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 $400^{o}C$ به مدت یک ساعت بازپخت شد. تصاویر *FESEM* نشانگر تاثیر بازپخت بر مورفولوژی سطح و افزایش اندازه ریز دانه ها از ۴۵ به *nm* 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 *eV* ۲/۱۰ کاهش یافته است.

کلید واژه- سولفید کادمیم، رسوب گذاری حمام شیمیایی، بازپخت، 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 ºC 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.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

مقدمه

سولفید کادمیم (CdS) یکی از مهمترین نیمرساناهای گروه II-VI با پهنای گاف نواری مستقیم در حدود ۲ eV 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 الکترواپتیکی دارد [۱]. از مهمترین این ادوات می 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 می‌توان 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 می‌شود، توجه محققین را به خود جلب کرده است [۱، ۲ و ۵].

ما در این تحقیق لایه نازک سولفید کادمیم را به روش حمام شیمیایی بر روی زیرلایه شیشه تهیه و بازپخت نموده و خواص فیزیکی آنها را باهم مقایسه کرده 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 ml استات کادمیم mM ۲/۴ با استفاده از پودر $(Cd(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O)$، ۲۵ ml تیوره ۶ mM ($H_2NCSNH_2$)، و ۲۵ml آمونیوم ($NH_4OH$) برای تهیه لایه های نازک سولفید کادمیم استفاده شده است. زیرلایه های شیشه در دمای ۶۰°C و pH=۱۱ و به مدت ۲/۵ ساعت در محلول فوق به طور عمودی غوطه ور بوده اند. انتظار می رود فرآیند تشکیل لایه نازک طی واکنش های زیر صورت گیرد [۷]:

$$Cd(NH_3)_4^{+2} \rightarrow Cd^{+2} + 4NH_3 \quad (۱)$$
$$SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow S^{-2} + CH_2N_2 + 2H_2O \quad (۲)$$
$$Cd^{+2} + S^{-2} \rightarrow CdS \quad (۳)$$

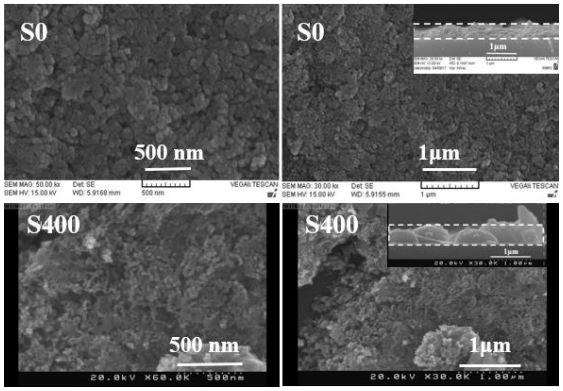
در این تحقیق به بررسی تاثیر بازپخت نمونه ی اولیه (S_0) در دمای ۴۰۰ °C به مدت یک ساعت در محیط هوا (نمونه‌ی S_{400}) پرداخته ایم.

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 D&Advance – Bruker وابسته به خط طیفی $Cu_{K\alpha}$ با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه θ۲ در گستره ۷۰-۱۰ درجه و برای سنجش طیف های عبور و جذب نوری نمونه ها در گستره طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm 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 ۱µm 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 S_0 و S_{400} به ترتیب در حدود ۴۵ و ۵۵ nm 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

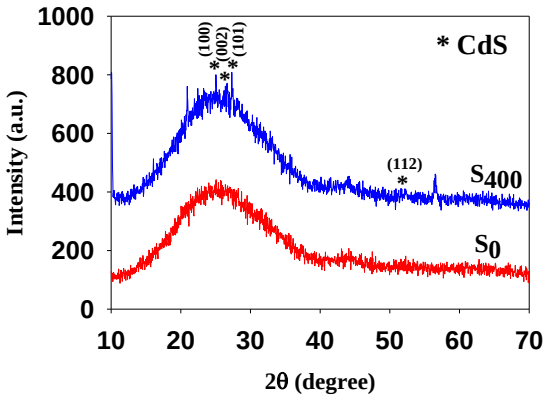
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

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

ب) خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۲ طیف XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد.



شکل ۲: طیف XRD نمونه های تحت بررسی.

نتایج بدست آمده از این الگوها نشانگر آن است نمونه تازه رشد یافته (S_0) 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 (S_{400}) 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)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۱۲) به ترتیب مربوط به موقعیت زاویه ای ۲۴/۸۳۰°، ۲۶/۴۵۰°، ۲۸/۲۱۸° و ۵۱/۸۷۹° می‌باشد که با گزارش [۹] مطابقت دارد.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه اندازه بلورک(D)، چگالی در رفتگی(δ) و کرنش بلوری (ε) در نمونه S_{400} با توجه به روابط زیر پرداخته ایم[۷]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \qquad (۴)$$

$$\delta = 1/D^2 \qquad (۵)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \qquad (۶)$$

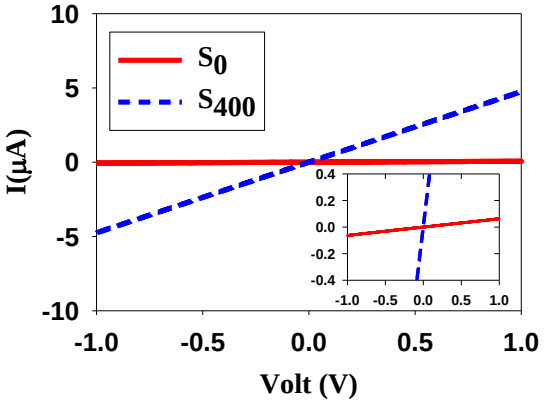
که در آن λ طول موج پرتو X، θ زاویه براگ، β تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه می باشد.

جدول ۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده نمونه S_{400}، وابسته به قله (۱۰۰).

نمونه	D (nm)	δ(×10^{-3} nm^{-2})	ε (10^{-3})
S_{400}	۵۴/۹۱	۰/۳۳۱	۳۶/۱۴

ج) خواص الکتریکی

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 S_0 از بیشترین مقدار (۱۶ MΩ/sq.) و نمونه S_{400} از کمترین مقدار (MΩ/sq. ۰/۲) برخوردار است. این تغییرات می تواند گویای تفاوت در تراکم 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 نمونه سنتز شده، قبل و بعد از بازپخت. تصویر ضمیمه داده های بدست آمده را در بازه ی جریان ۰/۴ تا ۴/۰A- μ را نشان می دهد.

د) خواص اپتیکی

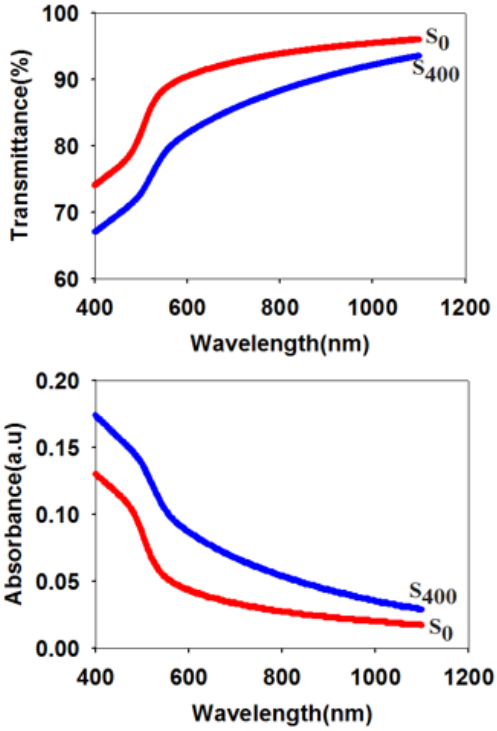
شکل ۴ طیف عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. نمونه S_0، با کمترین ضخامت (nm ۴۹۰)، از بیشترین عبور نوری و همچنین کمترین جذب اپتیکی برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند متاثر از تغییرات ضریب شکست ماده بر اثر افزایش میزان رسانندگی الکتریکی لایه پس از بازپخت و همچنین جذب حامل های آزاد ایجاد شده باشد.

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

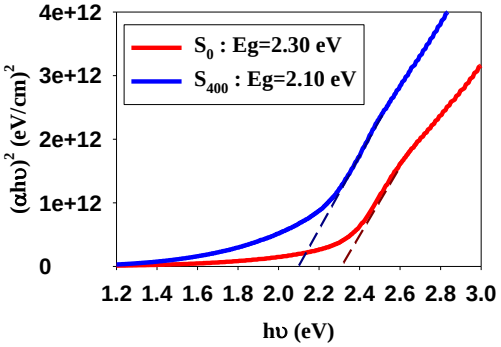
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

بر حسب $h\nu$ 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.



شکل ۵: (الف) تغییرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه های مورد بررسی.

چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم نمونه پس از بازپخت به مقداری در حدود ۰/۲ eV 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 S_0 با کمترین میزان تهی جاهای گوگرد (نمونه ی با بیشترین مقاومت سطحی) دارای بیشترین گاف نواری و S_{400} با بیشترین تهی جاهای گوگرد (کمترین مقاومت سطحی) دارای کمترین گاف نواری می باشد.

نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه های نانوساختار CdS را بر روی زیرلایه شیشه به روش حمام شیمیایی لایه نشانی و در دمای ۴۰۰ °C 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 (S_0) و ساختار هگزاگونال در نمونه ی بازپخت شده (S_{400}) 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.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]