نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شمارهٔ ۲۲، صفحات ۳۰-۲۳، ۱۳۷۹

عوامل مؤثر در تهیهٔ لایه‌های نازک نیمه هادی *P/CdTe* به روش تبخیر در خلاء

عبدالجواد نوین‌روز - ضرغام اسداللهی - پروین بلاش‌آبادی
بخش کاربرد پرتوهای یونی مرکز تحقیقات کشاورزی و پزشکی هسته‌ای کرج
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

لایه‌های نازک نیمه هادی تلوریدکادمیوم به روش تبخیر در خلاء بر روی زیر- لایه‌های نیکل - تیتانیوم تهیه و عوامل مؤثر در کیفیت لایه به لحاظ هسته‌بندی، شکل شناسی[1] و ساختاری توضیح داده شده است. با مطالعهٔ پراش پرتوهای X در شرایط مختلف، عملیات بهنگام لایه‌نشانی انجام گرفته است. نرخ انباشت Å/s ۴/۵ و دمای زیر- لایه $110^{\circ}C$ در کیفیت لایه‌ها مؤثر بوده‌اند. تاثیر حرارت پس از لایه‌نشانی (بازپخت)[2] در ساختار ریزنما (میکروسکوپی) به وسیلهٔ الکترون میکروسکوپ رویشی بررسی شده و نتایج حاصل از هر مرحلهٔ عمل تفسیر و توجیه گردیده است.

۱- مقدمه

تلوریدکادمیوم به لحاظ داشتن ضریب جذب بالا در ناحیهٔ مرئی طیف خورشید و درگاف انرژی (Eg=۱/۴۴eV)، مناسب برای صنایع نظامی، نورا- برقی و قطعات مبدّل انرژی مورد استفاده فراوان قرارگرفته و همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است[۶-۱]. با توجه به زمینهٔ استفاده از آن به صورتهای تک بلور و بس بلور، روشهای مختلفی برای تهیهٔ آن، از جمله روش GSVT,ED,SP,SCP,HWVE,VE* بکار رفته است. پژوهشهایی که درکشور ما بر روی این ترکیب انجام گرفته مختصر و پراکنده‌اند. ویژگی این پژوهش، روش تهیه و گستردگی مطالعه آن است که نتایج حاصل به تدریج ارائه خواهد شد.

۲- روش کار

برای تهیهٔ لایه‌های نازک CdTe، از دستگاه لایه‌نشانی تبخیری مدل DM-450 در خلاء 10^{-6} torr، استفاده شده است: مقداری پودر CdTe(AR) (خریداری شده از شرکت Aldrich Chemical Company) را در بوتهٔ گرافیتی استوانه‌ای شکل ریخته‌ایم و برای جلوگیری از پخش آن به هنگام تبخیر، سرپوش مشبکی را ساخته و روی بوته قرار داده‌ایم.

زیر- لایه‌های تیتانیوم و نیکل در ابعاد $2\times2/5Cm^2$ برای لایه‌نشانی CdTe بکار رفته‌اند و اسبابهای اندازه گیری ضخامت لایه، جریان برق اعمال شده به بوته و اجزای حرارتی گرم‌کن زیر-لایه و اندازه گیری خلاء به دقت کنترل شده‌اند. مطالعهٔ اثر حرارت بازپخت در فشار جو و در خلاء درکوره که مجهز به دستگاه کنترل دقیق می‌باشد در دماهای مختلف ۳۵۰،۵۰، ۴۵۰، ۵۰۰ درجه‌سانتی‌گراد صورت گرفته و آنالیز نمونه‌های تهیه شده از مراحل مختلف عملیات به وسیله پراش پرتوهای X با دستگاه Philips 1990 و مطالعات شکل‌شناسی لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی Philips XL-40(SEM) انجام شده است.

۲-۱ عملیات قبل از لایه گذاری. زیر- لایه‌های Ni,Ti را ابتدا با کاغذ سمباده ۱۵۰۰ پرداخت و صیقلی نموده و برای چربی‌زدایی، سطح آنها را با محلول رقیقی از اسید و آب مقطر و استون پاک و خشک کرده‌ایم. بدین ترتیب سطحی نسبتاً، براق و تمیز و عاری از هرگونه ناخالصی برای لایه گذاری مهیا شده است. مشاهدات

1- morphology
2- annealing
*-CSVT: Close Space Vapour Transport, ED: Electro deposition, SP: Spray Pyrolysis, SCP: Screen Printing HWVE: Hot Wall Vapour Evapouration, VE: Vacuum Evaporation.

تجربی ما نشان می‌دهد که عدم رعایت این نکات، هسته‌بندی دانه‌ها و اتصال آن به زیر- لایه را ضعیف کرده و تاثیر عمیقی بر رفتارهای مختلف لایه، بویژه رفتار الکتریکی و الکترونیکی آن می‌گذارد.

۲-۲ *عملیات به هنگام لایه گذاری*: از جمله عوامل مؤثّر و تعیین‌کنندهٔ کیفیت لایه‌ها که باید در حین لایه گذاری مورد بررسی و کنترل قرارگیرد. سرعت تبخیر (میزان انباشت) و دمای زیر- لایه است. در این مرحله، اثر هریک از این عوامل به دقت مطالعه و بررسی شده است:

الف - تعیین سرعت تبخیر مناسب در دمای ثابت زیر - لایه: زیر - لایه‌های تیتانیوم و نیکل با سرعتهای تبخیر مختلف لایه گذاری شده‌اند. مطالعهٔ ساختار بلورین هر یک از نمونه‌ها که به وسیلهٔ پراش پرتوهای X انجام گرفته است، نشان می‌دهد که با وجود یکسان نبودن سرعتهای تبخیر، لایه‌های CdTe ساختار مکعبی داشته و در جهت <111> رشد داده شده‌اند ولی ارتفاع نمودارهای پراش آنها متفاوت است، و این خود نشان‌دهندهٔ درجهٔ بلوری شدن آنهاست که بستگی به شرایط مطلوب لایه گذاری دارد. شکل ۱ یکی از این نمونه‌ها را در زمینهٔ طیف استاندارد نشان می‌دهد که نمودار پراش آن با صفحهٔ <111> انطباق دارد. گروههای پژوهشی متعددّی که با CdTe کار کرده‌اند مشاهدات مشابهی راگزارش داده‌اند. در شکل ۲ منحنی‌های پراش چند نمونه که با سرعتهای تبخیر متفاوت تهیه شده‌اند برای مقایسه عرضه شده است. بررسی ارتفاع این منحنی و شدت پراش آن نشان می‌دهد که با میزان انباشت ۴/۵Å/S دارای شدت بیشینه است. و منحنی‌های ۱ و ۳ با میزانهای انباشت ۳/۵Å/S و ۶/۵Å/S به ترتیب شدتّهای پراش کمتری دارند. «یوشی‌جی» و همکاران[۵] در تهیهٔ لایه‌های نازک، سرعت بالایی برای تبخیر توصیه کرده‌اند امّا «دیتربونت» و همکارش [۳] در مقالهٔ خود سرعت پایین را ترجیح داده‌اند. آنان با چنین سرعتی سلولهای فوتوولتایی از نوع CdTe را با بازده تبدیل ۱۵٪ گزارش داده‌اند. گروه پژوهشی ما، پس از بررسی‌های لازم، میزان انباشت ۴/۵Å/S را که حدّ متوسط سرعتهای یاد شده است مناسب تشخیص داده‌اند. از اینرو همهٔ مطالعات مربوط به حالت جامد لایه، با این «میزان لایه‌نشانی» بررسی شده است.

ب - تعیین دمای زیر- لایه در سرعت تبخیر ثابت: برای مطالعه تأثیر دمای زیر - لایه بر کیفیت لایه‌ها نمونه‌ها را به هنگام لایه گذاری در دماهای مختلف حرارت داده‌ایم. ساختار هندسی نگهدارنده زیر - لایه بگونه‌ای است که می‌تواند تا حدود ۳۰۰°C دما را تحمّل کند. شکل ۳ مقایسهٔ منحنی‌های پراش پرتو X مربوط به دماهای مختلف را نشان می‌دهد. منحنی شماره ۱۳ مربوط به شرایطی است که لایه نازک CdTe در دمای زیر- لایه ۱۱۰°C تهیه شده است و دارای شدت پراش بیشتر نسبت به نمونه‌های دیگری است که به ترتیب در دماهای ۱۵۰°C (منحنی شماره ۱۲)، ۷۵°C (منحنی شماره ۱۱)، ۲۲۰°C (منحنی شماره ۱۰)، ۲۰۰°C (نمونه شماره ۹) و دمای ۲۵°C (نمونه شماره ۷) روی زیر-لایه رشد داده شده‌اند. تغییرات منظّم شدت پراش که در این منحنی‌ها مشاهده می‌شود بیانگر آن است که ۱۱۰°C دمای مناسب‌ترین دما برای انباشت بر روی زیر-لایه است، زیرا لایه‌های نازکی که با این شرایط لایه گذاری شده‌اند به لحاظ رنگ، یکنواختی انباشت، چسبندگی به زیر-لایه در بهترین وضعیت می‌باشند. عدم وجود سوراخهای ریز و ترک روی لایه گویای کیفیت مطلوب و شرایط بهینه انباشت است. این مشاهدات تجربی به هدایت و تداوم مناسب پژوهش کمک شایانی کرده است.

۲-۳ - *عملیات بعد از لایه گذاری*: از عوامل مؤثّر بر ساختار بلورین و رفتارهای الکتریکی - الکترونیکی لایه‌های نازک، عمل بازپخت پس از لایه نشانی است. برای مطالعهٔ تأثیر این عامل، عملیات حرارتی هم در فشار جو و هم در خلاء بررسی شد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که عمل بازپخت بر ساختار بلورین لایه‌ها، به ویژه در خلاء تاثیر مخرّب قابل توجهّی دارد: لایه‌های نازک CdTe که در شرایط یکسان تهیه شده بودند بر اثر حرارت در خلاء تخریب می‌شدند؛ نمایان شدن سوراخهای ریز فراوان، ایجاد ترک بر روی سطح لایه و پوسته شدن، نشانگر ضعیف شدن اتّصال لایه به زیر - لایهٔ فلزی بود که نقص بزرگی در رفتار الکتریکی و الکترونیکی لایه محسوب می‌شود. برعکس اگر لایه‌ها در فشار جو بازپخت شوند چسبندگی بهتر و اتّصال قوی‌تر با زیر-لایه پیدا می‌کنند.

طیفهای پراش پرتو X لایه‌های نازک در شرایط یکسان تهّیه و در دماهای مختلف حرارت داده شده‌اند. شکل ۴ نشان می‌دهد که منحنی‌های ۱۱ و ۱۲ مربوط به دماهای ۲۰۰°C و ۳۰۰°C از

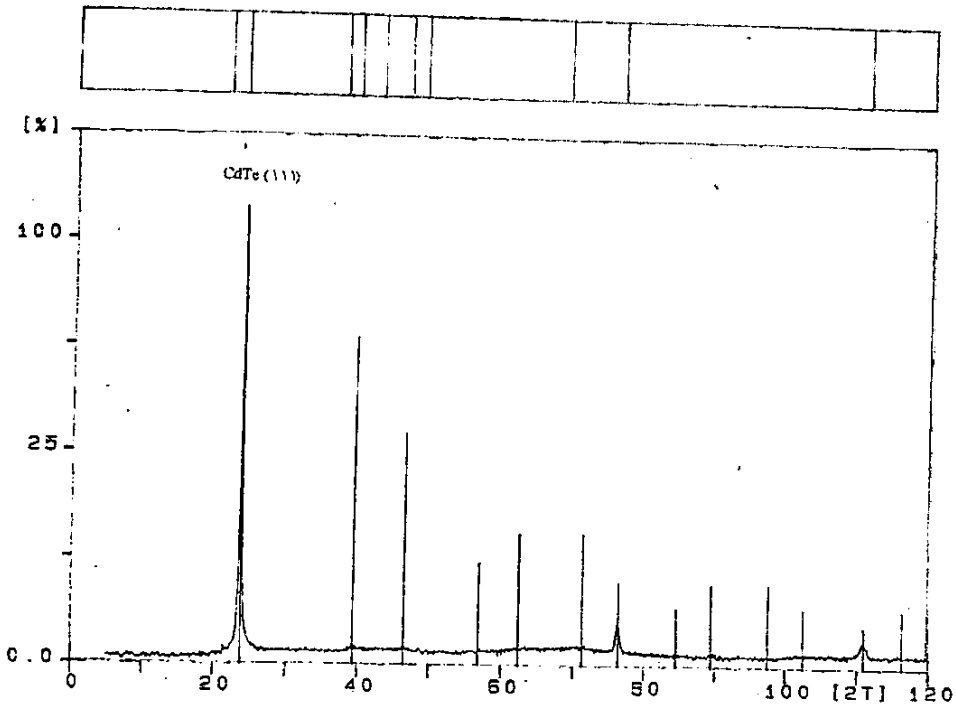
نظر شدّت پراش تفاوت چندانی ندارند، به عبارت دیگر، این دماها تأثیر چندانی بر شبکهٔ بلورین و درجه بلوری شدن CdTe نداشته‌اند و اندازه دانه‌ها تغییر نکرده است، امّا نمونه‌ای که با منحنی ۱۳ نشان داده شده در دمای ۴۰۰°C به مدت ۳۵ دقیقه بازپخت شده است و دارای شدّت پراش و درجه بلوری بیشتر می‌باشد. برای انطباق نتایج تجربی بدست آمده، ساختار ریزنمایی و شکل‌شناسی تعدادی از لایه‌های نازک که در شرایط مطلوب تهیه شده‌اند مورد مطالعه و بررسی قرارگرفتند. شکل ۵، تصویر SEM لایهٔ نازک CdTe است که با نرخ انباشت ۴/۵Å/s و دمای زیر-لایهٔ ۱۱۰°C به ضخامت یک میکرون لایه‌گذاری شده ولی بازپخت نگردیده است. این تصویر نشان می‌دهد، که دانه‌های CdTe به اندازه‌ای ریز و کوچک هستند که می‌توان گفت لایه پلی‌کریستال می‌باشد. شکل ۶ ساختار ریزنمای نمونه‌ای را نشان می‌دهد که در شرایط مذکور تهیه و در دمای ۴۰۰°C در خلاء 10^{-4} torr بازپخت شده است. به طوری که قبلاً نیز اشاره شد، بازپخت در خلاء باعث تخریب لایه می‌شود. ایجاد ترک در سطح لایه، درهم ریختگی آن و کنده شدن لایه از سطح زیر لایه که این خود بعنوان یک نقص شبکه‌ای بحساب می‌آید و سبب کاهش هدایت الکتریکی لایه می‌شود. شکل ۷ تصویر SEM لایه نازکی راکه در دمای ۴۰۰°C در هوا بطور عادی بازپخت شده و از وضعیت مطلوبی برخوردار است نشان می‌دهد. اندازه دانه‌ها بزرگ شده و رشد آنها به صورت خوشه‌ای درآمده است. در این تصویر لکه‌های کدر و تاری ملاحظه می‌شود که احتمالاً سطحی‌ترین لایه اکسیدی ضعیفی می‌باشد که می‌توان آنرا با یک خورنده (Etchant) مناسب برداشت و یا به هنگام عملیات حرارتی از یک محیط گازی بی‌اثر مانند آرگون استفاده کرد. چون در جریان انجام این آزمایشها امکان فراهم نمودن چنین محیطی میسر نشده ادامه‌کار به بعد موکول گردیده است.

۳ـ نتیجه‌گیری

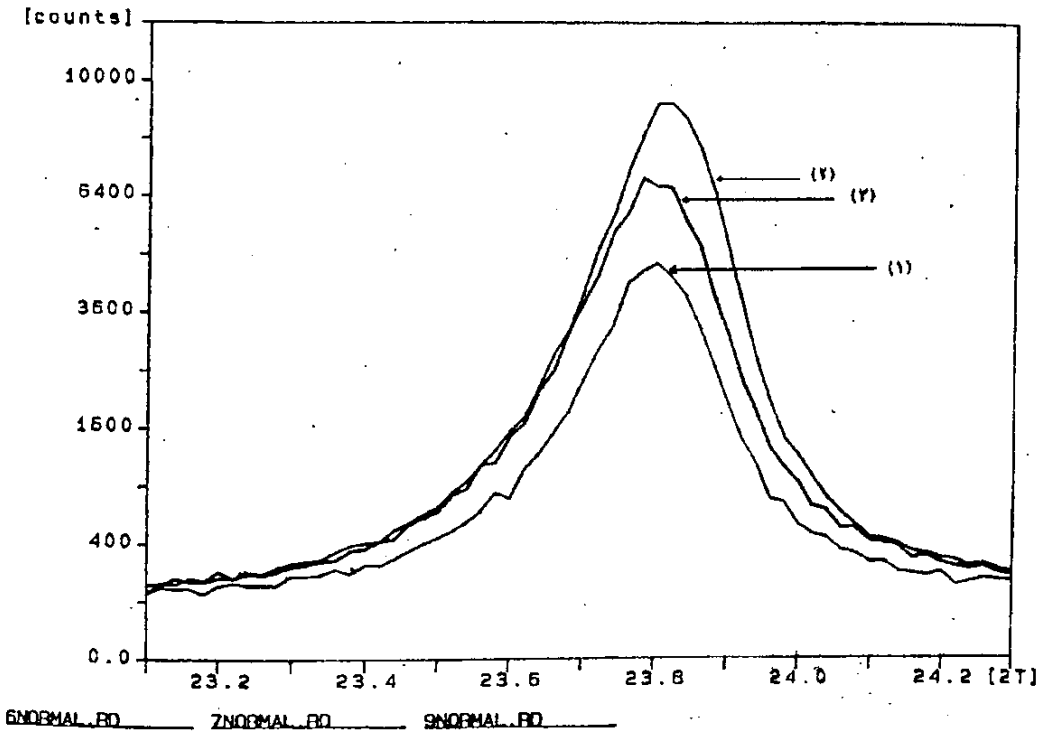
در تهیهٔ لایه‌های نازک تلوراید کادمیوم به روش تبخیر در خلاء، شکل هندسی مناسب بوته برای جلوگیری از پخش شدن پودر CdTe، خلاء 10^{-5} Torr، فاصله معین بین بوته و زیر-لایه همچنین ایجاد بستر مناسب برای رشد و هسته‌بندی لایه‌ها عوامل مؤثّر شناخته شدند. نتایج حاصل از آزمایشها نشان می‌دهد که لایه‌ها و درجهٔ بلوری شدن دانه‌ها نسبت به دمای زیر-لایه و نرخ انباشت لایه بسیار حساس بوده و می‌بایست تحت کنترل دقیق قرار گیرند. مطالعات XRD در مورد نمونه‌های متعدد در شرایط مختلف آزمایشگاهی، بیانگر این است که آهنگ انباشت ۴/۵Å/s، هنگامی که دمای زیر- لایه ۱۱۰°C است لایه‌های نازک یکنواخت و چسبنده‌ای با ساختار مناسب تهیه می‌شوند. عملیات حرارتی پس از لایه گذاری نیز در کیفیت و خواص فیزیکی مربوط به حالت جامد لایه‌ها نقش مهمی را ایفا می‌کند. تصاویر SEM نشان می‌دهند که حرارت در خلاء لایه‌ها را تخریب می‌نماید، امّا در فشار جو و در دمای ۴۰۰°C اثر مطلوب بر رشد دانه‌ها و کم کردن فاصلهٔ مرزی بین دانه‌ها دارد.

References

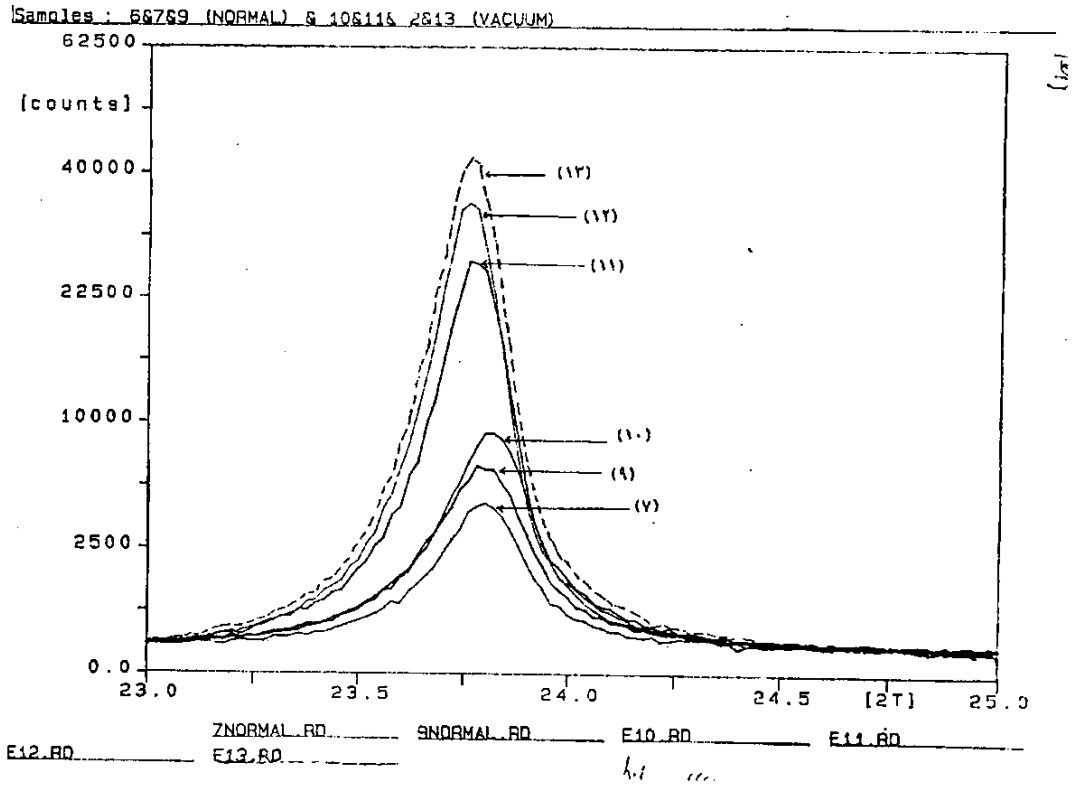
1. R.H. Bube, et al, IEEE. Transactions on Electron Devices. Vol.ED. 31,No.5.P.528.(1984).
2. S.Bonilla, and E. Dalchiele. Thin Solid Film. 204, 397-403(1991).
3. Dieter Bonnet, and H. Richter, Proc. 22nd PV Specialist(1991).
4. R.Clang, and G.M. Fieldman. J.Appl. Phys.46, 3044(1945).
5. Yoshiji. Kawal, et al. G.T.Appl. Phys.46,3044(1975).
6. K.W. Mitchel, et al, Solar Cells. 30. 131-136(1991).



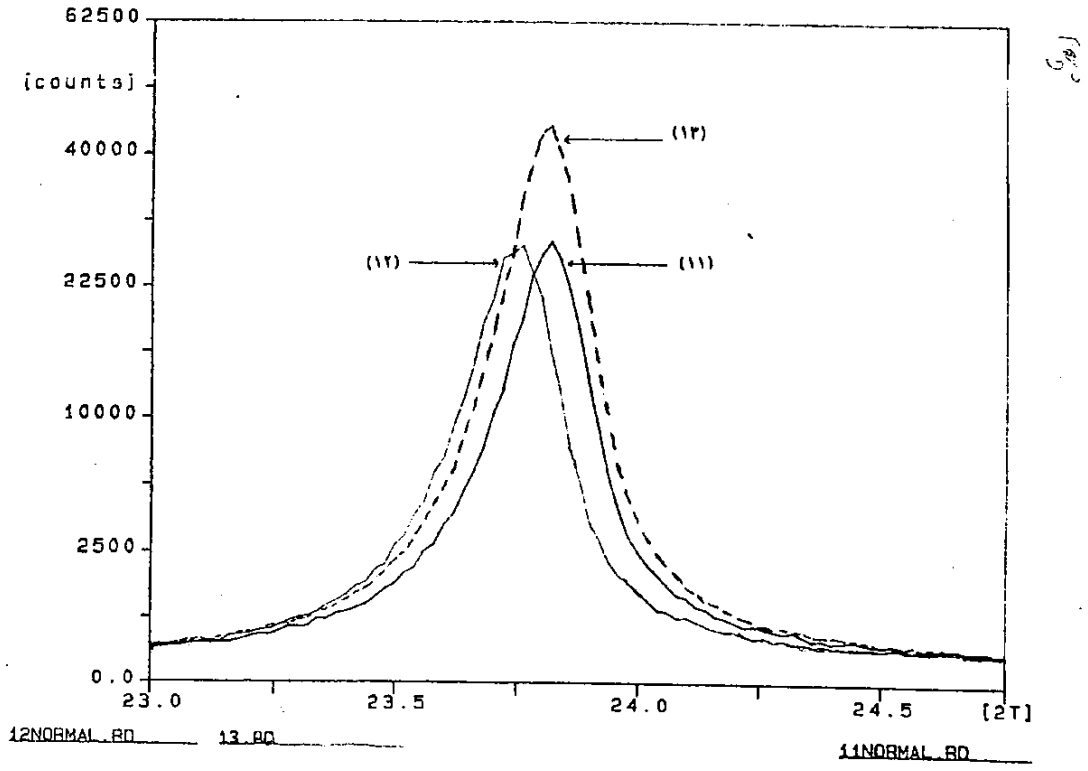
شکل ۱-منحنی پراش لایه نازک CdTe بانرخ تبخیر $۴/۵Å s^{-1}$



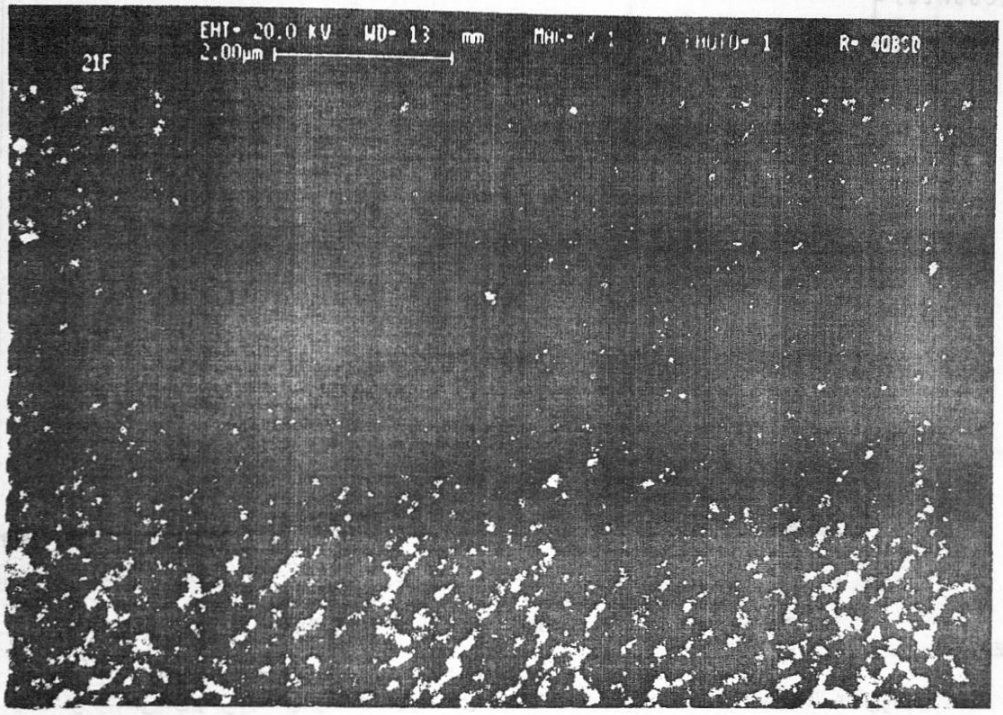
شکل ۲-منحنی پراش لایه‌های CdTe بانرخ‌های انباشت $۳/۵Å s^{-1}$، $۴/۵Å s^{-1}$، $۶/۵Å s^{-1}$ به ترتیب (۱)(۲)(۳)



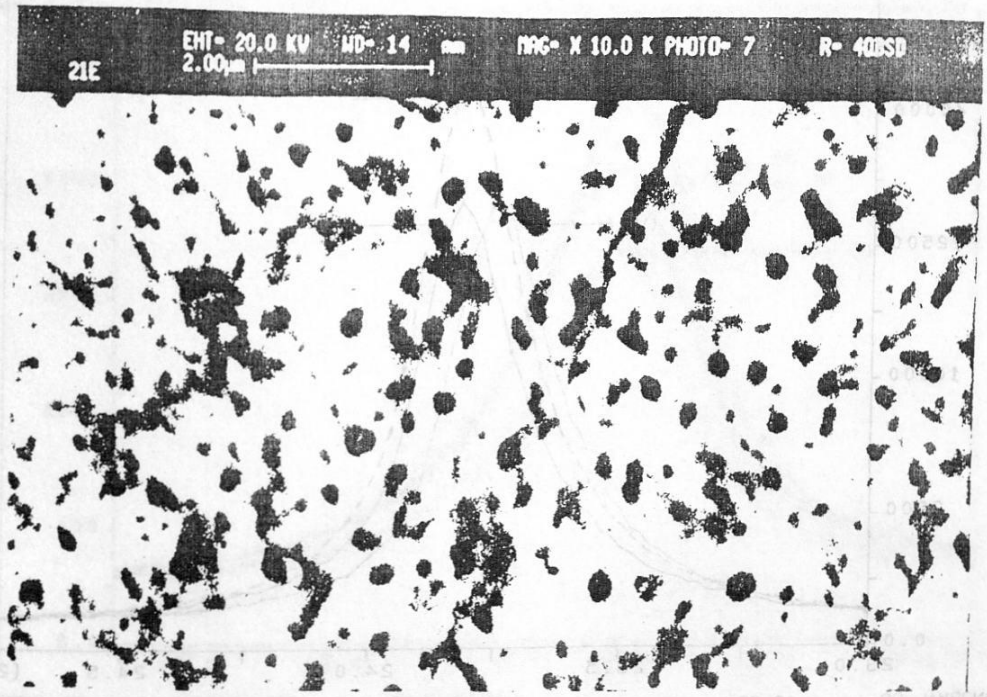
شکل ۳ منحنی‌های پراش لایه‌های نازک CdTe در دماهای ۲۵°C، ۷۵°C، ۱۱۰°C، ۱۵۰°C، ۲۰۰°C، ۲۲۰°C، زیر لایه



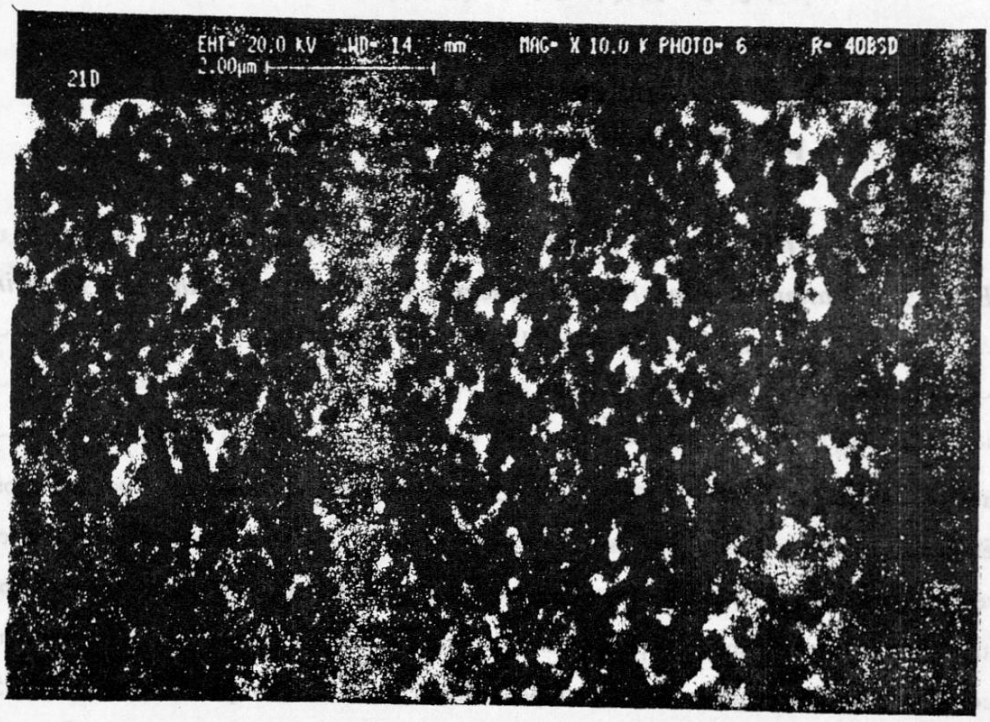
شکل ۴ منحنی پراش لایه‌های CdTe در دماهای ۲۰۰°C، ۳۰۰°C، ۴۰۰°C عملیات حرارتی در فشار جو به ترتیب (۱۱)(۱۲)(۱۳)



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک CdTe با نرخ انباشت $۴/۵Å s^{-1}$



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک CdTe در دمای $۴۰۰^{\circ}C$ در خلاء



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک CdTe در دمای $400^{\circ}C$ در هوا

AEOI Scientific Bulletin

No.22,pp.23-30,2001

Effective parameters in deposition of thin p-CdTe films by vacuum evaporation

A.J. Novinrouz, P. Balashabady and Z. Asadollahi

Ion Beam Application Devision Nuclear Research Center For Agriculture & Medicine

AEOI, P.O. Box 31585-4395, karj - Iran

Abstract

Vacuum evaporated thin films of CdTe were deposited on cleaned Nickel and Titanium substrates at different temperatures. The effective parameters on film quality i.e. nucleation, morphology and crystalline structure were carefully studied by using x-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The results obtained by studying of deposited films at different evaporation rate and substrate temperature is explained. It was revealed that substrate temperature at 110°C and evaporation rate of 0.45Ås^{-1} are optimum conditions. Effect of annealing on fine structure of the films is also investigated by SEM and the correlated results obtained from XRD.