



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۱۳۹۷ بهمن ۹-۱۱



تأثیر نوع زیرلایه (شیشه و FTO) بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CdS تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی (CBD)

ملیحه، معقولی؛ حسین، عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

malihe_maghouli@yahoo.com

h_eshghi@shahroodut.ac.ir

چکیده- در این تحقیق، لایه‌های نانوساختار CdS بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO به روش حمام شیمیایی لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشانگر تأثیر نوع زیرلایه بر مورفولوژی و تغییر اندازه دانه‌ها بوده به طوری که ابعاد میانگین آنها در این نمونه‌ها، به ترتیب، از حدود ۷۰ nm به ۱۰۰ nm تغییر یافته است. نتایج حاصل از الگوی XRD حاکی از تأثیر زیرلایه بر بهبود بلورینگی لایه CdS رشد یافته بر روی FTO است. تحلیل خواص اپتیکی نشان داد که با تغییر نوع زیرلایه گاف نواری لایه‌ها از حدود ۲/۴۱ به ۲/۳۶ eV کاهش یافته است.

کلید واژه- حمام شیمیایی، لایه نازک، نانوساختار

Influence of substrate on structural and optical properties of CdS thin films growth using chemical bath deposition (CBD)

Malihe, Maghouli; Hosein, Eshghi

Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Abstract- In this study, cadmium sulphide (CdS) thin layers are deposited on glass and FTO substrates by chemical bath deposition technique. The FESEM images showed the influence of substrate on morphology and variations of nano-grain sizes in such a way that their average sizes are changed from about 70 to 100 nm, respectively. The results of XRD spectra indicated the effect of substrate on the improvement of the crystallinity of the CdS layer grown on FTO. Analysis of optical properties revealed that with variation in substrate, the optical band gaps of the layers are reduced from about 2.41 to 2.36 eV.

Keywords: chemical bath deposition, thin film, nanostructure

مقدمه

CdS یک نیمرسانای ترکیبی از گروه دوم و ششم جدول تناوبی است که دارای گاف نواری مستقیم با پهنای eV ۲/۴ است. اهمیت این لایه به خواص اپتوالکترونیکی آن به ویژه در کاربردهای فتوولتاییک مربوط می شود [۱]. روش های مختلفی جهت ساخت این لایه وجود دارد که از میان آنها می توان به رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)، تبخیر حرارتی، اسپری پیرولیز و کندوپاش اشاره نمود [۲ و ۳]. از میان این روش ها CBD به عنوان یک روش آسان و کم هزینه شناخته شده که قابلیت ساخت لایه با کیفیت مناسب را دارد [۴]. لایه CdS با توجه به نوع کاربرد می تواند بر روی زیرلایه های مختلف لایه نشانی شود. گزارشاتی از بررسی لایه نشانی CdS بر روی زیرلایه های مختلف وجود دارد. محققین اثر زیرلایه های مختلف از جمله ITO را بر روی لایه CdS بررسی کرده و مشاهده کردند که خواص اپتیکی لایه بهبود یافته است [۵ و ۶]. ما در این تحقیق لایه نازک سولفید کادمیم را به روش حمام شیمیایی بر روی زیرلایه های شیشه و FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) با مقاومت ویژه $15 \Omega \cdot \text{cm}$ تهیه نموده و خواص ساختاری و اپتیکی آنها را با هم مقایسه کرده ایم.

روش انجام آزمایش

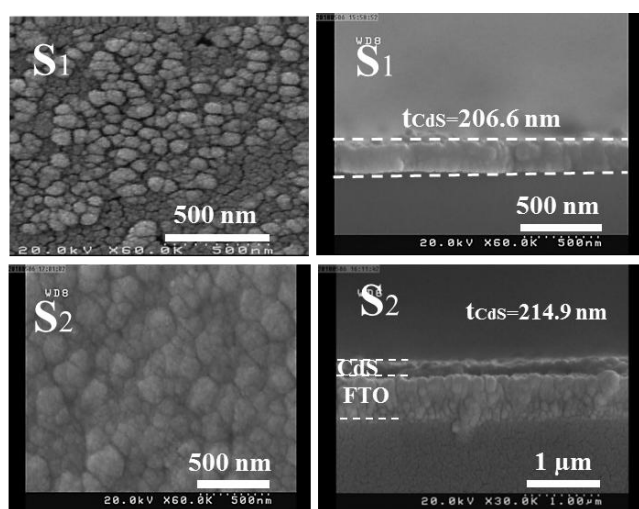
برای تهیه لایه نازک CdS از یک محلول حمام شیمیایی شامل 0.33 M / 0.1 M کادمیم استات ($\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و آمونیوم استات ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$)، 0.67 M تیوره (H_2NCSNH_2) و آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) استفاده شده است. زیرلایه ها در دمای 90°C و $\text{pH} = 11$ در محلول به طور عمودی و به مدت 30 min غوطه ور بوده اند. در این تحقیق به بررسی تأثیر نوع زیرلایه های مختلف شامل: شیشه و FTO (بترتیب نمونه های S_1 و S_2) به عنوان پارامتر متغیر پرداخته ایم. طیف XRD لایه ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker/d8advanced، تهیه شدند.

الگوهای پراش پرتو X با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 0.154056 nm و زاویه 2θ در گستره 20 تا 70 درجه ثبت شد. از دستگاه FESEM مدل HITACHI S-4160 جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها و از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis., Shimadzo - 1800 برای سنجش طیف های عبور و جذب نوری نمونه ها در گستره طول موجی $300 - 800 \text{ nm}$ استفاده شده است.

نتایج و بحث

مورفولوژی سطح

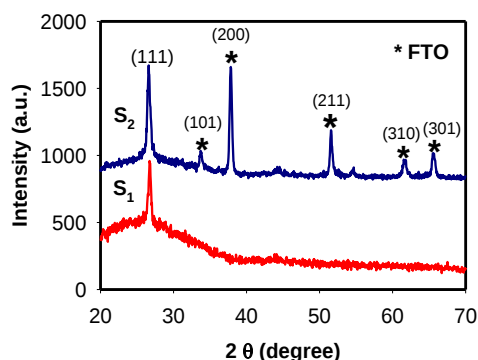
تصاویر FESEM (شکل ۱) نشانگر رشد دانه های لایه ها می باشد. چنانچه پیداست سطح نمونه S_2 از ضخامت بیشتر و تراکم یکنواخت تری در مقایسه با نمونه S_1 برخوردار است. ابعاد دانه ها در نمونه S_1 در گستره 50 تا 100 nm و در نمونه S_2 در گستره 70 تا 120 nm هستند، به طوری که این افزایش می تواند ناشی از حضور یک زیرلایه بلورین در نمونه S_2 با لایه واسط FTO، که در بخش "خواص ساختاری" بدان پرداخته ایم، در مقایسه با زیرلایه شیشه با ساختار آمورف باشد.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد مطالعه.

ویژگی‌های ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۲ طیف XRD لایه‌های نازک CdS سنتز شده بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO را نشان می‌دهد. قله واقع در موقعیت $2\theta = 26.7^\circ$ متناظر با جهت‌گیری بلوری (۱۱۱) وابسته به ساختار مکعبی CdS می‌باشد. چنانچه پیداست در طیف XRD نمونه‌ی S₂ علاوه بر این قله، قله‌های دیگری نیز مشاهده می‌شوند که با علامت ستاره (*) مشخص شده‌اند. این قله‌ها تماماً وابسته به جهت‌گیری‌های بلوری مختلف در زیرلایه FTO می‌باشد.



شکل ۲: الگوی پراش XRD نمونه‌های مورد مطالعه.

به منظور بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلوک‌ها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) طبق روابط نظری ذیل پرداخته‌ایم: [۷، ۸ و ۹]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{1}{4} \beta \cos \theta \quad (3)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (4)$$

که در آن d فاصله بین صفحات بلوری، a ثابت شبکه،

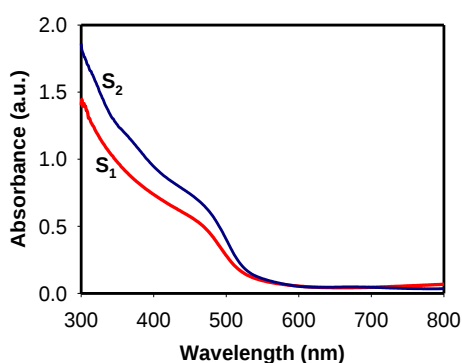
β نیم پهنا در شدت بیشینه، D اندازه بلوک‌ها، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو X است. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۱ ارائه شده‌اند. از این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که لایه S₂ نسبت به S₁ دارای اندازه بلورکی بزرگتر و همچنین از میزان کرنش و دررفتگی بلوری کمتری برخوردار می‌باشد.

جدول ۱: اندازه بلورک‌ها، میکروکرنش‌ها، چگالی دررفتگی‌ها و فاصله بین صفحات بلوری در لایه‌های نازک CdS سنتز شده.

نمونه	D (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	δ ($\times 10^{-11}$) (cm ⁻²)	d (Å)	a (Å)
S ₁	۱۹/۵	۱/۷۷	۲/۳۳	۳/۳۳	۵/۷۷
S ₂	۲۱	۱/۶۵	۲/۲۵	۳/۳۵	۵/۸۰

ویژگی‌های اپتیکی

شکل ۳ طیف جذب لایه‌های S₁ و S₂ با حذف اثر زیرلایه را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰ - ۷۰۰ nm) نمونه‌ی S₂ از جذب بیشتری نسبت به نمونه‌ی S₁ برخوردار است.



شکل ۳: طیف جذب نمونه‌های مورد مطالعه.

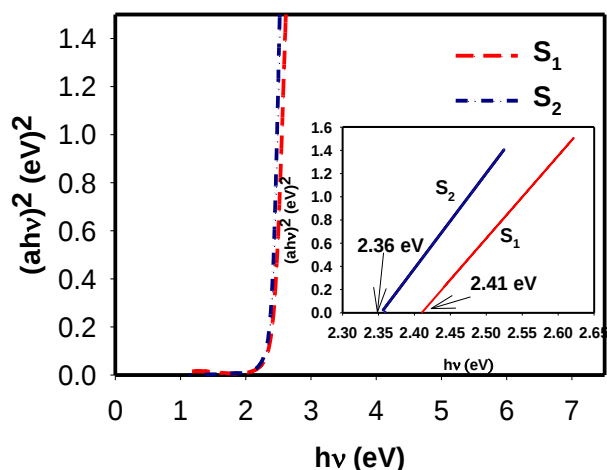
این موضوع می‌تواند متاثر از ضخامت بیشتر لایه در نمونه‌ی S₂ در مقایسه با نمونه‌ی S₁ باشد.

اپتیکی نمونه‌ها بیانگر کاهش گاف نواری در نمونه S_2 نسبت به S_1 است (۲/۴۱ به ۲/۳۶ eV).

مرجع‌ها

- [1] T. Sivaraman, V. Narasimman, V.S. Nagarethinam, AR. Balu, "Effect of chlorin doping on the structural, morphological, optical and electrical properties of spray deposited CdS thin films", Prog Nat Sci Mater, Vol. 25, pp. 392-398, 2015.
- [2] 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, Vol. 56, pp. 329-343, 2016.
- [3] D. Kim, Y. Park, M. Kim, Y. Choi, Y. Seob, J. Lee, "Optical and structural properties of sputtered CdS films for thin film solar cell applications", Materials Research Bulletin, Vol. 69, pp. 78-83, 2015.
- [4] H. Metin and R. Esen, "Annealing studies on CBD grown CdS thin films", Journal of Crystal Growth, Vol. 258, pp.141-148, 2003.
- [5] Hong Zhana, Jian kang Lib, Ya fei Chenga, "Preparation and properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition", Optik, Vol. 126, pp.1411-1414, 2015.
- [6] Lee, J.H. "Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films", Thin Solid Films, Vol. 515, pp.6089-6093, 2007.
- [7] A. Guinier, X-Ray Diffraction, San Ferancisco, Freeman Press, 1963.
- [8] E.Yücel & O. Şahin, "Effect of pH on the structural, optical and nanomechanical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition", Ceramics International, Vol. 42, pp.6399-6407-2016.
- [9] S.A. Vanalakar, S.S. Mali, E.A. Jo, J. Y.Kim, J.H. Kim & P.S. Patil, "Triton-X mediated interconnected nanowalls network of cadmium sulfide thin films via chemical bath deposition and their photoelectrochemical performance" Solid State Sciences, Vol. 36, pp. 41-46, 2014.

به منظور محاسبه‌ی گاف نواری مستقیم (E_g) لایه‌های نازک از رابطه تاک: $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ استفاده شده است که در آن a جذب نور، E_g انرژی گاف نواری $h\nu$ انرژی فوتون و A مقداری ثابت می‌باشد. با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ و تعیین محل برونیایی داده‌ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ می‌توان گاف نواری را بدست آورد (شکل ۴). بر اساس این تحلیل که در نمودار ضمیمه شکل ۴ ارائه شده است گاف نواری در نمونه S_2 نسبت به S_1 کاهش داشته است (از ۲/۴۱ به ۲/۳۶ eV). این تغییرات می‌تواند ناشی از تغییر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه رشد یافته CdS باشد.



شکل ۴: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه‌های مورد مطالعه. نمودار ضمیمه خط برازشی داده‌ها را در گستره انرژی‌های بالا نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، لایه‌های نانوساختار CdS بر روی زیر لایه‌های شیشه و FTO به روش حمام شیمیایی لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشانگر رشد دانه‌های لایه‌ها می‌باشد. طیف‌های XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که لایه‌های رشد یافته بر روی هر دو زیر لایه دارای ساختار بلورین مکعبی بوده و نمونه‌ی سنتز شده بر روی FTO از کیفیت بلوری بهتری برخوردار است. تحلیل داده‌های