

ساخت و بررسی خواص ساختاری و الکتریکی لایه‌های نازک CdS به منظور استفاده در سلولهای خورشیدی

فهیمة بافتی زاده، احمد کمپانی، سید محمد حسینی، ناصر شاه‌طهماسبی
مرکز نانو تکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد
گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده- لایه‌های نازک سولفیدکادمیم CdS، به روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. به منظور به دست آوردن شرایط بهینه سعی شد با تغییر پارامترهای مختلف لایه‌نشانی از قبیل دمای بستر، آهنگ اسپری، غلظت محلول اسپری و حجم محلول اسپری بهترین شرایط برای لایه‌نشانی این ماده به دست آید. از نمونه‌های تهیه شده پراش پرتو X (XRD) گرفته شد. طرح‌های پراش گرفته شده نشان می‌دهند که نمونه‌ها ساختار بس بلور هگزگونال با جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) دارند. به منظور بررسی اثر نور روی مقاومت نمونه‌ها، تحت تابش نور با شدت‌های مختلف مقاومت آن‌ها اندازه‌گیری شد، که تمامی نمونه‌ها کاهش مقاومت شدیدی را در اثر تابش نور نشان می‌دادند.

Abstract- In order to fabricate layers which could be used in Solar Cells and other electronic and optoelectronic devices, Cadmium sulphide (CdS) thin films were prepared by chemical Spray Pyrolysis technique. Cleaned glass substrates were used. To obtain optimum condition, different value of deposition parameters including: substrate temperature, spray rate, concentration and spray solution volume have been examined. The substrate temperature seemed to be one of the more important parameters affecting the physical properties. X-ray diffraction patterns showed that the samples have hexagonal polycrystalline structure with preferred (002) orientation. Also, it was seen that by increasing the intensity of the incident light on the samples, their electrical resistance decreases sharply.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر به دلیل قیمت بالای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، تلاشهایی برای تهیه سلول‌های خورشیدی از نیم‌رساناهای بس‌بلور شکل گرفته است. و در این میان، لایه‌های نازک سولفیدکادمیم CdS، به علت داشتن گاف انرژی بزرگ (در حدود ۲/۴ eV)، به عنوان لایه پنجره در سلول‌های خورشیدی نامتجانس بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این لایه را می‌توان همراه با لایه‌های موادی از قبیل CdTe، Cu₂S، InP و ... برای تهیه پیوندگاه در سلول‌های خورشیدی با بازده ۱۶٪- ۱۴٪ مورد استفاده قرار داد. هدف از انجام این تحقیق، تهیه لایه نازک CdS، به روش اسپری پایرولیز و بررسی خواص ساختاری و الکتریکی آن است.

۲- جزئیات روش تجربی

اسپری پایرولیز یک روش ساده برای تهیه لایه‌های نازک است که در آن یک محلول کاملاً شفاف، حاوی نمک‌های مواد مورد نظر برای لایه‌نشانی، به کمک یک گاز حامل (در اینجا هوا) روی بستر داغ اسپری می‌شود. جزئیات لایه‌نشانی به این روش در گزارش‌های مختلف موجود است [۱]. برای تهیه لایه‌های نازک CdS، به این روش، از کلریدکادمیم، CdCl₂.2.5H₂O، به عنوان منبع کادمیم، و از تیوره، (NH₂)₂CS، به عنوان منبع سولفور استفاده شده است. به‌منظور بهینه‌سازی شرایط، ساخت نمونه‌ها در سه مرحله با شرایط متفاوت انجام شد. با توجه به گزارش شارما و همکارانش مبنی بر اینکه لایه نازک CdS به‌دست آمده به روش اسپری پایرولیز کمبود سولفور دارد و افزایش میزان سولفور در محلول اسپری باعث بهبود خواص لایه نازک می‌شود، در تمامی مراحل نسبت غلظت کلریدکادمیم و تیوره در محلول اسپری یعنی CdCl₂.2.5H₂O:Thiourea را برابر با ۱ M:۱/۳ M در نظر گرفتیم [۱].

کار در سه مرحله با تغییرات غلظت محلول اسپری، دمای بستر و حجم محلول اسپری انجام شد. در جدول ۱ به‌طور خلاصه پارامترهای لایه‌نشانی استفاده شده برای تهیه نمونه‌های لایه نازک CdS ارائه شده است. در هر مرحله از کار محلول آبی کلریدکادمیم و تیوره با نسبت‌های معین تهیه و به کمک گاز حامل هوا در فشار ۲/۱ bar روی بسترهای داغ اسپری شدند. از نمونه‌های تهیه شده طرح پراش پرتو ایکس (XRD) با پرتو تک‌کام Cu K_α، با طول‌موج ۰/۱۵۴۱۸ nm گرفته شد. این نمونه‌ها حساسیت فوق‌العاده‌ای به نور نشان می‌دادند و اثر نور بر روی مقاومت الکتریکی آنها نیز بررسی گردید.

جدول ۱

نمونه	غلظت کلریدکادمیم (مولار)	غلظت تیوره (مولار)	دمای بستر (درجه سانتی‌گراد)	حجم محلول اسپری (سی سی)
۱	۰٫۰۲۵	۰٫۰۳۲۵	۴۰۰	۳۰
۲	۰٫۰۵	۰٫۰۶۵	۴۰۰	۳۰
۳	۰٫۱	۰٫۱۳	۴۰۰	۳۰
۴	۰٫۱۵	۰٫۱۹۵	۴۰۰	۳۰
۵	۰٫۱	۰٫۱۳	۳۰۰	۳۰
۶	۰٫۱	۰٫۱۳	۳۵۰	۳۰
۷	۰٫۱	۰٫۱۳	۴۵۰	۳۰
۸	۰٫۱	۰٫۱۳	۴۰۰	۵۰
۹	۰٫۱	۰٫۱۳	۴۰۰	۱۰۰
۱۰	۰٫۱	۰٫۱۳	۴۰۰	۱۵۰
۱۱	۰٫۱	۰٫۱۳	۴۰۰	۲۰۰

۳- بحث و نتایج

۳-۱ بررسی‌های ساختاری

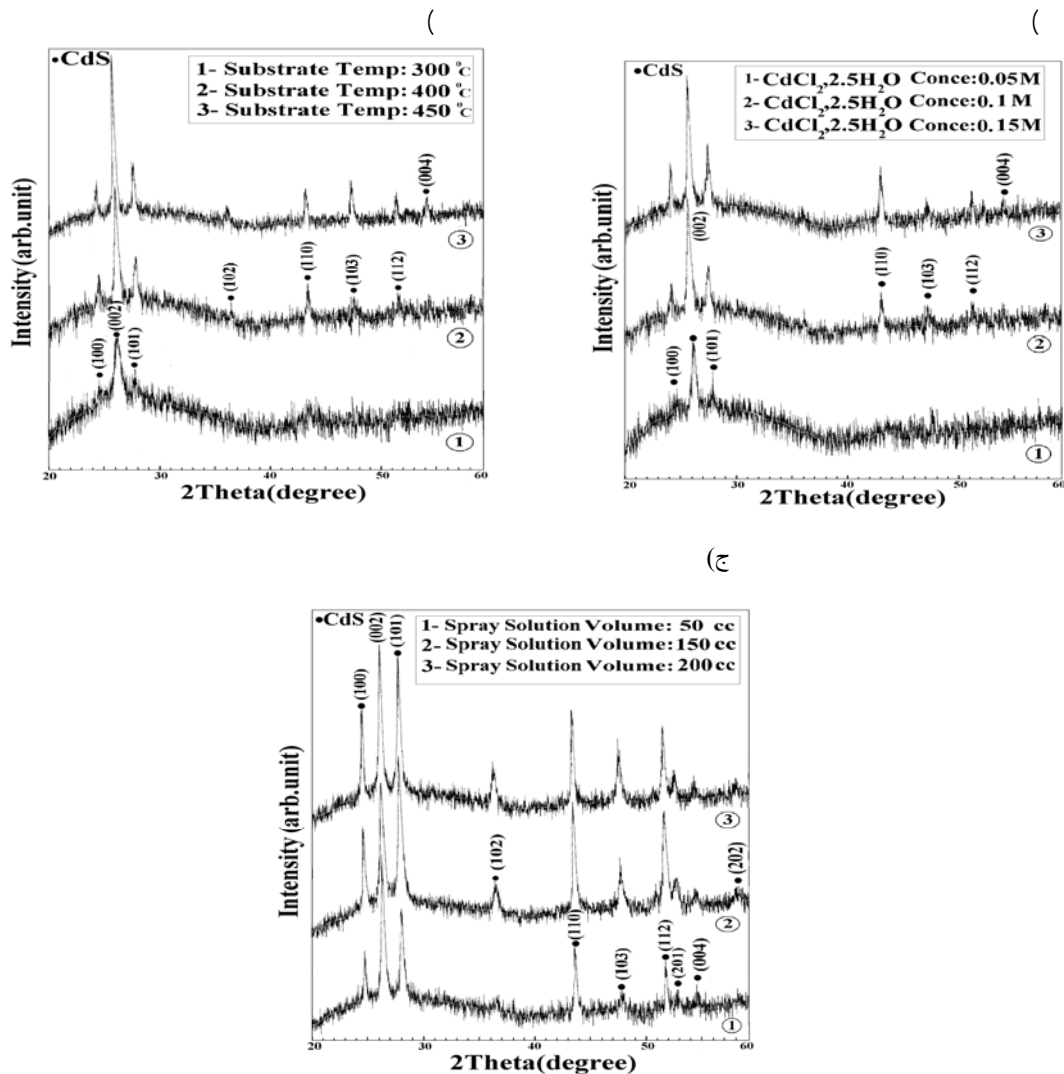
طرح پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های لایه نازک سولفیدکادمیم با شماره‌های ۲، ۳ و ۴ که با غلظت‌های مختلف محلول اسپری به دست آمده‌اند، در شکل ۱- الف، طرح پراش مربوط به نمونه‌های شماره ۳، ۵ و ۷ تهیه شده در دماهای بستر متفاوت در شکل ۱- ب و طرح پراش مربوط به نمونه‌های ۸، ۱۰ و ۱۱ که با حجم‌های مختلف محلول اسپری تهیه شده‌اند در شکل ۱- ج نشان داده شده‌اند.

تقریباً تمامی لایه‌های تهیه شده، در شرایط مختلف، ساختار تک فاز هگزگونال با جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۲) دارند که با گزارش‌های موجود در این زمینه در توافق است [۱، ۲ و ۳]. با افزایش غلظت محلول اسپری، دمای بستر و حجم محلول اسپری مشاهده می‌شود که پیک‌های اولیه در طرح پراش، شدیدتر شده و پیک‌های جدیدی که مربوط به صفحات (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و ... هستند نیز تشکیل شده‌اند. احتمالاً دلیل این رفتار، در طرح‌های پراش پرتو X مربوط به غلظت محلول اسپری و حجم محلول اسپری به علت ضخیم شدن لایه است. اما در طرح مربوط به نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف بستر، با توجه به این که با افزایش دما ضخامت لایه کاهش می‌یابد، می‌تواند دلیل دیگری داشته باشد.

بزرگ شدن اندازه دانه‌ها و بهبود ساختار بلوری، با افزایش دما، می‌تواند سبب بهتر شدن طرح پراش نمونه‌ها شود. با استفاده از رابطه زیر که به رابطه شرر معروف است می‌توان اندازه دانه‌ها را محاسبه کرد:

$$GS = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو X، β پهنا در نیم ارتفاع بیشینه پیک پراش برحسب رادیان، θ زاویه مربوط به پیک پراش و K ثابت شرر است که به شکل بلوری مربوط می‌شود که ما آن را برابر با ۰٫۹۴ در نظر گرفتیم [۴]. با استفاده از جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۲)، اندازه دانه‌ها برای سه نمونه تهیه شده در دماهای مختلف اندازه‌گیری شدند که به ترتیب برابر با ۱۱٫۴ nm، ۱۷٫۱ nm و ۳۲٫۴ nm به ترتیب برای دمای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمدند. همان‌طور که انتظار داشتیم با بالا رفتن دما، اندازه دانه‌ها بزرگتر شده است که این تابیدی بر بهبود ساختار بلوری است که توافق خوبی با گزارش‌های قبلی دارد [۵].



شکل ۱. طرح پراش پرتو x نمونه‌های لایه نازک سولفیدکادمیم تهیه شده در الف) غلظت‌های ۰٫۱۵ و ۰٫۱ و ۰٫۰۵ M کلرید-کادمیم. ب) دمای بستر ۳۰۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C ج) حجم‌های ۲۰۰ و ۱۵۰ و ۵۰ cc محلول اسپری.

۲-۳ نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی

تابش نور به نیم‌رسانا سبب تولید زوج الکترون-حفره در آن می‌شود، ولی تولید حامل‌های بار با پدیده بازترکیب که به دو صورت بازترکیب مستقیم و بازترکیب غیرمستقیم اتفاق می‌افتد بسیار محدود می‌شود و به یک مقدار اشباع می‌رسد. حال اگر منبع نوری قطع شود، تولید حامل‌ها نیز قطع می‌شود اما بازترکیب ادامه می‌یابد تا این‌که این حامل‌های اضافی نابود و قطعه نیم‌رسانا به حالت تعادل گرمایی خود در قبل از اعمال نور برسد [۶].

مقاومت سطحی با توجه به پارامترهای W ، L و R به صورت زیر محاسبه می‌شود:

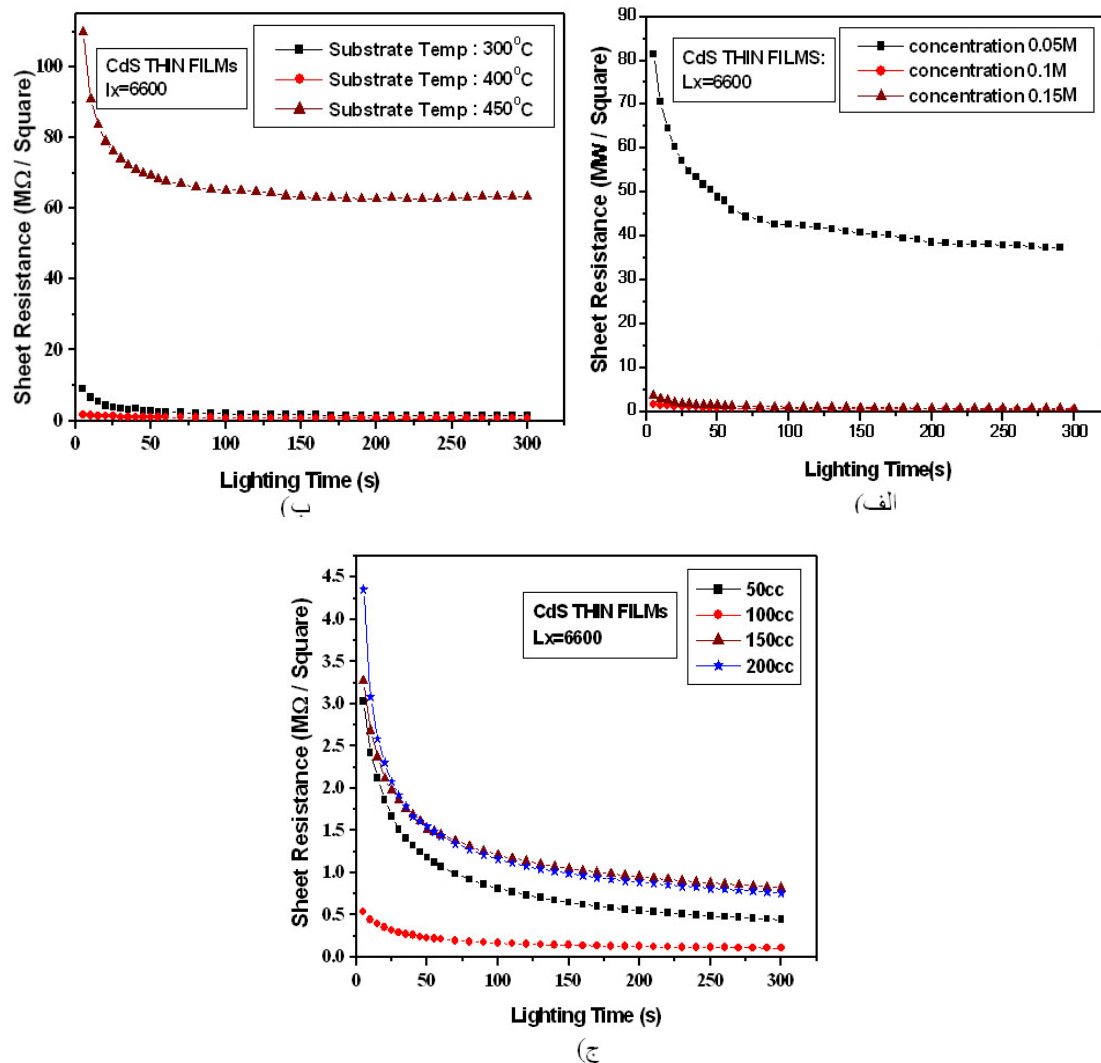
$$R_s = \frac{W}{L} R \quad (۲)$$

که در آن W ، L و R به ترتیب عرض و طول ناحیه تحت تابش نور و مقاومت الکتریکی نمونه در طول لایه است [۷]. در شکل ۲ تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب مدت زمان نوردی برای نمونه‌های مختلف رسم شده است. در تمامی این مراحل شدت نور تابیده شده به نمونه‌ها ۶۶۰۰ لوکس بود.

نمودار الف مربوط به نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ است که در آن‌ها غلظت متغیر بوده است، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت مقاومت نمونه‌ها کمتر شده است. به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت ضخامت نمونه‌ها افزایش یافته است که کاهش مقاومت الکتریکی را در پی دارد. در قسمت ب که مربوط به نمونه‌های شماره

۳، ۵ و ۷ است و در آن‌ها دمای بستر متغیر بوده، دیده می‌شود که با افزایش دمای بستر تا ۴۰۰ °C مقاومت

نمونه‌ها کمتر شده اما در دمای 450°C مقاومت افزایش یافته است. کاهش مقاومت نمونه‌ها تا دمای 400°C ، با گزارشات موجود توافق خوبی دارد. علت آن هم می‌تواند بهبود تناسب عنصری و افزایش اندازه دانه‌ها باشد که در بحث بررسی ساختاری این مسئله مورد بحث قرار گرفت. اما افزایش مقاومت در دمای 450°C می‌تواند ناشی از کاهش ضخامت نمونه‌ها باشد. چون انتظار می‌رود که با افزایش دمای بستر، ضخامت نمونه‌ها کاهش یابد که این امر، افزایش مقاومت را در پی دارد. و نهایتاً در قسمت ج که مربوط به نمونه‌های شماره ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ است که در آن حجم محلول اسپری متفاوت بوده مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار حجم محلول اسپری از ۵۰ cc به ۱۰۰ cc، مقاومت مطابق با انتظار ما کاهش یافته است، اما بعد از آن با افزایش مقدار حجم محلول تا ۱۵۰ cc و ۲۰۰ cc، مقاومت افزایش یافته است. می‌توان ادعا کرد که گرچه ضخامت نمونه، افزایش یافته ولی مقدار تله‌ها یا همان مراکز بازترکیب در حجم لایه نیز بیشتر شده است. بنابراین آهنگ بازترکیب، به خاطر افزایش مراکز باز ترکیب بیشتر شده، که این عامل باعث کاهش مقدار جریان فوتورسانشی و افزایش مقاومت شده است.

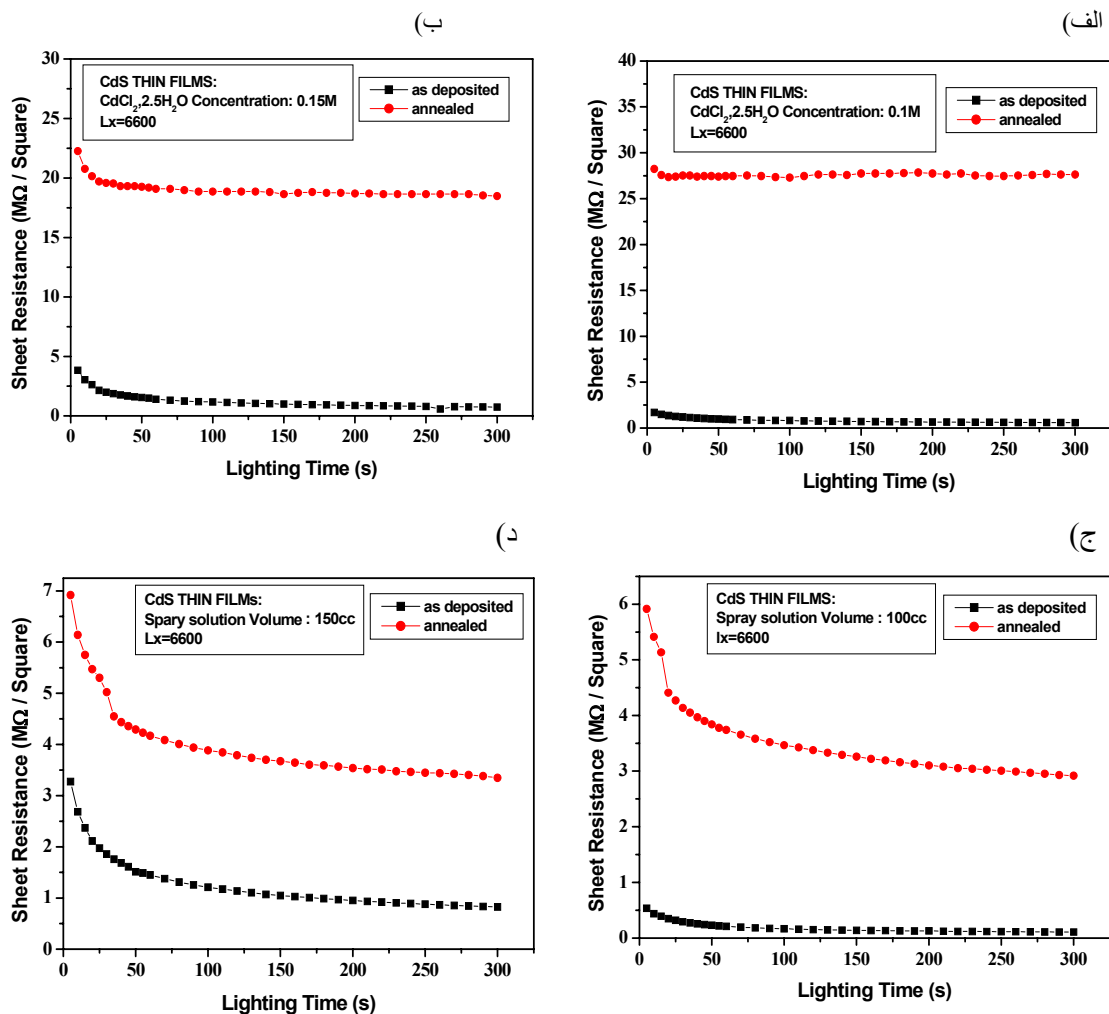


شکل ۲. نمودارهای مربوط به تغییرات مقاومت سطحی نمونه‌ها بر حسب زمان نوردهی برای لایه‌های نازک سولفید کادمیم تهیه شده در الف) غلظت‌های ۰٫۰۵ M، ۰٫۱ و ۰٫۱۵ کلرید کادمیم. ب) دماهای بستر 300°C ، 400°C و 450°C و ج) حجم‌های ۵۰ cc، ۱۰۰ cc، ۱۵۰ cc و ۲۰۰ cc محلول اسپری.

۳-۳ بررسی اثر بازپخت روی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها

گاهی اوقات با استفاده از شکل ظاهری و همچنین طرح پراش پرتو x نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که فاز مطلوب در حین لایه‌نشانی تشکیل نشده است. لذا حرارت‌دهی (باز پخت) در دمای مناسب، در ایجاد فاز مورد نظر می‌تواند موثر باشد. در مورد سولفیدکادمیم با توجه به گزارش‌های موجود، رسانندگی آن بسیار کم و در حدود $10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$ است [۸]. برای غلبه بر این مشکل، حرارت‌دهی و آلانیدن لایه در گزارش‌های مختلف پیشنهاد شده است [۹]. بنابراین در این قسمت از کار تصمیم گرفته شد که بعضی از نمونه‌ها حرارت‌دهی شوند و اثر آن روی لایه بررسی شود. به این منظور نمونه‌های شماره ۱، ۲، ۳ و ۴ که اثر غلظت محلول اسپری روی آن‌ها بررسی شده بود و همچنین نمونه‌های شماره ۹ و ۱۰ که اثر مقدار حجم محلول اسپری روی آن‌ها بررسی شده بود، برای حرارت‌دهی انتخاب شدند. به این ترتیب حرارت‌دهی در دمای $450^\circ C$ به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه حرارت‌دهی ATBIN انجام گرفت.

در شکل ۳ نمودارهای مربوط به تغییرات مقاومت سطحی بر حسب زمان نوردهی برای این نمونه‌ها نشان داده شده است. اندازه‌گیری مربوط به غلظت $0.1M$ و $0.05M$ کلرید کادمیم به علت مقاومت بالایی که بعد از باز پخت به دست آورده بودند میسر نشد.



شکل ۳. نمودارهای مربوط به تغییرات مقاومت سطحی نمونه‌ها بر حسب زمان نوردهی برای لایه‌های نازک سولفید کادمیم تهیه شده در (الف) غلظت 0.1 کلرید کادمیم، (ب) غلظت 0.15 کلرید کادمیم (ج) حجم $150cc$ و (د) حجم $100cc$ محلول اسپری که تمامی آن‌ها در $450^\circ C$ بازپخت شده‌اند.

آنچه که در تمام نمودارها به طور مشترک دیده می‌شود، افزایش مقاومت نمونه‌ها در اثر بازپخت است. در روش‌هایی که نمونه‌های لایه نازک سولفید کادمیم در دماهای پایین تهیه می‌شوند، مانند روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی (CBD) که در آن لایه‌ها در دمای حدود 80°C - 60°C تهیه می‌شوند، برخی از گزارش‌های موجود نشان می‌دهند که بازپخت نمونه‌ها باعث بهبود ساختار بلوری شده و در نتیجه مقاومت آن‌ها را کاهش می‌دهد [۹]. اما در این جا که نمونه‌ها در دمای بالا تهیه شده‌اند، نیاز به بازپخت ندارند، احتمالاً در اثر بازپخت نمونه‌ها در مجاورت هوا، سطح آن‌ها اکسید شده و مقاومت را بالا برده است.

۴- جمع‌بندی

لایه‌های نازک CdS به روش اسپری پایرولیز ساخته شدند. با تغییر پارامترهای لایه‌نشانی از قبیل آهنگ اسپری، دمای بستر، غلظت محلول اسپری و مقدار حجم محلول اسپری و سپس با بررسی ساختاری و اندازه-گیریهایی مربوط به خواص اپتیکی و الکتریکی بر روی آن‌ها پارامترهای بهینه لایه‌نشانی مشخص شدند، با توجه به نتایج به نظر می‌رسد روش اسپری پایرولیز برای ساخت لایه‌های نازک CdS روشی مناسب و قابل قبول است. لایه‌های تهیه شده به این روش به دلیل داشتن ساختار هگزاگونال، شفافیت خوب در ناحیه مرئی و همچنین حساسیت فوق العاده به نور برای استفاده در صنعت ساخت سلول‌های خورشیدی و همچنین استفاده در حسگرها می‌توانند بسیار مناسب باشند. اما بازپخت نمونه‌های لایه نازک سولفید کادمیم در مجاورت هوا نه تنها موجب کاهش مقاومت الکتریکی این لایه‌ها نشده بلکه آن را افزایش نیز داده است.

۵- مراجع

- [1] R. K. Sharma, K. Jain and A. C. Rastogi, "Growth of CdS and CdTe Thin Films for the Fabrication of n-CdS/p-CdTe Solar Cell", *Current Applied Physics*, 3 (2003), 199-204
- [2] K. S. Ramaiah, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson and A. K. Bhatnagar, "Structural and Optical Investigation on Thin Films Grow by Chemical Bath Technique", *Material Chemistry and Physics*, 68 (2001), 22-30
- [3] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay and J. Akyuz, "the Effect of Substrate Temperature on the Structural and Some Physical Properties of Ultrasonically Sprayed CdS Films", *Material Chemistry and Physics*, 94 (2005), 103-108
- [4] R. Madhusoo danan Nair, M. Abdul Khadar, S. Saravana Kumar, M. Rajalakshmi, A. K. Arora and K. G. M. Nair, "Effect of N+ Ion Implantation on the Optical Properties of Nanostructured CdS Thin Film Prepared by CBD Technique", *Nuclear Instrument and Method in Physics Research B*, 254 (2007), 131-138
- [5] A. Ashour, "Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films", *Turk. J.Phys*, 27 (2003), 551-558
- [6] E. S. Yang, "Fundamentals of Semiconductor Devices", McGraw-Hill (1978)
- [7] S. A. Halperin, "The Effect between Surface Resistance and Surface Resistivity", *EE: Evaluation Engineering*, 35 (1996), 49-50
- [8] E. CentinÖrgü, C. Gümüş and R. Esen, "Effect of Deposition Time and Temperature on the Optical Properties of Air-Annealed Chemical Bath Deposited CdS Thin Films", *Thin Solid Films*, 515 (2006), 1688-1693
- [9] H. Methin and R. Esen, "Annealing Studies on CBD Grown CdS Thin Films", *Journal of Crystal Growth*, 258 (2003), 141-148