

اثرهای ناخالصی بر روی پهنای گاف انرژی آشکارسازهای نوری سولفید کادمیم

رضا ثابت داریانی و علی نعمتی

گروه فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)

(دریافت مقاله: ۸۰/۶/۲۷ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۱/۸/۴)

چکیده

در این مقاله در ابتدا لایه‌های سولفید کادمیم با شفافیت اپتیکی زیاد و مقاومت ویژه کم ساخته شد. سپس خواص فوتوکاندکتیویته لایه سولفید کادمیم بر روی زیر لایه شیشه‌ای در گستره از دمای اتاق تا 200°C مورد مطالعه قرار گرفت. نهایتاً ناخالص سازی لایه سولفید کادمیم با فلزات مس، نقره، طلا و آلومینیوم انجام گرفت. در نمونه‌های سولفید کادمیم ناخالص شده با مس، نقره و طلا موفق به ایجاد مراکز تله شدیم و قله منحنی ($I-l$) به سمت انرژیهای کمتر (طول موجهای بلندتر) جابه‌جا شد. هدف مقاله استفاده از یک روش آزمایش جدید و ابتکاری برای ناخالص سازی و تاثیر دما بر روی فوتوکاندکتیویته لایه سولفید کادمیم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: انرژی گاف، سولفید کادمیم، ناخالص سازی، فوتوکاندکتیویته

۱. مقدمه

تحقیقات فراوانی در ۴۵ سال گذشته درباره سولفید کادمیم انجام شده است. سولفید کادمیم یکی از مهمترین نیمه رساناها با پهنای گاف مستقیم در حدود $2/42$ الکترون ولت در دمای اتاق است که پهنای گاف آن در ناحیه طیف مرئی قرار دارد [۱]. لایه‌های نازک سولفید کادمیم را با روشهای مختلفی می‌توان تهیه نمود، نظیر تبخیر گرمایی [۲ و ۳]، جایگذاری بخار شیمیایی [۴ و ۵]، تبخیر به وسیله پالسهای لیزر [۶ و ۷]، تبخیر گازی [۸] و کندوپاشی توسط فرکانسهای رادیویی [۹ و ۱۰]. از میان روشهای فوق، روش جایگذاری بخار شیمیایی یک روش مناسب و ارزان برای ساخت سطح بزرگ لایه نازک در دماهای نزدیک دمای اتاق است. در این روش می‌توان واکنشهای شیمیایی در محلول را کنترل کرد [۱۱].

خواص الکتریکی سولفید کادمیم تا حدود زیادی به پارامترهای ساخت بستگی دارد [۱۲]. معلوم شده است که،

مقاومت لایه‌های سولفید کادمیم تهیه شده از طریق تبخیر حرارتی در خلا تابعی از ضخامت لایه و آهنگ رونشستی (جایگذاری) می‌باشد. در مورد لایه‌های ضخیم $10-40$ میکرون که در این حالت برای سلولهای فتوولتایی استفاده می‌شود، مقاومت ویژه بین ۱ تا 100 اهم سانتیمتر می‌باشد. لایه‌های سولفید کادمیم به مقدار زیاد فوتوکاندکتور هستند و در دمای بالاتر از دمای اتاق، تحرک آن به طور نمائی با دما افزایش می‌یابد [۱۳].

به وسیله آنیل کردن (بازپخت) لایه‌ها در محیطهای مختلف قابل کنترل، می‌توان مقاومت مورد نیاز را به دست آورد. آنیل کردن در هوا، ازت، هیدروژن و در خلا از دمای اتاق تا 400K ملاحظه شد یک افزایش ناگهانی در میزان غلظت حامل n و در تحرک پذیری صورت می‌گیرد، که در نتیجه کاهش مقاومت را در پی دارد [۱۴].

۲. روش آزمایش

روشی که برای ساخت لایه‌های نازک سولفید کادمیم بر روی زیر لایه شیشه‌ای (لامل شیشه‌ای) انتخاب نمودیم، روش تبخیر در خلا می‌باشد. تبخیر مواد پودری، نظیر سولفید کادمیم، به علت تماس مستقیم پودرهای زیرین به بوت، هنگام لایه نشانی مواد پودری که در تماس مستقیم با بوت هستند، شروع به جوشیدن نموده در نتیجه باعث خارج شدن و پاشیدن مواد فوقانی که در روی مواد پودری زیر قرار دارند خواهد شد. اگر بخواهیم این کار را به آهستگی و با جریان کم انجام دهیم، به علت انرژی کم ذرات تبخیری، بیشتر مواد تبخیری از طریق مکش پمپا خارج خواهند شد. بنابراین لازم بود، سیستمی ایجاد شود که معضلات فوق را نداشته باشد.

یکی از این روشها قرار دادن بوت به صورت وارونه (شکل ۱-الف)، طوری که روی بوت اولی را بپوشاند بود که با تغییراتی که به بوت فوقانی دادیم، کاملا متناسب و بدون درز و جدایی روی هم قرار می‌گرفت. در ابتدا بر روی بوت فوقانی چندین روزنه ایجاد نمودیم (شکل ۱-ب)، وقتی که نمونه ساخته شده با این بوت مورد بررسی قرار گرفت، ملاحظه شد مقدار زیادی از مواد به اطراف رسوب نمود که سبب آلودگی و رسوب مواد به داخل محفظه و کلاهک و ملزومات آن شد. چندین روش دیگر جهت بهبود و رفع این نقیصه صورت گرفت، اهم آن به شرح زیر است:

۱. بوت فوقانی فقط از یک ردیف سوراخ ریز که در امتداد طول زیر لایه بود ساخته شد (شکل ۱-ج).
۲. بوت فوقانی فقط از یک شکاف باریک به طول ۳ میلی‌متر که در امتداد طول زیر لایه بود ساخته شد (شکل ۱-د).
۳. بوت فوقانی فقط از یک روزنه که درست در مرکز بوت فوقانی قرار داشت ساخته شد (شکل ۱-ه).

از این سه مورد اصلاح شده که ساخته شد، مورد سوم از بهترین روشها جهت لایه نشانی سولفید کادمیم بود. بعد از مدتی متوجه شدیم که در اثر عبور جریان از بوت و گرم شدن آن، بوت فوقانی از بوت تحتانی فاصله گرفته و سولفید کادمیم از آن به اطراف پاشیده است و محفظه را آلوده می‌کند.

برای رفع این نقص، ابتدا از بوت های فرسوده صفحه باریکی به ابعاد یک سانتیمتر در ۳ میلی‌متر انتخاب نمودیم و آن

لایه‌های تهیه شده با روش تبخیر حرارتی در خلا بر روی زیر لایه‌های خشتی، معمولا دارای بافتی بس بلوری است. زیر لایه‌های خشتی شامل زیر لایه‌های شیشه‌ای و بی شکل می‌باشند و همانند لایه‌های نازک فلزی، دارای جهات اتفاقی می‌باشند. در لایه‌های نازک سولفید کادمیم، معمولا فاز ورتسایت هگزاگونال غالب است [۱۴].

هنگامی که لایه‌های سولفید کادمیم در تماس با فلزات معین، در بالای یک دمای بحرانی معلوم حرارت داده می‌شوند، این لایه‌ها با تشکیل بلورهای بزرگتر و تغییر جهت گیری مجدداً، بلوری می‌شوند. گیلز که اولین بار این پدیده را در سولفید کادمیم مشاهده نمود، دریافت که ایجاد تبلور مجدد با استفاده از فعال کننده های نقره و مس، بلورهایی بسیار بزرگتر تولید می‌نماید. در حالیکه In و Al و Bi و Zr و ZnS بلورهای کوچکتری را باعث می‌شوند. چندین روش به منظور ایجاد تبلور مجدد توسعه یافته اند. در روشی که اولین بار توسط گیلز شرح داده شده است، لایه نازکی از فعال کننده در حدود 100\AA از فلز مورد نظر بر روی لایه سولفید کادمیم جایگذاری شد و سپس در یک اتمسفر گاز بی اثر در بالاتر از یک دمای بحرانی بازپخت انجام گرفت. انواع دیگر این روش، شامل جایگذاری لایه سولفید کادمیم بر روی یک زیر لایه پوشیده با فعال کننده و یا به وسیله هم تبخیری سولفید کادمیم و فعال کننده بر روی زیر لایه می‌باشد. در روش نشان دادن ناخالصی یا ریز تبلور لایه‌ها، در پودر سولفید کادمیم ناخالصی مس یا نقره (به عنوان پذیرنده‌ها) و گالیم یا کلر (به عنوان دهنده‌ها) وارد و در هوا یا در آرگون حرارت داده می‌شوند. روشهای آلی فلزی نیز به این منظور استفاده شده اند. در این روشها، لایه سولفید کادمیم در یک مایع بی اثر داغ شامل مقادیری جزئی از یک ترکیب آلی فلزی قرار داده می‌شود [۱۴].

در این مقاله از یک روش آزمایش جدید و ابتکاری استفاده شد که در بخش روش آزمایش به طور مبسوط توضیح داده خواهد شد. از این روش برای ناخالص سازی و تاثیر دما بر روی فوتوکنداکتیویته سولفید کادمیم استفاده شد. هدف اصلی این مقاله این است که می‌توان با روش آزمایشی ابتکاری که با توجه به امکانات و شرایط دستگاههای کشور قابل انعطاف و اجرا باشد؛ آزمایشهایی را انجام داد که با نتایج دیگران در توافق باشد.

به علت حساسیت بسیار بالای الکترومتر، نیاز به اتصال زمین، با کارائی بسیار بالا بود، لذا از اتصال زمین دانشگاه که در عمق بیست متری نصب شده بود استفاده کردیم. برای حذف القاهای ناشی از شخص آزمایش کننده و دستگاههای موجود در آزمایشگاه، سیستم اندازه گیری را پوشش فلزی حفاظ از جنس آلومینیم دادیم سپس پوشش فلزی و تمام پایه های نگهدارنده را به اتصال زمین متصل کردیم. تمام فیلترهای به کار رفته جهت اندازه گیری جریان نمونه ها از شرکت Leybold آلمان بود.

خلوص مواد خام استفاده شده عبارت بودند از: سولفید کادمیم ساخت شرکت Merck با خلوص Suprapur، پودر نقره با خلوص ۹۹/۹٪ ساخت شرکت Johnson Matthey Chemicals، پودر مس و پودر آلومینیم ساخت شرکت Merck و طلا با عیار ۱۸ بودند.

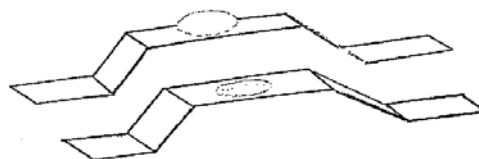
۲.۱. اثر دمای زیر لایه در هنگام لایه گذاری

این کار با ساخت نمونه هایی با لایه نازک سولفید کادمیم در بازه دمایی زیر لایه از دمای اتاق الی 200°C انجام گرفت. در تمام آزمایشها پس از لایه گذاری برای ایجاد اتصال اهمی دو طرف روی نمونه را لایه نشانی آلومینیم انجام می دادیم. اندازه گیری جریان فوتوکاتداکتیویته به این صورت انجام می شد که نور منتشر شده از چراغ رویتر پس از عبور از فیلترهای مختلف به نمونه برخورد می کرد و جریان توسط الکترومتر اندازه گیری می شد. شکل ۲ طرح شماتیک اندازه گیری جریان فوتوکاتداکتیویته را نشان می دهد.

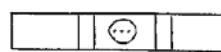
لازم به تذکر است، برای رسیدن به دماهای زیر لایه بالاتر از 120°C به علت گاز پس دهی گرمکن، زمان زیادی برای رسیدن به فشار پائین مورد نیاز بود. حتی این زمان برای نمونه 200°C به شش ساعت رسید.

۲.۲. ناخالص سازی سولفید کادمیم

برای وارد کردن ناخالصی به لایه های سولفید کادمیم از سه روش استفاده کردیم که عبارتند از: جایگذاری ناخالصی بر روی لایه های نازک کامل شده و پخش آن؛ ناخالص کردن بار درون بوته؛ هم تبخیری سولفید کادمیم و ناخالصی با استفاده از منابع جداگانه. وارد کردن ناخالصی مس؛ طلا؛ نقره و آلومینیم به سولفید کادمیم به هر سه روش فوق انجام شد. لیکن روش سوم را به عنوان بهترین روش برگزیدیم.



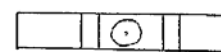
(الف)



(ج)



(ب)



(ه)



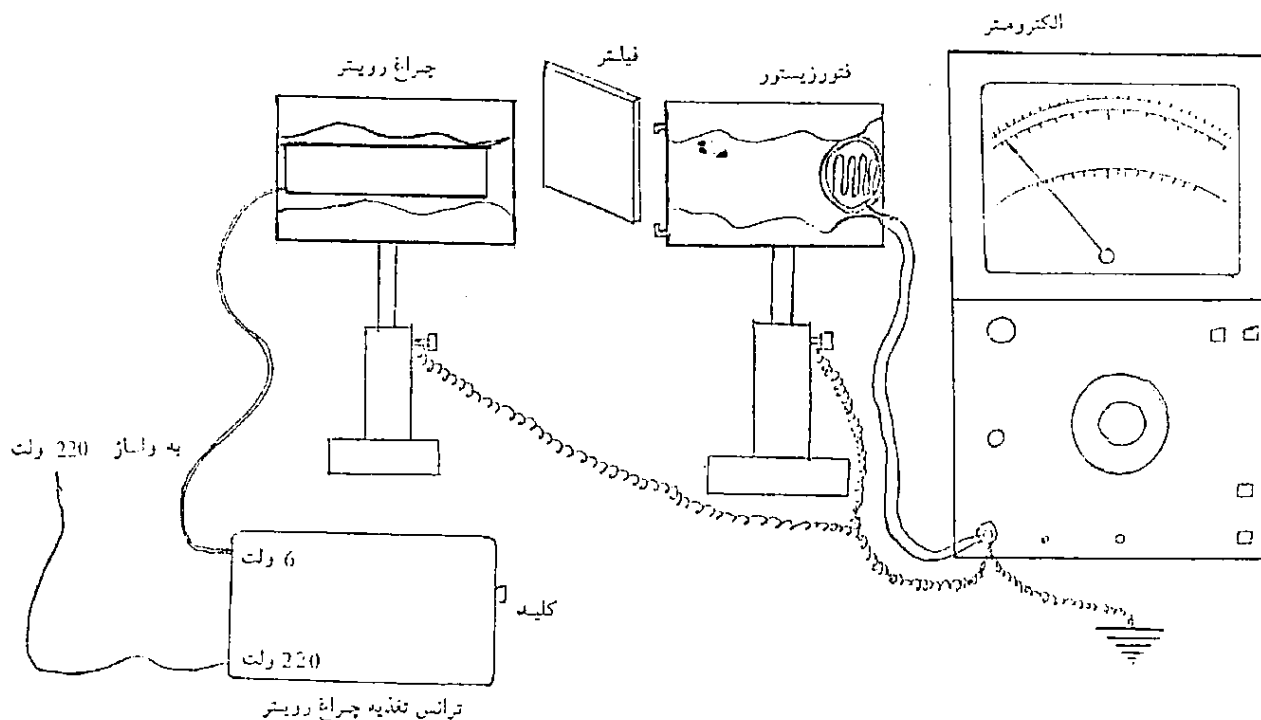
(د)

شکل ۱. تغییرات ایجاد شده در بوته مولیبدن: (الف) بوته و درپوش آن، (ب) بوته با روزنه های زیاد، (ج) بوته با روزنه هایی در امتداد طول زیر لایه، (د) بوته با شکاف کوچک و (ه) بوته با یک روزنه.

را به شکل ناودانی درآوردیم و در دو طرف سطح تماس بوته فوقانی و تحتانی قرار دادیم. سپس با انبردست انرا محکم کردیم، با ایجاد این روش حدود ۶۰٪ در مصرف مواد صرفه جوئی شد و از آلودگی دستگاه نیز کاسته شد.

در این حالت بعد از مدتی ناودانهایی که دو طرف بوته ها محکم می گردید کار اولیه خود را انجام نمی داد. آخرین روشی که برای رفع این نقیصه انجام شد، بدین صورت بود که بوته فوقانی را در قسمت وسط آن بدون حرکت و ثابت نمودیم و دو طرف آن را به سمت بالا تا حد معینی خم کردیم. با این عمل، حفره محتوی مواد تبخیری دقیقاً توسط حفره فوقانی پوشیده می شد و با بستن دو بوته به پایه هایی که جریان از آن عبور می کند این تماس بیشتر می شد. حتی در دمای زیاد بوته، بین دو بوته فوقانی و تحتانی فاصله ایجاد نمی شد.

دستگاهی که برای لایه گذاری در خلا استفاده کردیم، ساخت کارخانه Leybold آلمان مدل D6A بود. از یک گرمکن برای حرارت دادن زیر لایه استفاده می شد. دمای زیر لایه توسط ترموکوپل از نوع مس - کنستانتن اندازه گیری می شد. مانیتور دیجیتالی ترموکوپل جهت خواندن دمای زیر لایه مدل 2100A ساخت شرکت Fluke بود. ابزار اندازه گیری جریان یک دستگاه الکترومتر ساخت شرکت Keithley آلمان مدل 610C بود. پرتوافکن (چراغ رویتر) ساخت شرکت Leybold آلمان با لامپ ۶ ولت و ۵ آمپر بود. همان طور که می دانیم خود لامپها هم یک پاسخ طیفی دارند؛ در ابتدا این منحنی طیفی را بدست آوردیم و سپس شدت ورودی با این پاسخ طیفی لامپ را نرمالیزه کردیم.



شکل ۲. طرح شماتیک اندازه‌گیری جریان فوتوکاندکتیویته.

۳. نتایج

لازم به ذکر است که در این روش نسبت مس به سولفید کادمیم $1/9$ بود. در سایر نمونه‌ها که نسبت آنها $2/8$ و $3/7$ بود تغییر محسوسی در انرژی گاف مشاهده نشد و یا اگر تغییری جزئی ایجاد شده بود با توجه به بازه فیلترهای استفاده شده، قادر به تعیین مقدار تغییر انرژی گاف نبودیم.

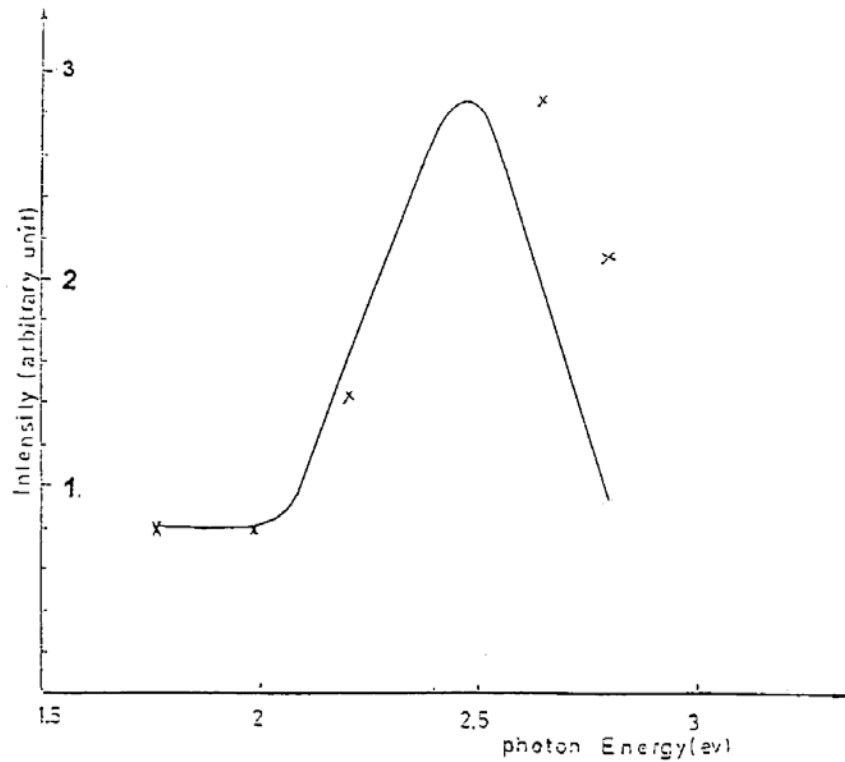
با وارد کردن ناخالصی نقره با نسبت $1/9$ و $2/8$ هیچ تغییری در انرژی گاف مشاهده نشد. اما وقتی نسبت نقره به سولفید کادمیم را به نسبت $3/7$ تغییر دادیم، تغییر در انرژی گاف به سوی قرمز مشاهده شد. شکل ۴ یکی از این منحنیها را نشان می‌دهد، بقیه منحنیها مشابه بودند.

یکی دیگر از عناصری که به سولفید کادمیم وارد نمودیم، طلا بود. در حالتی که نسبت طلا به سولفید کادمیم $3/7$ بود، مراکز تله در انرژی گاف سولفید کادمیم ایجاد نمودیم که این مراکز تله تغییر انرژی گاف را به سوی قرمز نشان داد. نسبتهای وزنی طلا به سولفید کادمیم $1/9$ و $2/8$ تغییر محسوسی را نشان نداد.

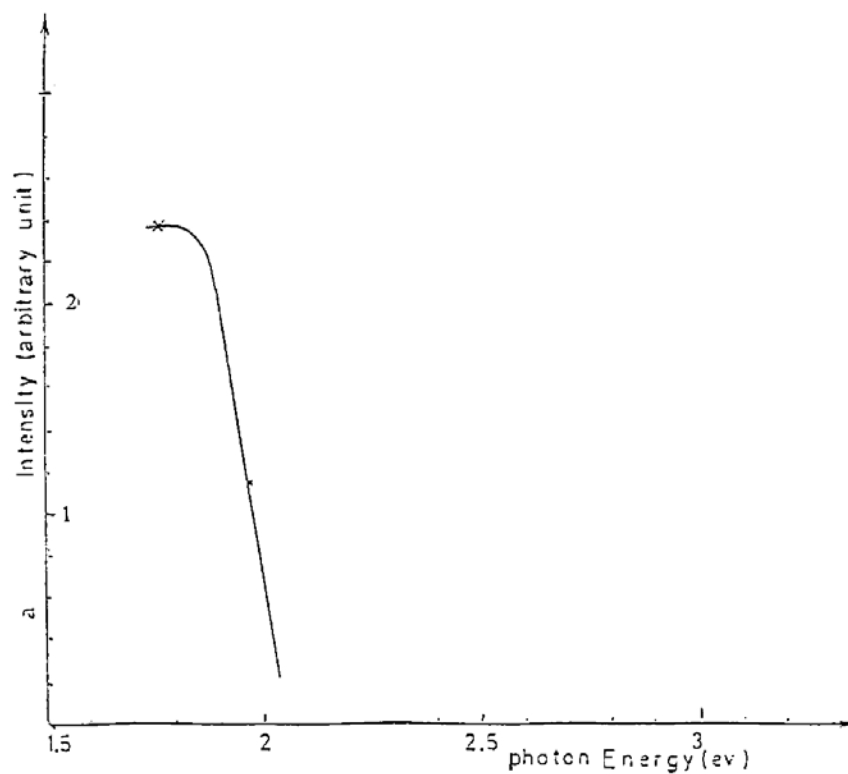
برای تزریق ناخالصی آلومینیم به سولفید کادمیم از هر سه روش ذکر شده استفاده شد. ولی هیچکدام از نمونه‌های ساخته شده تغییری در انرژی گاف نمونه ایجاد نکرد. حتی با تغییر

شکل ۳ منحنی به دست آمده در دمای زیر لایه 90°C را نشان می‌دهد. این منحنی وجود انرژی گاف در $2/42$ الکترون ولت را نشان می‌دهد. این کار را چند بار تکرار کردیم و همواره به دست آمد که قله منحنی در $2/42\text{eV}$ قرار می‌گرفت. لیکن برای روشتر شدن، نقاط تجربی را با ضربدر مشخص کرده ایم. در تمام اندازه‌گیریها Dark Current را قبلا اندازه می‌گرفتیم و چون پاسخ مربوط به آن چندان قابل ارزش نبود لذا به نظر ارزش مقایسه نیز نداشت. تغییرات انرژی گاف در بازه دمایی از دمای اتاق تا 200°C محسوس نبود. مقالات دیگر تغییرات انرژی گاف را در محدوده مذکور، $0/2$ الکترون ولت ذکر کرده‌اند [۱]. با توجه به بازه فیلترهایی که استفاده کردیم و در حدود 40 نانومتر بود، اگر تغییراتی هم وجود داشت به اندازه‌ای کوچک بود که حتی فیلترهای استفاده شده قادر به ثبت این تغییرات نبودند. لیکن به نظر می‌رسد نتایج با مقاله مرجع [۱] قابل مقایسه و در توافق باشد.

توانستیم با وارد کردن ناخالصی مس در سولفید کادمیم، در پهنای گاف سولفید کادمیم، مراکز تله ایجاد کنیم که این مراکز باعث تغییر پیک منحنی، به سمت انرژیهای کمتر (قرمز) شد.



شکل ۳. نمودار منحنی جریان نوری (فوتوکانداکتیویته) بر حسب انرژی در دمای زیر لایه 90°C .



شکل ۴. با وارد کردن ناخالصی نقره، تغییر قله به سوی قرمز متمایل می‌گردد. نسبت مقدار ناخالصی نقره به سولفید کادمیم $3/7$ می‌باشد.

برای نمونه‌های با ناخالصیهای طلا و نقره کاملاً از نظر تجربی تایید شد. ولی برای ناخالصی مس نسبت کمتر، این تغییر را نشان داد و برای نسبت بیشتر ناخالصی، تغییر محسوسی در انرژی گاف مشاهده نشد. همچنین اگر تغییری جزئی ایجاد شده بود، با توجه به بازه فیلترهای استفاده شده قادر به تعیین مقدار تغییر انرژی گاف نبودیم. این نتیجه گیری با مقالات دیگران نیز در توافق می‌باشد [۱، ۲، ۳، ۱۸].

نسبت آلومینیم به سولفید کادمیم و با ساخت تعداد زیادی نمونه نیز نتیجه‌ای به دست نیامد.

با وارد کردن ناخالصیهای مس، نقره و طلا به نمونه‌های ساخته شده، در نسبتهای معینی توانستیم تغییر انرژی گاف به سوی قرمز را مشاهده کنیم ولی با هر نسبت ترکیبی آلومینیم به سولفید کادمیم هیچ تغییر انرژی گاف مشاهده نشد [۱۵-۱۸]. به نظر می‌رسد که با افزایش دانسیته ناخالصیها، تغییر انرژی گاف به سوی قرمز بیشتر خود را نشان می‌دهد که این موضوع

مراجع

- G VazquezLauna, A Zehe and O Zelaya-Angel, *Cryst. Res. Technol.* **34**(8), (1999) 949-958.
- J Ebothe, "Modeling of optical and electrical behaviour of semiconducting thin films", *J. Appl. Phys.* **77**(1), (1995) 233-239.
- Y J Shin, S K Kim, B H Park, T S Jeong, H K Shin, T S Kim and P Y Yu, "Photocurrent study on the splitting of the valence band for a CdS single crystal platelet", *Phys. Rev. B* **44**(11), (1991) 5522-5526.
- G Stanly, *Cadmium sulfide solar cells*, Vol. 5, Academic Press (1975).
- S M Sze, *Semiconductor devices physics and technology*, John Wiley & Sons (1985).
- S Larch, *Photoelectric material and device*, D VanNostrand Company Inc. (1965).
- E M Pell, *Proceeding of the third international conference on photoconductivity*, Pergamon Press (1971).
- L V Borkovskaya, B M Bulakh, L Y Khomenkova and I K Markevich, "Silver- related local centers in cadmium sulfide", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **4**(3), (2001) 163-167.
- C T Tsai, D S Chuu, G L Chen and S L Yang, "Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films", *J. Appl. Phys.* **79**(12), (1996) 9105-9109.
- T Hayashi, T Nishikura, T Suzuki and Y Ema, *J. Appl. Phys.* **64**(7), (1988) 3542-3550.
- M Dai, L Horng, W F. Hsieh, Y Shih, C T Tsai and D S Chuu, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, (1992) 484.
- V Canevari, N Romeo, G Sberveglieri, S Azzi, A Tosi, M Curti and L Zanotti, *J. Vac. Sci. Techol.* **A2**, (1984) 9.
- H Uda, S Ikegami and H Sonomuras, *Jan. J. Appl. Phys.* **29**, (1990) 30.
- H S Kwok, J P Zheng, S Witanachchi, P Mattocks, L Shi, Q Y Ying, X W Wang and D T Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **52**, (1988) 1095.
- C M Dai, W F Hsieh and D S Chuu, *Appl. Phys. Lett.* **59**, (1991) 3273.
- M Agata, H Kurase, S Hayashi and K Yamamoto, *Solid State Commun.* **76**, (1990) 1661.
- I Martil, G Gonzalez-Diaz, F Sanchez-Quesada and M Rodriguez-Vidal, *Thin Solid Films* **90**, (1982) 523.
- I Martil, G Gonzalez_diaz and F Sanchez-Quesada, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, (1984) 1491.