



انجمن علمی شیمیایران

AMNC

available online @ amnc.aut.ac.ir

نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین - ۳۵ (۱۳۹۹) - ۲۶۰۰ - ۲۵۹۰

بررسی لایه جوانه‌زای اکسیدروی در رشد نانوساختارهای کادمیوم‌سولفید به منظور استفاده در ادوات

اپتوالکترونیک

مهدی مقدم^۱، نیما نادری^{۲*}

۱ کارشناس ارشد، پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲ استادیار، پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران



در این پژوهش تاثیر لایه جوانه‌زای اکسیدروی در رشد نانوساختارهای یکنواخت کادمیوم‌سولفید توسط روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. اعمال لایه اکسیدروی منجر به تغییر مورفولوژی کروی مانند کادمیوم‌سولفید لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای به ساختار نانورقه‌ای شد. حضور لایه اکسید روی منجر به بهبود یکنواختی نانوساختارهای رشد یافته شد که این امر به دلیل عدم تطابق کم بین شبکه کادمیوم‌سولفید و اکسید روی می‌باشد. همچنین تغییر مورفولوژی از کروی شکل به ساختار نانورقه‌ای منجر به تغییر ساختار بلوری از کیوبیک به هگزاگونال شد. طیف سنجی مرئی-فرانفش برای نمونه کادمیوم‌سولفید با ساختار نانورقه‌ای به علت ضریب جذب زیاد آن در مقایسه با نمونه با ساختار کروی شکل، درصد جذب زیادتری از نورهای ورودی را نشان داده است. گاف انرژی محاسبه شده این نمونه توسط نمودار تاک، مقدار eV ۲/۶۲ را نشان داده است که در مقایسه با ساختار بالک کادمیوم‌سولفید افزایش یافته است که این امر به علت خواص بلوری بهبود یافته نانورقه‌ها است. نتایج بدست آمده نشان دهنده خواص حسگری بهبود یافته آشکارسازهای نوری ساخته شده مبتنی بر نانورقه‌های کادمیوم‌سولفید در مقایسه با نمونه دیگر می‌باشد.

چکیده

تاریخ دریافت:

۹۹/۰۳/۲۲

تاریخ پذیرش:

۹۹/۱۱/۱۸

کادمیوم‌سولفید، لایه جوانه‌زا، اکسیدروی، لایه‌نشانی حمام شیمیایی، خواص اپتوالکترونیک

واژگان کلیدی

Effect of ZnO Seed Layer on the Growth of CdS Nanostructures for Optoelectronic Applications

M. Moghaddam¹, N. Naderi^{2*}

1. M.Sc, Semiconductor Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

2. Assistant Professor, Semiconductor Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Abstract

In this study, the influence of the ZnO seed layer on the growth of CdS nanostructures using chemical bath deposition method was studied. Applied ZnO seed layer led to change the surface morphology of deposited CdS on glass substrate from particle shape to nanosheet. The results indicated an improvement in the homogeneity and uniformity of the grown CdS nanostructures on ZnO seed layer, which can be due to the low lattice mismatch between ZnO and CdS structures. This change led to variation in crystal structure from cubic to hexagonal. The UV-Vis spectroscopy illustrated the higher absorption coefficient for CdS nanosheet related to CdS particle shape due to the high specific surface area. The calculated band gap of this sample by Tuac plot showed the value of 2.62 eV, which was increased compared to the cadmium sulfide with the bulk structure, which is due to the improved crystal quality of nanosheets. The results showed improved optoelectrical properties of optical detectors based on cadmium sulfide nanoparticles compared to the other samples.

Keywords

Cadmium sulfide, Seed layer, Zinc oxide, chemical bath deposition, optoelectronic properties

۱- مقدمه

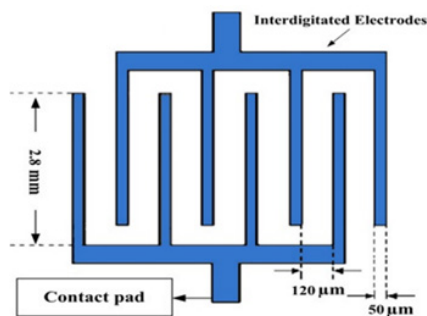
با توجه به پیشرفت سریع تکنولوژی در قرن اخیر و نیاز روزافزون به آشکارسازهای نوری، در رنج وسیعی از کاربردهای صنعتی، نظامی و ارتباطات مخابراتی، سنتز و لایه‌نشانی مواد نیمه رسانای مناسب به منظور ساخت ناحیه آشکارساز حسگر نوری که حساسیت زیاد و زمان پاسخ‌دهی سریعی به طول موج نور ورودی داشته باشد امری ضروری محسوب می‌شود [۱]. کادمیوم‌سولفید (CdS) از جمله مهمترین مواد نیمه رسانا نوع n با گاف انرژی پهن و مستقیم (eV ۲.۴۲) در گروه II-VI است. لایه‌های نازک کادمیوم‌سولفید از سال ۱۹۶۴ میلادی در ساخت دستگاه‌های اپتیکی-الکترونیکی از جمله: سنسورهای نوری، سنسورهای گازی، دیودهای نورگسیل و ترانزیستورها استفاده شده است. علاوه بر این لایه‌های نازک کادمیوم‌سولفید برای کارخانه‌های ساخت سلول‌های خورشیدی بر پایه کادمیوم تلورید (CdTe)، مس ایندیوم سولنید (CIS) و مس ایندیوم گالیم سولنید (CIGS) ماده‌ای بسیار مهم و کاربردی می‌باشد. همچنین گزارش‌هایی از کاربرد این ماده به عنوان ناحیه حسگر در ساخت آشکارسازهای نور مرئی و فرابنفش ارائه شده است [۲-۴]. نکته حائز اهمیت این است که با نانوساختار کردن این ماده قابلیت‌های آشکارسازی آن نسبت به ساختار لایه‌نازک افزایش پیدا می‌کند در نتیجه آشکارسازی و حساسیت حسگر نوری ساخته شده توسط نانوساختارهای آن به مراتب بهتر از نمونه لایه‌نازک آن می‌باشد. علاوه بر آن از طریق نانوساختار کردن اندازه ذرات کادمیوم‌سولفید لایه‌نشانی شده، توانایی تغییر گاف انرژی این ماده از محدوده نور مرئی به فرابنفش ایجاد می‌گردد [۵-۷]. در روند توسعه دستگاه‌های اپتیکی-الکترونیکی مبتنی بر لایه‌های نازک، علاوه بر پوشش‌های یکنواخت با چسبندگی زیاد، دستیابی به مورفولوژی‌های متنوع با نسبت سطح به حجم زیاد و ساختارهای بلوری بهبود یافته از جمله موارد بسیار مهم مورد مطالعه در جهت طراحی و تولید آشکارساز نوری با راندمان کاری مناسب می‌باشد [۷]. طی مطالعات انجام شده، آشکارسازهای نوری کادمیوم‌سولفید با مورفولوژی‌های نانورقه‌ای و نانومیله‌ای با توجه به سطح موثر زیادی که نسبت به ساختارهای نانوذره‌ای و پوشش‌های یکنواخت دارند، قابلیت ویژه‌ای در به دام‌اندازی درصد زیادی از نور ورودی را نشان داده‌اند [۷-۹]. در مبحث لایه‌نشانی و رشد نانومواد مورد نظر، روش‌های مختلفی گزارش شده است که روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی (CBD) از جمله روش‌های آسان و مقرون به صرفه محسوب می‌شود، که توسط آن رنج وسیعی از مواد نیمه رسانا قابل سنتز و لایه‌نشانی می‌باشد. سنتز نانومواد نیمه رسانا توسط این روش شامل واکنش شیمیایی بین پیش‌ماده‌های مورد استفاده در ظرف واکنش می‌باشد. عدم نیاز به تجهیزات خلاء و دمای واکنش کمتر از ۱۰۰ °C در جریان سنتز و لایه‌نشانی مواد نیمه رسانا و همچنین امکان تغییر پارامترهای لایه‌نشانی از جمله دما، غلظت و pH واکنش در طی فرآیند سنتز از جمله محاصن این روش محسوب می‌شود که جریان تحقیقات آن را نسبت به روش‌های دیگر برتری

داده است و با توجه به مزایای ذکر شده آن، روشی صنعتی و پر بازده است [۱۰،۱۱]. از دیگر مزیت‌های روش حمام شیمیایی می‌توان به استفاده از رنج وسیعی از زیرلایه‌ها اشاره کرد. از جمله زیرلایه‌های رایج در امر لایه‌نشانی می‌توان به زیرلایه‌های شیشه‌ای اشاره کرد. اما لایه‌های نازک رشد داده شده روی آن چسبندگی کمی دارند که باعث کاهش طول عمر دستگاه ساخته شده می‌شود [۱۲]. بهترین ایده برای برطرف کردن مشکل چسبندگی لایه‌های رشد داده شده در روش حمام شیمیایی روی زیرلایه‌های شیشه‌ای رایج، استفاده از یک لایه جوانه‌زای پایدار می‌باشد که چسبندگی خوبی به زیرلایه‌های شیشه‌ای داشته باشد و رشد نانوساختارهای ماده مورد نظر را بهبود بخشد [۱۱]. برای ایجاد لایه‌های جوانه‌زای روی زیرلایه شیشه‌ای به منظور رشد مواد نیمه رسانای نانوساختار می‌توان از روش‌های کندوپاش، تبخیر حرارتی و لایه‌نشانی توسط باریکه الکترونی استفاده کرد که علاوه بر چسبندگی بالا به زیرلایه شیشه‌ای، بصورت کاملاً یکنواخت سطح زیرلایه را پوشش می‌دهد [۱۳-۱۵]. در مطالعات انجام شده، اثر یکنواختی، بهبود خواص بلوری و اپتیکی لایه‌های اکسیدروی (ZnO) رشد داده شده روی لایه‌های جوانه‌زای اکسیدروی، توسط محققان بررسی شده است. همچنین در طی تحقیقاتی نشان داده شده است که ایجاد لایه جوانه‌زای اکسیدروی، روی زیرلایه سیلیکونی به منظور رشد نانوساختارهای اکسیدروی باعث تغییر مورفولوژی سطحی از نانومیله ایجاد شده روی سطح سیلیکون به پوشش گل‌مانند شده است [۱۱]. با شناخت مورفولوژی‌های جدیدی نظیر نانوروبان‌ها، نانومیله‌ها و نانورقه‌های مواد نیمه‌رسانا این نتیجه حاصل شد که مورفولوژی‌های ذکر شده خواص جذب نوری به مراتب بالاتری نسبت به مورفولوژی معمولی کروی شکل دارند. در نتیجه دستیابی به این مورفولوژی‌ها با توجه به نسبت سطح به حجم زیادی که دارند باعث افزایش قابلیت جذب نور تابشی را ایجاد می‌کنند و حسگرهای نوری ساخته شده بر پایه نانوساختارهای آن راندمان زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۱۶،۱۷]. با توجه به مزیت‌های ذکر شده برای نانوساختارهای نیمه رسانا، دستیابی به چنین مورفولوژی‌هایی یک چالش عظیم در ساخت حسگرهای نوری می‌باشد. بنابراین در بین روش‌های یاد شده روش حمام شیمیایی به علت عدم نیاز به تجهیزات خلاء و مقرون به صرفه بودن و ارائه مورفولوژی‌های متنوع نسبت به روش‌های دیگر در جهت سنتز و لایه‌نشانی کادمیوم‌سولفید برتری یافته است [۲]. تا کنون گزارشی مبتنی بر استفاده از لایه جوانه‌زای اکسیدروی در امر لایه‌نشانی کادمیوم‌سولفید جهت بررسی خواص اپتیکی-الکترونیکی لایه رشد یافته ارائه نشده است. هدف از این پژوهش رشد نانوساختارهای کادمیوم‌سولفید با مورفولوژی مناسب در جهت جذب حداکثری نور برخوردی از طریق اعمال لایه جوانه‌زای اکسیدروی توسط روش حمام شیمیایی به منظور استفاده در ادوات اپتوالکترونیک می‌باشد. در ادامه بررسی و مقایسه خواص ساختاری، اپتیکی و خواص حسگری آشکارساز نوری ساخته شده مبتنی بر

تا ذرات گاز درون محفظه و اکسیژن نفوذ کرده روی سطح زیرلایه‌ها خارج شود، سپس گاز آرگون با فشار کاری $6,9 \times 10^{-3}$ mbar به درون چمبر وارد شد تا با اعمال اختلاف پتانسیل محیط پلاسما درون محفظه به وجود آید و با اعمال فرکانس متغییر سبب برخورد ذرات یونیزه گاز آرگون به تارگت شود. توان اعمال شده کندوپاش ۱۳۵ وات تنظیم شد و مدت ۴۴ دقیقه طول کشید تا لایه نازکی به ضخامت ۲۰۰ نانومتر روی سطح زیرلایه‌ها ایجاد شود.

۲-۲-۳- سنتز و لایه‌نشانی کادمیوم سولفید

در فرآیند سنتز و لایه‌نشانی منابع اولیه کادمیوم کلراید به عنوان تامین کننده یون کادمیوم، تیواوره به عنوان منبع سولفور و آمونیاک به عنوان عامل کمپلکس کننده فلز و تنظیم کننده pH واکنش مورد استفاده قرار گرفت. در کلیه مراحل انجام پروژه، آب دی‌یونیزه به منظور رقیق‌سازی محلول‌ها و همچنین شستشو تجهیزات مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله اول به منظور سنتز کادمیوم سولفید، ابتدا محلول‌های کادمیوم کلراید و تیواوره با غلظت‌های مولی ۰.۵ مولار در دمای اتاق فراهم شدند. به منظور انجام واکنش، ابتدا ۲۰ ml از محلول کادمیوم کلراید ۰.۵ مولار به درون ظرف واکنش منتقل شد. بعد گذشت ۱۵ دقیقه تحت شرایط همزن با دور مناسب به منظور حل شدن کامل نمک کادمیوم در آب دی‌یونیزه، آمونیاک بصورت قطره قطره به محلول کادمیوم کلراید اضافه شد تا pH واکنش به مقدار ۱۱ برسد. بعد از افزودن آمونیاک، به صورت تدریجی رنگ محلول از بی‌رنگ به سفید شیری رنگ تغییر یافت. در نهایت ۲۰ ml محلول تیواوره ۰.۵ مولار به درون ظرف انتقال داده شد (محتوی نمک کادمیوم و آمونیاک ترکیب شده) و به طور تدریجی دمای ظرف واکنش توسط هیتر از 27°C به 75°C رسید. با اضافه شدن تیواوره به محلول قلیایی، رنگ آن از شیری به زرد کم‌رنگ تغییر یافت که با ادامه فرآیند افزایش دما واکنش به 75°C رنگ محلول به زرد پر رنگ تبدیل شد. در نهایت زیرلایه‌های از پیش تعیین شده به درون ظرف واکنش انتقال داده شد و بعد از مدت یک ساعت لایه‌نشانی زیرلایه‌ها از درون محفظه واکنش خارج شدند. بعد از خارج شدن زیرلایه‌ها از درون ظرف واکنش، آب دی‌یونیزه به منظور شستشو مورد استفاده قرار گرفت تا ذرات ضعیف تشکیل شده روی آن به طور



شکل ۲: شماتیک الگوی شانه‌ای به منظور ایجاد اتصالات فلزی

نانوساختارهای ایجاد شده روی زیرلایه شیشه‌ای و لایه اکسیدروی از جمله دیگر اهداف مورد نظر است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از زیرلایه شیشه‌ای با ابعاد 1×2 cm² استفاده شد. به منظور سنتز و لایه‌نشانی کادمیوم سولفید، از پیش-ماده‌های کادمیوم کلراید ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)، تیواوره ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) و آمونیاک (NH_4OH) با خلوص بالا و ساخت شرکت مرک کشور آلمان استفاده شده است. همچنین در طی فرآیندهای محلول‌سازی آب دی‌یونیزه مورد استفاده قرار گرفت. در روش شستشو زیرلایه‌ها از هیدروکلریک اسید (HCl) صنعتی ساخت ایران استفاده شده است. از تارگت اکسیدروی با قطر سه اینچ و خلوص ۹۹.۹۹۹٪ جهت ایجاد لایه جوانه‌زا روی سطح شیشه استفاده شده است.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- شستشوی زیرلایه

روش شستشوی زیرلایه شامل دو مرحله می‌باشد: در مرحله اول زیرلایه‌های شیشه‌ای در محلولی از هیدروکلریک اسید و آب دی‌یونیزه با نسبت حجمی ۱:۴ به مدت شش دقیقه در شرایط التراسونیک قرار گرفتند تا آلودگی‌ها و چربی‌های سطح آن بطور کلی حذف شود. در مرحله دوم زیرلایه‌ها در آب دی‌یونیزه به مدت شش دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفتند تا قطرات هیدروکلریک اسید از سطح آن حذف شود و به منظور لایه‌نشانی عاری از ناخالصی باشند. در نهایت زیرلایه‌های شسته شده در محیط آزمایشگاهی خشک شدند.

۲-۲-۲- لایه‌نشانی اکسیدروی

با استفاده از تارگت اکسیدروی با خلوص ۹۹.۹۹٪ به قطر سه اینچ در حالی که فاصله تارگت تا زیر لایه شش سانتی متر تنظیم شده و موازی سطح تارگت بود لایه‌نشانی توسط روش کندوپاش روی زیرلایه‌های شیشه‌ای از پیش فراهم شده انجام شد. ابتدا محفظه خلا توسط پمپ روتاری و توربومولکولار به مقدار 6×10^{-5} mbar رسید



شکل ۱: کادمیوم سولفید سنتز شده داخل ظرف محتوی پیش‌ماده‌ها به همراه هیتر مورد استفاده.

در نظر گرفته می‌شود. این پیک با کارت مرجع (به شماره ۱۲۶۰-۱۰۱) اکسیدروی بالک با ساختار هگزاگونال تطابق زیادی دارد که نشان دهنده جهت گیری ترجیحی بلورک‌های اکسیدروی کندوپاش شده با ساختار بلوری هگزاگونال در جهت صفحات (۰۰۲) با محور c عمود بر سطح زیرلایه است.

۳-۱-۲- بررسی ریز ساختاری

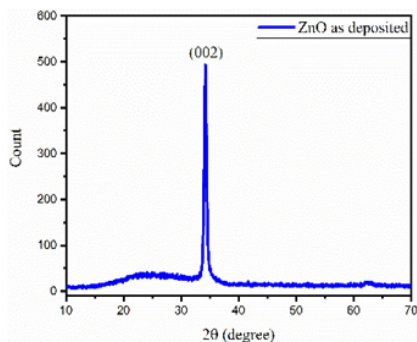
تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی، پوشش یکنواخت و متراکمی از اکسیدروی لایه‌نشانی شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵ (الف) ذرات لایه‌نشانی شده توسط این روش توزیع یکسانی دارند و تمام دانه‌ها به یکدیگر متصل شده‌اند و هیچ گونه حفره و فضای خالی بین ذرات مشاهده نمی‌شود. به منظور بررسی یکنواختی پوشش سطحی ایجاد شده از ذرات کندوپاش شده اکسیدروی تصویر مقطع عرضی آن در شکل ۵ (ب) ارائه شده است. مطابق شکل ضخامت یکنواخت ۲۰۰ nm از اکسیدروی سطح زیرلایه شیشه‌ای را پوشش داده است.

۳-۲- بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و اپتیکی-

الکتريکی لایه‌های نازک کادمیوم سولفید

۳-۲-۱- شناسایی فاز

الگوهای پراش مشاهده شده در شکل ۶ مربوط به نانو ساختارهای کادمیوم سولفید رشد یافته توسط روش حمام شیمیایی روی زیرلایه شیشه‌ای و لایه جوانه‌زای اکسیدروی با مولاریته ۰.۵ مولار و pH اولیه ۱۱، در مدت زمان یک ساعت لایه‌نشانی می‌باشد. در شکل ۶ (الف) الگوی پراش کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای نشان داده شده است. پیک پرشدت مشاهده شده در زاویه $2\theta = 26.58^\circ$ به عنوان پیک مرجع در نظر گرفته می‌شود. این پیک تطابق بسیار زیادی با کارت مرجع کادمیوم سولفید بالک (به شماره: ۱۲۵۲-۱۰۱-۹۶) دارد. طبق کارت مرجع، نمونه لایه‌نشانی شده جهت گیری صفحات بلوری (۱۱۱) روی زیرلایه شیشه‌ای دارد. مطابق شکل ۶ (ب) الگوی پراش کادمیوم سولفید رشد یافته روی لایه جوانه‌زای اکسیدروی پیک پر شدتی را در $2\theta = 26.61^\circ$ نشان می‌دهد. از تطابق این پیک با کارت مرجع کادمیوم سولفید بالک (به شماره: ۸۰-۰۰۶) دریافتیم که نمونه با ساختار بلوری هگزاگونال



شکل ۴: الگوی پراش مربوط به لایه‌های نازک اکسیدروی کندوپاش شده

کلی حذف شوند. به وضوح مشاهده شد که لایه‌های تشکیل شده روی زیرلایه زرد پر رنگ بوده است که نشان دهنده لایه‌نشانی موفق کادمیوم سولفید روی زیرلایه می‌باشد. در شکل ۱ کادمیوم سولفید سنتز شده داخل ظرف محتوی پیش ماده‌ها پس از گذشت یک ساعت از انجام واکنش نشان داده شده است.

۲-۲-۴- ایجاد اتصالات فلزی

جهت ساخت آشکارسازهای نوری لازم است تا لایه جاذب نور با مدار خارجی خود از طریق اتصالات فلزی ایجاد شده روی آن ارتباط برقرار کند. به منظور ایجاد اتصالات فلزی توسط روش کندوپاش، ضخامت ۲۰۰ nm از فلز پلاتین، تحت شرایط خلاء روی لایه‌های نازک کادمیوم سولفید رشد یافته لایه‌نشانی شد. الگوی استفاده شده در این اتصالات، ماسک با آرایش شانه‌ای بود و پلاتین با همان الگو روی لایه‌های نازک کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شد و در نهایت قطعات ساخته شده برای بررسی تست‌های اپتیکی-الکتريکی مورد استفاده قرار گرفت. شماتیک الگوی شانه‌ای بکار رفته در این پژوهش که شامل فاصله شانه‌ها از یکدیگر و طول و عرض هر شانه می‌باشد به وضوح در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲-۲-۵- مشخصه یابی

لایه‌های نازک کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده توسط آنالیزهایی نظیر پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی مرئی-فرا بنفش (UV-Vis) و تست‌های اپتیکی-الکتريکی و حسگری نوری توسط دستگاه Kieth-2400 مورد ارزیابی قرار گرفتند. در شکل ۳ نمونه آشکارساز نوری کادمیوم سولفید ساخته که در انجام تست‌های الکتريکی-اپتیکی مورد استفاده قرار گرفته شده است.

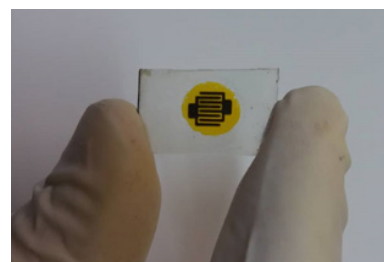
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص ساختاری لایه‌های نازک

اکسیدروی

۳-۱-۱- شناسایی فاز

طیف پراش پرتوی ایکس نمونه اکسیدروی لایه‌نشانی شده به روش کندوپاش در شکل ۴ نمایش داده شده است. این طیف تنها یک پیک پر شدت را در $2\theta = 26.28^\circ$ نشان می‌دهد که به عنوان پیک مرجع



شکل ۳: نمونه آشکارساز نوری کادمیوم سولفید ساخته شده

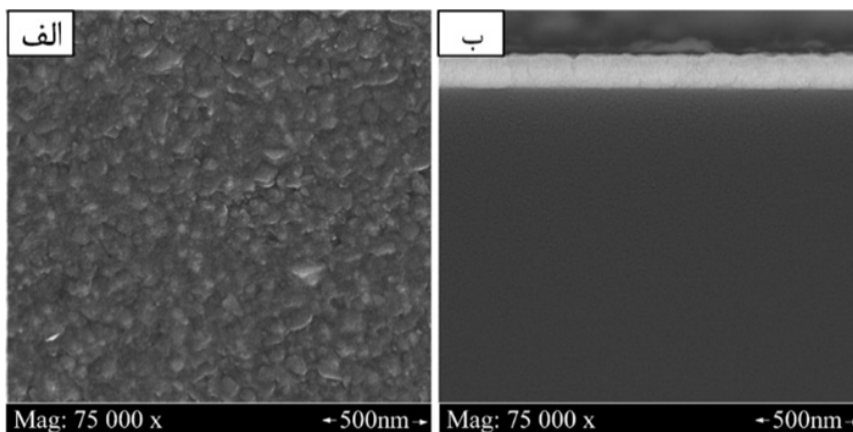
بلورک‌های رشد یافته اندازه‌های متفاوتی را شامل می‌شوند. بدین منظور جهت بررسی اندازه بلورک‌های کادمیوم‌سولفید رشد یافته، از فرمول شرر استفاده شد [۱۷]:

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

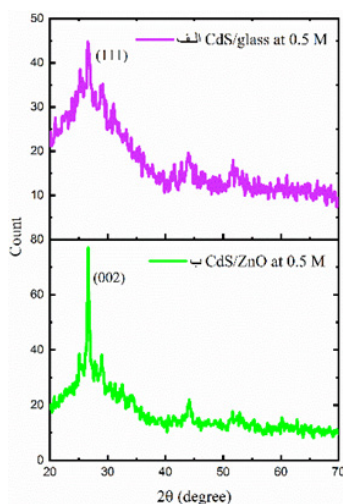
مطابق این فرمول D بیانگر سایز بلورک‌ها، K ثابت شرر، λ طول موج پرتوی ایکس فرودی، β بیانگر FWHM و θ بیانگر زاویه پرتوی فرودی می‌باشد. مطابق جدول ۱، اندازه بلورک‌های نمونه رشد یافته روی لایه اکسیدروی نسبت به نمونه رشد یافته روی زیرلایه شیشه‌ای افزایش یافته است. علت این امر می‌تواند مربوط به ساختار بلوری هگزاگونال لایه اکسیدروی باشد که باعث تغییر ساختار نمونه

و جهت‌گیری (۰۰۲) رشد یافته است. علت این امر می‌تواند مربوط به ساختار بلوری هگزاگونال لایه‌نازک اکسیدروی باشد که الگوی مناسب برای رشد ذرات کادمیوم‌سولفید با ساختار هگزاگونال شده است که در شکل ۴ مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بررسی بلورینگی، پهنای پیک در نیمه بیشینه ارتفاع (FWHM) هر کدام از نمونه‌های رشد یافته محاسبه شد. با مقایسه نمونه رشد یافته روی زیرلایه شیشه‌ای و نمونه رشد یافته روی لایه‌های اکسیدروی، می‌توان مشاهده کرد که مقدار FWHM روند کاهشی داشته است. کاهش FWHM بیانگر بهبود بلورینگی نمونه‌های لایه‌نشانی شده روی لایه اکسیدروی می‌باشد. از آنجایی که پارامترهای لایه‌نشانی و زیرلایه مورد استفاده تاثیر بسزایی در فرآیند رشد و جوانه‌زنی لایه‌های کادمیوم‌سولفید دارد،



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی از الف) سطح لایه‌های نازک اکسیدروی کندوباش شده و ب) تصویر مقطع عرضی لایه‌ها



شکل ۶: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های کادمیوم‌سولفید لایه‌نشانی شده الف) روی زیرلایه شیشه‌ای و ب) روی لایه جوانه‌زای اکسیدروی

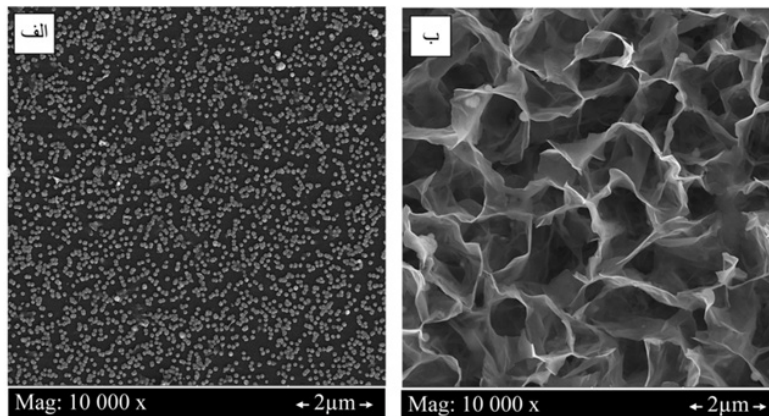
جدول ۱: پارامترهای ساختاری نمونه‌های کادمیوم‌سولفید لایه‌نشانی شده

اندازه بلورک‌ها (nm)	FWHM (2θ)	(hkl)	فاصله صفحات بلوری (Å)	موقعیت پیک (2θ)	زیرلایه
۱۷.۷	۰.۴۶	(۱۱۱)	۳.۳۵۲	۲۶.۵۸	شیشه
۳۲.۶	۰.۲۵	(۰۰۲)	۳.۳۴۷	۲۶.۶۱	اکسیدروی

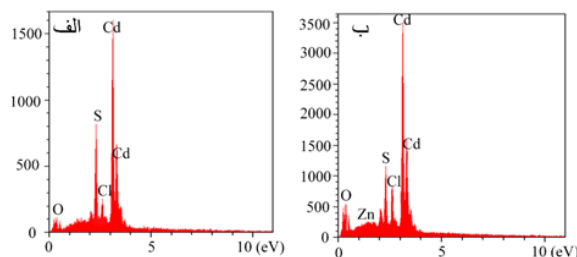
شیشه‌ای و عدم وجود لایه جوانه‌زا به منظور افزایش چسبندگی و اتصال دانه‌ها به یکدیگر در حین فرآیند رشد بر روی زیرلایه باشد. مطابق شکل ۷ (ب) حضور لایه جوانه‌زای اکسیدروی در فرآیند رشد کادمیوم سولفید، نقش اساسی را در تبدیل مورفولوژی از کروی شکل به ساختار نانورقه ایفا کرده است. نزدیک بودن پارامترهای شبکه لایه اکسیدروی به کادمیوم سولفید باعث افزایش چسبندگی اتم‌های کادمیوم سولفید روی زیرلایه شده است. همچنین حضور لایه جوانه‌زا، منجر به افزایش مراکز فعال برای جوانه‌زنی و در ادامه، رشد ذرات شده است که این امر سبب از بین رفتن رشد جزیره‌ای می‌شود و مورفولوژی مترامکی از لایه‌های نازک کادمیوم سولفید را نشان می‌دهد. این نانورقه‌های عمود بر سطح مقاطع، ساختار حفره‌ای از کادمیوم سولفید رشد یافته را ایجاد کرده‌اند. این نانورقه‌ها با توجه به مورفولوژی خاصشان و نسبت سطح به حجم زیادی که در مقایسه با ساختارهای کروی یا لایه‌نازک کادمیوم سولفید دارند پیش‌بینی می‌شود که قابلیت زیادی در جذب و به دام اندازی نورهای فرودی داشته باشند. بدین ترتیب، چنین ساختاری می‌تواند ضریب بازتاب نور ورودی را کاهش داده و در مصارف آشکارسازی نور، حساسیت زیادی به نور ورودی از خود نشان دهند. علاوه بر آن شکل‌گیری مورفولوژی نانورقه‌ای این نمونه بیانگر بهبود خواص بلوری می‌باشد، بطوریکه الگوی پراش اشعه ایکس بررسی شده تایید کننده این امر می‌باشد.

۳-۲-۳- نتایج آنالیز عنصری پرتوی ایکس

ترکیب عناصر نانو ساختارهای کادمیوم سولفید لایه‌نشانی روی زیرلایه شیشه‌ای و لایه جوانه‌زای اکسیدروی شکل ۸ نشان داده



شکل ۷: مورفولوژی سطحی نمونه‌های کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده (الف) روی زیرلایه شیشه‌ای و (ب) روی لایه جوانه‌زای اکسیدروی



شکل ۸: طیف آنالیز عنصری پرتوی ایکس نمونه‌های کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده (الف) روی زیرلایه شیشه‌ای و (ب) روی لایه جوانه‌زای اکسیدروی

کادمیوم سولفید رشد یافته از فاز کیوبیک به فاز هگزاگونال شده است. همچنین این مقدار برای نمونه رشد یافته روی لایه اکسیدروی با غلظت مولی ۰.۵ مولار، به بیشترین مقدار خود رسیده است که بیانگر بهترین بلورینگی ساختار کادمیوم سولفید می‌باشد.

به منظور بررسی فاصله صفحات بلوری نمونه‌های رشد یافته، فرمول براگ مورد استفاده قرار گرفت [۱۸]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

در این رابطه n بیانگر شماره صفحه یا مرتبه پراکندگی پرتو از صفحه، d_{hkl} نشان دهنده فاصله صفحات بلوری از یکدیگر می‌باشد. مطابق جدول ۱ مشاهده می‌شود که با تغییر ساختار از کیوبیک به هگزاگونال فاصله صفحات بلوری کاهش یافته است که این امر بخاطر فشردتر بودن ساختار بلوری هگزاگونال نسبت به ساختار کیوبیک می‌باشد.

۳-۲-۳- بررسی ریز ساختاری

شکل ۷ نشان دهنده مورفولوژی‌های سطحی نانو ساختارهای کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای و لایه جوانه‌زای اکسیدروی توسط روش حمام شیمیایی می‌باشد. شکل ۷ (الف) مربوط به کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای می‌باشد. مطابق شکل، مورفولوژی کروی مانند کادمیوم سولفید با اندازه متوسط ۵۰۰ نانومتر را می‌توان مشاهده کرد. با آگلومره شدن ماکروکره‌های کادمیوم سولفید در فرآیند رشد، جزایری روی سطح شیشه ایجاد شدند که باعث عدم پوشش سرتاسری سطح زیرلایه شده است. دلیل شکل‌گیری این جزایر روی سطح می‌تواند مربوط به زبری کم زیرلایه

نانوورقه‌های کادمیوم سولفید شکل گرفته با نسبت سطح به حجم زیاد، قابلیت ویژه‌ای در به دام اندازی نورهای فرودی دارند که نتیجه آن افزایش ضریب جذب نمونه می‌باشد و با طیف جذبی افزایش یافته کاملا در تطابق است.

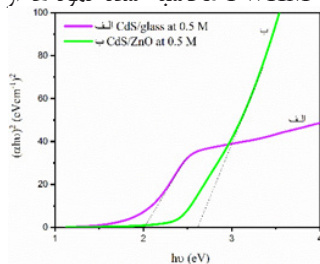
۳-۲-۵- بررسی گاف انرژی نمونه‌ها

توسط طیف جذبی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها و استفاده از معادله تاک پلات [۱۹]، محاسبات گاف انرژی اپتیکی (E_g) نانو ساختارهای لایه‌نشانی انجام شد (شکل ۱۰).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

در این فرمول، α بیانگر ضریب جذب نمونه‌ها، A ثابت، $h\nu$ انرژی فوتون‌های برخوردی می‌باشد. با توجه به اینکه ماده کادمیوم سولفید نیمه رسانایی با گاف انرژی مستقیم می‌باشد مقدار n برای آن ۰٫۵ لحاظ می‌شود. مقدار گاف انرژی نمونه‌ها، بر اساس تقاطع خط مماس نمودار تاک با محور انرژی محاسبه شده است.

مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای نمونه لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای ۲ eV می‌باشد که از مقدار بالک کادمیوم سولفید (۲٫۴۲ eV) کمتر می‌باشد. علت کاهش گاف انرژی این نمونه می‌تواند مربوط به ورود ناخالصی‌ها در ساختار ماده لایه‌نشانی شده باشد. حضور این ناخالصیها سبب ایجاد نقص در ساختار بلوری ماده میشود و ترازهای الکترونی آن را تحت تاثیر قرار داده است. نقص‌های ساختاری باعث بوجود آمدن ترازهای الکترونی بینابینی در گاف انرژی نانو ساختارهای کادمیوم سولفید می‌شود. در این مورد شکل‌گیری ترازهای الکترونی بینابینی در گاف انرژی و گذارهای الکترونی با انرژی‌های کمتر منجر به کاهش گسستگی ترازهای الکترونی شده است که نتیجه آن کاهش گاف انرژی نمونه لایه‌نشانی شده می‌باشد [۲۰]. با لایه‌نشانی کادمیوم سولفید روی لایه‌های جوانه‌زای اکسیدروی مشاهده می‌شود که گاف انرژی نسبت به بالک کادمیوم سولفید افزایش یافته است (۲٫۶۲ eV). در واقع افزایش گاف انرژی این نمونه می‌تواند به علت بهبود خواص بلوری کادمیوم-سولفید لایه‌نشانی شده روی لایه اکسیدروی باشد که مقدار FWHM محاسبه شده نمونه‌ها از طریق الگوی

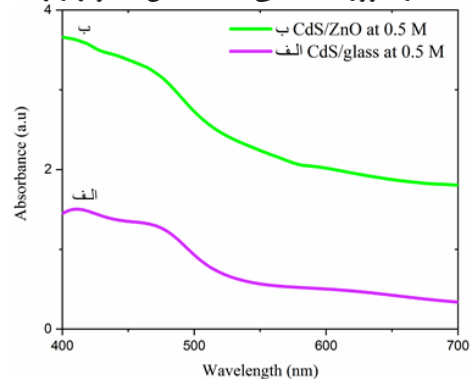


شکل ۱۰: گاف انرژی محاسبه شده برای نانو ساختارهای رشد یافته کادمیوم سولفید

شده است. پیک‌های کادمیوم و سولفور در همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود که مربوط به لایه‌نشانی کادمیوم سولفید می‌باشد. حضور پیک‌های اکسیژن و روی به علت استفاده از لایه اکسیدروی لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای می‌باشد. پیک‌های اضافه مشاهده شده در طیف‌های زیر می‌تواند مربوط به زیرلایه شیشه‌ای و یا حضور ناخالصی‌ها، در لایه‌های مختلف باشد. از مقایسه شدت پیک‌های کادمیوم و سولفور در تمام طیف‌ها مشاهده می‌شود که نسبت آنها بیشتر از یک می‌باشد که این امر به علت جای خالی سولفور در ساختار بلوری نمونه‌های رشد یافته می‌باشد. جای خالی سولفور در لایه‌های نازک کادمیوم سولفید به عنوان عامل دهنده الکترون عمل می‌کند. حضور جای خالی سولفور بیانگر این موضوع است که نانو ساختارهای کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده به طور ذاتی نوع n می‌باشد.

۳-۲-۴- بررسی طیف جذبی نمونه‌ها

میزان جذب نوری نانو ساختارهای کادمیوم سولفید رشد داده شده، توسط آنالیز UV-Vis با اسکن طیف نور عبوری (با طول موج‌های متغیر بین ۴۰۰-۷۰۰ nm) از نمونه‌ها بررسی شد (شکل ۹). طیف مرئی نمونه‌ها بیشترین میزان جذب نور را در محدوده طول موجی ۴۰۰-۵۲۰ nm نشان می‌دهد که با افزایش طول موج نور ورودی این مقدار به تدریج کاهش می‌یابد. کاهش جذب نور ورودی در محدوده نور قرمز به معنای درصد بالای عبور نور در این طول موج می‌باشد در صورتیکه هر دو نمونه بیشترین ضریب جذب را در محدوده نور آبی نشان می‌دهند که نشانگر مناسب بودن ماده مورد نظر جهت ساخت آشکارساز نوری در محدوده نور آبی تا فرابنفش می‌باشد. نمونه لایه‌نشانی شده روی لایه اکسیدروی نسبت به نمونه لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای جذب دو برابری از نورهای برخوردی را در محدوده نور آبی نشان می‌دهد که این امر به علت ضریب جذب زیاد ساختار بهبود یافته کادمیوم سولفید سنتز شده با ساختار نانوورقه‌های می‌باشد. مطابق تصاویر ریزساختاری،



شکل ۹: میزان جذب نور برای نانو ساختارهای کادمیوم سولفید لایه‌نشانی شده در اسکن طیفی ۴۰۰-۷۰۰ nm

می‌باشد. همچنین این آشکارساز، جریان تاریکی بسیار کمی از خود نشان داده که تایید کننده کیفیت بلوری زیاد نانورقه‌ها و خواص مطلوب حسگر ساخته شده می‌باشد [۲۱]. علاوه بر آن ساختار بلوری بهبود یافته نانورقه‌ها و کم بودن تعداد مرزدانه‌های آن، نرخ باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش داده که خود سبب افزایش جریان نوری تحت نور فرابنفش شده است [۶].

۴- نتیجه‌گیری

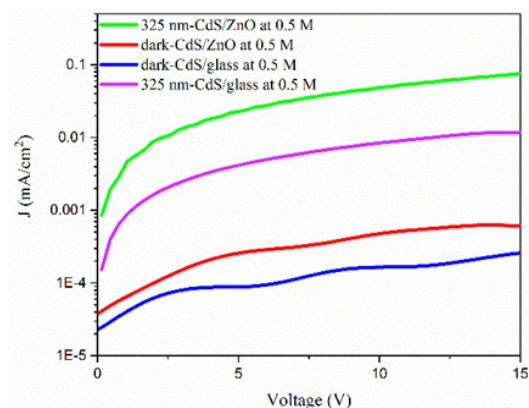
در این پژوهش به منظور بررسی اثرات لایه جوانه‌زای اکسیدروی در رشد لایه‌های نازک کادمیوم سولفید و خواص بلوری، اپتیکی و اپتوالکترونیکی، نانوساختار کادمیوم سولفید توسط روش حمام شیمیایی روی زیر لایه شیشه‌ای و لایه جوانه‌زای اکسیدروی رشد یافتند. نتایج مهم به شرح ذیل ارائه می‌گردد:

۱. ساختار بلوری نانوساختارهای کادمیوم سولفید رشد یافته روی لایه اکسیدروی نسبت به نمونه لایه‌نشانی شده روی زیر لایه شیشه‌ای از فاز کیوبیک به هگزاگونال تغییر یافت.
۲. با اعمال لایه اکسیدروی در امر لایه‌نشانی مورفولوژی سطحی از کروی شکل به ساختار نانورقه‌ای تغییر یافت.
۳. طیف سنجی مرئی-فرابنفش، بیشترین میزان جذب نور را برای نمونه با مورفولوژی نانورقه‌ای ثبت کرده است که این امر به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد و قابلیت ویژه آن در به دام اندازی نورهای ورودی می‌باشد.
۴. گاف انرژی نمونه لایه‌نشانی شده روی لایه اکسیدروی نسبت به نمونه لایه‌نشانی شده روی زیر لایه شیشه‌ای به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است که این امر می‌تواند مربوط به افزایش نظم بلوری نانورقه‌های کادمیوم سولفید باشد.
۵. آشکارسازهای کادمیوم سولفید تولید شده مبتنی بر ساختار نانورقه‌ای بیشترین پاسخ‌دهی نوری را نسبت به تابش فرابنفش از خود نشان داده است.

XRD تایید کننده این مدعاست. با بهبود خواص بلوری، نظم چینش ریزدانه‌ها در ساختار بلوری افزایش یافته است که منجر به گسستگی ترازهای الکترونی و عدم همپوشانی آنها توسط یکدیگر شده است که افزایش گاف انرژی را در پی داشته است.

۳-۲-۶- بررسی رفتار اپتیکی-الکترونیکی آشکارسازها

خواص اپتیکی-الکترونیکی آشکارسازهای ساخته شده، پس از ایجاد اتصالات فلزی پلاتین به منظور انجام تست‌های حسگری نوری نمونه‌ها، توسط دستگاه Keithley 2400 در شرایط تاریکی و روشنایی نور تحت ولتاژ اعمالی ۰ تا +۱۵ بررسی شد. شرایط روشنایی شامل تابش نور فرابنفش با طول موج ۳۶۵ nm و توان ۱۲ μA بود. نمودارهای جریان-ولتاژ برای آشکارسازهای ساخته شده مبتنی بر نانوساختارهای کادمیوم سولفید در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مطابق شکل، تحت تابش نور فرابنفش و اعمال ولتاژ متغیر، رفتار آشکارسازی متفاوتی برای هر حسگر ثبت شده است. به منظور بررسی تاثیر لایه اکسیدروی در لایه‌نشانی کادمیوم سولفید و خواص حسگری ایجاد شده توسط آن، آشکارسازهای مبتنی بر زیر لایه شیشه‌ای و لایه جوانه‌زای اکسیدروی با یکدیگر مقایسه شده است. نمودار رسم شده در شکل ۱۱ اختلاف جریان نوری و تاریکی تولید شده هر دو آشکارساز را به وضوح نمایش می‌دهد. آشکارساز ساخته شده مبتنی بر لایه اکسیدروی، جریان نوری تولید شده بیشتری را نسبت به آشکارساز مبتنی بر زیر لایه شیشه‌ای نشان می‌دهد. خواص ساختاری و اپتیکی بهبود یافته به همراه مورفولوژی نانورقه‌ای این آشکارساز که توانایی زیادی در جذب نور ورودی نسبت به نمونه با مورفولوژی کروی مانند دارد منجر به افزایش خواص آشکارسازی آن شده است. بنابراین، این نمونه می‌تواند درصد زیادی از نور ورودی را به دام انداخته که نتیجه آن افزایش تعداد زوج الکترون-حفره‌های تولید شده است که این امر موجب افزایش جریان نوری تولید شده توسط این آشکارساز



شکل ۱۱: نمودارهای جریان-ولتاژ حسگرهای ساخته شده مبتنی بر نانوساختارهای لایه‌نشانی شده کادمیوم سولفید

۵- مراجع

- [1] K. Liu, M. Sakurai, M. Aono, ZnO-based ultra-violet photodetectors, *Sensors*. 10 (2010) 8604–8634. <https://doi.org/10.3390/s100908604>.
- [2] R. Ordonez, Novel control technique for cadmium sulfide Chemical Bath Disposition using real time monitoring of cadmium ion molarity, The University of Texas at El Paso, 2010. <http://0-search.proquest.com.library.nsu.edu/docview/1552484809?accountid=28204>.
- [3] M. Jordan, A comparative evaluation of cadmium sulfide deposition techniques, The University of Texas at El Paso, 1993. <http://0-search.proquest.com.library.nsu.edu/docview/304098778?accountid=28204>.
- [4] G. Li, Y. Jiang, Y. Zhang, X. Lan, T. Zhai, G.C. Yi, High-performance photodetectors and enhanced field-emission of CdS nanowire arrays on CdSe single-crystalline sheets, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 8252–8258. <https://doi.org/10.1039/c4tc01503g>.
- [5] V. Singh, P.K. Sharma, P. Chauhan, Synthesis of CdS nanoparticles with enhanced optical properties, *Mater. Charact.* 62 (2011) 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.10.009>.
- [6] S. Chaure, N.B. Chaure, R.K. Pandey, A.K. Ray, Stoichiometric effects on optical properties of cadmium sulphide quantum dots, *IET Circuits, Devices Syst.* 1 (2007) 215–219. <https://doi.org/10.1049/iet-cds:20070048>.
- [7] M.A. Mahdi, J.J. Hassan, S.S. Ng, Z. Hassan, N.M. Ahmed, Synthesis and characterization of single-crystal CdS nanosheet for high-speed photodetection, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 44 (2012) 1716–1721. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.05.003>.
- [8] Q. An, X. Meng, G. Liu, L. Hong, Annealing of the superlong CdS nanotubes for enhanced performance in fully nanostructured photodetector, *Mater. Lett.* 161 (2015) 751–754. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.083>.
- [9] J. Li, Y. Zhu, M. Li, H. Cai, H. Ding, N. Pan, X. Wang, One-step fabrication of CdS nanoflake arrays and its application for photodetector, *Optik (Stuttg)*. 169 (2018) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.091>.
- [10] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, M. Zerdali, C. Zegadi, A. Messaoud, Effect of annealing on the properties of nanocrystalline CdS thin films prepared by CBD method, *J. Nano- Electron. Phys.* 8 (2016) 1–7. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02005).
- [11] M. Taherkhani, N. Naderi, P. Fallahazad, M.J. Eshraghi, A. Kolahi, Development and Optical Properties of ZnO Nanoflowers on Porous Silicon for Photovoltaic Applications, *J. Electron. Mater.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07484-0>.
- [12] R. Brown, *Handbook of Thin Film Technology*, 1970.
- [13] S. Rondiya, A. Rokade, A. Funde, M. Kartha, H. Pathan, S. Jadhkar, Synthesis of CdS thin films at room temperature by RF-magnetron sputtering and study of its structural, electrical, optical and morphology properties, *Thin Solid Films*. 631 (2017) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.006>.
- [14] L. Li, S. Yang, X. Zhang, L. Wang, Z. Jiang, Q. Lin, C. Wang, F. Han, N. Peng, Single CdS nanowire photodetector fabricated by FIB, *Microelectron. Eng.* 126 (2014) 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.03.046>.
- [15] M.A. Mahdi, J.J. Hassan, N.M. Ahmed, S.S. Ng, Z. Hassan, Growth and characterization of CdS single-crystalline micro-rod photodetector, *Superlattices Microstruct.* 54 (2013) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.11.005>.
- [16] L. Li, Z. Lou, G. Shen, Hierarchical CdS Nanowires Based Rigid and Flexible Photodetectors with Ultrahigh Sensitivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 23507–23514. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06070>.
- [17] N. Naderi, M.R. Hashim, Nanocrystalline SiC sputtered on porous silicon substrate after annealing, *Mater. Lett.* 97 (2013) 90–92. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.102>.
- [18] S. Kumar, P. Sharma, V. Sharma, Structural transition in II-VI nanofilms: Effect of molar ratio on structural, morphological, and optical properties, *J. Appl. Phys.* 111 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4724347>.
- [19] M.A. Barote, A.A. Yadav, E.U. Masumdar, Synthesis, characterization and photoelectrochemical properties of n-CdS thin films, *Phys. B Condens. Mat-*

ter. 406 (2011) 1865–1871. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.02.044>.

[20] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, Comparison of the properties of chemical vapor transport deposited CdS thin films using different precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 59 (1999) 65–74. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00032-X).

[21] J. Li, Y. Zhu, M. Li, H. Cai, H. Ding, N. Pan, X. Wang, One-step fabrication of CdS nanoflake arrays and its application for photodetector, *Optik (Stuttg)*. 169 (2018) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.091>.