رسیدن به فشار $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ، ابتدا با پمپ روتاری و سپس با پمپ دیفیوژن انجام گرفت.

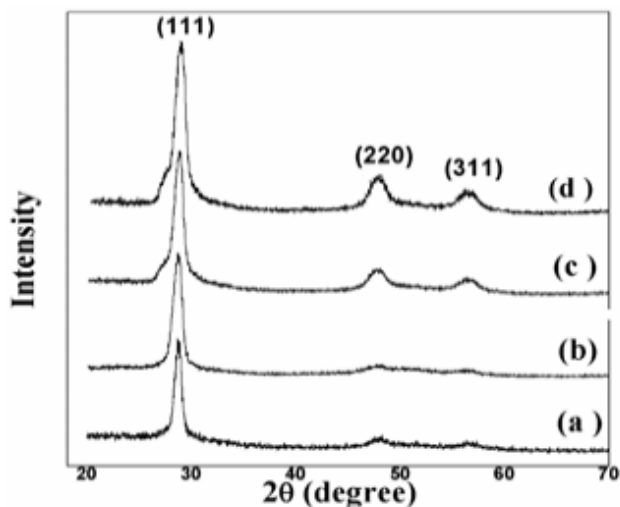
برای ساخت لایه‌های سولفیدروی آلاییده‌شده با مس، پودر ZnS در داخل بوتله تانتالوم و پودر Cu در داخل بوتله تنگستن با اعمال جریان به‌صورت هم‌زمان، شروع به تبخیر کردند. برای تهیه لایه‌های آلاییده‌شده با درصد‌های مختلف مس، اعمال جریان به بوتله‌ها به‌گونه‌ای صورت گرفته که فرایند تبخیر مواد به نسبت‌های مورد نظر، به‌طور هم‌زمان انجام شود. ضخامت لایه‌ها و آهنگ انباشت با استفاده از ضخامت سنج کوآرتزی کنترل شده است و لایه‌های

سولفیدروی خالص و آلائیده شده با ۳ درصد، ۴ درصد و ۷ درصد مس با ضخامت ۴۰۰ nm در مراحل مجزا تهیه شدند.

با استفاده از اندازه گیری های پراش پرتو ایکس cuk_{α} ($\lambda = 0.1540 \text{ nm}$) در محدوده 2θ از ۲۰ تا ۷۰ درجه، ساختار کریستالی و اندازه بلورک های تشکیل شده در لایه های نازک سولفیدروی و سولفیدروی آغشته به مس تعیین شدند. برای تعیین جذب خطی نمونه ها از طیف سنج خطی (ULTROSPEC 3100) در بازه طول موجی ۲۹۰ تا ۸۰۰ نانومتر استفاده شده است. طیف تابناکی نمونه ها با استفاده از اسپکتروفتومتر (Perkin-Elmer LS 55) در دمای معمولی اتاق اندازه گیری شده است. برای تعیین مقادیر ضریب جذب و شکست غیرخطی نمونه ها از دستگاه روبش تک محوری استفاده شده است. در این روش از باریکه گاوسی لیزر ۵۳۲ nm و توان خروجی ۲۰۰ میلی وات استفاده شده؛ به گونه ای که نمونه ها در امتداد مسیر انتشار باریکه کانونی به وسیله یک موتور متحرک حرکت می کنند. هنگام عبور پرتو نور از نمونه، تغییرات گرادیان دمایی ماده باعث تغییر ضرایب جذب و شکست ماده می شود که به ترتیب با استفاده از روش روزنه باز و بسته، قابل اندازه گیری است. در روش روزنه باز تمامی پرتوها پس از عبور از نمونه وارد آشکارساز می شوند ولی در روزنه بسته کمتر از ۲۰ درصد پرتو اولیه از میان نمونه عبور می کند.

یافته ها

طیف پراش پرتو ایکس (XRD) سولفیدروی خالص و آلائیده شده با ۳ درصد، ۴ درصد و ۷ درصد مس در محدوده 2θ بین ۲۰ تا ۷۰ درجه با طول موج ۰/۱۵۴۰۵ نانومتر در شکل ۱ نشان داده شده است. سولفیدروی دارای دو سامانه مکعبی و شش-گوشه ای است. بررسی طیف پراش پرتو ایکس به دست آمده از نمونه سولفیدروی خالص نشان می دهد که سه قله این طیف که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند منطبق با ساختار بلوری مکعبی سولفیدروی است (ICDD NO. 05-0566) [۱۳]. این مقایسه نشان می دهد هیچ کدام از خطوط پراش سامانه شش-گوشه ای در نقش پراش نمونه وجود ندارد که نشان می دهد نمونه فقط در سامانه مکعبی متبلور شده است. همان گونه که از شکل دیده می شود هیچ فاز خارجی که دلیلی بر وجود مس یا ترکیبات آن باشد، وجود ندارد؛ زیرا درصد آلایش مس در سولفیدروی بسیار کم است و نمی تواند ساختار موجود را تحت تأثیر قرار دهد. با این وجود شدت نسبی قله های نقش پراش، تغییر کرده است که در واقع وجود ناخالصی در لایه نازک سولفیدروی را تأیید می کند. افزایش یا کاهش شدت نسبی قله ها می تواند به عوامل متعددی از قبیل وزن اتمی یون های آلائیده، خواص الکترونیکی یون ها مانند رفتار حامل های بار و تحرک پذیری الکترون ها، تغییر در نقص های شبکه و ثابت شبکه d یا در رفتگی های شبکه، بستگی داشته باشد. در این مورد با توجه به نزدیک بودن جرم اتمی مس و روی، تغییرات شدت نسبی کمتر می تواند به وزن اتمی مس جایگزین شده با روی باشد. از این رو ما افزایش حامل های بار و تحرک پذیری الکترون ها در سولفیدروی را عامل تغییرات شدت نسبی طیف پراش با افزایش غلظت یون های مس می دانیم.



شکل ۱. نقش پراش لایه‌های نازک (a) سولفیدروی خالص (b) سولفیدروی آلاییده شده با مس ۳ درصد (c) سولفیدروی آلاییده‌شده با مس ۴ درصد (d) سولفیدروی آلاییده‌شده با مس ۷ درصد

میانگین اندازه بلورک‌ها (D) لایه‌های نازک سولفیدروی خالص و آلاییده‌شده با درصدهای متفاوتی از مس، با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس و به کمک نرم‌افزار XFIT و استفاده از رابطه دبی-شرر محاسبه و در جدول ۱ فهرست شدند.

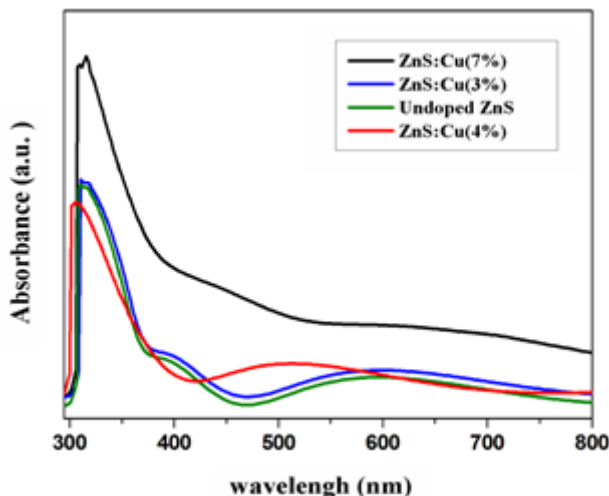
$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (۱)$$

در این رابطه k ثابت شرر با مقدار ۰/۹، λ طول موج تابشی، θ زاویه پراکندگی و β پهنا در نیم بیشینه شدت است که بر حسب رادیان بیان می‌شود.

جدول ۱. میانگین اندازه بلورک‌های نمونه‌های سولفیدروی خالص و آلاییده‌شده با مس

نمونه‌ها	فاز بلوری غالب	اندازه بلورک (nm)
Un-doped ZnS	مکعبی	۹/۱
ZnS:Cu(۳٪)	مکعبی	۸/۲
ZnS:Cu(۴٪)	مکعبی	۷/۸
ZnS:Cu(۷٪)	مکعبی	۵/۹

با توجه به میانگین اندازه بلورک‌ها مشاهده می‌شود با افزایش درصد مس، اندازه بلورک‌ها کوچک‌تر شده است. کاهش سایز بلورک‌ها با افزایش درصد مس را می‌توان به کوچک‌تر بودن شعاع یونی Cu^{2+} در مقایسه با شعاع یونی Zn^{2+} (به ترتیب ۰/۶۲ و ۰/۷۴ آنگستروم) نسبت داد.

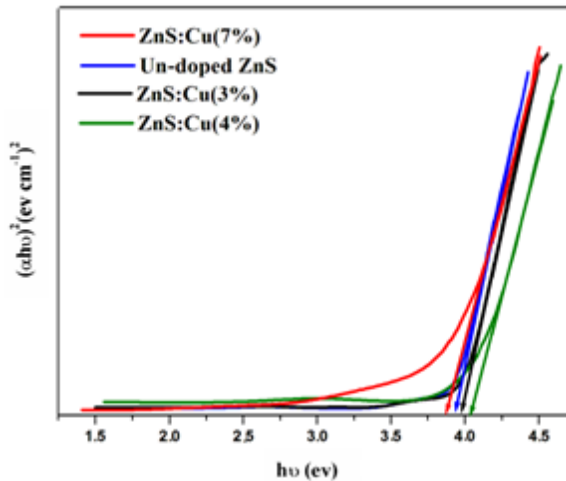


شکل ۲. طیف جذب لایه‌های نازک سولفیدروی و سولفیدروی آلاییده شده با غلظت‌های متفاوت مس

شکل ۲، طیف‌های جذبی UV-Vis نمونه‌های سولفیدروی خالص و آلاییده شده با ۳٪، ۴٪ و ۷٪ مس را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با افزودن ناخالصی مس قله طیف جذبی نمونه‌ها اندکی جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی می‌تواند ناشی از این باشد که بخشی از یون‌های مس در شبکه سولفیدروی جایگزین شده‌اند. با استفاده از داده‌های شکل، مقدار جذب خطی نمونه‌ها در طول موج ۵۳۲ nm تعیین و در محاسبات ضرایب جذب و شکست غیرخطی به کار گرفته شده است. همچنین گاف انرژی سولفیدروی و سولفیدروی آلاییده با مس را می‌توان با توجه به داده‌های طیف جذبی و با استفاده از رابطه زیر به دست آورد:

$$(ahv) = A(hv - E_g)^n \quad (2)$$

در این رابطه E_g گاف انرژی ماده، $h\nu$ انرژی فوتون و A و n ضرایب ثابت هستند. برای گذارهای غیرمستقیم، $n = 2$ و برای گذارهای مستقیم $n = 0.5$ است. با رسم منحنی تغییرات $(ahv)^n$ بر حسب $h\nu$ و برازش خط راست در محدوده خطی تا $(ahv)^n = 0$ ، می‌توان مقدار گاف انرژی را تخمین زد. نمودار گاف انرژی اپتیکی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با استفاده از رابطه (۲) و رسم نمودار مقادیر گاف انرژی سولفیدروی و سولفیدروی آلاییده شده با ۳٪، ۴٪ و ۷٪ مس به ترتیب، ۳/۹۱، ۴/۰۱، ۳/۹۵ و ۳/۸۷ الکترون-ولت است که در مقایسه با نمونه سولفیدروی خالص، گاف انرژی سولفیدروی آلاییده شده با ۳٪ و ۴٪ مس افزایش و گاف انرژی نمونه آلاییده شده با ۷٪ مس کاهش یافته است.



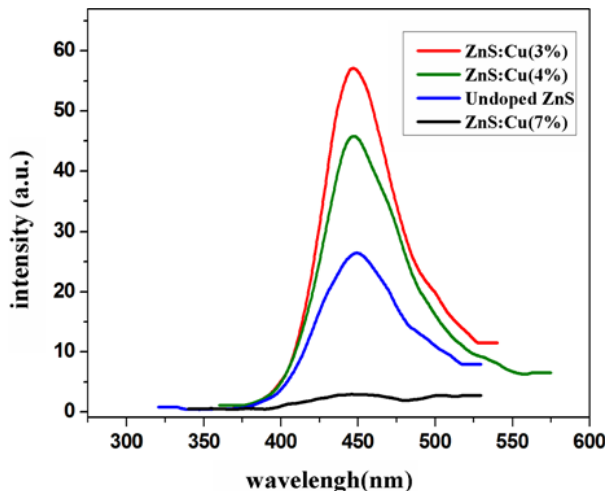
شکل ۳. گاف انرژی اپتیکی سولفیدروی و سولفیدروی آلائیده شده با ۳٪، ۴٪ و ۷٪ مس.

با افزایش تراکم حامل‌های بار گاف انرژی می‌تواند افزایش یابد و لبه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شود. پدیده پهن‌تر شدن گاف انرژی به اثر ماس-برشتاین معروف است که مربوط به پر شدن ترازهای پایین نوار رسانش توسط الکترون‌هاست. رابطه بین $\Delta E_{B,M}$ و غلظت حامل‌ها به صورت زیر بیان می‌شود [۱۴]:

$$\Delta E_{B,M} = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (۳)$$

که در این رابطه $\Delta E_{B,M}$ جابه‌جایی به آبی گاف انرژی اپتیکی، h ثابت پلانک، m^* جرم مؤثر الکترون و n غلظت حامل‌های نمونه مورد بررسی است. اما گاف انرژی نمونه آلائیده‌شده با ۷ درصد مس در مقایسه با گاف انرژی سولفیدروی خالص کاهش یافته است، این کاهش می‌تواند به تأثیر سطوح نزدیک نواری نسبت داده شود. کسر کوچکی از مس قرار گرفته در شبکه سولفیدروی، مانند پذیرنده عمل می‌کند و منجر به ایجاد تراز انرژی نزدیک نوار ظرفیت می‌شود که منجر به کاهش گاف انرژی می‌شود [۱۵].

طیف فوتولومینسانس لایه‌های نازک تولید شده سولفیدروی و سولفیدروی آلائیده‌شده با ۳٪، ۴٪ و ۷٪ مس در دمای اتاق و با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm در شکل ۴، نشان داده شده است. طیف گسیل این نمونه‌ها یک قله گسیل در ناحیه ۳۵۰-۵۵۰ nm حول طول موج ۴۵۰ nm دارد. آناندا برای نانوذرات سولفیدروی و سولفیدروی آلائیده‌شده با مس، قله گسیل را در ۴۴۲ nm گزارش کرده است [۱۶] که با تقریب خوبی به این کار نزدیک است. در نمونه‌های آلائیده‌شده به مس تنها یک قله گسیل مشاهده می‌شود و این حقیقت را بیان می‌کند که قله نشر، ناشی از حالت‌های وابسته به ناخالصی مس نیست و ناشی از تهی‌جایی‌های گوگرد و روی در شبکه سولفیدروی است [۱۷].



شکل ۴. طیف فوتولومینسانس لایه‌های نازک سولفیدروی و آلاییده شده با درصدهای مختلف مس

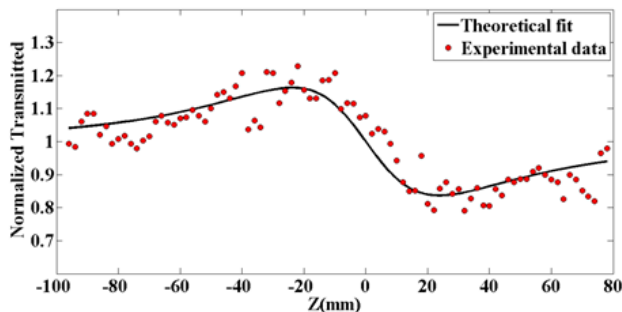
همان گونه که از طیف تابناکی شکل مشاهده می‌شود شدت نشر در نمونه آلاییده شده با ۳٪ و ۴٪ مس از نمونه خالص بیشتر است و در نمونه Cu با غلظت ۷ درصد شدت گسیل نسبت به سولفیدروی خالص کاهش یافته است. در حقیقت، در نمونه آلاییده شده با ۳٪ و ۴٪ مس، یون‌های مس باعث افزایش نرخ انتقال الکترون‌ها از تراز درون گافی بالاتر به تراز درون گافی پایین‌تر می‌شوند. اما با افزایش درصد مس قله شروع به کاهش می‌کند که در این حالت گفته می‌شود اثر خاموشی (کشدگی) به وقوع پیوسته است. اثر خاموشی در نمونه GaN آلاییده شده با Eu نیز مشاهده شده است و کاهش شدت گسیل به تشکیل EuN نسبت داده شده است [۱۸]. در این کار، کاهش شدت لومینسانس در نمونه آلاییده شده با ۷ درصد مس ممکن است ناشی از شکل‌گیری فاز CuS باشد اما مقدار CuS به اندازه کافی نیست که به وسیله اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس قابل یافتن باشد. ذرات CuS مانند مراکز غیرتابشی عمل می‌کنند و با افزایش غلظت یون‌های مس قله نشر کاهش می‌یابد.

برای تعیین ضرایب شکست و جذب غیرخطی نمونه‌های سولفیدروی خالص و آلاییده شده با درصدهای متفاوتی از مس به ترتیب اندازه‌گیری‌های دو حالت روزنه بسته و روزنه باز چیدمان مجموعه روبش تک‌محوری انجام گرفت. شکل‌های ۵ تا ۷، نمودارهای هم‌پوشانی داده‌های تجربی با داده‌های نظری حالت روزنه بسته روبش تک‌محوری را نشان می‌دهند. اندازه‌گیری‌ها نمودار واضحی از حالت روزنه بسته سولفیدروی خالص نشان ندادند؛ از این‌رو نموداری با مقدار تجربی و نظری برای شکست غیرخطی این نمونه گزارش نشده است. خط توپر در این شکل‌ها، داده‌های نظری و دایره‌های قرمز مربوط به داده‌های تجربی است.

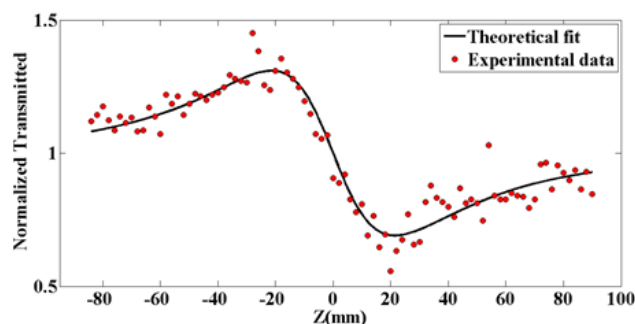
ضریب شکست غیرخطی n_2 را می‌توان با استفاده از رابطه شیخ بهایی برای روزنه بسته به صورت زیر نوشت [۱۹]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{0.25}kL_{eff}I_0} \quad (4)$$

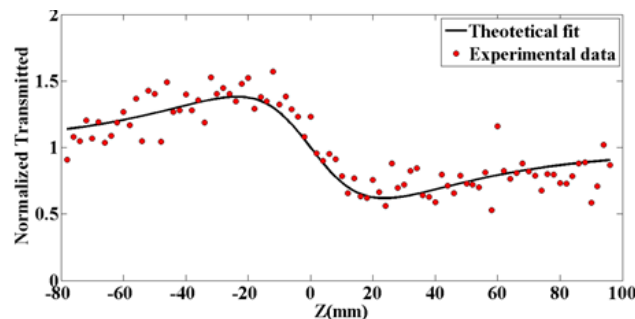
که در آن S درصد عبور خطی روزنه، $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ضخامت مؤثر نمونه، $k = 2\pi/\lambda$ عدد موج، ΔT_{p-v} فاصله بین دره و قله نمودار به‌هنگار شده تجربی است. با اندازه‌گیری ΔT_{p-v} از منحنی‌های ۵ تا ۷ و استفاده از رابطه (۴) می‌توان ضریب شکست غیرخطی را به‌دست آورد. مقادیر این ضرایب در جدول ۲ فهرست شده‌اند.



شکل ۵. نمودار تراگسیل بهنجار شده حالت روزنه بسته روبش خطی سولفیدروی آلائیده‌شده با ۳ درصد مس



شکل ۶. نمودار تراگسیل بهنجار شده حالت روزنه بسته روبش خطی سولفیدروی آلائیده‌شده با ۴ درصد مس



شکل ۷. نمودار تراگسیل بهنجار شده حالت روزنه بسته روبش خطی سولفیدروی آلائیده‌شده با ۷ درصد مس

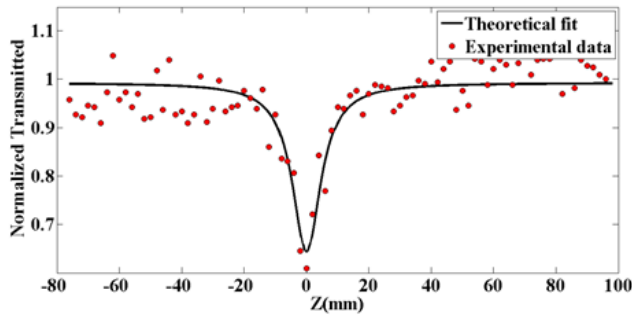
در تمامی نمودارهای حالت روزنه بسته بالا، ابتدا قله و سپس دره مشاهده می‌شود که به معنی منفی بودن ضریب شکست غیرخطی است. در این حالت، ماده مانند یک عدسی واگرا عمل می‌کند و پدیده خودواگرایی رخ می‌دهد. با مشاهده نمودارهای حالت روزنه بسته می‌توان دریافت که با افزایش ناخالصی به لایه سولفیدروی، ΔT_{p-v} افزایش می‌یابد که با افزایش تغییرات فاز در کانون همراه است و باعث افزایش ضریب شکست غیرخطی نمونه‌های ناخالص می‌شود. همچنین در این نمودارها، هم‌پوشانی خوبی بین داده‌های نظری و تجربی مشاهده می‌شود. ضریب جذب

غیرخطی β را می توان از هم پوشانی نمودار حاصل از داده های تجربی حالت روزنه باز و با استفاده از رابطه شیخ بهایی به صورت زیر تعیین کرد [۱۹]:

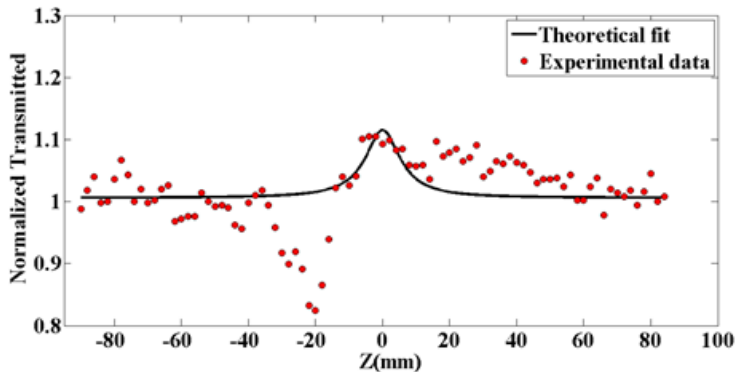
$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0(z))^m}{(1+m)^{3/2}} \quad |-q_0(z)| < 1 \quad (5)$$

که در آن $q_0(z) = \frac{I_0 \beta L_{eff}}{(1+(\frac{z}{z_0})^2)}$ و $z_0 = k\omega_0^2/2$ طول پراکندگی باریکه، k عدد موج، ω_0 شعاع کمر پرتو در نقطه کانونی و L_{eff} ضخامت مؤثر نمونه هستند.

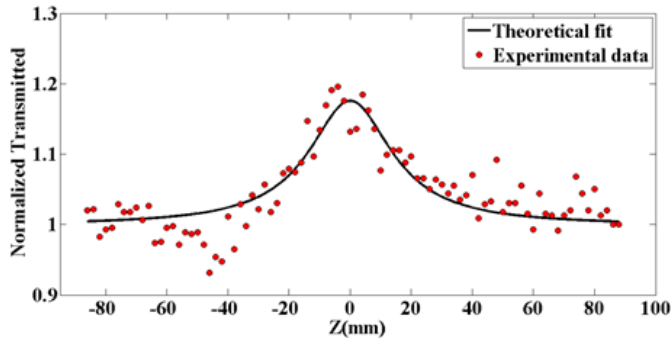
شکل های ۸ تا ۱۱ هم پوشانی داده های تجربی با داده های نظری حاصل از اندازه گیری های روزنه حالت باز روبش تک محوری برای تعیین ضرایب جذب غیرخطی سولفیدروی و سولفیدروی آلاییده شده با ۳٪، ۴٪ و ۷٪ مس را نشان می دهند. خط توپر در این شکل ها، داده های نظری و دایره های قرمز مربوط به داده های تجربی هستند.



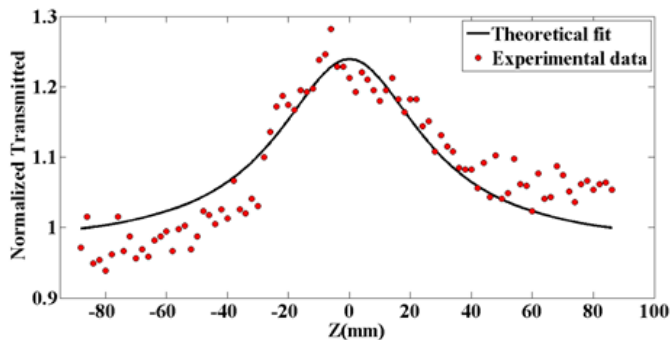
شکل ۸. نمودار تراگسیل به هنجار شده حالت روزنه باز روبش خطی سولفیدروی



شکل ۹. نمودار تراگسیل به هنجار شده حالت روزنه باز روبش خطی سولفیدروی آلاییده شده با ۳٪ مس



شکل ۱۰. نمودار تراگسیل به‌هنجار شده حالت روزنه باز روبش خطی سولفیدروی آلاینده شده با ۴٪ مس

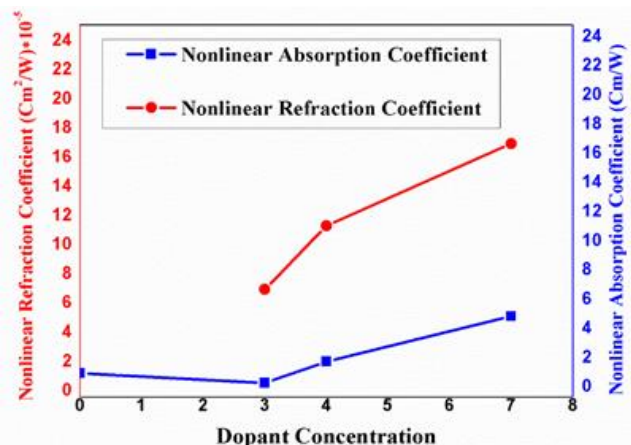


شکل ۱۱. نمودار تراگسیل به‌هنجار شده حالت روزنه باز روبش خطی سولفیدروی آلاینده شده با ۷٪ مس

همان‌طور که در شکل‌های ۹ تا ۱۱ دیده می‌شود هر چه میزان ناخالصی مس در نمونه‌ها بیشتر می‌شود، با نزدیک شدن نمونه به نقطه کانون عدسی، جذب، کاهش می‌یابد و بعد از آن، روند افزایشی پیدا می‌کند. شکل ۸ جذب غیرخطی مثبت ($\beta > 0$) را برای نمونه لایه نازک سولفیدروی نشان می‌دهد. طبق گزارش پژوهشگران نانوذرات مس دارای جذب غیرخطی منفی ($\beta < 0$) هستند [۲۰]. در شکل ۹ در آستانه تغییر علامت جذب غیرخطی سولفیدروی آلاینده شده با ۳ درصد مس هستیم و به همین دلیل مشاهده می‌شود که در نزدیکی کانون، ابتدا جذب دو فوتونی صورت می‌گیرد و سپس به جذب اشباعی تبدیل می‌شود؛ به گونه‌ای که مقدار جذب از حالت سولفیدروی خالص، کمتر شده است (جدول ۲). در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ که مربوط به نمونه آلاینده شده با مس با درصد‌های بیشتری هستند، با افزایش درصد ناخالصی مس، رفتار نانوذرات مس غالب می‌شود و باعث تغییر شکل منحنی و منفی شدن ضریب جذب غیرخطی می‌شود. رفتار ضرایب شکست و جذب غیرخطی نمونه‌ها بر حسب درصد مس آلاینده در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اندازه ضریب جذب غیرخطی، به دلیل تغییر شکل منحنی، در غلظت ۳٪ کاهش و در غلظت‌های ۴٪ و ۷٪ روند افزایشی دارد.

جدول ۲. پارامترهای اپتیکی غیرخطی اندازه گیری شده سولفیدروی و سولفیدروی آلائیده شده با مس

نمونه ها	$\beta \left(\frac{cm}{W} \right)$	$n_2 \left(\frac{cm^2}{W} \right) \times 10^{-5}$
Undoped ZnS	۱/۱۲	-
ZnS:Cu(۳٪)	-۰/۴۶	-۶/۸۷
ZnS:Cu(۴٪)	-۱/۹۲	-۱۱/۲۲
ZnS:Cu(۷٪)	-۵/۰۱	-۱۶/۸۶



شکل ۱۲. منحنی تغییرات ضریب شکست و ضریب جذب غیرخطی سولفیدروی و سولفیدروی آلائیده شده با مس بر حسب درصد ناخالصی مس

در نمودار ۱۲ مشاهده می شود که برای تمام نمونه ها، افزایش درصد ناخالصی با افزایش مقدار ضریب شکست غیرخطی، همراه است. این تغییرات کاملاً با رابطه بوید مطابقت می کند [۲۱]:

$$n_2 = \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{aR^2}{\kappa} \quad (۶)$$

که در آن R شعاع لیزر، $\left(\frac{dn}{dT} \right)$ تغییرات دمایی ضریب شکست، κ رسانایی گرمایی و a ضریب جذب خطی است. در این رابطه، تغییرات دمایی ضریب شکست و شعاع لیزر تقریباً ثابت است و ضریب جذب خطی نمونه ها (که از مرتبه 10^{-4} هستند) و رسانش گرمایی با افزایش ناخالصی مس، تغییر می کنند. رابطه ویدمن- فرنز نشان می دهد که یک رابطه مستقیم بین رسانش گرمایی و رسانش الکتریکی فلزات برقرار است [۲۲]:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (۷)$$

که در آن رسانش الکتریکی در دمای T و L ثابت لورنتس ($10^{-5} W \Omega K^{-2}$) است. مهدی حسن سهیل و همکاران نشان دادند که با افزایش ناخالصی مس به لایه نازک سولفیدروی در دماهای مختلف، رسانش الکتریکی نمونه ها کاهش می یابد [۲۳]. بنا به رابطه ویدمن، رسانش گرمایی نیز با افزایش ناخالصی مس کاهش می یابد و از

طرفی اندازه‌گیری‌های طیف جذبی نمونه‌ها (نمودار ۲) افزایش ضریب جذب خطی نمونه‌ها را با افزایش غلظت مس همراه است که با توجه به رابطه ۶، افزایش ضریب جذب غیرخطی با افزایش ناخالصی مس در لایه‌های نازک سولفیدروی منطبق است. از این رو، با افزایش ضریب جذب خطی نمونه‌ها، ضریب شکست غیرخطی آنها افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با روش تبخیر حرارتی، نانوذرات سولفیدروی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای رشد داده شد. به‌منظور بهبود خواص اپتیکی لایه‌های نازک سولفیدروی، لایه‌های نازک سولفیدروی آلاینده‌شده با 3% ، 4% و 7% مس تهیه شدند. سپس برای بررسی اثرات درصد ناخالصی مس بر خواص ساختاری و اپتیکی این لایه‌های نازک، اندازه‌گیری‌های مختلفی از جمله نقش پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی UV-Vis، طیف فوتولومینسانس و اندازه‌گیری‌های روبش تک‌محوری به روش روزنه باز و روزنه بسته انجام گرفت.

بررسی نقش پراش پرتو ایکس به‌دست‌آمده از نمونه‌های سولفیدروی خالص و آلاینده‌شده با درصد‌های متفاوتی از مس نشان می‌دهد سه قله طیف این نمونه‌ها که به‌ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند منطبق با ساختار بلوری مکعبی سولفیدروی است. اندازه بلورک‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها و به کمک نرم‌افزار XFIT و استفاده از رابطه دباي شر محاسبه شد که در نمونه‌های سولفیدروی آلاینده‌شده با مس، با افزایش درصد ناخالصی مس اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است. کاهش سایز بلورک‌ها به شعاع یونی مس جایگزیده شده در شبکه سولفیدروی نسبت داده می‌شود. طیف‌های جذبی UV-Vis نمونه‌های سولفیدروی آلاینده‌شده با مس، در مقایسه با طیف جذب لایه نازک سولفیدروی خالص، اندکی جابه‌جایی در قله طیف جذبی نمونه‌ها نشان می‌دهند که این جابه‌جایی ناشی از جانشینی بخشی از یون‌های ناخالصی در شبکه سولفیدروی است. در طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها فقط یک قله گسیل در ناحیه ۵۵۰-۳۵۰ nm حول طول موج ۴۵۰ nm مشاهده می‌شود که ناشی از تهی‌جایی‌های گوگرد و روی در شبکه سولفیدروی است. با افزایش درصد ناخالصی مس، ابتدا شدت نشر، افزایش و سپس کاهش می‌یابد و در اصطلاح اثر خاموشی به وقوع پیوسته است. در اندازه‌گیری‌های روبش تک‌محوری، در تمامی نمودارهای حالت روزنه بسته، ابتدا قله و سپس دره مشاهده می‌شود که به معنی منفی بودن ضریب شکست غیرخطی است. با افزایش درصد ناخالصی در نمونه‌های سولفیدروی آلاینده‌شده با مس و افزایش جذب خطی در طول موج ۵۳۲ nm، ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها افزایش می‌یابد که با رابطه بوید قابل توجیه است. مقادیر ضریب شکست از مرتبه 10^{-5} می‌باشد و علامت منفی آنها نشان از رخداد پدیده خودواگرایی گرمایی است. مقادیر اندازه‌گیری نشان می‌دهد که این لایه‌ها می‌توانند کاربرد مؤثری در ابزارهای اپتیکی داشته باشند. در نمونه آلاینده‌شده با مس، با افزایش درصد ناخالصی مس، رفتار نانوذرات مس غالب شده و باعث تغییر شکل منحنی و منفی شدن ضریب جذب غیرخطی شده‌اند.

References

- [1] Yang, P., Lü, M., Xu, D., Yuan, D., Song, C., Liu, S., & Cheng, X. (2003). Luminescence characteristics of ZnS nanoparticles co-doped with Ni²⁺ and Mn²⁺. *Optical Materials*, 24(3), 497-502. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00036-3)
- [2] Bhargava, R., Gallagher, D., & Welker, T. (1994). Doped nanocrystals of semiconductors-a new class of luminescent materials. *Journal of Luminescence*, 60, 275-280. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90146-5](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90146-5)

- [3] Shin, D. H., Larina, L., Yoon, K. H., & Ahn, B. T. (2010). Fabrication of Cu (In, Ga) Se₂ solar cell with ZnS/CdS double layer as an alternative buffer. *Current Applied Physics*, 10(2), S142-S145. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.11.019>
- [4] Xu, J., & Ji, W. (1999). Characterization of ZnS nanoparticles prepared by new route. *Journal of Material Science Letter*, 18(2), 115-117. <https://doi.org/10.1023/A:1006606316840>
- [5] Yamamoto, T., Kishimoto, S., & Iida, S. (2002). Materials Design for p-Type ZnS with Blue Ag Emission by Triple-Codoping Method. *Physics Status Solidi B* 229(1), 371-375.
- [6] Li, C., Shi, G., Xu, H., Guang, S., Yin, R., & Song, Y. (2007). Nonlinear optical properties of the PbS nanorods synthesized via surfactant-assisted hydrolysis. *Materials Letters*, 61(8-9), 1809-1811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.137>
- [7] Wang, C., Guan, L., Mao, Y., Gu, Y., Liu, J., Fu, S., & Xu, Q. (2009). Optical nonlinearity of ZnS-polyvinyl pyrrolidone nanocomposite suspension. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(4), 045403. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/42/4/045403>
- [8] Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Bougrine, A., Kachouane, A., & Bernède, J. C. (2001). Structure, Composition and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1-3), 175-179. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00351-5)
- [9] Murali, K., Vasantha, S., & Rajamma, K. (2008). Properties of pulse plated ZnS films. *Materials Letters*, 62(12-13), 1823-1826. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.012>
- [10] Shao, L.-X., Chang, K.-H., & Hwang, H.-L. (2003). Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications. *Applied Surface Science*, 212-213, 305-310. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00085-0)
- [11] Tang, W & ,Cameron, D. (1996). Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 280(1-2), 221-226. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08198-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08198-4)
- [12] Liang, C., Shimizu, Y., Sasaki, T., Umehara, H., & Koshizaki, N. (2004). Au-mediated growth of wurtzite ZnS nanobelts, nanosheets, and nanorods via thermal evaporation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28), 9728-9733. <https://doi.org/10.1021/jp037963f>
- [13] Naskar, M. K., Patra, A., & Chatterjee, M. (2006). Understanding the role of surfactants on the preparation of ZnS nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface science*, 297(1), 271-275. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.057>
- [14] Kim, C. E., Moon, P., Kim, S., Myoung, J.-M., Jang, H. W., Bang, J., & Yun, I. (2010). Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO: Ga thin films. *Thin Solid Films*, 518(22), 6304-6307. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.042>
- [15] Bacaksiz, E., Görür, O., Tomakin, M., Yanmaz, E., & Altunbaş, M. (2007). Ag diffusion in ZnS thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Letters*, 61(30), 5239-5242. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.038>
- [16] Anand, K. (2015). Optical and photoluminescence properties of HMTA capped transition metals (Cu, Co and MN) doped ZnS nanoparticles. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(2), 286-290. <https://www.jocpr.com/articles/optical-and-photoluminescence-properties-of-hmta-capped-transition-metalscu-co-and-mn-doped-zns-nanoparticles.pdf>

- [17] Karar, N., Singh, F & .Mehta, B. (2004). Structure and photoluminescence studies on ZnS: Mn nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 95(2), 656-660. <https://doi.org/10.1063/1.1633347>
- [18] Peng, W. Q., Cong, G. W., Qu, S. C., & Wang, Z. G. (2006). Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles. *Optical Materials*, 29(2), 313-317. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.003>
- [19] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., & Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics*, 26(4), 760-769. <https://doi.org/10.1109/3.53394>
- [20] Ghosh, B., Chakraborty, P., Mohapatra, S., Kurian, P. A., Vijayan, C., Deshmukh, P., & Mazzoldi, P. (2007). Linear and nonlinear optical absorption in copper nanocluster-glass composites. *Materials Letters*, 61(23-24), 4512-4515. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.065>
- [21] Boyd, R. (2008, March 28). *Nonlinear Optics* (Third ed.). Elsevier. <https://www.elsevier.com/books/nonlinear-optics/boyd/978-0-12-369470-6>
- [22] Franz, R., & Wiedemann, G. (1853). Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik*, 165(8), 497-531. <https://doi.org/10.1002/andp.18531650802>
- [23] Suhail, M. H., & Ahmed, R. A. (2014). Structural, optical and electrical properties of doped copper ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. *Advances in Applied Science Research*, 5(5), 139-147. <https://www.semanticscholar.org/paper/Structural,-optical-and-electrical-properties-of-by-Suhail-Ahmed/2c7a675cdd2439c5ab15b6d1507705ed650c4a98>