تأثیر ناخالصی فلزی Cu بر ساختار بلوری و خواص اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک سولفید کادمیوم

عبدالجواد نوینروز و محمدرضا محمدی

۱ – پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران ۲ – گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان

چکیدہ

واژههای کلیدی: سولفین کادمیوم، لا یه های نازک، ناخالصی فلزی، ساختار بلوری و خواص اپتیکی و الکتریکی

Effect of Cu metallic impurities on structural, optical and electrical properties of cadmium sulfide thin films

A.J.Novinrooz¹ and M.Mohammadi²

1. Materials research School, Nuclear Science and Technology 2. Physics Group, Faculty of Science, Sistan and Baluchestan University

Abstract: Thin films of Cadmium Sulfide have been deposited on glass substrates by thermal evaporation technique under the pressure of $p=3 \times 10-6$ Torr. The rate of deposition and thickness of the films were taken fixed at 3.5nm/s and 550 nm respectively. Some of the CdS specimens were selected for indirect implantation of Copper with different densities. The crystalline structure of the samples was investigated by X- ray diffractometry (XRD). It was revealed that hexagonal structure with [002] plane of reflection at 165 C° is remained the same in CdS films before and after Cu implantation. In

other word, doping of Cu atoms do not change the crystal phase, but only enhance the peak intensity at [002] plane. In this paper variation of refractive index and band gap of composites (i.e CdS and CdS:Cu) with substrate temperature and copper densities were studied. It was found that, band gap of samples varies between 2.43 ev to 2.48 ev. Also, that of refractive index variation was between 1.75 to 2.51 ev. The electrical properties of CdS planes un doped and doped with Cu ,examined by four point probe in which, the resistivety of CdS from 5.2 \times 103 Ω Cm was reduced to 9×10 -3 Ω Cm by Cu implantation.

Key words: *Cadmium Sulfide, Metallic Impurities, Optical, Electrical, Structural, Thin Films* **E-mail of corresponding author (s):** *a novin@aeoi.org.ir*

مقدمه

۱.

در گروه ترکیبات II-IV سولفید کادمیم جایگاه خاصی دارد که به لحاظ ویژگی های فیزیکی مانند توان تراگسیلی بالا، شفافیت اپتیکی بالا و طول پخش زیاد مورد مطالعه گسترده قرار گرفته است [1, 2.3]. از لایه های نازک CdS در ساخت قطعات الکترونیکی، سلول های فتوولتایی، آشکارسازهای نوری استفاده زیاد شده است [4, 5]. برای تهیه این لایه ها روش های مختلف در منابع ذکر شده اند که عمدتاً عبارتند از: تبخير حرارتی (PVD) ، حمام شيميايي (CBD) رونشست مولکولی (MBE) و پالس لیزری [6]. در سالیان اخیر با روش CBD لایه های بسیار نازک ۴۰ تا ۵۰ نانومتر تهیه شده است [7]. ترکیب CdS اگر چه متجاوز ازنیم قرن است که به طور مداوم توسط گروه-های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است اما نتایج گزارش شده از نانو سیم های ساخته شده از CdS بسیار جالب و قابل توجه هستند (۱۱–۸). این بدان معنی است که تحقیقات بر روی CdS یایان نگرفته و زمینه کار هنوز هم فراهم است . خواص ایتیکی لایه های نازک CdS در نزدیکی لبه جذب اپتیکی، کاربری این ترکیب را در ساخت قطعات اپتو– الکترونیکی و الکتریکی افزایش داده است . مقاله نتایج ساخت پنجره های اپتیکی توسط CdS را گزارش کرده و نحوه بهرهبرداری از آن را در فناوری سیستمهای فتوولتائی با راندمان تبدیل بالاتر توضیح داده است. همچنین نشان داده شده است که عمده ترین ترکیب , CdSe , CuS , SnO $_2$ با هم نهادهائی مانند CdS و $Cu_{1-x}Se_x$ کاربرد وسیع تری دارند در این CdTe صورت ضخامت لایه های ایجاد شد ه با این ترکیبات حائز اهمیت می شود. میزان ضخامت لایه های CdS پوشش داده شده استفاده از آن را متنوع کرده است . برای مثال، در ضخامت کمتر از میکرون پنجره اپتیکی ساخته شده [7] و

¹. PVD : Physical Vapor Deposition

آشکارسازهای مختلف درست کردهاند [13]. در ساخت این قبیل قطعات اپتیکی خصوصیات لایه CdS ب عنوان یک زیرساختار بدون شک مهم تلقی می شود. زیرا، در صورت داشتن نقص شبکه، حامل 🛛 های بار دستخوش تغییرات نامطلوب می شوند. یکی از راه های بهبود کیفیت لايەھا، عمليات حرارتي پس از لايه گذاري مي باشد كه سبب رشد و افزایش اندازه دانه ها میگردد. اما برای لایههای نازک (کمتر از میکرون) احتمال ایجاد نقص در اثر عمليات حرارتي نيز بسيار زياد است [14]. از اين رو، ب نظر می رسد بهبود کیفیت لایه ها در زمان لایه نشانی که با کنترل پارامترهای مربوطه صورت بگیرد، سودمندتر و اثریذیری بیشتری داشته باشد. در حقیقت، یکی از چالش -های این مقاله رسیدن به این هدف مهم است. بدین منظور، اثر دمای زیرلایه و اعمال ناخالصی فلزی (مس) و تأثیر این دو بر رفتار اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CdS مورد پژوهش قرار گرفته و نتایج حاصل از آن تفسیر و توضیح داده شدهاند.

حال آن که با ضخامت میکرونی (0/5-2 µm) از آن

روش آزمایش

مقداری پودر سولفید کادمیوم با درجه خلوص ۹۸/۹٪ که از شرکت دارویی مرک آلمان تهیه شده بود در داخل بوتهای از جنس تانتالیوم در دستگاه تبخیر در خلاء با مدل Edward Auto 306 ریخته میشود. خلاء اولیه دستگاه که torr ^۶-۱۰ و خلاء در ناحیه کا ر ۲۰۲۳ نظیم میگردد. زیرلایههایی از جنس شیشه معمولی قبل از تعبیه میگردد. زیرلایههایی از جنس شیشه معمولی قبل از تعبیه زمایشگاههای لایه نازک، از قبیل استفاده از آلتراسونیک، قرمایشگاههای لایه نازک، از قبیل استفاده از آلتراسونیک، و سپس با استفاده از جریان هوای گرم خشک می شوند. از آنجا که دستگاه مذکور مجهز به سیستم ضخامت سنج کوارتز می باشد. امکان ضخامت سنجی لایه ها در حال لایه نشانی به خوبی فراهم می شود. آهنگ لایه نشانی

². CBD : Chemical Bath Deposition

³. MBE : Molecular Beam Epitaxy

۳.۵ nm/s و میانگین ضخامت لایه ها ۵۵۰ nm که قبلاً بررسی و تعیین شده بودند، در طول آزمایشات ثابت ن گه داشته شدند [21]. ب منظور مطالعه اثر حرارت بر رفتار لایههای CdS ، نمونهها در دماهای مختلف بین C ۳۵° تا ۲۲۵°C لایه نشانی شدند. تعدادی از نمونه های CdS که دارای مقاومت ویژه پایین تری بودند انتخاب شده و با Ion Modification (MBM) استفاده از دستگاه Beam Mixing، عنصر مس با چگالی های ب عنوان $(*\cdot,*\cdot)^{\mathsf{t}}$ at/cm³ و $(*\cdot,*\cdot)^{\mathsf{t}}$ at/cm³ ناخالصي فلزي بوطور غير مستقيم كاشته شدند . قابل ذكر است که دمای نمونه ها به هنگام کاشت حدوداً ۵۴۰ درجه سانتی گراد بود که طبق بررسی های به عمل آمده این دما درساختار بلوری نمونه ها هیچ تأثیر نداشته است [۲۱]. آنالیز الگوهای پراش اشعه X نمونهها (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیس مدل PM 1840، با لامپ آند مسی انجام شد. براي مطالعه ساختار ريز ميكروسكب الكتروني روبشی SEM مدل فیلپس 30-XL و بررسی مقاومت الكتريكي نمونه ها از روش چهار نقطه اي كاو ، استفاده گردید. نهایتاً خواص اپتیکی وثابت های آن در فیلم های CdS و CdS:Cu ب کمک دستگاه اسیکترفتومتر Carry -17-D دو باریکهای مورد بررسی و پژوهش قرار گرفتند. آنالیز عنصری و آرایه عمقی عناصری در نمونه ها با ب کارگیری و بهره برداری از سیستم طیف سنجى تحريكى - ايتيكى تخليه نورانى GDS-ES مدل JY - 500 انجام شد.

بحث ونتایج الف) بررسی ساختار بلوری الگوی پراش اشعه X (XRD) لایههای نازک سولفید کادمیوم و لایههای آلاییده با مس مورد بررسی قرار گرفتند. شکلهای ۱ (الف و ب) مربوط به نمونههایی هستند که در آن لایه های CdS بدون آلاییدگی به ترتیب در دمای زیرلایه C ° ۱۶۵ وC

شدهاند . آزمایش های ب عمل آمده بر روی تعداد زیادی از نمونهها مشخص نمودند که همه لایه هایی که در دمای کمتراز C° ۱۶۵ تهیه می شوند بی شکل اند و ساختار بلوری معینی ندارند، اما، همانگونه که در شکل های مذکور دیده می شود، ساختار هگزاگونال با جهت رشد ترجیحی در صفحه (۰۰۲) در هر دو دما ب ه خوبی آشکار است . گزارشات مشابه ی را مقالات [8 و14] ارائه نموده اند. شدت پراش منتسب به دمای زیرلایه C° ۲۲۵ بیشتر از دمایC° ۱۶۵ بوده و پراش از صفحات دیگر در این نمونه کاهش یافته است شکل ۱ (ب) . به بیان دیگر، اندازه دانه-های رشد یافته دردمای °C ۲۲۵ بیشتر از دمای °C مى باشد. در شكل ٢، الكوى پراش اشعه ايكس نمونههای سولفید کادمیوم آلائیده به مس نشان داده شده است. شکل ۲ (الف) متعلق به CdS:Cu با مس انباشت شده با چگالی ۲×۱۰^{۲۱}at/cm³ و شکل ۲ (ب) مربوط به انباشت با مس به چگالی at/cm³ می باشند. ملاحظه می شود که شدت پراش در شکل۲ (ب) بیشتر است. از این رو انباشت با چگالی بیشتر شرایط مناسب تری را برای کاشت مس فراهم می سازد. اگر شکل های ۱و۲ با یکدیگر مقایسه شوند، می توان این نتیجه را گرفت که وجود مس در ماتریس لایه های CdS ساختار کریستالی هگزاگونال را تغییر نمیدهد. اما باعث افزایش شدت پراش در صفحه (۰۰۲) میشوند. اگر چه توجیه قوی برای این افزایش نتوانستیم ارائه کنیم اما تکرار آن در نمونه های متعدد به عنوان یک مشاهده تجربی قابل ذکر است.

ب) بررسی مقاومت الکتریکی مطالعه مقاومت الکتریکی، ابزار سودمندی برای شناخت خصوصیات و رفتار لایه های نازک می باشد . از این رو، نمونههای زیادی در شرایط مختلف آزمایشگاهی جهت بررسی مقاومت الکتریکی سولفید کادمیوم و سولفید کلامیوم آلائیده با مس با روش چهار نقطه ای کاوه به عمل آمد. شکل ۳ نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی فیلمهای



نازک CdS که در دمای مختلف زیرلایه بر روی شیشه و با نرخ انباشت ۳.۵ nm/s لایه نشانی شده است را نشان میدهد. همانگونه که از این نمودار بر می آید، مقاومت لایهها با افزایش دمای زیرلایه افزایش می یابد. اساساً، لایه-های نازک که به روش تبخیر در خلاء تهیه می شوند و نسبت اتمی کاملی دارند دارای مقاومت بالایی تا (Ω cm) ۱۰^۵ هستند. البته با کنترل ضخامت لایه، آهنگ تبخیر و دمای زیرلایه می توان به حاملهای بار و مقاومت دلخواه

دست یافت [15]. مشاهده ما حاکی از آن است که افزایش مقاومت الکتریکی با دمای زیرلایه به لحاظ نزدیک تر شدن نسبت اتمی Cd و R به یکدیگر است. به بیان دیگر، افزایش جایگاههای تهی ⁻² در شبکه کر یستالی به کاهش مقاومت می انجامد. در دمای بالاتر اتم های Cd جاهای خالی سولفور را پر میکنند و بدین ترتیب به نسبت اتمی یکسان نزدیک تر میشوند که سبب افزایش مقاومت میشوند. مرجع [12] ۱۳



شکلهای۷ (الف) و ۷(ب) منحنی تغییرات ²(αh**v**) بر حسب انرژی فوتون را به ترتیب در دمای C° ۳۵ و C° ۲۲۵ نشان داده است. همانگونه که ملاحظه می شود

مشاهده ما حاکی از آن است که افزایش مقاومت الکتریکی با دمای زیرلایه به لحاظ نزدیک تر شدن نسبت اتمی Cd و S به یکدیگر است. به بیان دیگر، افزایش جایگاههای تهی در شبکه کریستالی به کاهش مقاومت می انجامد. در ${f S}^{2-}$ دمای بالاتر اتم های Cd جاهای خالی سولفور را پر میکنند و بدین ترتیب به نسبت اتمی یکسان نزدیک تر می شوند که سبب افزایش مقاوم ت می شوند. مرجع [12] گزارش مشابهی از افزایش مقاومت نمونه های CdS و CdTe به سبب افزایش دمای زیرلایه را ارائه کرده است . شکل ۴ نمودار تغییرات مقاومت نمونه های CdS و کاهش آنرا با چگالی های مختلف مس نشان می دهد. همان گونه که از این نمودار برمی آید، مقاومت لایه ها با اعمال ناخالصی۔ كاهش يافته است [18و18]. در افزودن ناخالصي مي -بایست چگالی اتمهای الاینده حساب شده باشد ناخالصی ها در مرز بین دانه ها تجمع نیابند، زیرا ممکن است پدیده تونل زنی از طریق مرز دانه رخ دهد [16] .





ج) تعیین پارامترهای اپتیکی

منحنی گذردهی لایه های نازک CdS که در دماهای مختلف بین C° ۳۵ تا C ° ۲۲۵ بر روی شیشه لایه گذاری شدهاند در شکل ۵ رسم شده است . همچنین نمونههای آلائیده با چگالی های مختلف مس در شکل ۶ نشان داده شده است.



جدول شماره ۱ تغییرات ضریب شکست، گاف انرژی جدول شماره ۱ تغییرات ضریب شکست، گاف انرژی لایههای CdS را که در دماهای مختلف زیرلایه تهیه شدهاند نشان می دهد. در این جدول ملاحظه می شود که تغییرات گاف انرژی و ضریب شکست نسبت به دمای تغییرات گاف انرژی و ضریب شکست نسبت به دمای افزایش می یابند. تغییرات مشابه را منابع [۲۲و ۱۳۰۲] نیز



دمای زیرلایه، اندازه Eg را از مقدار V ۲.۴۱ به ۲.۴۴eV تغییر داده است که البته این تغییر چندان قابل توجه نمی باشد بنابراین میانگین Eg = ۲/۴۳ eV را می توان در این کار قابل قبول دانست. آشور و همکارانش امرا] مقدار مشابهی را در مقاله خود برای CdS گزارش نمودهاند. عاملی که می تواند اندازه انرژی گاف را تغییر دهد، اعمال عنصر ناخالصی مانند مس میباشد.

بورستین-موس (Borstein- Moss) معروف است عمدتاً در نیمه هادی هایی مشاهده می شود که با ناخالصی زیاد آلاییده می شوند [۱۹]. بولحاظ افزایش تراکم حامل ها فاصله تراز و نوارهای ظرفیت و هدایت زیادتر می شود و در نتیجه الکترون ها برای گذار از تراز ظرفیت به تراز

هدایت به انرژی زیادتری نیاز دارند، به بیان دیگر انرژی نوار ممنوعه افزایش می یابد [۱۹]. اثر بورستین – موس با رابطه زیر تعریف می شود:

 $E_g = E_{go} + \Delta E_g^{Bm}$ (۲) که در آن E_g و E_g به ترتیب انرژی گاف نیم رسانای آلاییده و انرژی گاف اپتیکی می باشند. همچنین می توان نوشت :



گزارش نموده اند. مقادیر اعلام شده برای پارامترهای مذکور در مقالات با همدیگر متفاوت می باشند که دلیل آن را ب کارگیری روش های مختلف پوشش دهی و مشخصه-یابی لایهها میتوان ذکر کرد.

2.6

جدول شماره ۱: مقادیر محاسبه شده ضریب شکست، انرژی گاف و نسپت اتمی Cd به S به ازای دماهای مختلف زیرلایه در لایه های نازک CdS

| دماي زيرلايه | S:Cd | Eg(eV) | ضريب شكست |
|--------------|-------|--------|-----------|
| ۳۵ | ۵۰.۴۸ | 7.41 | 1.VQ |
| ۱۰۰ | 0.470 | 7.41 | ۲.۱۲ |
| 180 | 049 | 7.47 | ۲.۳۳ |
| 272 | 0.490 | 7.44 | ۲.۵۱ |

تغییرات همانندی در پارامترهای اپتیکی نسبت به چگالی های مختلف در نم ونه های Cds: Cu در جدول شماره ۲ آورده شده است. همان گونه که در این جدول ملاحظه می-شود لایه ای آلاییده شده ضریب شکست و گاف انرژی اپتیکی بالایی را نشان می دهند. شایان ذکر است که مقادیر انرژی گاف در هر دو جدول ۱ و ۲ نسبت به سایر مقادیر که در منابع بیان شده اس ت کمتر به نظر میرسد، دلایل متعددی از از جمله تغییر فاز بلوری و فاز مکعبی، وجود نقص وکرنش واثرات اکسیتون و ... می توان

جدول شماره ۲: مقادیر اندازه گیری شده ضریب شکست و انرژی گاف در فیلمهای نازک CdS آلائیده با چگالی های مختلف مس

به این عاب نسبت داد. [3, 12].

| چگالی اتمهای | $E_g(ev)$ | ضريب شكست |
|-----------------------|-----------|-----------|
| Cu at/cm ³ | | |
| ۲×۱۰ ^{۲۱} | 7.40 | 7.04 |
| ۵×۱۰ ^{۲۱} | 7.49 | ۵۵.۲ |
| V×1. ^{*1} | 7.49 | 7.09 |

نتيجهگيري

با استفاده از روش تبخیر حرارتی و در شرایط خلاء Torr ^{۶-}۱۰×۳، لایههای نازک سولفید کادمیوم به تنهائی و آلائیده با چگالی های مختلف مس بر روی شیشه تهیه شدند . از آنجا که هدف عمده این مقاله ارائه نتایج اپتیکی و

الکتریکی نمونه های مذکور می باشد، لذا در تمام مراحل عملیات ضخامت لایه ۵۵۰ nm و نرخ لایه نشانی nm/s ۳.۵ یکسان گرفته شدند .تحلیل نتایج پراش اشعه مشخص کردند که:

اولاً شدت پراش به دمای زیرلایه بستگی زیادی دارد، بگونهای که دردمای پائین تراز CdS ساختار CdS بیشکل است ولی در دمای بالاتر C ° ۲۲۵ ساختار بلوری

- P. k. Nair, V. m. Garcia, o. Gomez and M. T. S. Nair Semicond. Sci. Technol, 16 (2001) 855 – 863
- Hui , Zhang , Ma , Xiag Yang ,Junjie , Niu , Jain , Sha , Deren Yang J . *crystal growth* , 246 (2002) 108 – 112
- D. Xu, Y. Xu, D. chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Adv. Mater, 12 (2002) 520-526
- J. H. Zhan, X. G. Yang, S. D. Li, D. W. Wang, Y. Xie, Y.T. Qian J. crystal Growth, 220 (2000) 275 283
- M. A. Martinez, C. Guillen, J. Herrero
 ; Applied Surface Science, 140 (1999) 182 – 189
- 12. 12. S. Arshed, Ph. D. Thesis, University of new.Costl. Engl. (1990)
- U. Pal, Silva Gonzalez, G. Martinez Montez, M. Garcia – Jimenez, M. A. Vidol, Sh. Tones; *Thin Solid Films*, 305 (1997) 345 – 350
- C.S. Ferekides, J.Britt, Y. Ma and L. killian, Proc. 22nd IEEE PV Specialists conf. (1999) 389 -393
- 15. R . Hill ; Active and passive Thin Films Devices (Ed .T . Coutts) Acadamic Press (1978)
- 16. C.Wu and R . H. Bube ; J . *Appl . phys* , 45 (1974) 648-654
- E. Burstein and T.S. Moss, *Phy. Rev.* 105 (1957) 1123-1130
- 18. A . Ashour , N . El Kardry , S . A . Mahmoud ; Thin Solid Films , 269 (1995) 117-122

.۱۹ صر پیغمبریان، نا

ى

- 20. J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard ; *physic*. *E* : *Sci*, Instrm, 9 (1976) 1002
- 21. S. Ninomiya, S. Adachi ; J phys, 78 (1995) 1183-1188
- 22. K . Ehsan , S . G . Tomlin ; J . Phys . D : Appl , 8 (1975) 581-587

۲۳. . ایرج ناظری، " ساخت لایه های نازک سولفید کادمیوم

هگزانول و بازتاب قوی تر از صفحه (۰۰۲) صورت میگیرد، مضافاً اینکه شدت پراش در دمای C ° ۲۵ بیشترین مقدار را نشان می دهد. ثانباً اعمال عنصر ناخالصی فلزی (Cu) به ماتریس CdS

ی می دهد. مقار بای روی را تغییر نمی دهد و تنها ساختار هگزاگونال و فاز بلوری را تغییر نمی دهد. مقدار شدت پراش را در صفحه (۰۰۲) افزایش می دهد. مقدار انرژی گاف (E_g) در هر دو نمونه یعنی CdS و زیرلایه و چگالی های مختلف کاری، در دماهای مختلف زیرلایه و چگالی های مختلف Cu بو دقت مطالعه شدند و مشخص گردید که تغییرات بسیار جزئی و در ناحیه مشخص گردید که تغییرات بسیار جزئی و در ناحیه نمونههای فوق الذکر تفاوت قابل توجهی از خود نشان سولفید کادمیوم فاقد هر گونه آلایش و آلائیده با مس سولفید کادمیوم فاقد هر گونه آلایش و آلائیده با مس مقاومت الکتریکی لایه ها اندازه گیری شد که طی آن مقاومت الکتریکی لایه ها اندازه گیری شد که طی آن مقاومت SdS از مقدار ۲۰۳ ×۵.۲ اهم سانتی متر به مقدار دادند. دادند.

مراجع

- T. Pisarkiewicz, E. Schabowska, E. Kusior
 A. Kowal ; *J.wide band gap materials* ,
 9 (2001) 127 132
- 2. N .Romeo , G . Sbervegbieri and L. Tarricone ; *Thin Solid Films*, 55 (1978) 413-419
- 3. H.L.Hartrangel, A.L.Dawar, A.K. Jain; Semiconducting Transparant Thin Films, Institue of physics publishing Bristol and Philadelphia (1995)
- N. Romeo , G. Sbervegbieri , L. Tarricone ; thin Solid Films 43 (1977) 15 - 19
- E. Bertran, A. Lousa, m. varela; Solar Energy Materials, 17 (1988) 55 – 64
- B. Ullrich and Raoul Schroeder ; IEEE Journal of Quantum Electronics, 37 (2001) 10 – 15