





تاثیر بازپخت بر موفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک

نیلوفر فکری، حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

نانوساختار CdS تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)

چکیده – در این تحقیق لایه نازک سولفید کادمیم بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی سنتز و سپس در دمای ۲۰۰[°]C به مدت یک ساعت بازپخت شد. تصاویر FESEM نشانگر تاثیر بازپخت بر مورفولوژی سطح و افزایش اندازه ریز دانه ها از ۴۵ به *mn* ۵۵ بوده است. مشخصه یابی ساختاری حاصل از طیف نگاری XRD نشانگر ساختار آمورف در نمونه ی تازه رشد یافته و ساختار هگزاگونال پس از بازپخت است. همچنین بررسی خواص الکتریکی به همراه خواص اپتیکی نشان داد که گاف نواری اپتیکی لایه بخاطر تشکیل دنباله ی نواری وابسته به تهی جاهای گوگرد، از ۲/۳۰ به VI کاهش یافته است.

کلید واژه- سولفید کادمیم، رسوب گذاری حمام شیمیایی، باز پخت، دنباله نواری

Influence of annealing on morphology, structural, electrical and optical properties of nanostructured CdS thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) technique

Niloofar Fekri, Hosein Eshghi

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Abstract- In this study, cadmium sulphide (CdS) thin layer was deposited on glass substrate by chemical bath deposition technique, and then annealed at 400 °C for 1 h. The FESEM images indicated the effect of annealing on surface morphology and increment of nano-grain sizes from 45 to 55 nm. The structural characterization using XRD spectra showed an amorphous structure in the as-grown sample and hexagonal structure after annealing. Also studying the electrical properties together with the optical properties revealed that the band gap of the layer has decreased from 2.30 to 2.10 eV as a result of band tail formation due to sulfur vacancies.

Keywords: Cadmium sulphide, chemical bath deposition, annealing, band tail.

مقدمه

سولفید کادمیم (CdS) یکی از مهمترین نیمرساناهای گروه II-VI با پهنای گاف نواری مستقیم در حدود ۲eV در دمای اتاق است. CdS به دلیل پهنای گاف نواری متوسط، پایداری شیمیایی، قیمت پایین و همچنین به دلیل دارا بودن ویژگی های نوری و الکترونوری، کاربرد زیادی در طراحی، تهیه و ساخت ادوات اپتیکی و الكترواپتيكى دارد [1]. از مهمترين اين ادوات مى توان به سلول های خورشیدی [۲]، حسگرهای گازی [۳]، ترانزیستورهای نیمرسانا و غیره اشاره کرد. روش های مختلفی برای تهیه لایه های نازک CdS وجود دارد که از مهمترین آنها می توان به سل-ژل، لایه نشانی حمام شیمیایی (CBD)، تبخیر گرمایی، اسپری پایرولیز، کندوپاش با فرکانس Rf [۴] اشاره نمود. در بین این روش ها، روش لایه نشانی حمام شیمیایی به دلیل مزیت های گوناگون از جمله: سادگی فرایند ساخت، عدم نیاز به تجهیزات و شرایط خاص مانند خلاء، سهولت در کنترل پارامترهای موثر بر فرایند ساخت و پایین بودن دمای لایه نشانی که موجب کاهش انرژی مصرفی و آسیب نرسیدن به زیرلایه می شود، توجه محققین را به خود جلب کرده است [۱، ۲ و ۵].

ما در این تحقیق لایـه نـازک سـولفید کـادمیم را بـه روش حمـام شـیمیایی بـر روی زیرلایـه شیشـه تهیـه و بازپخت نموده و خواص فیزیکی آنها را باهم مقایسه کـرده ایم.

جزئیات کارهای آزمایشگاهی

لایه های نازک CdS بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی لایه نشانی شدند. قبل از لایه نشانی ابتدا زیرلایه ها با آب و صابون شستشو داده شده و در بشر حاوی اتانول، استون و آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند. محلول آبی شامل ۲۵ ۲۱ استات کادمیم ۲۸ ۲۱ استفاده از پودر (CH₂COO)2·2H استات کادمیم ۲۴ با استفاده از پودر (HNCSNH 20)3)، ۲۵ آمونیوم (NH₄OH) تیوره ۳M ۶ (NH₄OH)، و ۲۵ آمونیوم (NH₄OH) ۲۰۵ و ۲۱ های نازک سولفید کادمیم استفاده شده برای تهیه لایه های نازک سولفید کادمیم استفاده شده مدت ۲۵/۵ ساعت در محلول فوق به طور عمودی غوط و را بوده اند. انتظار می رود فرآیند تشکیل لایه نازک طی

واکنش های زیر صورت گیرد [۷]:

$Cd(NH_3)_4^{+2} \rightarrow Cd^{+2} + 4NH_3$	(1)
$SC(NH_2)_2+2OH^- \rightarrow S^{-2}+CH_2N_2+2H_2O$	(7)
$Cd^{+2}+S^{-2}\rightarrow CdS$	(7)

در این تحقیق به بررسی تاثیر بازپخت نمونه ی اولیه (So) در دمای C^o ۴۰۰ به مدت یک ساعت در محیط هـوا (نمونهی S400) پرداخته ایم.

برای شناخت مورفولوژی سطح نمونه ها از دستگاه FESEM مدل S.4160 استفاده شده است. به منظور مشخصه یابی نمونه ها از پراش پرتو X توسط دستگاه Cu_{Ka} – Bruker و اوبسته به خط طیفی Cu_{Ka} با طول موج D&Advance و زاویه ۵۲ در گستره ۲۰–۱۰ طول مروج و برای سنجش طیف های عبور و جذب نوری نمونه ها در گستره طول مروجی T۰۰ ۳۱ از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV.Vis.,Shimadzo – 1800 استفاده کرده ایم.

> نتایج و بحث الف) مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر FESEM لایه های مورد بررسی را نشان می دهد.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا در دو مقیاس ۱m و ۵۰۰ nm. تصاویر ضمیمه، مقطع عرضی نمونه ها را نشان می دهند.

این تصاویر نشانگر آن است که سطح لایه ها از دانه هایی متشکل از ریز-دانه هایی کوچکتر می باشد به طوری که ابعاد دانه ها در نمونه های ۵۵ و S400 به ترتیب در حدود ۴۵ و ۵۳ ۵۵ است. این افزایش اندازه دانه ها بر اثر بازپخت با گزارش دیگر محققین مطابقت دارد [۸ و ۹]. همچنین تصاویر مقطع عرضی حاکی از آن است که

بازپخت تاثیر چندانی بر ضخامت لایه ها نداشـته و مقـدار آن در حدود ۵۰۰ nm می باشد.

ب) خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونـه هـا از الگوهـای پراش پرتو X استفاده شـده اسـت. شـکل ۲ طیـف XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد.



نتایج بدست آمده از این الگوها نشانگر آن است نمونه تازه رشد یافته (S0) دارای ساختار آمورف است، که مشابه با گزارش [۶] که به همین روش در دمای پایین رشد داده شده اند می باشد. اما پس از بازپخت (S400) داده های الگوی پراش نشان دهنده شکل گیری ساختار بس بلوری در فاز هگزاگونال است که شامل قله هایی متعلق به فاز CdS میباشد. صفحات (۱۰۰)، (۲۰۰)، (۱۰۱) و (۱۱۲) به ترتیب مربوط به موقعیت زاویه ای ۲۶/۸۳۰۰ ، ۲۶/۸۹۰ مطابقت مطابقت دارد.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \tag{(f)}$$

$$\delta = 1/D^2 \tag{(a)}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \tag{(6)}$$

که در آن λ طول موج پرتو X، θ زاویه براگ، β تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه می باشد. جدول ۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده نمونه S400، وابسته به قله (۱۰۰).

نمونه	D (nm)	δ(×10 ⁻³ nm ⁻²)	E (10 ⁻³)
S_{400}	54/91	+/321	36/14

ج) خواص الكتريكي

شکل ۳ نمودار تغییرات جریان-ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که مقاومت الکتریکی سطحی نمونه δ از بیشترین مقدار (۸۶ MΩ/sq) و نمونه ۵۵ از کمترین مقدار (۸۶ MΩ (۰/۲) برخوردار است. این تغییرات می تواند گویای تفاوت (۰/۲ حامل های بار آزاد در نمونه ها ناشی از تراکم ترازهای ناکاملی های شبه بخشنده ذاتی (عمدتا تهی جاهای گوگرد) در لایه سنتز شده در نزدیکی لبه نوار رسانش در این لایه ها باشد [۱۰].



شکل ۳: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونـه سـنتز شـده، قبـل و بعـد از بازپخت. تصویر ضمیمه داده های بدسـت آمـده را در بـازه ی جریـان ۴/۰۸ تا ۴/۰A μ- را نشان می دهد.

د) خواص اپتیکی

شکل ۴ طیف عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نمونه ۵۵، با کمترین ضخامت (nm ۴۹۰)، از بیشترین عبور نوری و همچنین کمترین جذب اپتیکی برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند متاثر از تغییرات ضریب شکست ماده بر اثر افزایش میزان رسانندگی الکتریکی لایه پس از بازپخت و همچنین جذب حامل های آزاد ایجاد شده باشد.

با استفاده از داده های طیف جذب (a) می توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه: (α =2.304 a/l) که در آن *I* ضخامت لایه است بدست آورد. آنگاه برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) بر اساس رابطه (αhv)² = $A(hv - E_g)$ و با رسم منحنی ²

۴۸۳

بر حسب hv و تعیین محل برونیابی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ عمل کرد (شکل ۵). نتایج بدست آمده نشانگر آن است که مقدار گاف نواری نمونه ها بترتیب برابر ۲/۳۰ و ۲/۱۰ eV (با دقت ۰/۰۲ eV) می باشد.



شکل ۴: طیف های عبور و جذب اپتیکی در نمونه های مورد بررسی.





چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه پس از بازپخت به مقداری در حدود eV ۰/۲ کاهش یافته است. این تغییرات بخوبی بر پایه افزایش پهنای دنباله نواری ترازهای شبه بخشنده وابسته به تهیجاهای گوگرد مستخرج از داده های جریان-ولتاژ نمونه ها مطابقت دارد، به طوری که So با کمترین میزان تهی جاهای گوگرد (نمونه ی با بیشترین مقاومت سطحی) دارای بیشترین

گاف نـواری و S400 بـا بیشـترین تهـی جاهـای گـوگرد (کمترین مقاومت سطحی) دارای کمترین گاف نواری مـی باشد.

نتيجه گيرى

ما در این تحقیق لایه های نانوساختار CdS را بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی لایه نشانی و در دمای Co ۴۰۰ به مدت یک ساعت، در محیط هوا بازپخت کردیم. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانوذرات به روی سطح نمونه ها بوده که پس از بازپخت اندازه دانه ها افزایش یافته است. طیف های XRD نمونه ها بیانگر ساختار آمورف در نمونه اولیه ی (S0) و ساختار هگزاگونال در نمونه ی بازپخت شده (S400) است. تغییرات کاهشی گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از داده های جریان-ولتاژ، که نشانگر افزایش پهنای دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری ناشی از تهی جاهای گوگرد در لایه است، مطابقت دارد.

مرجعها

[1] K. Sentil, D. Mangalarja, S. K. Narayandass, "Structural and optical properties of CdS thin films", Applied Surface Science, 169, 170, 476-479, 2001.

[2] M.A. Green, K. Emery, "Solar cell efficiency tables", Prog. Photovolt. Res. Appl. 20, 1, 606–614, 2012.

[3]A. Giberti, D. Casotti, G. Cruciani, B. Fabbri, A. Gaiardo, V. Guidi, C. Malagu, G. Zonta, S. Gherardi, "Electrical conductivity of CdS films for gas sensing: selectivity properties to alcoholic chains", Sensor Actuat. B – Chem., 207, 504-510, 2015.

[4] G.X. Liang, P. Fan, Z.H. Zheng, J.T. Luo, D.P. Zhang, C.M. Chen, P.J. Cao, "Room-temperature preparation and properties of cadmium sulfide thin films by ion-beam sputtering deposition", Appl. Surf. Sci., 273, 491–495, 2013.

[5] J. Hiie, K. Muska, V. Valdn, V. Mikli, A. Taklaja, A. Gavrilov, "Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films", Thin Solid Films, 516, 7008-7012, 2008.

[6] R.A. Samanta, D. Debajyoti, "Changes in Optical and Electrical Phenomena Correlated to Structural Configuration in Nanocrystalline Silicon Network", J. Electrochem. Soc., 158, H1138, 2011.

[7] H. Omar Abd-Elkader, Abdallah A. Shaltout, "Characterization and antibacterial capabilities of nanocrystalline CdS thin films prepared by chemical bath deposition", Materials Science in Semiconductor Processing, 35, 132–138, 2015.

[8] H. Metin, R. Esen, "Annealing studies on CBD grown CdS thin films", Journal of Crystal Growth 258, 141–148, 2003.

[9] H. Zhan, J. Kang Li, Y. Cheng, "Preparation and properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition", Optik, 126, 1411–1414, 2015.

[10] M. Shaban, M. Mustafa, A.M. El Sayed, "Structural, optical, and photocatalytic properties of the spray deposited nanoporous CdS thin films; "influence of copper doping, annealing, and deposition parameters", Materials Science in Semiconductor Processing, 56, 329–343, 2016.