

بررسی اثر ضخامت لایه بر روی خواص اپتیکی لایه های نازک سولفید کادمیوم با استفاده از روش اسپکتروسکوپی الیپسومتری

عاطفه نظری ستایش^۱

۱. دانشجوی دکترا، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه

a_n_s42@yahoo.com

حسن صدقی^۲

۲. استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه

h.sedghi@urmia.ac.ir

چکیده

لایه های نازک سولفید کادمیوم با غلظت 1.5 مول بر روی زیر لایه شیشه و با روش سل-ژل و با استفاده از تکنیک پوشش دهی دورانی لایه نشانی شدند و در کوره با دمای ۲۰۰ °C به مدت ۲ ساعت بازپخت شدند. خواص اپتیکی نمونه لایه های ساخته شده شامل ضریب شکست، ضریب میرایی و گاف نواری اپتیکی به وسیله فیت کردن مقادیر پارامترهای الیپسومتریک سای و دلتا و با استفاده از مدل پیش فرض leng-oscillator، در محدوده طول موج نور مرئی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر و با زاویه تابش فرودی ثابت ۷۰ درجه بررسی شد. محدوده گاف نواری برای لایه ها از ۲,۷۵ تا ۳,۴ الکترون ولت تخمین زده شد که با کاهش ضخامت لایه ها (افزایش سرعت دوران) گاف انرژی افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: لایه نازک سولفید کادمیوم، روش سل-ژل، تکنیک پوشش دهی دورانی، اسپکتروسکوپی الیپسومتری، گاف انرژی

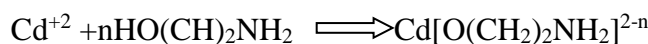
مقدمه

سولفید کادمیم یکی از مهمترین نیمرساناهای ترکیبی از گروه دوم و ششم جدول تناوبی است و دارای پهنای گاف انرژی مستقیم در حدود 2/42 الکترون ولت در دمای اتاق می باشد. کاربرد لایه نازک سولفید کادمیم (CdS) به عنوان لایه پنجره ای در سلولهای خورشیدی به دلیل داشتن گاف نواری متوسط و ضریب جذب بالا، پایداری مناسب و قیمت پایین، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Romeo and Canevari, 1999) (Kumar et al, 2004). روشهای متعددی برای ساخت فیلم های نازک سولفید کادمیم وجود دارد که از جمله آنها می توان تبخیر در خلا، اسپاترینگ، حمام شیمیایی و سل-ژل را نام برد که از میان آنها سل-ژل روشی ساده و کم هزینه است که نیازی هم به محیط خلا ندارد (Memarian et al 2010). اساس روش های ساخت لایه های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است که روش های عمده لایه نشانی، بر پایه این روش ها دسته بندی می شوند. در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت است که بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. از کاربرد های مهم لایه های نازک می توان به استفاده از این نانوساختارها در ساخت ترانزیستورهای لایه نازک، GMR و وسول های خورشیدی اشاره کرد. جهت آنالیز و بررسی کیفیت و مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی، الکتریکی و اندازه گیری ضخامت لایه های نازک از روشهای طیف شناسی الکترون و یون شامل روش طیف شناسی فوتوالکترون اشعه ایکس، طیف شناسی جرمی یون ثانویه، الکترون اوزه، میکروآنالیز کاوشگر الکترونی، طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترون روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و طیف سنجی الیپسومتری استفاده می شود. (Berry et al, 1968), (Fujiwara, 2007), (Wagendristel and Wang, 1994) (رازقی زاده، ۱۳۸۸). در میان این روش ها، روش الیپسومتری فراتر از یک ابزار تحلیلی برای اندازه گیری است که نه تنها برای اندازه گیری با دقت بالای ضخامت و ضریب شکست یک تک لایه مورد استفاده قرار می گیرد، بلکه اطلاعات ریزساختاری و ترکیبی چند لایه ای های پیچیده را نیز استخراج می کند. الیپسومتری یکی از مهمترین تکنیک ها برای مشخصه یابی کردن لایه های نازک جامد و مواد بالک به ویژه نیمه هادی ها مناسب می باشد. این تکنیک غیر تخریبی و غیر تماسی، قدرتمند و دقیق است. الیپسومتری قادر به اندازه گیری همزمان ضخامت و تابع دی الکتریک سیستم های چندلایه ای است و بنابراین تکنیک قوی برای یافتن ساختار نواری نیمه هادی های نانو-مقیاس از طریق تعیین تابع دی الکتریک مختلط می باشد. الیپسومتری به طور گسترده برای تعیین ثابت های اپتیکی در محدوده طول موج های نزدیک به ماورابنفش، نور مرئی و نزدیک فروسرخ مورد استفاده قرار می گیرد (Fujiwara, 2007). در این تحقیق لایه های نازک سولفید کادمیم با روش سل-ژل و با استفاده از تکنیک پوشش دهی دورانی بر روی زیرلایه شیشه ساخته شدند و سپس خواص اپتیکی آنها با استفاده از روش اسپکتروسکوپی الیپسومتری مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

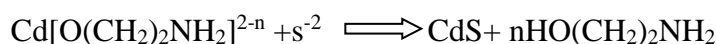
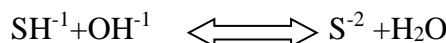
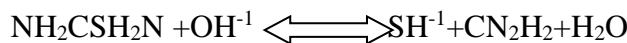
در این تحقیق لایه های نازک نانو کریستال سولفید کادمیم با روش سل-ژل و با استفاده از تکنیک پوشش دهی دورانی بر روی زیرلایه ای از شیشه تهیه شدند. سایز زیر لایه ها در حدود $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ بودند. برای تهیه لایه ها در ابتدا ۱.۵ مول کادمیم استات با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و ۱.۵ مول تی اوره با فرمول شیمیایی $(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$ را که به ترتیب به عنوان منابع کادمیم و سولفید مورد استفاده قرار گرفتند، را به صورت جداگانه در ۲۰ میلی لیتر ۲ متوکسی اتانول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) حل کرده و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شدند تا محلول همگنی به دست آمد. سپس برای شفاف شدن محلول مقدار ۱.۵ میلی لیتر مونواتانولامین با فرمول شیمیایی $(\text{MEA}: \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$ به محلول اضافه شد و در مرحله نهایی، برای استحکام حرارتی محلول، آن را به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق قرار دادیم. لازم به ذکر است زیر لایه های شیشه قبل از لایه نشانی با استفاده از اتانول و آب مقطر یون زدایی و به منظور خشک شدن به مدت ۱۵

دقیقه در کوره با دمای C 850⁰ قرار داده شدند. لایه نشانی به روش سل-ژل و با استفاده از تکنیک پوشش دهی دورانی و با سرعتهای چرخش ۲۴۰۰ و ۳۰۰۰ و ۴۸۰۰ دور بر دقیقه برای لایه ها انجام شد. سپس نمونه لایه ها بلافاصله در کوره با دمای C ۲۰۰۰ به مدت ۲ ساعت بازپخت شدند. نمونه های لایه نازک سولفید کادمیوم که بر روی زیر لایه شیشه ساخته شدند، با استفاده از دستگاه الیپسومتری مدل SE800DUV و در محدوده طول موج نور مرئی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر با زاویه فرودی ثابت ۷۰ درجه مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. به طور کلی مواد استفاده شده برای ساخت نمونه ها به شرح زیر است: کادمیوم استات با فرمول شیمیایی (CH₃COO)₂Cd. 2H₂O با وزن مولکولی ۲۶۶٫۵۲ gr/mol و تی اوره با فرمول شیمیایی (NH₂CSNH₂) با وزن مولکولی ۷۶٫۱۲ gr/mol که هر دو ماده بلوری سفید رنگ با درصد خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت merck آلمان می باشند. مقادیر معینی از مواد اولیه به وسیله ترازوی دیجیتالی با دقت ۰٫۱ میلی گرم به طور دقیق اندازه گیری شدند و واکنش شیمیایی در طی این فرایند به منظور تهیه محلول به صورت زیر می باشد (Munirah et al, 2013) و (Mahdi et al, 2012):



ترکیب کادمیوم استات به دو یون مثبت در حلال تفکیک می شود و ترکیب پیچیده زیر ساخته می شود.

حلال به عنوان کاتالیزور، بدون شرکت خودش در واکنش، عمل کرده و یونهای سولفید با ترکیب Cd²⁺ واکنش داده و Cds تشکیل می شود و با قرار دادن لایه ها در کوره ها مواد معدنی و آب بخار می شوند.



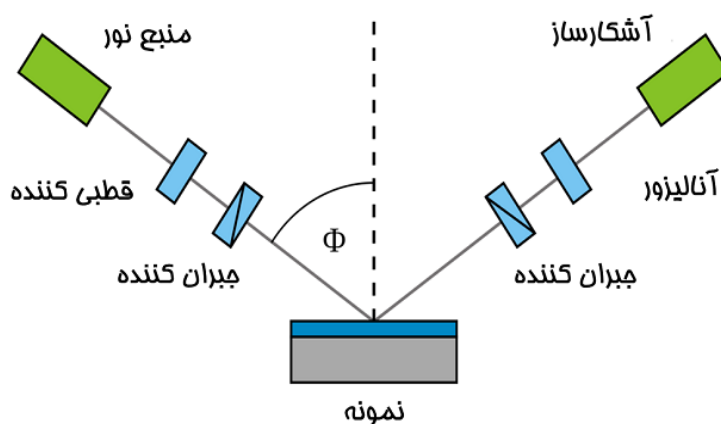
بحث و نتایج

در این تحقیق خواص اپتیکی لایه های نازک سولفید کادمیوم با استفاده از روش اسپکتروسکوپی الیپسومتری مورد بررسی قرار گرفت. اساس کار این روش بر پایه نور قطبیده می باشد. نام الیپسومتری از این واقعیت سرچشمه می گیرد که وقتی نور با قطبش خطی با زاویه مایل بر یک محیط می تابد، نور بازتابیده قطبش بیضوی دارد. حالت قطبش این نور را می توان به وسیله دو پارامتر بیضوی تعریف کرد: نسبت دامنه (tan ψ) و اختلاف فاز (Δ) دو مولفه قطبیده ی عمود بر هم از امواج بازتابیده. یک دستگاه الیپسومتری دو کمیت قابل اندازه گیری ψ و Δ را در هر طول موج و زاویه تابش ورودی تولید می کند که به خواص ساختاری و اپتیکی نمونه از طریق معادله ی: (Fujiwara, 2007)

$$\rho \equiv r_p / r_s \equiv \tan \psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

مربوط هستند، r_p و r_s به ترتیب ضرایب بازتاب مختلط برای نور قطبیده موازی (P) و عمود (S) بر صفحه ورودی می باشند. الیپسومتری ثابت های اپتیکی یا ضخامت لایه نازک را به طور مستقیم اندازه گیری نمی کند. ψ و Δ به دست آمده را می توان از طریق توابع ریاضیاتی به این مشخصه ها مربوط کرد. بنابراین یک آنالیز مبتنی بر مدل باید انجام شود تا پارامترها از روی نتایج اندازه گیری شده به وسیله الیپسومتری تعیین شوند. این مرحله تعریف مدل اپتیکی و تعیین تابع دی الکتریک نامیده می شود.

لازم به ذکر است که در روش الیپسومتری اندازه گیری در زاویه مایل انجام می شود. در زاویه عمود اندازه گیری غیر ممکن است چون قطبش های s و p در این حالت قابل تشخیص نخواهند بود (Fujiwara, 2007). الیپسومتری تغییر در قطبش در اثر بازتاب یا عبور (نور) را اندازه گیری می کند و آن را با مدلی از پیش تعیین شده مقایسه می کند. غالباً الیپسومتری در حالت بازتاب انجام می گیرد. ویژگی های یک ماده باعث می شود قطبش نور بازتابش یافته از آن تغییر کند. تابش الکترومغناطیسی با استفاده از یک منبع نوری انجام می شود و با یک قطبش گر، قطبیده می شود. پس از بازتابش، نور با قطبش گر دیگری که آنالیزور نام دارد برخورد می کند و به حسگر می رسد. می توان از یک جبران کننده در راه تابش و بازتابش استفاده کرد. شکل ۱ طرحواره ای از دستگاه اسپکتروسکوپی الیپسومتری را نشان می دهد.



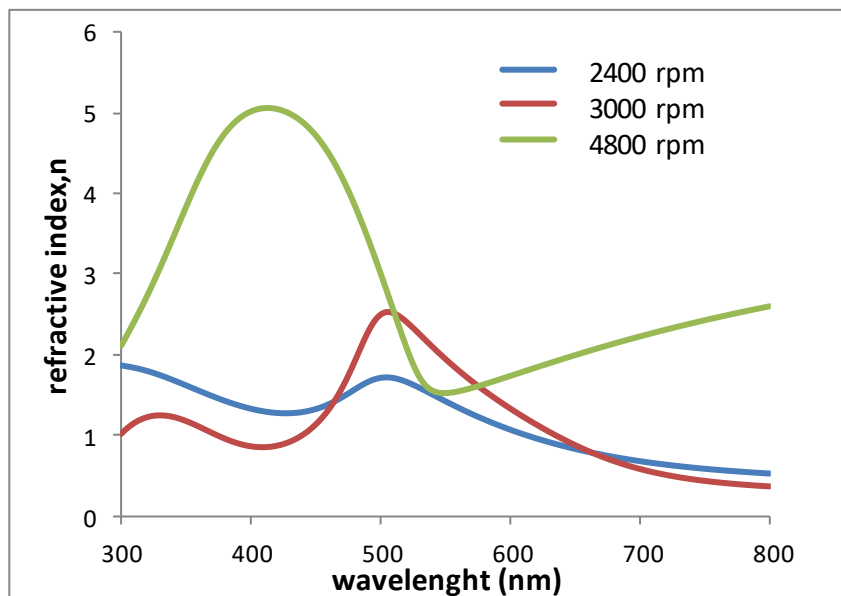
شکل ۱: طرحواره بیضی سنج که شامل منبع نور، قطبی کننده، جبران کننده، آنالیزور و آشکارساز

الیپسومتری در مقایسه با روش اندازه گیری شدت بازتابش، مزایایی دارد زیرا الیپسومتری دست کم دو پارامتر را برای یک طول موج طیف اندازه گیری می کند به طوری که با استفاده از الیپسومتری عمومی، می توان تا ۱۶ پارامتر را برای یک طول موج بدست آورد و از آنجا که الیپسومتری تغییرات را (و نه مقدار مطلق) اندازه گیری می کند، نیازی به پرتو یا نمونه مرجع ندارد و ناپایداری های شدت نور از منبع یا جذب نور بوسیله هوا تاثیری بر آن ندارد. برای مطالعه مواد ناهمسانگرد این روش بسیار کارآمدتر از روش اندازه گیری شدت بازتابش است (Schubert, 2004)(Ohlidal and Franta, 2000) (Fujiwara, 2007)(Tompkins and Irene, 2005).

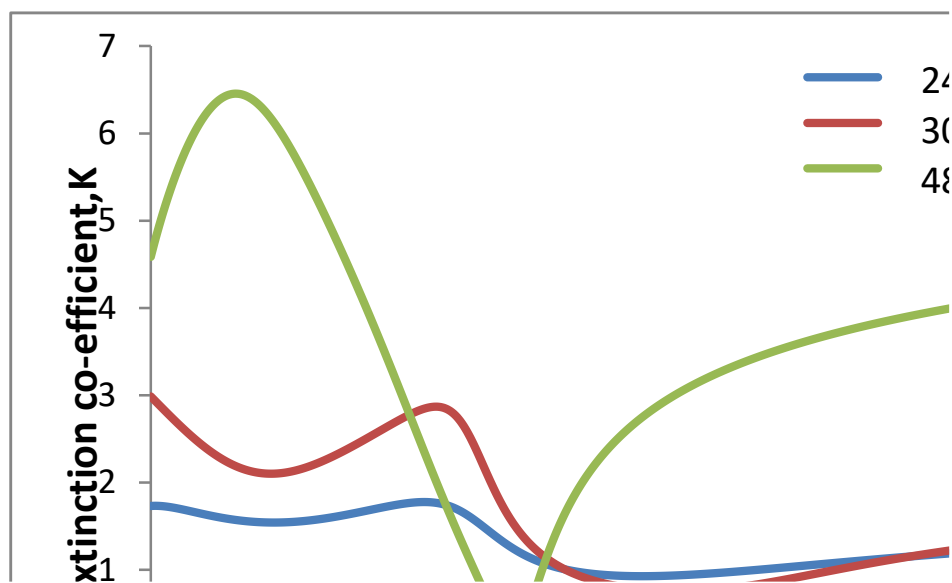
آنالیز داده ها با استفاده از آنالیز بازگشت خطی انجام گرفت و ثابت های اپتیکی توسط مینیمم سازی خطاهای فیت (MSE) تعیین شد. برای لایه زبری سطح از تقریب محیط موثر (EMA) استفاده شد و ثابت های اپتیکی با استفاده از مدل پیش فرض Leng-Oscillator توصیف شدند.

شکل ۲ نمودار ضریب شکست (n) و شکل ۳ ضریب میرایی لایه های نازک سولفید کادمیوم با غلظت های ۱،۵ مول بر حسب طول موج نور تابشی با زاویه فرودی ۷۰ درجه در سرعت های دوران ۲۴۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۸۰۰ دور بر دقیقه (ضخامتهای مختلف)

نمایش می دهد. از شکل ۲ و ۳ می توان نتیجه گرفت که با کاهش ضخامت لایه ها (افزایش سرعت دوران) تغییرات ضریب شکست و ضریب میرایی بیشتر می شود و مقدار ماکزیمم ضریب شکست و میرایی با کاهش ضخامت لایه ها در طول موجهای کوچکتر اتفاق می افتد.



شکل ۲: نمودار ضریب شکست لایه های سولفید کادمیوم با غلظت ۱,۵ مول در ضخامت های مختلف بر حسب طول موج فرودی



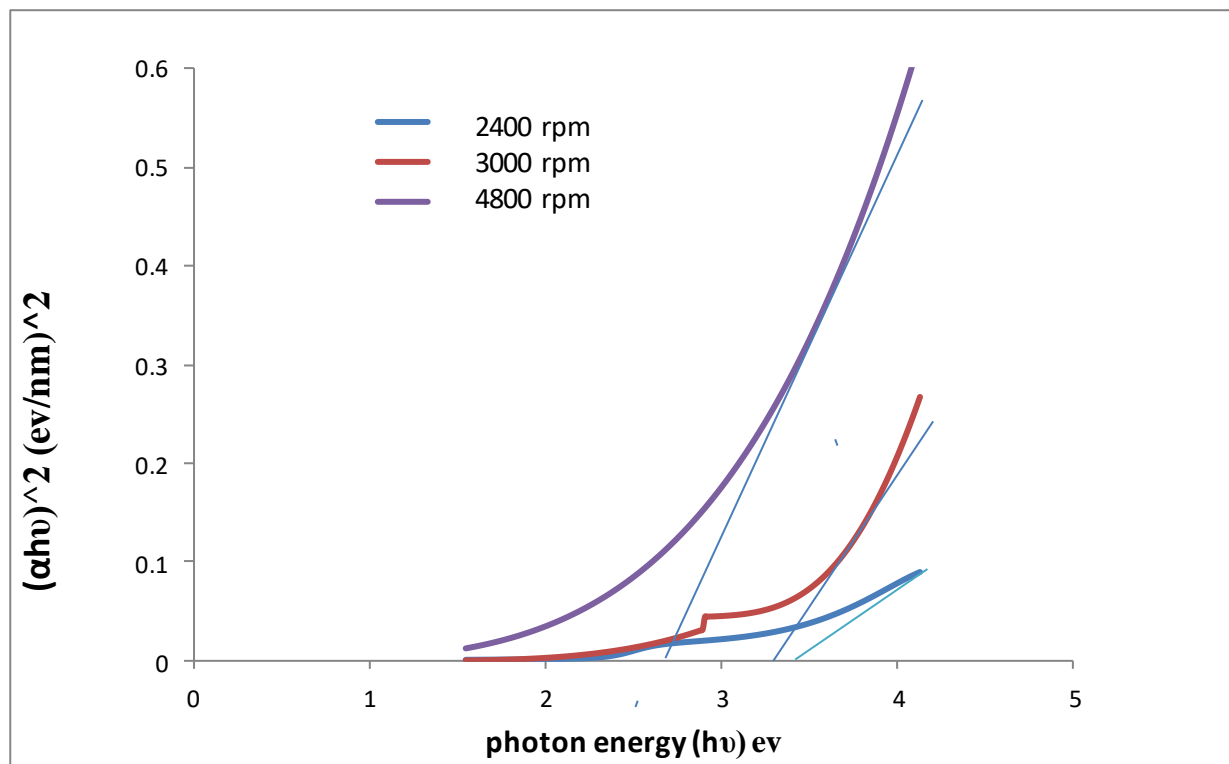
شکل ۳: نمودار ضریب میرایی لایه های سولفید کادمیوم با غلظت ۱,۵ مول در ضخامت های مختلف بر حسب طول موج فرودی

مقادیر گاف انرژی از رسم منحنی انتقال بر حسب طول موج به دست می آید. جذب اصلی که مطابق با برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت می باشد، می تواند برای تعیین مقدار گاف انرژی مورد استفاده قرار گیرد. رابطه بین ضریب جذب و انرژی فوتون ورودی به صورت

(2)

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

که در آن α ضریب جذب، E انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت مستقل از انرژی است. برای لایه های نازک دارای گاف نواری مستقیم $n=1/2$ و برای نمونه های دارای گاف غیر مستقیم $n=2$ می باشد (Pankove, 1971). شکل 4 نمودار گاف انرژی لایه های نازک سولفید کادمیوم در ضخامتهای ۳۰۰، ۲۴۰۰ و ۴۸۰۰ دور بر دقیقه را بر حسب انرژی فوتون نمایش می دهد. مقدار گاف انرژی (E_g) با برون یابی کردن خط راست در نمودار $(\alpha E)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی (E)، بر روی محور X محاسبه می شود.



شکل 4: نمودار گاف نواری اپتیکی مستقیم برای لایه های نازک سولفید کادمیوم با غلظت ۱،۵ مول در ضخامتهای مختلف

با توجه به شکل 4 انرژی گاف نواری لایه های سولفید کادمیوم با غلظت ۱،۵ مول در سرعت های مختلف با کاهش ضخامت (افزایش سرعت دوران) کاهش پیدا کرده است و مقدار گاف انرژی برای لایه سولفید کادمیوم با سرعت پوشش دهی دوران ۲۴۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۸۰۰ دور بر دقیقه به ترتیب ۳/۴، ۳/۳ و ۲/۷۵ الکترون ولت تخمین زده شد.

نتیجه گیری

لایه های نازک سولفید کادمیوم با غلظت ۱،۵ مول بر روی زیر لایه شیشه به روش سل-ژل و با استفاده از تکنیک پوشش دهی دورانی در سرعت های ۳۰۰۰، ۲۴۰۰ و ۴۸۰۰ دور بر دقیقه ساخته شدند. خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از روش اسپکتروسکوپی الیپسومتری مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نمودار ضرایب شکست و میرایی لایه ها در ضخامت های مختلف نشان داد که مقدار ماکزیمم ضریب شکست و ضریب میرایی با کاهش ضخامت لایه ها (افزایش سرعت پوشش دهی دورانی) در طول موج های کوچکتر اتفاق می افتد. همچنین با برون یابی کردن خط راست در نمودار $(\alpha E)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی (E)، بر روی محور X، مقدار گاف انرژی محاسبه و مشاهده شد که با کاهش ضخامت لایه ها (افزایش سرعت پوشش دهی دورانی)، گاف انرژی کاهش می یابد.

منابع

- ع. رازقی زاده، "فیزیک لایه های نازک"، دانشگاه پیام نور: تهران، ۱۳۸۸.
- Romeo.N, Canevari.V, Sol. Energy Mater Sol. Cell, 58, (1999).
- Kumar. A, Mital. S, J. Mol. Catal. A Chem, 65(2004)
- Memarian. N, Rozati. S. M, Elangovan. E, Fortunato, J. phys. Status. Solidi C, 2277-2281, (2010)
- M.A.Mahdi, Z.Hassan, SS.Ng, J.J.Hassan, S.K.Mohd. Bakhori, Thin Solid Films 520(2012)3477.3484
- H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Inc (2007), ISBN: 0-470-01608-6
- H. G. Tompkins and E. A. Irene (Editors), *Handbook of Ellipsometry* William Andrews Publications, Norwich, NY (2005), ISBN: 0-8155-1499-9
- J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1971
- Wagendristel & Y. Wang, "An Introduction of Physics and Technology of Thin Films", , 1994.
- R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris "Thin film Technology", Van Nostrand Company, 1968.
- Munirah a,n, Mohd. Shahid Khan a, Anver Aziz a, Saadah Abdul Rahman b, Ziaul Raza Khan b,, 'Spectroscopic studies of sol-gel grown CdS nanocrystalline thin films for optoelectronic devices', Material science in semiconductor processing 16(2013) 1894-1898
- I. Ohlidal and D. Franta, *Ellipsometry of Thin Film Systems*, in Progress in Optics, vol. 41, ed. E. Wolf, Elsevier, Amsterdam, 2000, pp. 181-282
- M. Schubert, *Infrared Ellipsometry on semiconductor layer structures: Phonons, Plasmons, and Polaritons*, Series: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 209, Springer (2004), ISBN: 3-540-23249-4