



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Elektronikus Eszközök Tanszéke



Magyar Tudományos Akadémia
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

Vizes oldatból leválasztott nanokristályos félvezetők optikai vizsgálata

Tudományos Diákköri Dolgozat

Konzulensek:

Rakovics Vilmos, MTA-MFA

Timárné Horváth Veronika, c. egyetemi docens, BME-EET

Dr. Poppe András, egyetemi docens, BME-EET

Berinkei Péter

2011.

Tartalom

1	Bevezetés	1
2	Fizikai alapok.....	3
2.1	Félvezetők sáv szerkezete	3
2.2	Abszorpció	4
2.2.1	Az elnyelés mechanizmusai.....	5
2.2.2	Optikai tiltott sáv meghatározása az abszorpciós spektrumból	6
2.3	Fotovezetés.....	8
2.3.1	Fotovezetés hullámhosszfüggése.....	9
2.3.2	Időbeli lefutás	10
2.3.3	A fotovezetés szempontjából fontos folyamatok.....	10
2.4	Lumineszcencia.....	11
2.4.1	Rekombinációs mechanizmusok.....	12
2.4.2	Fotolumineszcencia	13
2.5	Nanokristályos félvezetők.....	14
3	Kísérletek tervezése	17
3.1	Anyag kiválasztása.....	17
3.2	A kadmium-szulfid tulajdonságai, felhasználása.....	18
3.3	Előállítási technológia megválasztása.....	19
3.3.1	Vékonyrétegek leválasztása vizes oldatból.....	19
3.4	A feladat pontosítása, várható problémák.....	20
3.4.1	Réz hatása a II-VI félvezetőkre	21
4	Minták előállítása.....	23
4.1	Kadmium-szulfid vékonyrétegek előállítása CBD eljárással.....	23
4.2	Reakciósebesség.....	24
4.3	Rézzel való adalékolás	26

4.4	Hőkezelés	27
5	Mérési módszerek bemutatása	28
5.1	Transzmisszió mérés	28
5.1.1	Optikai tiltott sáv számítása	29
5.2	Fotolumineszcencia mérés	29
5.3	Fotovezetés mérés	30
5.4	Fotovezetés hullámhosszfüggésének mérése	30
6	Mérési eredmények és kiértékelés	32
6.1	Transzmisszió mérések eredményei	32
6.1.1	Hőkezelés hatása az adalékolatlan mintákra	32
6.1.2	Hőkezelés hatása rézzel leválasztott mintákra	34
6.1.3	Optikai tiltott sáv szélesség meghatározása	36
6.2	Fotolumineszcencia mérések	39
6.2.1	Hőkezelés hatása adalékolatlan mintákra	39
6.2.2	Hőkezelés hatása rézzel leválasztott mintákra	40
6.2.3	Eltérő réz adalékolás hatása	42
6.3	Fotovezetés mérés eredményei	44
6.3.1	A fotovezetés spektrális érzékenysége	46
7	Összefoglalás	47
	Köszönetnyilvánítás	49
	Irodalomjegyzék	50

1 Bevezetés

A II-VI főcsoportba tartozó vegyületfélvezetők napjainkban is széleskörűen kutatott és alkalmazott anyagok. Fő felhasználási területeik például a vékonyréteg napelemek ablakrétege, valamint katódsugaras eszközök fénypora, emellett más alkalmazásokban is előnyösen használhatók a fizikai tulajdonságaik miatt, mint fotoellenállásokban és fényerősség-mérőkben. Ezen kívül egyéb felhasználási lehetőségeiket is kutatják, például fotolumineszcens fényporok és orvosi fluoreszcens jelzőanyagok előállításának témakörében.

Az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetében fotolumineszcens fényporokkal foglalkozunk, ezért előkísérletek céljából fotovezetésre optimalizált, rézzel adalékolt kadmium-szulfid vékonyréteg mintákon végeztem különböző optikai méréseket, a technológia, az anyagok és a bennük végbemenő folyamatok minél alaposabb megismerésének érdekében. A kadmium-szulfid azért lehet megfelelő az előbb említett alkalmazásra, mivel tiltott sáv szélessége alapján jó hatásokkal tud a látható tartományba eső fotonokat kibocsátani. Az általunk is használt vizes oldatból történő leválasztás során pedig a technológiai paraméterekkel a vékonyrétegek fizikai tulajdonságait hangolni is tudjuk, például a réteg vastagságát, összetételét és a szemcseméretet, amelyek az optikai tulajdonságokra is hatással vannak.

A mérések során az elnyelési spektrumból elsősorban a minta tiltott sávjára, és ezzel összefüggésben a kristálméretre lehet következtetni, a fotolumineszcencia mérések segítségével pedig az adalékok és natív kristályhibák hatását lehet vizsgálni, ezeket pedig a fotovezetés-mérés eredményével is érdemes összevetni. Az egyik legfontosabb feladat annak a vizsgálata, hogy a lumineszcens spektrumot a hőkezelés és a kadmium szulfid esetében szokásos réz adalékolás hogyan befolyásolja? A réz adalékolás technikájának megismerése a továbbiakban is fontos lehet, hiszen ennek használatával a lumineszcencia spektrális eloszlása módosítható, míg például a szintén gyakran alkalmazott mangán adalékolás esetén ezt nem tehetnénk meg. A hangolható spektrum pedig a minél "szebb" fehér fényű fényporok (így pl. minél jobb színvisszadási indexet megvalósító fényforrások) előállításánál nagy előnyt jelenthet.

A dolgozatban először áttekintem a kadmium szulfid egyes, számunkra releváns tulajdonságainak (pl. tiltott sáv szélességének, transzmissziós spektrumának,

fotolumineszcenciája spektrális eloszlásának) mérésének megértéséhez szükséges fizikai hátteret, majd megindokolom a kadmium-szulfid és az előállítási technológia választását, bemutatom a kadmium-szulfid vékonyrétegek tulajdonságait, külön kiemelve az általunk alkalmazott, vizes oldatból való leválasztást. Ezt követi az egyes mérési összeállítások bemutatása, majd a mérési eredmények ismertetése, következtetések levonása. Végül a további megoldandó kérdéseket, valamint a fejlesztési lehetőségeket mutatom be.

2 Fizikai alapok

Bár a következőkben leírt ismeretek jórészt szerepelnek a villamosmérnöki képzés tananyagában, a munka során betöltött alapvető szerepük miatt fontosnak tartom röviden feleleveníteni őket. Általában csak kvalitatív módon mutatom be a munka során használt ismereteket és csak olyan mélységben, ami az általam végzett munka megértéséhez, a következtetések levonásához és a fejlesztési tervekhez megértéséhez elegendő. Ezért a fejezet nem törekszik teljességre, csak a dolgozat témájához szorosan kapcsolódó ismeretekre tér ki.

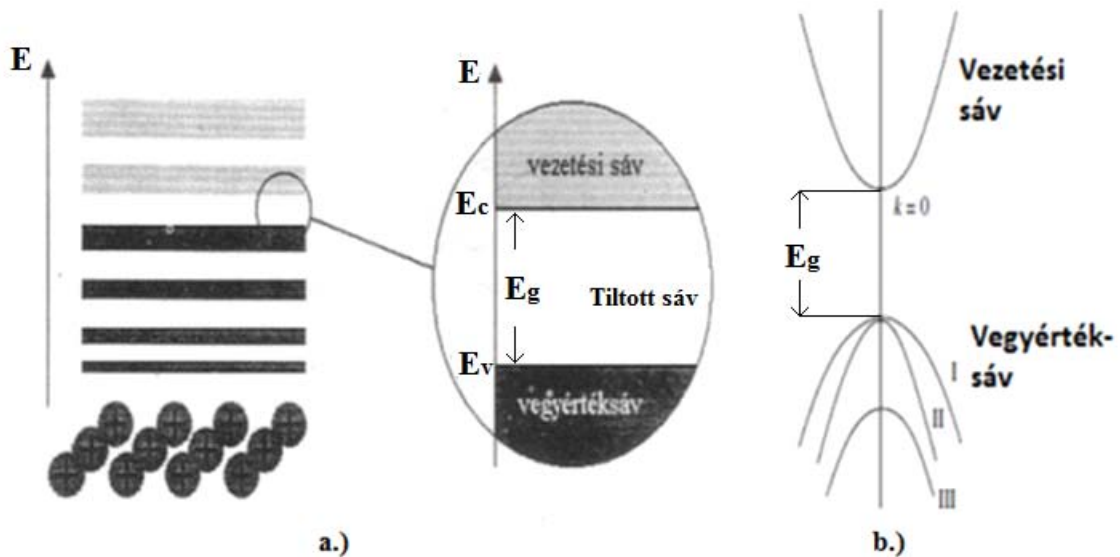
2.1 Félvezetők sáv szerkezete

Kvantummechanikai megfontolások alapján tudjuk, hogy egykristályokban az atomi energiaszintek felhasadnak, és az atomok nagy száma miatt gyakorlatilag folytonos energiatartományt – sávot— alkotnak. A (0 K-en) legmagasabb energiaszintű, még teljesen betöltött sávot vegyértéksávnak, a felette lévő, nagyjából üres energiasávot vezetési sávnak nevezzük. A sávok teljes szélességét nem szokás megadni, a vegyértéksáv teteje, a vezetési sáv alja és a köztük lévő ún. *tiltott sáv* jut jelentős szerephez (2.1. ábra a.). (A tiltott sáv azon energia-értékeket képviseli, amely energia-nívókkal az elektronok az adott egykristályban nem rendelkezhetnek, azaz ebben az energiasávban nincsenek az elektronok számára megengedett állapotok.)

Ha egy elektron legalább a tiltott sáv szélességével megegyező energiára tesz szert, a vezetési sávba kerül, miközben a vegyértéksávban egy elektronhiány, lyuk keletkezik. Ezt a folyamatot nevezik *generációnak* (elektron-lyuk pár keletkezése). A lyukak és elektronok együttesen vesznek részt az anyag fizikai jelenségeinek alakításában. Ha egy elektron “találkozik” egy lyukkal, “betölti azt”, azaz a vezetési sávba visszakerül a vegyérték sávba és az így felszabaduló többlet energiáját valamilyen formában leadja: ez a *rekombináció* jelensége. Annak makroszkopikus jellemzésére, hogy a szabad töltéshordozók átlagosan mennyi idő múlva rekombinálnak, az *élettartam* szolgál.

Ha a félvezető sáv szerkezetét nem csak az energiatengely mentén vizsgáljuk, hanem az elektronok kristálybeli impulzusa is érdekes, egy összetettebb diagramot kapunk, amiből nekünk csak az a fontos, hogy a vezetési sáv minimuma és a vegyértéksáv maximuma azonos impulzus értékhez tartozik-e. Amennyiben igen, mint a kadmium-

szulfid esetében is, direkt sávú félvezetőről beszélünk (2.1. ábra b.). Az ilyen félvezető anyagok esetében a rekombinációs folyamatok egy része ún. direkt sávátmenettel valósulhat meg, ami foton emisszióval jár (foton kibocsátásos, direkt rekombináció).



2.1. ábra Félvezetők energiadiagramja (a.) [1] és direkt sávú félvezető egyszerűsített sáv szerkezete (b.) [2]

Az anyagban található szennyeződések illetve adalékok és kristályhibák a tiltott sávban megengedett állapotokat hozhatnak létre, melyeknek fontos szerepe van a félvezetők elektromos és optikai tulajdonságainak alakításában. A sáv szélektől messze eső energiaszinteket mélynívónak nevezzük [1].

Ideális kristályban a rekombináció a tiltott sáv szélességnek megfelelő energiaváltozással jár, azonban a mélynívóknál a rekombináció két, ennél kisebb energiaváltozást jelentő ugrással is megtörténhet. Mivel az ugrások valószínűsége az energiakülönbség csökkenésével exponenciálisan nő, a mélynívók környezetében megnő a rekombináció valószínűsége [3].

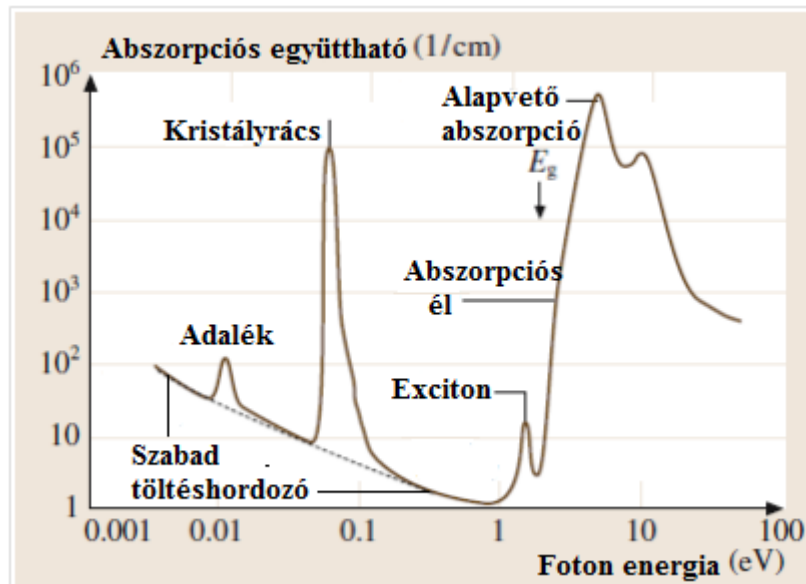
2.2 Abszorpció

A legközvetlenebb és egyik legegyszerűbb módszer egy félvezető sáv szerkezetének megismerésére az abszorpció (elnyelési) spektrumának mérésével lehetséges. Az abszorpció során egy ismert energiájú foton egy elektront egy alacsonyabb energiaszintről egy magasabbra gerjeszt. Így az áteresztett fény tanulmányozásával

feltérképezhetők az elektronok lehetséges energiaszint-változásai, melynek révén a megengedett állapotokról sokat megtudhatunk [4].

2.2.1 Az elnyelés mechanizmusai

A 2.2. ábra az abszorpciós együtthatónak a fotonenergia függvényében való alakulásának egy tipikus példáját mutatja be kristályos félvezetőkre.



2.2. ábra Az elnyelés mechanizmusai [5]

A főbb elnyelési folyamatok a következők: szabad töltéshordozó elnyelés; szennyeződés miatti elnyelés; kristályrács-elnyelés; kötött elektron-lyuk pár (exciton) miatt történő elnyelés; „alapvető” abszorpció, melyet a vegyértéksávból a vezetési sávba gerjesztett elektronok okoznak.

A szabad töltéshordozó elnyelés alapja az, hogy egy megfelelően alacsony frekvenciájú elektromágneses hullám képes a szabad töltéshordozókkal kölcsönhatásba lépni, aminek következtében a továbbhaladó hullám energiája csökken.

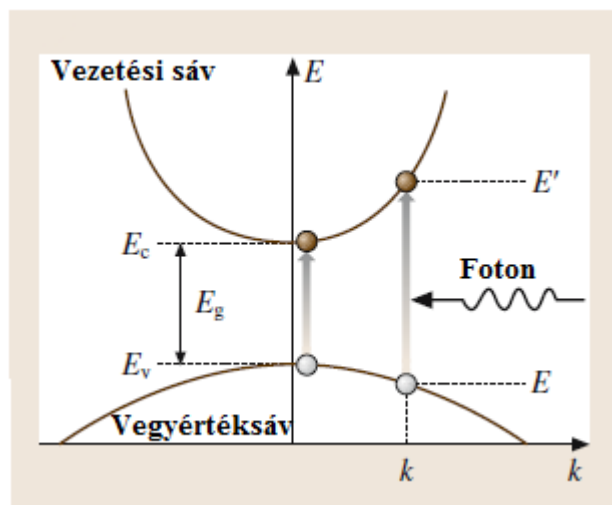
A szennyeződések megengedett állapotokat hozhatnak létre a tiltott sávban, amelyek között elektronátmenetek lehetségesek, így az abszorpciós spektrumban elnyelési csúcsokat hoznak létre.

A kristályrács elnyelése vegyületfélvezetőkben azon alapul, hogy az atomok közti kötések elektromos dipólusokat alkotnak, amelyek az elektromágneses sugárzással kölcsönhatásba kerülnek, - a legnagyobb mértékben azokon a frekvenciákon, ahol a

diplólusoknak rezonancia csúcsa van. Ezzel a jelenséggel nem fogunk találkozni, mivel ez csak a távoli infravörös tartományban jelentős.

A harmadik típusú (exciton) elnyelési mechanizmus hatása csak alacsony hőmérsékleten megfigyelhető, így jelen dolgozatban ezzel sem foglalkozunk.

A jelen munkában legfontosabb abszorpciós folyamat az, amelynek hatására az elektronok a vegyértéksávból a vezetési sávba gerjesztődnek (2.3. ábra). Ez általában magas abszorpciós együtthatót eredményez ott, ahol a foton a félvezető anyag tiltott sáv szélességét elérő energiával rendelkezik. Mivel ezáltal az abszorpciós spektrum a tiltott sáv szélességével kapcsolatban van, a tiltott sáv és annak hőmérsékletfüggése fontos tényező az optoelektronikai eszközöknél.



2.3. ábra Elektron direkt optikai gerjesztése [5]

Direkt sávú félvezetőknél (mint amilyen a kadmium-szulfid is) a vegyérték sávból a vezetési sávba történő gerjesztés lehet direkt (amint azt a 2.3. ábra mutatja) és indirekt átmenet is, azonban az indirekt átmenet valószínűsége kisebb. Ennek az az oka, hogy ezek két lépéses folyamatok (mivel az impulzus megmaradást például egy fononnak kell biztosítani). A tényleges abszorpciós együttható a kettő eredőjéből alakul ki.

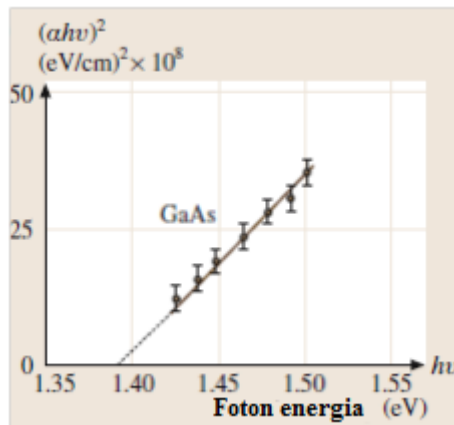
2.2.2 Optikai tiltott sáv meghatározása az abszorpciós spektrumból

Az abszorpciós együttható levezethető a 2.3. ábra E és E' jelű pontjai közötti átmenet kvantummechanikai valószínűségéből. Így α a vegyértéksávban az E -nél található betöltött állapotok és a vezetési sávban az E' -nél található betöltetlen állapotok sűrűségétől függ. A sávszélek közelében az állapotsűrűségekre a szokásos parabolikus közelítést alkalmazva az α abszorpciós együtthatóra a következő összefüggés áll fenn:

$$\alpha h\nu = A\sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (1)$$

ahol $h\nu$ a foton energia, E_g a tiltott sáv szélessége, A pedig egy, az anyagra jellemző konstans.

A fenti összefüggés helyességét a kísérletek is alátámasztják, és ezen eredmény segítségével az optikai tiltott sáv szélessége egyszerűen meghatározható (optikai tiltott sáv alatt azt --az elméleti sáv szélességgel nem feltétlenül egybeeső-- energiát értjük, ami szabad töltéshordozók generációjához szükséges). Ehhez az $(\alpha h\nu)^2$ görbékét ábrázoljuk a fotonenergia függvényében, így a görbék lineáris extrapolációja zérus foton energiára megadja a direkt tiltott sáv szélességét (2.4. ábra) [5].



2.4. ábra A tiltott sáv meghatározása az abszorpciós spektrumból [5]

A fotonenergia és a hullámhossz összefüggése:

$$\lambda = \frac{c \cdot h}{e \cdot E_f}, \text{ illetve } E_f = \frac{c \cdot h}{e \cdot \lambda} \quad (2)$$

ahol c a fénysebesség, h a Planck-állandó, e az elemi töltés, E_f pedig a fotonenergia eV-ban.

Fontos megjegyezni, hogy a legtöbb félvezetőhöz hasonlóan a kadmium-szulfid esetén is a tiltott sáv szélessége a hőmérséklet növekedésével csökken, így a szobahőmérsékleten végzett mérésekből meghatározott optikai tiltott sáv szélesség alacsonyabb a szakirodalomban található 0K-re extrapolált értékeknél [4].

2.3 Fotovezetés

Bár már több mint 100 éve ismert jelenség, a fotovezetéssel a mai napig sokan foglalkoznak az alkalmazási lehetőségek folyamatos bővülése miatt.

Jelen dolgozatban a fotovezetést n-típusú félvezetőkre mutatom be (mivel a kadmium-szulfid a natív kristályhibák miatt n-típusú), ez azonban a p-típusú félvezetőkre hasonlóan megadható, mindössze annak a figyelembe vételével, hogy ekkor az elektronok helyett a lyukak lesznek a többségi töltéshordozók.

Szilárd anyagok fényelnyelése egy kvantummechanikai folyamat, melynek során elektronok magasabb energiaszintre kerülnek (gerjesztődnek). Az elektronoknak (az alapvető abszorpció során) a vegyértéksávból a vezetési sávba kerülése következtében létrejövő vezetőképesség-változás a következőképpen írható le:

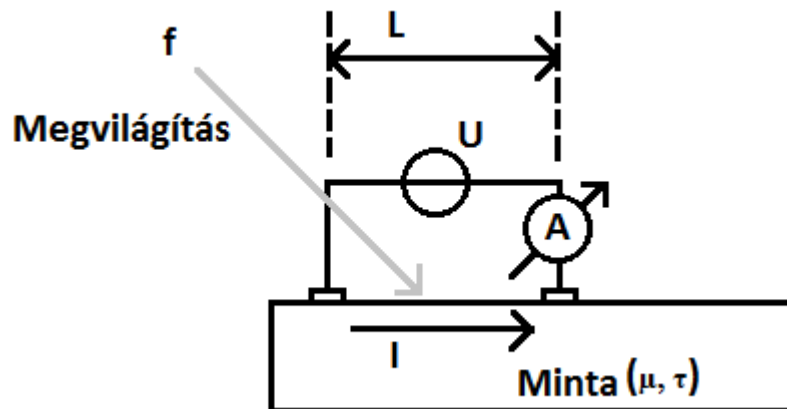
$$\Delta\sigma = e\mu\tau \cdot \Delta I + e\mu l \cdot \Delta\tau + ne\Delta\mu \quad (3)$$

ahol e az elektron töltése, μ a mozgékonytsága, n az elektronsűrűség, τ a többségi töltéshordozók élettartama, I a gerjesztés intenzitása.

A fotoáram értékére a 2.5. ábraán látható elrendezésben rövid levezetés után a következőre adódik:

$$I = \frac{eIU}{L^2} \mu\tau \quad (4)$$

ahol U az alkalmazott feszültség, L az elektródák távolsága.



2.5. ábra A fotoáram mérésének elvi felépítése

A (4) egyenletből látszik, hogy állandó megvilágítás, elektródatávolság és feszültség esetén a fotoáram egyenesen arányos a mozgékonyág és az élettartam szorzatával. Mivel a II-VI félvezetők esetén a mozgékonyág nagyjából állandó, míg az élettartam több nagyságrendet is változhat, látszik, hogy a többségi töltéshordozók élettartama (τ) kulcsfontosságú szerepet játszik a fotovezetésben. Mivel az élettartam a kristályhibákkal és szennyeződésekkel szoros összefüggésben van, a fotovezetés mérések segítségével ezek koncentrációjára is következtethetünk.

A fotovezetés mértékének megadására a fotoérzékenységet használjuk:

$$G = \frac{\Delta I}{I_s} = \frac{R_s}{\Delta R} \quad (5)$$

ahol G a fotoérzékenység, ΔI a fotoáram, azaz a megvilágított és sötét áram különbsége, I_s a sötét ellenállás, R_s a sötét ellenállás, ΔR pedig a megvilágítás hatására létrejövő ellenállásváltozás. Ebből látszik, hogy (mivel a megvilágításkor mérhető ellenállás is igen nagy) akkor kapunk jó fotovezetőt, ha a minta sötét ellenállása megfelelően nagy, azaz a natív hibák hatása miatt jelenlévő szabad töltéshordozókat kompenzáljuk megfelelő adalékolással (az n-típusú kadmium-szulfid esetén a szabad elektronokat p-típusú adalékkal, például rézzel kompenzáljuk).

2.3.1 Fotovezetés hullámhosszfüggése

A fotovezetés mértéke függ a gerjesztés hullámhosszától. Ez egyrészt fontos az anyagok alkalmazási körének megválasztásakor, másrészt következtetéseket vonhatunk le belőle

a mintáról. Ugyanis a tiltott sávban elhelyezkedő megengedett állapotok (szennyeződések vagy adalékok, illetve kristályhibák által létrehozott közbenső energiaszintek) esetén a fotovezetés nagyobb hullámhosszokon is megjelenhet, az elektronoknak ezekből az állapotokból a vezetési sávba gerjesztése miatt. Így a sáv szélességnél kisebb energiájú fotonok is létrehozhatnak fotovezetést a mintában. Azonban ez nem a legjobb módszer a kristályrács hibáinak felderítésére, így azt nem ez alapján végzik.

2.3.2 Időbeli lefutás

A megvilágítás ki- illetve bekapcsolásakor a fotoáram csak véges idő múlva éri el az állandósult állapotbeli értékét. Azt az időt, ami alatt a fotoáram eléri az állandósult állapotbeli értékének adott részét (például 90%-át megvilágításnál, illetve 10%-át a megvilágítás kikapcsolásakor), válaszidőnek hívják. A fotovezetés időbeli lefutása a megvilágítás ki-és bekapcsolásakor a tiltott sávban levő megengedett energiaszintekkel is kapcsolatban van, így a lefutást elemezve ezen ún. csapdaszintekhez köthető töltéshordozó élettartamról kaphatunk információt.

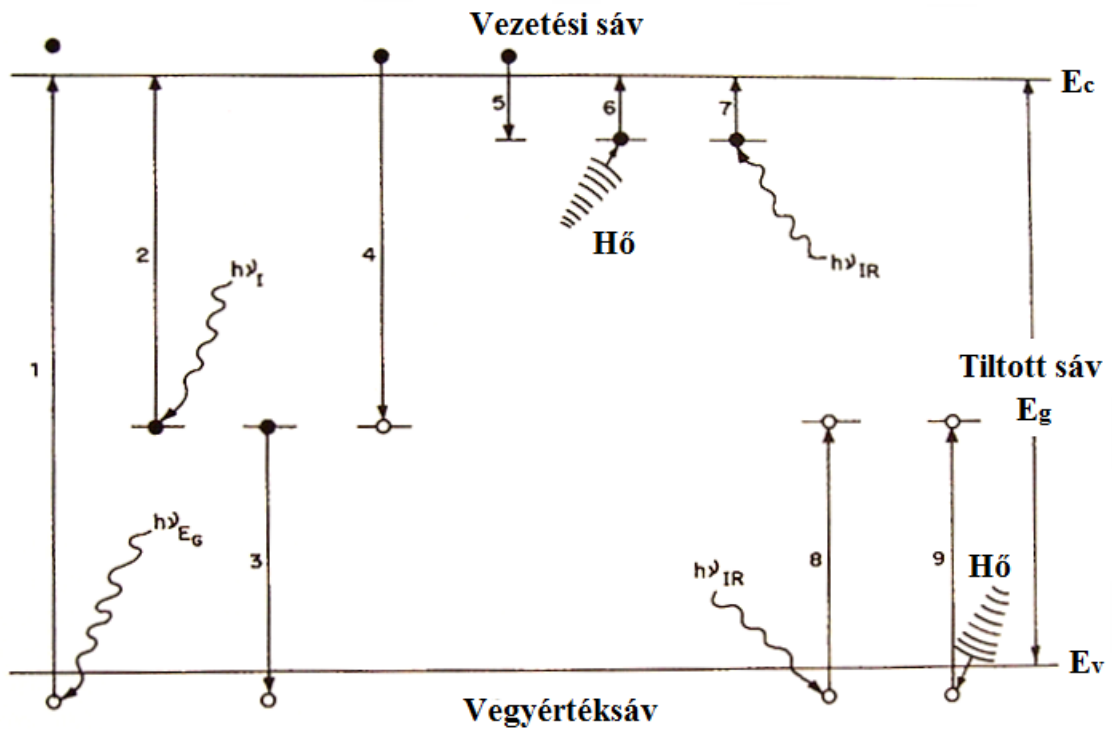
A fotovezetés időbeli lefutása (és a válaszidő) fontos tényező a fotovezetők gyakorlati alkalmazásakor is.

2.3.3 A fotovezetés szempontjából fontos folyamatok

A 2.6. ábra mutatja a kadmium-szulfidhoz hasonlóan n-típusú fotovezetőkben lejátszódó folyamatokat (elméletileg az optikai gerjesztések hatása az előző fejezetben leírtak szerint az abszorpciós spektrumban is megfigyelhető):

1. Elektron optikai gerjesztése a vegyértéksávból a vezetési sávba (alapvető abszorpció)
2. Elektron gerjesztése egy hibahelyhez tartozó energiaszintről
3. Optikailag gerjesztett lyuk megkötése egy hibahely energiaszintjére
4. Elektron és lyuk rekombinációja mély nível közvetítésével.
5. Optikailag gerjesztett elektron megkötése hibahelyen (csapdázás).
6. Csapdaszinten lévő elektron termikus gerjesztése
7. Csapdaszinten lévő elektron optikai gerjesztése
8. Csapdaszinten lévő lyuk optikai gerjesztése

9. Csapdaszinten lévő lyuk termikus gerjesztése



2.6. ábra A fotovezetés szempontjából fontos folyamatok [6]

Az 1. és 2. folyamatok meghatározzák a fotovezetés hullámhosszfüggését; a 3. és 4. folyamatok meghatározzák a szabad elektronok élettartamát, és ezen keresztül a fotoérzékenységet; az 5-ös és 6-os folyamatok pedig a fotovezetés időbeli lefutásáért felelősek [6].

2.4 Lumineszcencia

Félvezetőkben a lumineszcencia (elektromágneses sugárzás kibocsátása) az egyensúlyi állapothoz képest többlet töltéshordozók sugárzásos rekombinációjának az eredménye. Az elektron-lyuk párok direkt rekombinációját kivéve a lumineszcencia szennyeződések és kristályhibák közvetítésével jön létre. A lumineszcencia révén kibocsátott fény spektrális eloszlása információt nyújt ezekről, az intenzitás ezek koncentrációjával áll összefüggésben (bár meglehetősen indirekt módon), a lumineszcencia teljes intenzitása pedig a párhuzamos, nem sugárzásos folyamatokkal kapcsolatos. A lumineszcencia létrehozásához nagy koncentrációban kell elektron-lyuk párokat generálni. Ez lehetséges például elektronikusan (elektrolumineszcencia), nagy energiájú

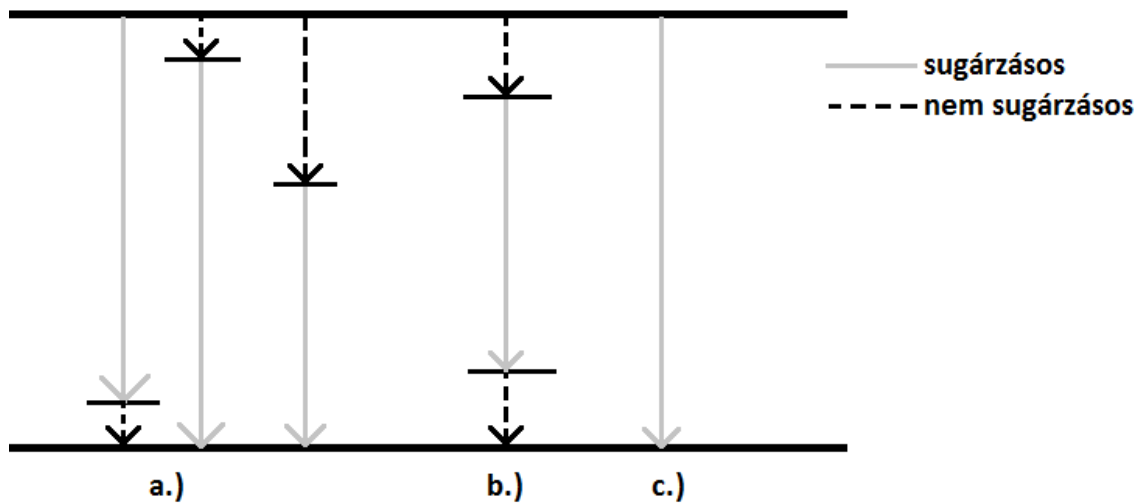
elektronsugárral (katódlumineszcencia), vagy optikailag (fotolumineszcencia). Mi ez utóbbival fogunk részletesebben foglalkozni [5], [4].

Direkt sávú félvezetőkben, mint amilyen a kadmium-szulfid is, a tiltott sáv szélességéhez közeli (annál kisebb) energiájú lumineszcencia dominál. Ez a sávszélekhez közeli energiaszintekhez köthető. Emellett azonban mély nívókon is létrejöhet jelentős intenzitású lumineszcencia.

2.4.1 Rekombinációs mechanizmusok

A rekombinációs mechanizmusok két csoportra oszthatók: sugárzásos átmenetek (2.7. ábra), melyek folyamán egy foton kibocsátásra kerül, és nem sugárzásos folyamatok, amelyek során a két energiaállapot közötti energiakülönbség más folyamatban kerül átadásra.

Sugárzásos átmenetek létrejöhetnek például különböző energiaszintek és a vegyérték- illetve vezetési sávok között (a.), adalékok különböző energiaszintjei között (b.), vagy a vezetési- és a vegyértéksáv között (c.).



2.7. ábra Példa sugárzásos átmenetekre: a.) különböző energiaszintek és a vegyérték- illetve vezetési sávok között; b.) adalékok különböző energiaszintjei között; c.) a vezetési- és a vegyértéksáv között

Nem sugárzásos állapotátmenet például az úgynevezett Auger-mechanizmus, amelynek során a felszabaduló energiát egy másik elektron rögtön elnyeli azaz az energiaátmenet során a felszabaduló energia az így létrejövő fononok (kristályrács rezgés kvantumjai) formájában a kristályrácsot melegíti. Az Auger-rekombinációhoz hasonlóan nem sugárzásos mechanizmus a nagy hibasűrűséggel rendelkező felületeken történő rekombináció is [4].

2.4.2 Fotolumineszcencia

A fotolumineszcencia, ahol a gerjesztés ultraibolya vagy látható fény, széles körben alkalmazott módszer az adalékok és szennyezések minősítésére az anyagtudományban. Előnye, hogy a minták érintés-, és így roncsolásmentes vizsgálatát teszi lehetővé. A fotolumineszcenciának emellett fontos szerepe van a világítástechnikában is (például fehér LED-ekben), valamint kijelzőkben.

A megvilágítás hatására a minta felső néhány mikrométeres részében gerjesztődnek a töltéshordozók, azonban, mivel ezek a diffúziós hosszuknak megfelelő átlagos távolságra is eljuthatnak (eldiffundálhatnak), a mérés nem csak a minta közvetlen felületére vonatkozólag nyújt információt. Fotolumineszcencia méréseknél is az alapvető abszorpció játssza a legfontosabb szerepet, azaz amikor az elektronok a vegyértéksávból a vezetési sávba kerülnek. Másrészt viszont a felületre jutó töltéshordozók nem sugárzásos módon rekombinálnak, így magas lumineszcens hatásfok elérése érdekében ezt a lehetőséget minimalizálni kell. Erre egy lehetséges megoldást vázol a következő fejezet.

Alacsony hőmérsékleten végzett fotolumineszcencia méréssel a szennyezések hatékonyan vizsgálhatók, a szobahőmérsékleten végzett mérés ebből a szempontból kevésbé informatív, azonban egyszerűsége indokoltá teszi alkalmazását, nem beszélve arról, hogy a sávszélektől távoli mély nívók vizsgálatára is alkalmas egy ilyen mérés. Esetünkben a végső cél, azaz a lehető legjobb lumineszcens hatásfok elérése normál körülmények között is indokolja az ilyen típusú mérést [5].

A bemutatott három jelenség alapja tehát a -- főleg a tiltott sáv szélességnél nagyobb energiájú-- fényvel való megvilágítás, ami elektron-lyuk pár generációt okozhat. Az

elnyelési spektrumból az optikai tiltott sávra; az abszorpció során elnyelt energia hatására megjelenő fotovezetés mérésével a töltéshordozók élettartamára; a lumineszcencia méréséből pedig a az tiltott sávban elhelyezkedő megengedett energiaszintekre következtethetünk.

2.5 Nanokristályos félvezetők

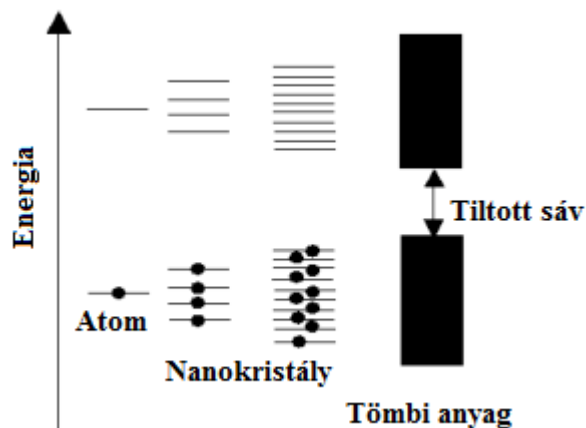
Félvezető nanokristályok alatt azokat a néhány nanométer átmérőjű szemcséket értjük, amelyek pontosan a kis méretükből adódóan a tömbi anyagétól eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek.

Azt, hogy mekkora szemcsék esetében jelentkeznek eltérések, az úgynevezett *Bohr-féle exciton sugárral* lehet megadni. Ez a félvezetőben egymással az elektromos töltésük révén Coulomb-kölcsönhatásban álló elektron-lyuk pár (exciton), mint hidrogén-szerű kötött állapot leírására szolgál (mint a Bohr-sugár a hidrogénatom esetén):

$$\alpha_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* \cdot e^2} \quad (6)$$

azaz a \hbar redukált Planck-állandó és az e elemi töltés mellett anyagi jellemzőktől, az ϵ permittivitástól és az m^* redukált elektron-lyuk tömegtől függ [7]. Értéke kadmium-szulfid esetén 2,4 nm körül van [8]. Egy nanokristály akkor mutat a tömbi anyagtól eltérő tulajdonságokat, ha a mérete a Bohr exciton sugárral összemérhető vagy kisebb (quantum confinement effect, azaz „kvantumcsapda hatás”).

Kvantummechanikai megfontolások alapján belátható, hogy a nanokristályok méretének csökkenésével a tiltott sáv szélessége nő, (másképpen az egyre kevesebb atom miatt a sávokban alacsonyabb lesz a megengedett állapotok sűrűsége). Ez pedig önmagában is befolyásolja többek között az anyag optikai tulajdonságait (például az abszorpciós és fotolumineszcens spektrumot). A jelenséget a 2.8. ábra szemlélteti.



2.8. ábra A tiltott sáv szélesedése nanokristályok esetén [8].

Nanokristályos anyagok esetében a felület / térfogat arány jelentősen megnő a tömbi anyaghoz képest. Mivel sok tulajdonság, így az optikai tulajdonságok is erősen függenek a felülettől, ezeket a tulajdonságokat a felületek módosításával hangolni lehet. Másrészt a nagy felület érzékennyé teszi őket a felületi hibákkal és a csapdaszintekkel szemben. Még a leggondosabban készített nanokristályos anyagminták esetén is nagyobb a felületi hibasűrűség, mint tömbi anyag esetén, ami sok alkalmazásban, így például a fotolumineszcencia esetén is hátrányos a nem sugárzásos átmenetek valószínűségének növekedése miatt. Ezen hátrányok csökkenthetők a minták megfelelő tervezésével és kialakításával. Egy ilyen technika lehet például a nanokristályok bevonása nagyjából azonos rácsállandójú, nagyobb sáv szélességű anyaggal, mintegy továbbépítve a kristályt, a nagyobb sáv szélesség miatt pedig, ha ez megfelelően helyezkedik el, a szabad töltéshordozók a nanokristályba kényszeríthetők. Ezt például kadmium-szulfid nanokristályok esetén cink-szulfiddal lehet megvalósítani [9].

A félvezető technológiában egy alapvető fontosságú és hatékony módszer a félvezetők tulajdonságainak változtatására az adalékolás. Ezt nanokristályos anyagok esetében is alkalmazzák, azonban itt több probléma is felmerül. Például a nanokristályokban a kis méretek miatt már egy adalékatom is jelentős változásokat okozhat a szemcse fizikai tulajdonságaiban, például kristályhibák megjelenésével. Ez az alkalmazások szempontjából lehet előnyös és hátrányos is. Mivel a nanokristályokban az adalékok különösen nagy változásokat idézhetnek elő, az adalékatomok egyenletes eloszlása a mintában kritikus szerepet kap (például minden nanokristályban ugyanakkora számú adalékatom lenne kívánatos). További bonyodalmat jelent az, hogy a nanokristály

belsejében és felületén elhelyezkedő adalék különböző módon befolyásolhatja az optikai és elektromos paramétereiket. (Például lumineszcencia szempontjából a felületre került adalékatom hatástalan lehet a felületen történő nem sugárzásos rekombináció miatt.) Ez ellen is megoldást jelenthet a nanokristály előzőekben említett szempontok alapján történő bevonása [8].

3 Kísérletek tervezése

Végső célunk gyakorlati alkalmazásokban is hatékonyan használható fotolumineszcens félvezető anyagok előállítására, így ebben az irányban vizsgáltuk meg az irodalomban fellelhető tudományos cikkeket. Egy kézenfekvő felhasználás lehet például fehér fényforrások előállítása UV vagy kék fényt emittáló LED-ekből.

Az utóbbi évtizedekben a nanokristályos félvezetők, főleg a II-VI főcsoportba tartozó vegyületfélvezetők kutatása intenzíven folyik. Ezek között is a legnagyobb figyelem a mangánnal adalékolt cink-szulfid és kadmium-szulfid nanokristályokra irányul. Mivel ezeknek az anyagoknak egy sor alkalmazási lehetőségét vizsgálják (például elektrooptikai modulátorok, fotovezetők, optikai szenzorok, fényporok), a szakirodalomban is sok hivatkozást találhatunk, azonban még mindig vannak megoldandó kérdések a témában [10].

3.1 Anyag kiválasztása

Mostanra ígéretes eredményeket találhatunk többféle II-VI félvezetőből különböző eljárással előállított lumineszcens anyagokra vonatkozólag: T. Toyama és munkatársai nanokristályos, mangánnal adalékolt cink-szulfid (ZnS:Mn) alapú elektrolumineszcens eszközt készítettek [11], O. S. Lytvyn és kutatócsoportja rézzel és galliummal adalékolt cink-szulfid (ZnS:Cu, Ga) fénypor szerkezetét vizsgálták az anyag degradációjának csökkentése miatt [12], H. Menkara és munkatársai pedig mangánnal adalékolt cink-szelenid (ZnSe:Mn) nanokristályos fényporokat állítottak elő, melyek jó hatásfokú meleg fényű fehér LED-ek készítését teszik lehetővé (kék és UV LED-ekből is) [13].

Emellett kadmium-szulfid tartalmú anyagokból is előállítottak és vizsgáltak már jó lumineszcenciát mutató mintákat: J. Lim és kutatócsoportja kadmium-szelenid nanokristályokat vontak be kadmium-szulfid és cink-szulfid rétegekkel, így 85 %-os kvantumhatásfokú mintákat is sikerült előállítaniuk, amelyet UV LED-ek emissziós spektrumának változtatására is jó hatásfokkal tudtak használni [14]; A. Nag és D. D. Sharma pedig szélessávú, fehér és sárga fényű fotolumineszcenciát mutató mangánnal adalékolt kadmium-szulfid nanokristályos mintákat készítettek (3.1. ábra) [15].



3.1. ábra Fehér és sárga színű fotolumineszcenciát mutató mangánnal adalékolt kadmium-szulfid nanokristályok a szakirodalomból [15]

A kadmium-szulfid fényporként való alkalmazása azért lehet előnyös, mert a kadmium-szulfid jól mérhető lumineszcenciát mutat, ami adalékolással és megfelelő technológiai paraméterekkel befolyásolható. A tiltott sáv szélessége alapján pedig a látható (és a közeli infravörös) hullámhossztartományban képes fotonokat kibocsátani, ami az ilyen irányú felhasználáshoz szükséges.

Mi először kadmium-szulfid alapú lumineszcens rétegeket fogunk vizsgálni, mivel a szakirodalomban megtalálható eredményekből látszik, hogy ígéretes anyagnak tűnik az általunk választott célra, másrészt az intézetben már folytak kutatások kadmium-szulfiddal vékonyrétegekkel, így már vannak felhasználható tapasztalatok vele kapcsolatban. Ezért a következőkben áttekintjük a kadmium-szulfid tulajdonságait, alkalmazási területeit, előállítási lehetőségeit.

3.2 A kadmium-szulfid tulajdonságai, felhasználása

A kadmium-szulfid sárgás színű szervesetlen szilárd vegyület. Direkt sávú félvezető, tiltott sáv szélessége 2,5 eV, törésmutatóját 2,5-nek szokták megadni, azonban ez hullámhosszfüggő. A kémiai úton előállított kadmium-szulfid jellemzően n-típusú a natív kristályhibák (például vakanciák) miatt. A természetben hexagonális és köbös rácsszerkezetű változata is előfordul [16]. A kémiai úton, vizes oldatból történő leválasztással előállított kadmium-szulfid rétegek kutatása az 1960-as évektől egészen napjainkig intenzíven folyik [17]. Ennek fő oka, hogy előnyösen használható sok alkalmazási területen, például napelemekben, fotovezetőként, fényerősség-mérőként, valamint katódlumineszcens fényporként.

3.3 Előállítási technológia megválasztása

Kadmium-szulfid vékonyrétegek előállítására többféle technikát alkalmaznak: a leggyakoribbak a porlasztás, sol-gel, kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD), molekulásugaras epitaxia, valamint vizes oldatból történő leválasztás. Napelemek esetében is a legjobb hatásfokot vizes oldatból leválasztott kadmium-szulfid rétegek használatával érték el, így ezen rétegek minősége valószínűleg más alkalmazásokra is megfelelő. Ezért, és mivel az MTA-MFA-ban már vannak tapasztalatok a technikával kapcsolatban, mi is ezt a módszert használjuk.

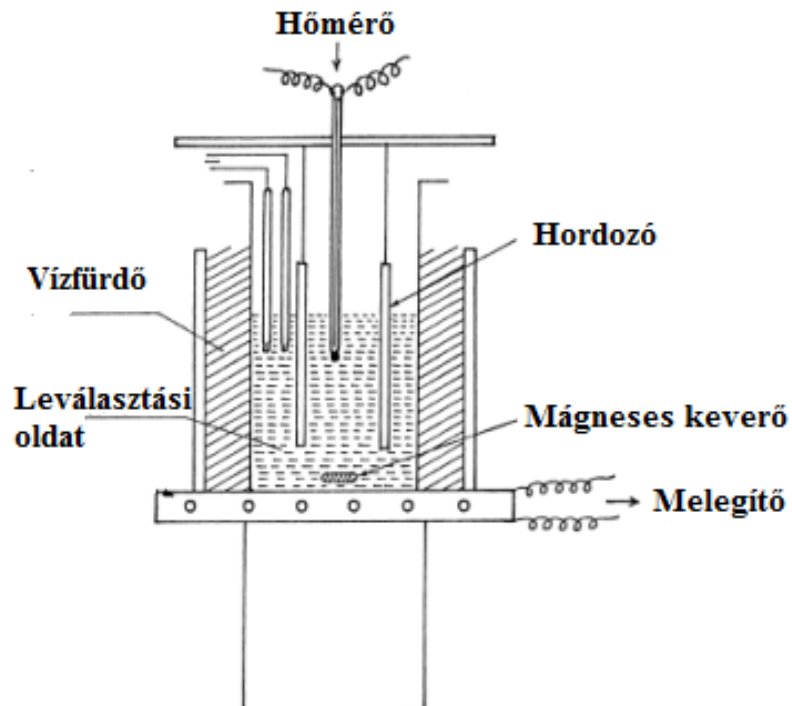
3.3.1 Vékonyrétegek leválasztása vizes oldatból

A vizes oldatból történő leválasztást (Chemical Bath Deposition-- CBD) elterjedten használják napelemek és fotoellenállások előállítására, valamint tükrök és antireflexiós rétegek készítésére. Nagy felületű rétegek is viszonylag olcsón és egyszerűen leválaszthatók, ugyanis nem igényel drága berendezéseket (mint például egy vákuum kamra). Mivel alacsony hőmérsékleten történik a leválasztás, szinte bármilyen hordozó alkalmazható. A vizes oldatból leválasztott félvezetők amorf, nano- vagy mikrokristályos szerkezetűek, és nagy tisztaságúak. Mivel a kémiai leválasztás lassú folyamat, ez elősegíti a kristályok orientációjának rendeződését és a réteg homogenitását. A módszer használható elemi félvezetők leválasztására, de legelterjedtebben vegyület félvezetők (például a II-VI, illetve III-V főcsoportba tartozók) előállítására használják.

Az úgynevezett úgynevezett fém-kalkogenid (többek között szulfidok, szelenidek, telluridek) vékony félvezető rétegeket fém- és kalkogenid ionokat tartalmazó vizes oldatokból lehet leválasztani. A szilárd fázis kiválása az oldatból két lépésben történik: magképződés és növekedés. A rétegnövekedés mechanizmusa szerint kétféle növekedési típust figyelhetünk meg a leválasztási paraméterek (hőmérséklet, pH, oldat koncentráció) függvényében. Az egyik szerint a réteget alkotó anyag ionjai a felületen lépnek reakcióba, a másik szerint az oldat belsejében képződő kolloid részecskék tapadnak a felületre. Az első folyamat tömör jó minőségű rétegeket eredményez. [18], [19]

A leválasztással kapcsolatban több kérdés is felmerül, amelyekkel ezidáig nem foglalkoztam behatóbban, például, hogy a keletkező rétek kristályrácsa köbös vagy hexagonális szerkezetű lesz-e, valamint hogy milyen a kristályrácsba beépülő réz oxidációs állapota.

A rétegleválasztási eljárást megvalósító elrendezést a 3.2. ábra mutatja be



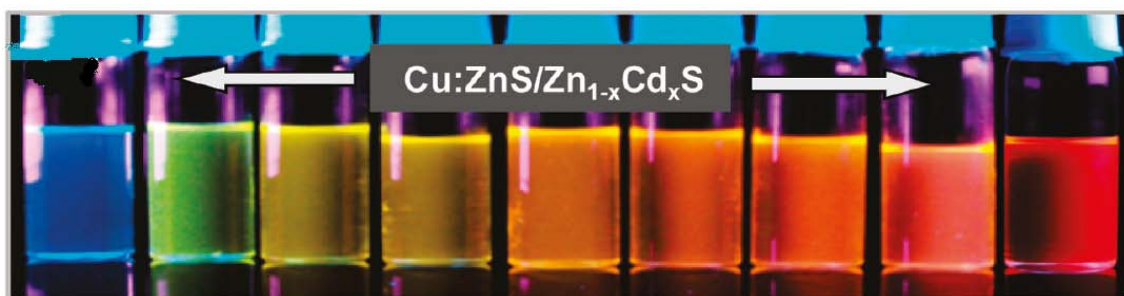
3.2. ábra A CBD eljárás felépítése [19]

3.4 A feladat pontosítása, várható problémák

Kadmium-szulfid (és egyéb II-VI vegyületfélvezető) vékonyrétegek fotolumineszcencia méréseiről sok cikk jelent meg a szakirodalomban az 1960-as évektől kezdődően egészen napjainkig. Ezek között vannak olyanok, amelyekben fotolumineszcencia-mérések eredményeit és kiértékelését (esetleg a lumineszcencia eredetének lehetséges magyarázatát) is közlik. Ilyeneket különböző módon előállított, különböző adalékolású mintákra találni [20], [21], [22]. Tudomásunk szerint azonban a a dolgozat tárgyát képező szűkebb témában még nem született átfogó cikk.

Ahhoz, hogy a későbbiekben gyakorlati fotolumineszcens alkalmazásokra megfelelő mintákat tudjunk előállítani, fontos a technológia, az anyagok, és a bennük lejátszódó folyamatok minél mélyebb megismerése. Ennek jegyében első lépésként a rézzel való adalékolás és a hőkezelés hatását vizsgáltuk abszorpciós spektrum, fotovezetés és

fotolumineszcencia mérésekkel. A rézzel adalékolt, hőkezelt kadmium-szulfid minták a közeli infravörös hullámhossztartományban okoznak jól mérhető lumineszcenciát, azonban a réz adalékolás megismerése fontos lehet látható lumineszcencia szempontjából is, ugyanis más II-VI főcsoportba tartozó félvezetők alkalmazása (például cink-szulfid (ZnS), vagy cink-kadmium-szulfid ötvözet ($Zn_{1-x}Cd_xS$)) esetén látható tartományba eső fotonok kibocsátását is lehetővé teszi. Ráadásul a réz adalékolásnak megvan az az előnye, hogy az alapanyag változtatásával a kibocsátott fény tág spektrumú, és spektrális eloszlása hangolható (3.3. ábra), ami például a szintén gyakran alkalmazott mangán adalékolás esetében nem mondható el. A hangolhatóság pedig optoelektronikai eszközök esetén fontos lehet [23].



3.3. ábra Lumineszcens spektrum hangolhatóságára a szakirodalomban publikált [23] példa

Mivel az adalék hatásának pontos részletei még nem tisztázottak, további vizsgálatok indokoltak.

Dolgozatom célja is elsősorban ilyen irányú kutatásaink bemutatása. A következőkben áttekintem a témával kapcsolatos problémákat, kérdéseket, és a szakirodalomban megtalálható eredményeket.

3.4.1 Réz hatása a II-VI félvezetőkre

A réz adalékolásnak és a hőkezelésnek nagy szerepe van a jó fotovezető kadmium-szulfid vékonyrétegekben. Ennek az az alapja, hogy a hőkezelés során a mintában megkötődő oxigén és réz mint akceptor adalékolás, a kadmium-szulfid natív, donor jellegű energiaszintjeinek hatását kompenzálja. Emellett a leválasztási oldatban a rézkoncentráció növelése az így adalékolt kadmium-szulfid anyagban a töltéshordozók élettartamát is csökkenti, így a fotovezető válaszüzeje is lecsökken, ami sok alkalmazás esetén előnyös lehet. Mivel a hőkezelés és a rézzel való adalékolás ilyen módon

közrejátszik a fotovezetési tulajdonságok alakulásában is, az abszorpció és fotolumineszcencia méréseket érdemes lehet összevetni a fotovezetés mérések eredményével is [6], [24].

A rézzel való adalékolás fotolumineszcenciával kapcsolatos kérdéseit B. Srivastava és munkatársainak 2010-es, összefoglaló jellegű cikke alapján [23] mutatom be, további részletek az ott hivatkozott forrásokban találhatóak.

Az első kérdés, hogy a réz a mintákban milyen oxidációs állapotban található meg. Különböző források réz(I) (Cu^+) és réz(II) (Cu^{2+}) ionok jelenlétét is közölték, pedig a réz adalékoláshoz használt sók (például az általunk is használt réz-klorid (CuCl_2)) oldataiban réz(II) ionok vannak jelen. Cink-szulfid és kadmium-szulfid esetén olyan adatokat is publikáltak, amelyek szerint a szulfid-ionok redukálják a réz(II) ionokat réz(I) ionná. Ezen ellentmondó állítások fényében a fizikai hatások pontos tisztázásához további vizsgálatok szükségesek.

Egy másik probléma a réz adalékhoz köthető fénykibocsátás megkülönböztetése a felületi állapotok hatására létrejövő emissziótól. A réznek tulajdonított spektrum ugyanis meglepően széles. Az említett cikkben javasolnak egy lehetséges megoldást, miszerint az emisszió valóban az adalékhoz köthető, a széles spektrumot pedig azzal magyarázzák, hogy a réz több energiaszintet is létrehoz a tiltott sávban (a felhasadó d-pályák miatt). Mivel azonban a cikk elég friss, ennek további megerősítése szükséges.

Ezek mellett az sem tisztázott, hogy a nanokristályos alapanyag esetén milyen szerepe van a kristályok rácsszerkezetének (köbös vagy hexagonális) az adalék beépülése szempontjából.

Végül, bár alapvető kérdés, még a réz által a tiltott sávban létrehozott megengedett szintek pontos helyzete sincs tisztázva. A szakirodalomban különböző feltételezett pozíciókat találhatunk, amelyek részben ellentmondóak. A munkám során főleg erre a kérdésre koncentráltam a réz adalékolás hatásainak megismerésére tett első lépésként. Mivel a különböző cikkekből úgy tűnik, hogy a réz energiaszintjeinek elhelyezkedése függ a befogadó anyag összetételétől, illetve annak pontos szerkezetétől is, a kérdés tisztázására a későbbiekben további, átfogó vizsgálatok lesznek szükségesek.

4 Minták előállítása

Mint már említettem, a jelenlegi munka során az MTA-MFA-ban korábban is használt, fotovezetési alkalmazásokra optimalizált recept alapján készítettük a mintákat. Ezen recepten a mostani tapasztalatok alapján lehet majd változtatni a minél jobb fotolumineszcens rétegek előállítása céljából.

A különböző minták hasonló recept alapján készültek (a rézadalékolást leszámítva), így a dolgozatban a különbségeket a réz adalék és a hőkezelés következményének tekinthetjük.

4.1 Kadmium-szulfid vékonyrétegek előállítása CBD eljárással

A kadmium-szulfid vékonyrétegek előállításához kadmium-ion forrásként kadmium-szulfát (CdSO_4) oldatot, kén (szulfid-ion) forrásként tiokarbamidot ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), a pH szabályozására és a reakció sebességének szabályozására ammónium-hidroxidot (NH_4OH) használtunk. A recept az M. Contreras és munkatársainak cikkében [25] leírthoz hasonlít leginkább.

A leválasztás során mi $70\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletet és 10-11 körüli pH-t állítottunk be. A vékonyréteget üveg hordozóra választottuk le, ez az optikai méréseket is megkönnyítette.

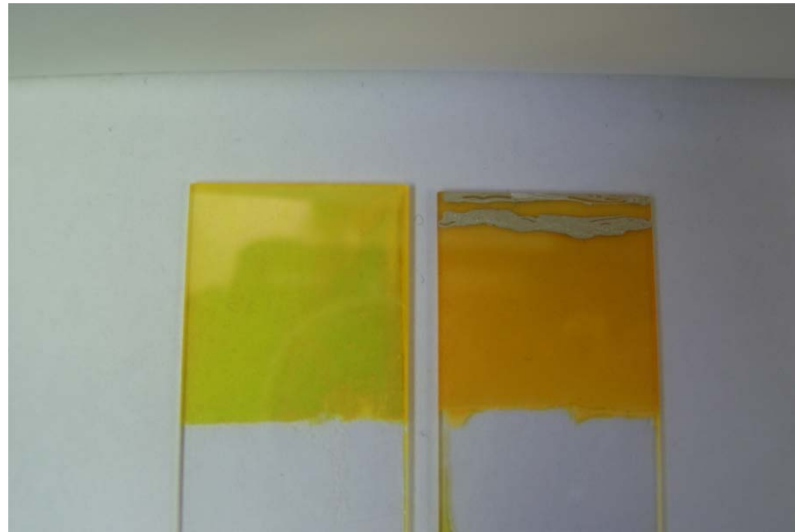
A kadmium-szulfid (CdS) leválasztási reakció egyszerűsítve a következő egyenlettel írható le:



amely egyenlet bonyolultabb mechanizmust takar [18]. Az általunk használt receptben az oldatban megtalálható koncentrációk a következők: kadmium: 2-4 mMol/l, tiokarbamid: 40-160 mMol/l, ammónia: 1,5 Mol/l. A kadmium és tiokarbamid koncentrációkat azért változtattuk, hogy valamennyire ellenhassanak a rézadalékolás reakciósebesség-növelő hatásának (amiről a továbbiakban szó lesz).

A kész vékonyrétegek színe a halvány sárgától a narancssárgáig változik a rétegvastagság, valamint az esetleges hőkezelés vagy réz adalékolás függvényében.

Az 4.1. ábra az MFA-ban készült CdS mintákat mutatja be:



4.1. ábra Kettő, az MFA-ban készült kadmium-szulfid vékonyréteg minta

Nanokristályos minták előállítása érdekében valahogyan biztosítani kell, hogy a kristálymagok ne nőjenek nagyobbra egy adott értéknél. Erre egy lehetséges mód az, hogy az oldatot annyira túltelítjük, hogy egyszerre sok precipitátum váljon ki, amelyek így egymást akadályozzák a növésben. Az általunk előállított minták szemcseméretének átmérője 10 nm körüli, ami összemérhető a 2.5 pontban említett Bohr-sugárból kapott átmérővel (ami 4,8 nm körüli). Ez alapján azt várjuk, hogy a minták a nanokristályos anyagokra jellemző tulajdonságokat fognak mutatni.

4.2 Reakciósebesség

A leválasztáskor a reakció sebessége nagyban befolyásolja a vékonyrétegek tulajdonságait, elsősorban a rétegek vastagságát, és feltételezhetően a kristályszerkezetét is. Ugyanis megfigyelésünk szerint túl gyors reakció esetén az oldatban is sok precipitátum képződik (homogén magképződés), nem csak az üveg hordozókon (heterogén magképződés), melyeknek növekedése során a csapadék nagy része nem a minták vastagságát növeli, hanem az oldatban válik ki. Mivel sok kristálymag válik ki először, ezért a kristályok mérete is kisebb maradhat.

A reakció sebességét nagyjából, a szemmel megkülönböztethető változások időbeli lefutásával mértük. Egy fontos pont volt az oldat sárgulásának kezdete, valamint az

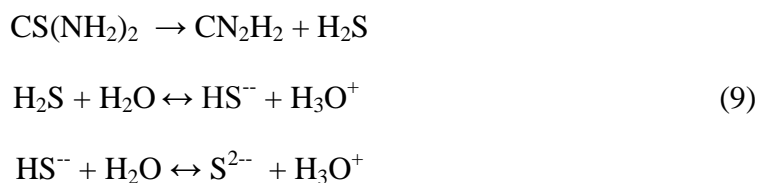
üvegre levált réteg visszavert fényének színe is. A minták vastagságának növekedését is ezzel a módszerrel figyeltük meg.

A reakciósebességet több tényező befolyásolja, elsősorban a kadmium-ionok és a szulfid-ionok koncentrációjának a változása. (Emellett például az oldat hőmérséklete is fontos.) Amikor a kettő koncentrációjának szorzata elér egy, a kadmium-szulfidra jellemző állandót, akkor kezdődik a csapadék kiválása, melyet a következő egyenlet ír le:

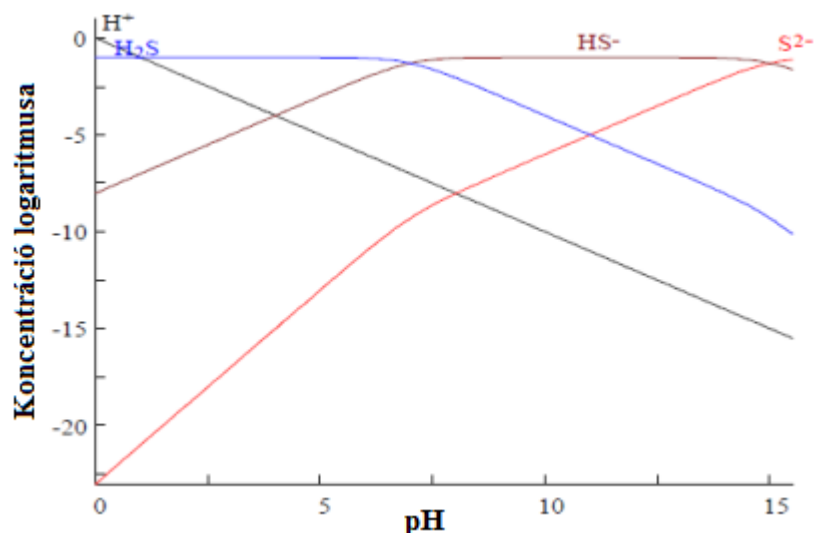


Esetünkben mindkettő alakulását az ammónium-hidroxid mennyisége szabályozza. Ammónium-sók és lúg együttes alkalmazásával a reakciósebesség pontosabban beállítható, és vastagabb rétegek készíthetők (250 nm).

A szulfid-ionok koncentrációja a tiokarbamid mennyisége mellett az oldat pH-jától függ. Ugyanis ezek a tiokarbamid vízben oldódásával kerülnek az oldatba az alábbiak szerint

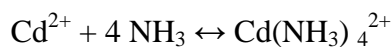


Az utóbbi két egyenlet egyensúlyi reakciót ír le a pH függvényében. Az alábbi diagramon látszik, hogy a pH hogyan befolyásolja a szulfid-ionok koncentrációját (4.2. ábra):



4.2. ábra Szulfid-ionok koncentrációjának függése a pH-tól

A kadmium-ionok koncentrációja a kadmium-szulfát és az ammónium-hidroxid mennyisége határozza meg. Ezt a következő egyenletek írják le:



A kadmium-ionok az ammóniával nagy stabilitású komplexet képeznek, ezért a csapadékképződési reakció lassan játszódik le az oldat belsejében.

A leválási sebességet az ammónia koncentráció és az oldat lúgosságának mértéke – melyet esetünkben szintén az ammónia határoz meg-- erősen befolyásolja. Így látható, hogy az ammónia koncentrációja kritikus a megfelelő minőségű (vastagság, tapadás) vékonyrétegek előállításához.

4.3 Rézzel való adalékolás

A vékonyrétegeket kétféleképpen adalékolhatjuk rézzel: a kész, réz nélkül leválasztott vékonyréteget réz-ionokat tartalmazó oldatba mártjuk, vagy pedig már rögtön a leválasztási oldatba juttatunk réz-ionokat.

Az utólagos, bemártásos technika esetén az adalékolás alapja az, hogy mivel a réz-ionok vízben való oldhatósága kisebb, mint a kadmium-ionoké, ioncsere történik, így a

kadmium-szulfidból réz-szulfid keletkezik. Ezen eljárás alkalmazása esetén felvetődik a kérdés, hogy az ioncsere (adalekolás) csak a réteg felületén, vagy a mélyebb részekben is végbemegy-e. Az adalekoláshoz réz-klorid (CuCl_2) vizes oldatát használtuk.

A réz-ionok hozzáadásával történő leválasztáshoz is réz-klorid oldatot használtunk, ekkor ezt is a leválasztási oldathoz kevertük hozzá. Az így leválasztott réteg azonnal rézzel adalekolt lesz [26]. A mérési eredményekben bemutatott minták leválasztási oldatainak rézkoncentrációja: P9: $1,2 \times 10^{-5}$ Mol/l; P10: 6×10^{-5} Mol/l; P11: 12×10^{-5} Mol/l, P12: 18×10^{-5} Mol/l.

Megfigyelésünk szerint a rézzel együtt leválasztás során a reakció sebessége nagyobb volt, mint az adalekolás nélküli esetekben. Ennek az lehet az oka, hogy --mivel a réz-szulfid oldhatósága nagyjából tíz nagyságrenddel kisebb a kadmium-szulfidénál-- a réz-szulfid hamarabb kezd el kiválni az oldatból, így a leválás ezen kristálymagok növekedésével folytatódik, és mivel több precipitátumon történik a csapadékképződés, így az egész leválasztási folyamat gyorsabban játszódik le. A reakciósebesség növekedése miatt feltételezzük, hogy a vékonyrétegben a nanokristályok mérete is kisebb lesz.

4.4 Hőkezelés

A kész vékonyrétegek némelyikét szárítás után hőkezelésnek vetettük alá. Réz nélküli és az előbb ismertetett két módszerrel rézzel adalekolt mintákat is hőkezeltünk. Ezt 200°C -on, levegő atmoszférában végeztük (előzetes, alacsonyabb hőfokokon történő előzetes kísérletek alapján.). A változó paraméter a kezelés időtartama volt. A hőkezelés hatására a mintákon már szabad szemmel is színváltozást vehetünk észre.

5 Mérési módszerek bemutatása

5.1 Transzmisszió mérés

A mérési elrendezés a következő: a fehér fényű, szélessávú lámpa (típusa: Avantes AvaLight-HAL) fényét optikai szálon a minták egyik oldalára vezettük, a minták túloldalán helyeztük el az áteresztett fényt a detektorba vezető optikai szálát. A 400-1100 nm-es hullámhossztartományban (látható és közeli infravörös) egy Avantes gyártmányú AvaSpec-2048 típusú spektrométert használtunk.

A mérés során először föl kell venni az ún. sötét spektrumot a spektrométer sötét jelének a kompenzálásához, ami a CCD érzékelő termikus áramából áll. Mivel ez a detektor belső hőmérsékletétől függ, ezt a lépést gyakran meg kellett ismételni a mérések között is. (A spektrométer termostabilizálásával ez természetesen kiküszöbölhető.)

A minták transzmissziós spektrumának méréséhez a spektrumot meg kellett mérni megvilágítással (referenciának), a minta behelyezése nélkül, a program ez alapján és a sötét jel alapján számolja a minta transzmisszióját a mintának a fényútba való behelyezésekor:

$$T = \frac{J_a - J_s}{J_r} \cdot 100 \quad [\%] \quad (11)$$

ahol T a transzmisszió, J_a az aktuális mért jel, J_s a sötét jel, J_r a referenciajel.

Mivel a minták üveglapokon vannak, az üveglap üres, kadmium-szulfid nélküli részén végeztük a referencia spektrum mérését, ezáltal a minták mérési eredményeiből kiküszöbölhető az üveg szubsztrát hatása.

Mivel az elrendezés miatt a detektorba csak a minta megvilágított részéről juthatott a fény, a reflexió és a szóródás miatti fényintenzitás-csökkenést is abszorpcióként mértük, ez azonban a görbék jellegét nem befolyásolja. A határfelületeken reflexiót szenvedő fény miatti interferencia viszont igen, ezt egyelőre tudomásul vesszük, azonban nem

korrigáljuk, mint az a mérési eredményeknél látható, a tiltott sáv szélesség meghatározását ez ugyanis nem befolyásolja.

5.1.1 Optikai tiltott sáv számítása

A tiltott sáv szélesség számításához először a minta vastagságát határoztam meg. Ehhez a transzmissziós spektrumban kerestem oda nem illő minimumhelyet, ez ugyanis attól jelenhet meg, hogy azon a hullámhosszon a réteg vastagágának és törésmutatójának szorzata a hullámhossz negyedével egyenlő, így ott a reflexiónak maximuma van (mivel a kadmium-szulfid törésmutatója nagyobb, mint az üveg hordozóé). Így a minta vastagsága a törésmutató ismeretében közelítőleg kiszámítható.

Az abszorpciós együtthatót a következő összefüggés alapján számítjuk a mért transzmisszió értékekből:

$$T(\%) = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (12)$$

ahol R a reflexió mértéke, α az abszorpciós együttható, d pedig a minta vastagsága. A számítás során az abszorpciós görbét normáltam úgy, hogy a maximális értéke 1-nél (100%-nál) legyen. Ezzel kiküszöböltem a reflexiót a kifejezésből. Ezt elméleti megfontolások alapján megtehetjük anélkül, hogy túl nagy hibát okoznánk.

Így az abszorpciós együttható meghatározható, amivel az első fejezetben említett módon az $(\alpha h\nu)^2$ görbét ábrázoljuk a foton energia függvényében, így a görbék zérus foton energiára történő lineáris extrapolációja megadja a direkt tiltott sáv szélességét.

5.2 Fotolumineszcencia mérés

A fotolumineszcencia mérésénél a mintákat ferdén világítottuk meg, így a használt kék LED fénye nem jut a detektorba (legfeljebb a szórás miatt). A mérésekhez egy Avantes NIR-256 típusú spektrométert használtunk.

A detektort az úgynevezett „Calibrate to Blackbody” üzemmódjában használtuk, ami kiküszöböli a detektor érzékenységének változását a hullámhossz függvényében [27].

A fotolumineszcencia intenzitását önkényes egységekben adtam meg, mivel a munka jelenlegi fázisában a hasonló mintákon mért intenzitások aránya hordozza a lényeges információt.

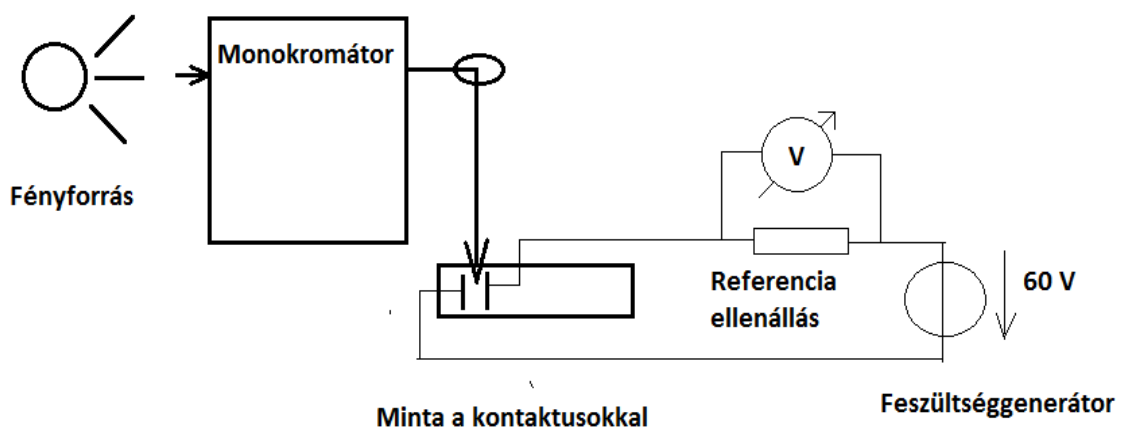
5.3 Fotovezetés mérés

A fotovezetés méréséhez a minták ellenállását megmértük sötétben, illetve kék LED-del való megvilágítással is. Ehhez a mintákra kontaktusokat festettünk ezüsttartalmú oldattal. A minta vastagsága is befolyásolja a mért ellenállásértéket, azonban ezt a mérések kiértékelésénél idő hiányában nem vettük figyelembe, mivel a fotovezetés mérést nem találtam szorosan kapcsolódónak a fotolumineszcencia mérések eredményeihez.

Megfelelően nagy tartományban mérni tudó műszer híján egy karakterisztika rajzoló műszer segítségével határoztuk meg a vékonyrétegek ellenállását a rájuk adott feszültség-áram karakterisztika meredekségéből.

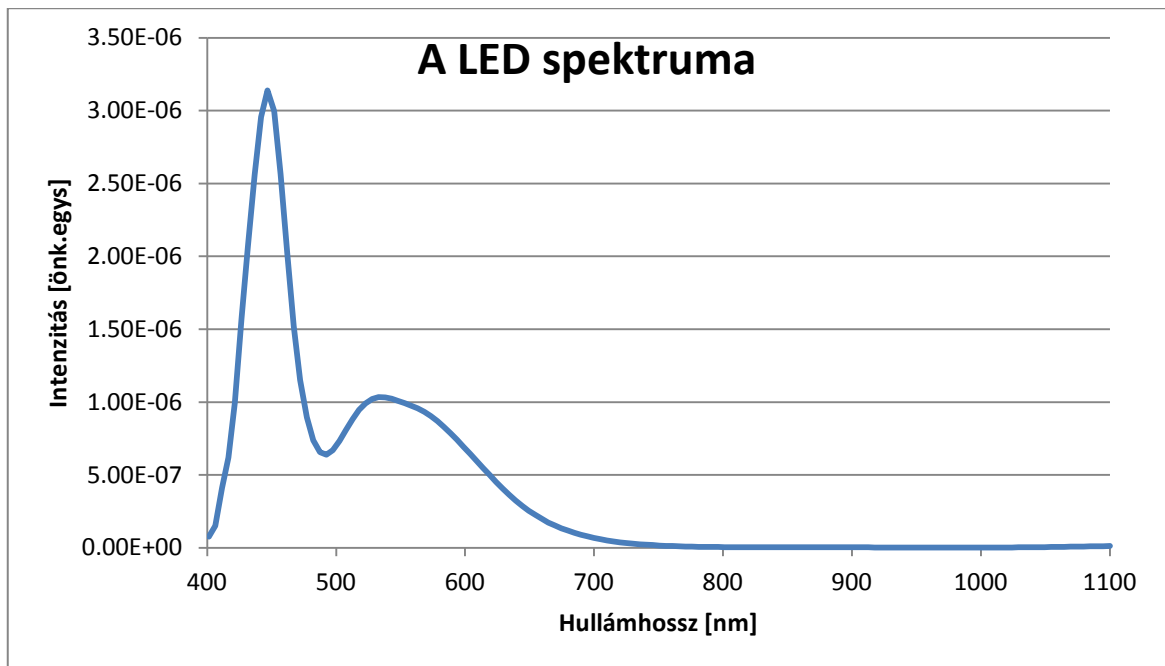
5.4 Fotovezetés hullámhosszfüggésének mérése

Ennél a mérésnél az összeállítás a következő volt: a fényforrás fényét egy monokromátorba vezettük, ahonnan egy tükörrel a mintára vetítettük a fényt, majd a minta ellenállásának a változását mértük. Az elrendezést az 5.1. ábra szemlélteti.



5.1. ábra A fotovezetés hullámhosszfüggésének mérésére szolgáló összeállítás

Fényforrásként fehér LED-et használtam. Ennek spektrumát is meg kellett határozni a mérések kiértékeléséhez. Ehhez a monokromátor után egy szilícium detektort helyeztünk el, ezzel mértük a monokromátoron áthaladó fény intenzitását. Mivel a detektor érzékenysége sem egyenletes a hullámhossz függvényében, azzal korrigálni kellett a mért jeleket. Az így kapott spektrum a következő ábrán látható (5.2. ábra):



5.2. ábra A LED-del való gerjesztés spektruma

A minta ellenállásának változását úgy mértük meg, hogy vele sorba kapcsoltunk egy nagy ellenállású referencia ellenállást, és rájuk kapcsoltunk egy feszültséggenerátort. Így a referencia ellenálláson mért feszültség változása egyenesen arányos a minta ellenállás-változásával. Így ennek egységnyire normálásával a fotovezetés relatív érzékenységét kapjuk.

6 Mérési eredmények és kiértékelés

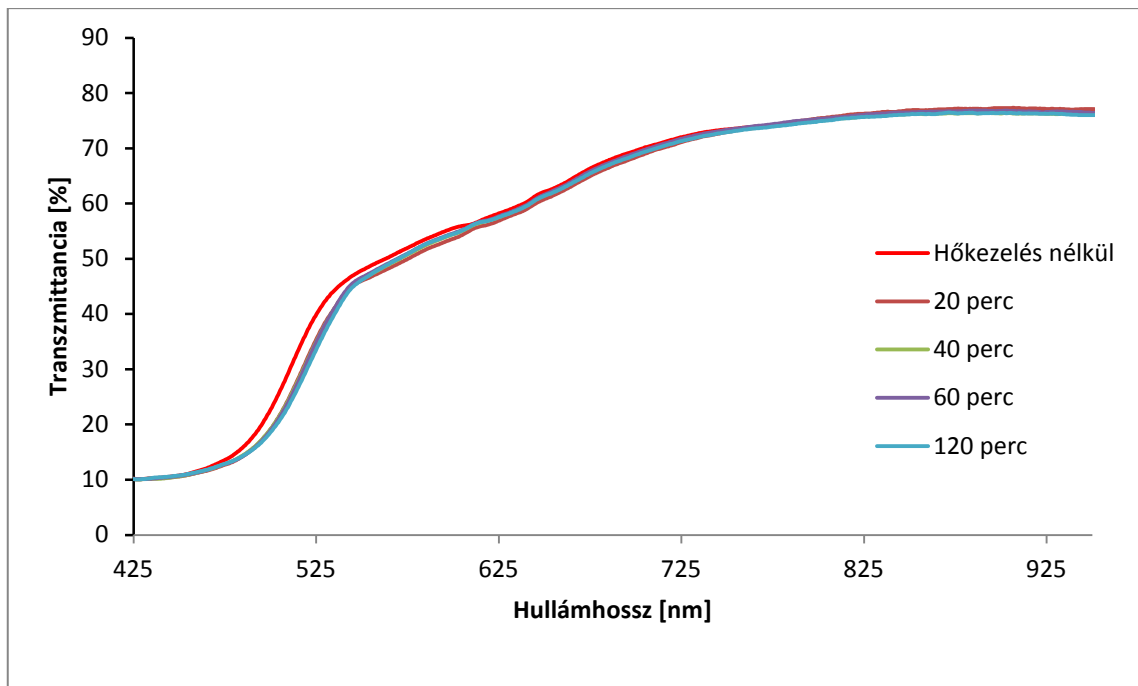
A jelenlegi munka során az intenzitások abszolút értékei nem érdekesek, csak az azonos körülmények között (egyszerre) készült mintákon közvetlenül egymás után mért eredmények összehasonlítása során van jelentősége az intenzitásbeli eltéréseknek. Ennek az az oka, hogy a fényintenzitás pontos értékének mérése bonyolult kalibrációt igényelne, így ezt nem végeztük el, mivel a jelenlegi vizsgálódás során elsősorban a görbék jellege és a különböző mintákon mért spektrumok aránya fontos.

6.1 Transzmisszió mérések eredményei

A transzmisszió mérések eredményéből jelen dolgozatban csak a minta tiltott sáv szélességét fogjuk meghatározni. Ehhez lényegében elég az abszorpciós él vizsgálata (ahol a transzmisszió meredeken emelkedik). A transzmisszió mértéke sem fontos első közelítésben, ez ugyanis több tényezőtől is függ, amiket még nem volt módomban vizsgálni. Ilyenek például a rétegvastagság és a reflexió pontos mértéke, valamint az esetleges szórás. A mintán áthaladó, illetve a határfelületeken visszaverődő, majd a mintából kijutó fénysugarak interferenciája pedig a mért görbe jellegét is befolyásolhatja (ráadásul a vékonyréteg vastagságának függvényében). Ezért szorítkozom ebben a munkában az abszorpciós él vizsgálatára.

6.1.1 *Hőkezelés hatása az adalékolatlan mintákra*

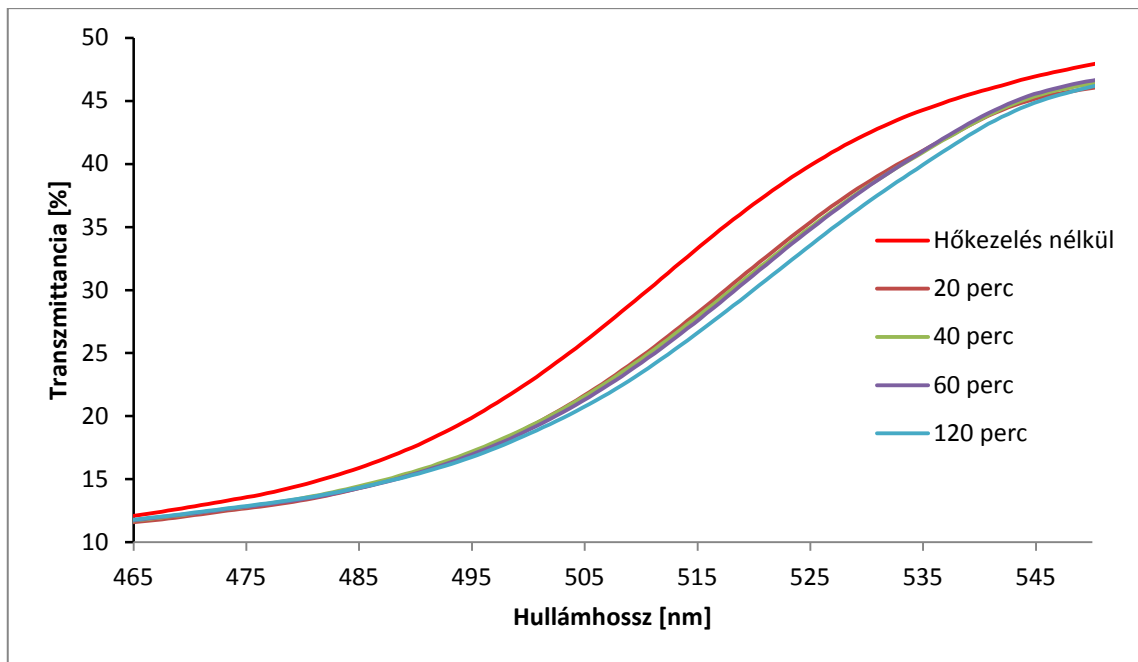
A 6.1. ábra réz adalékolás nélküli minták transzmissziós spektrumait ábrázolja. A minták közül egy darab nem kapott hőkezelést, a többi rendre 20, 40, 60, illetve 120 percig hőkezeltük levegő atmoszférában. A mintákra a továbbiakban P2 névvel fogok hivatkozni.



6.1. ábra Rézadalékolás nélküli minták transzmissziós spektruma különböző ideig tartó hőkezelés után, illetve anélkül

A spektrumokon megfigyelhető, hogy a hőkezelés hatására az abszorpciós él a nagyobb hullámhosszak irányába tolódik. Nagyobb hullámhosszakon mind az öt mintának nagyjából megegyezik a transzmissziója, a kis eltérések valószínűleg csak a technológiai szórás miatt jelentkeznek.

Az ábráról látszik, hogy az abszorpciós élre és környékére érdemes koncentrálni. A mért spektrumoknak ezt a részét a 6.2. ábra mutatja. Megfigyelhetjük, hogy a 20 perces hőkezelés viszonylag nagy befolyással van erre a szakaszra, az ennél hosszabb ideig tartó kezelések a 20 perceshez képest alig tolják el az abszorpciós élt. Mindazonáltal még az ábrán is megfigyelhető (még nagyobb ráközelítéssel pedig még nyilvánvalóbb), hogy a hosszabb ideig hőkezelt minták abszorpciós éle tovább csúszott a nagyobb hullámhosszak felé.

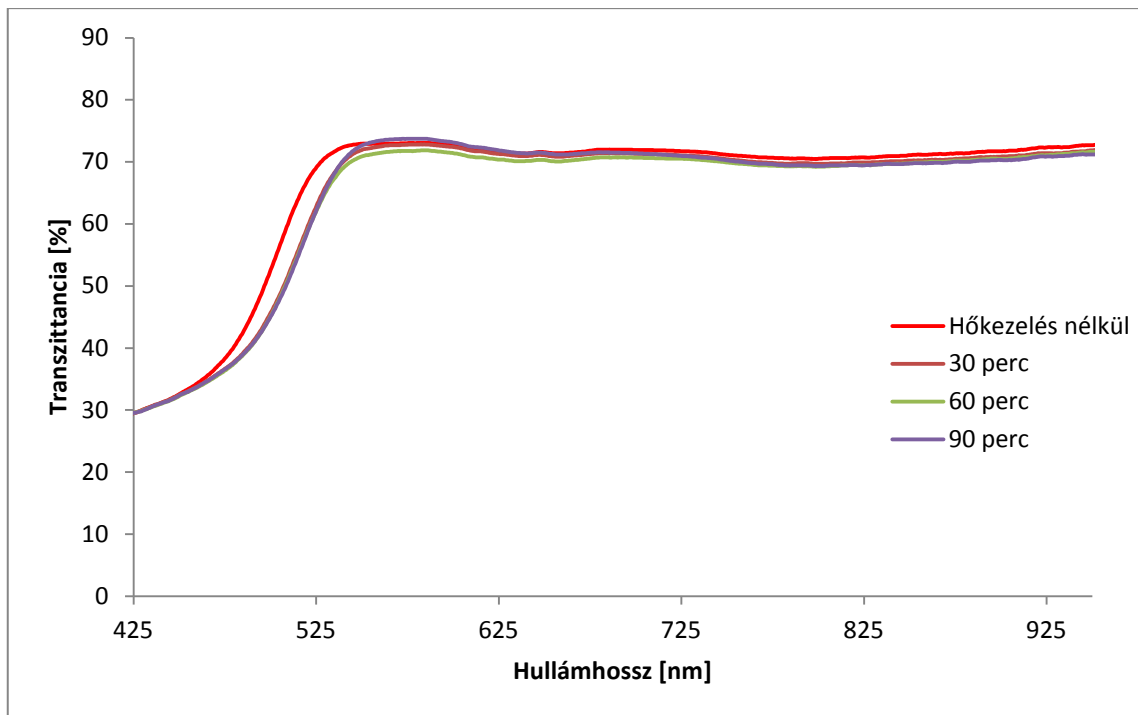


6.2. ábra Rézadalékolás nélküli minták abszorpciós éle

A tapasztalt jelenség magyarázata az lehet, hogy az eredetileg nanokristályos mintákban a hőkezelés hatására a nanokristályok felülete megváltozik, így (bár a vékonyréteg nem kristályosodik át) mégis valamilyen kapcsolat alakul ki a nanokristályok között. Ennek hatására az elektronok mozoghatnak a kristályszemcsék között, ami a nanokristályos anyag azon tulajdonságát, hogy az elektronok „potenciáldobozba” vannak zárva, megváltoztatja, ezért a minta tulajdonságai közelebb kerülnek a tömbi jellegű kadmium-szulfidéhoz. Ez pedig az optikai tiltott sáv csökkenését okozhatja, amint azt a nanokristályok tulajdonságainál említettem.

6.1.2 Hőkezelés hatása rézzel leválasztott mintákra

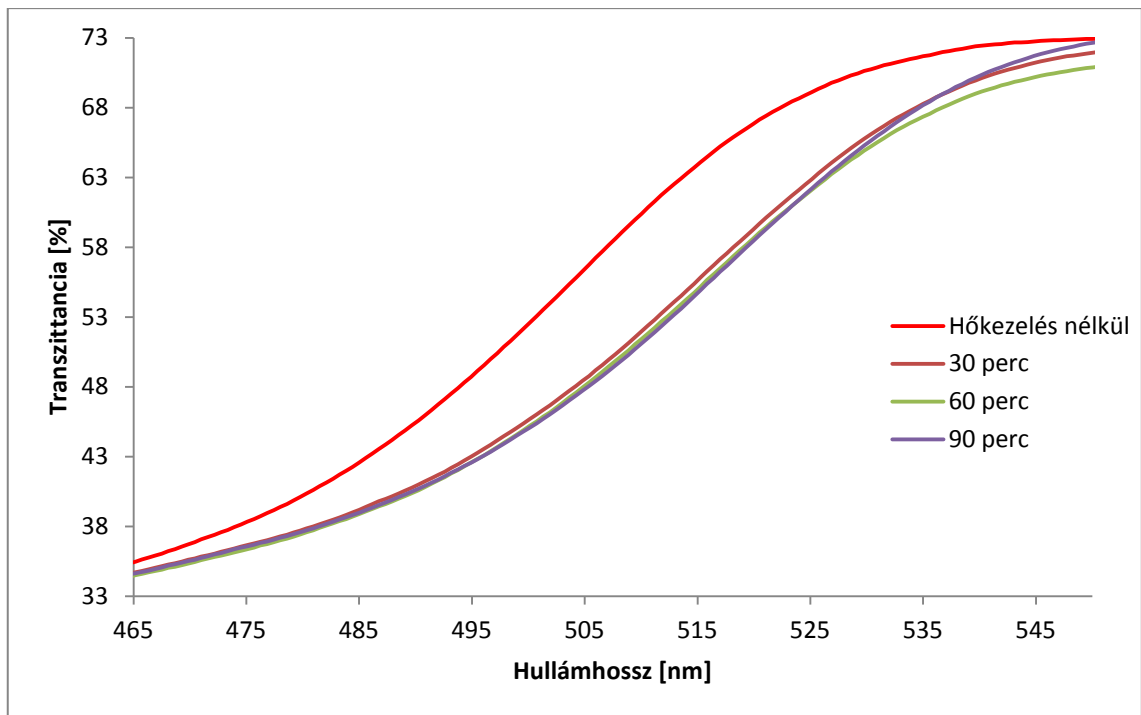
A 6.3. ábra rézzel adalékolt minták transzmissziós spektrumait láthatjuk (a későbbiekben P12-es minták). A minták között van, amelyiket a leválasztás utáni állapotban hagytunk, a többi 30, 60, illetve 90 perces hőkezelést kapott. A minták transzmissziója az ultraibolya és kék hullámhossztartományban jelentősen magasabb, mint az előző esetben, ezt valószínűleg a kisebb vastagság okozza. Ez egybevág a 4.3. fejezetben leírtakkal, miszerint a rézzel történő leválasztás során a reakciósebesség nagyobb, ami vékonyabb rétegeket (és kisebb szemcseméretet) eredményez.



6.3. ábra Rézzel leválasztott minták transzmissziós spektruma különböző ideig tartó hőkezelés után, illetve anélkül

A spektrum jellege is erősen eltér a 6.1. ábra görbéitől. Ezt az eltérő vastagságság miatt az interferencia változásának tulajdonítom elsősorban.

Itt is megfigyelhető, hogy a hőkezelés hatására a görbék a nagyobb hullámhosszak felé tolódnak, az abszorpciós élőlől távolodva a görbék nagyjából egybeesnek. Az abszorpciós éleket közelebből vizsgálva (6.4. ábra) azt tapasztaljuk, hogy az első, 30 perces hőkezelés hatására a meredek szakasz határozottan eltolódott, míg az ennél hosszabb idejű hőkezelés már csak kicsit befolyásolta az abszorpciós él helyét. Azonban itt is látszik, hogy az egyre tovább tartó kezelésekre hatására a spektrum tovább tolódott. Az, hogy az 530 nm fölötti részekben már nem ilyen egységes a kép, a technológiából adódó eltérések számlájára írható, de azt is jelentheti, hogy a 30 percnél hosszabb hőkezelés már nem okoz számottevő változást, így esetleg már az is csak a véletlen műve, hogy a további tolódás szisztematikusnak látszik.



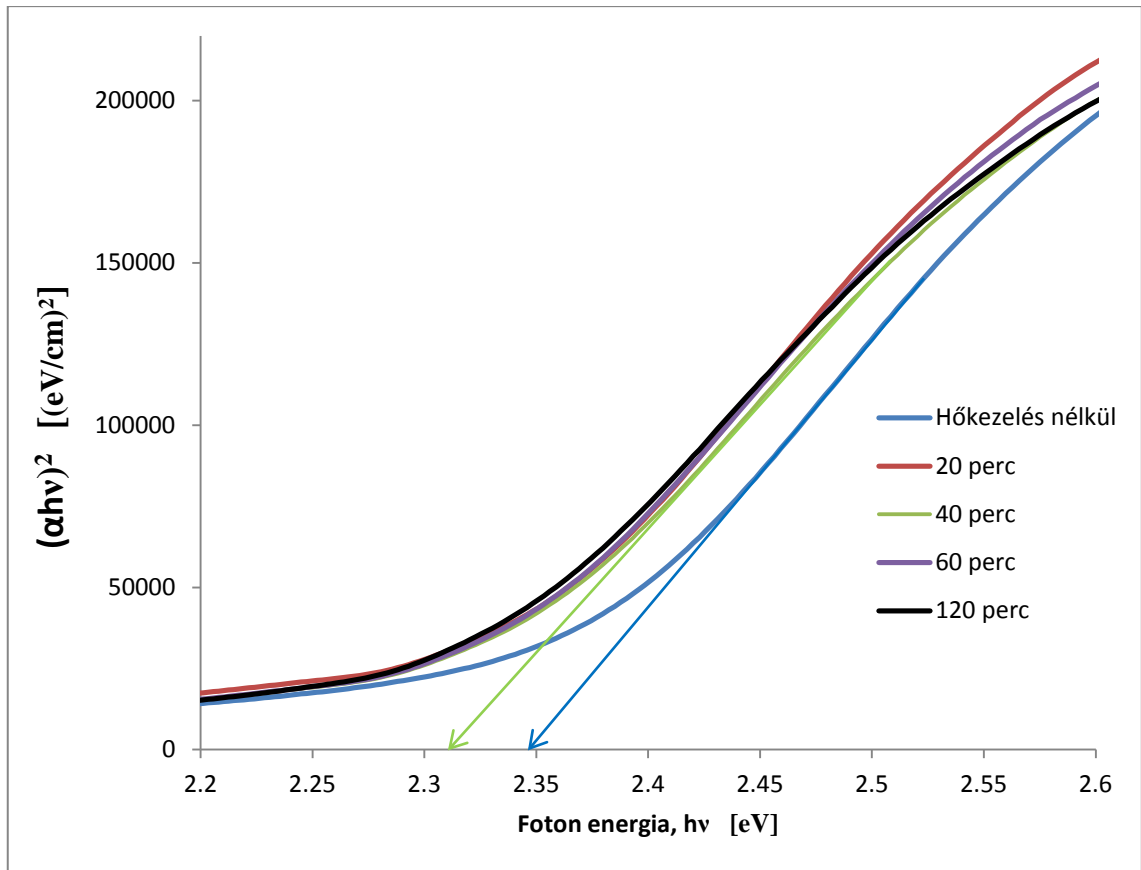
6.4. ábra Rézzel leválasztott minták abszorpciós éle

Ezen mérések alapján is megállja a helyét az előző fejezetben megállapított következtetés, miszerint a nanokristályok között valamilyen kapcsolat alakul ki a hőkezelés hatására, ami ez elektronok átjutását lehetővé teszi. Annyiban még meg is erősíti a feltevésünket, hogy (legalábbis szemre) a rézzel leválasztott minták esetén az abszorpciós él tolódása nagyobb mértékű, mint az adalékoltalan vékonyrétegeknél, ami egybevág azzal, hogy a réz-ionok miatti gyorsabb reakció hatására a nanokristályok kisebbek, így ebben az esetben a hőkezelés hatása, így az optikai tiltott sáv szélesség változása (csökkenése) is nagyobb lehet. Ez pedig az abszorpciós él nagyobb mértékű eltolódását okozza.

Ennek pontosabb ellenőrzését az optikai tiltott sáv szélesség grafikus meghatározásával tehetjük meg, amit a következő pontban mutatok be. Ez lehetővé teszi a rézzel leválasztott, illetve adalékoltalan minták összehasonlítását is.

6.1.3 Optikai tiltott sáv szélesség meghatározása

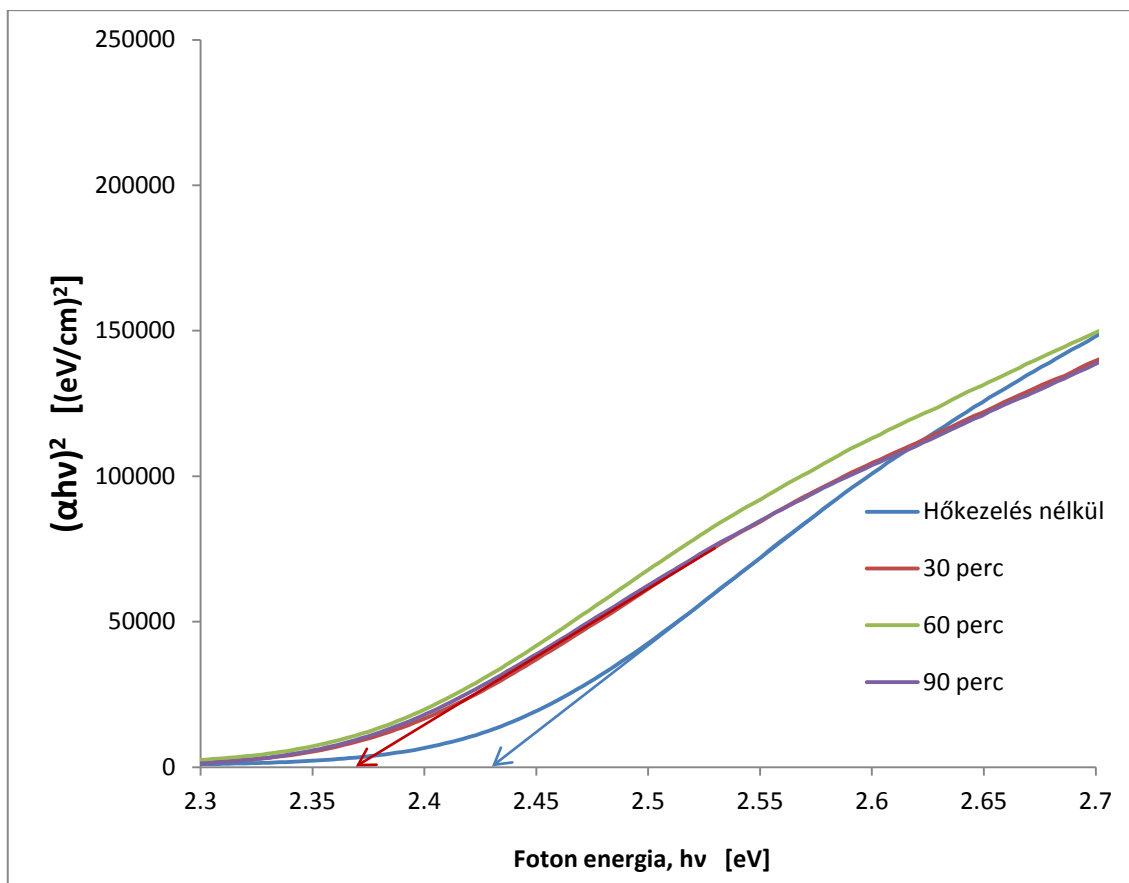
A következő ábrán a réz nélkül leválasztott, különböző ideig hőkezelt P2-es minták abszorpciós görbéi láthatók, melyeket a 6.1. ábra transzmissziós spektrumaiból számítottunk (6.5. ábra).



6.5. ábra Réz adalékolás nélküli minták $(\alpha h\nu)^2$ görbéi a foton energia függvényében, különböző ideig tartó hőkezelés után, illetve anélkül

Az ábra alátámasztja azt, amit már a transzmissziós görbék alapján sejtettünk, azaz hogy a hőkezelés idejének növelésével a tiltott sáv szélessége csökken (a korlátozott felbontás miatt az ábrán a jobb láthatóság érdekében csak a kezeletlen, illetve 40 percig hőkezelt minták esetén tüntettem fel a tiltott sáv pontos meghatározásához szükséges egyeneseket, azonban nagyobb felbontás esetén látszik, hogy az egyre hosszabb hőkezelés hatására a tiltott sáv szélessége egyre csökken). Az eredetileg 2,35 eV körüli érték a 120 percig tartó hőkezelés hatására körülbelül 2,3 eV-ra csökkent.

A 6.6. ábra a P12-es, rézzel leválasztott minták abszorpciós görbéit mutatja. (Ezeket a 6.3. ábra transzmissziós spektrumaiból számítottuk.) Ezen az ábrán is csak két egyenest tüntettem fel, a kezeletlen és a 30 percig hőkezelt mintákét az átláthatóság érdekében, nagyobb felbontásban vizsgálva a görbéket itt is megállapítható, hogy a hőkezelés idejének növelésével a tiltott sáv szélessége csökken. Ez is megfelel a transzmisszió spektrumán látottaknak.



6.6. ábra Rézzel leválasztott minták $(\alpha hv)^2$ görbéi a foton energia függvényében, különböző ideig tartó hőkezelés után, illetve anélkül

A rézzel leválasztott minta esetén a tiltott sáv szélessége az eredetileg 2,44 eV körüli értékről a 90 perces hőkezelés hatására végül 2,35 eV körülire csökkent. Itt tehát valóban nagyobb mértékű a csökkenés, mint az adalékolatlan mintákon.

Ez, és az, hogy a hőkezeletlen minták közül a rézzel leválasztottnak az optikai tiltott sáv szélessége nagyobb, mint az adalékolatlan mintáé, ez alátámasztja azt a feltevésünket, hogy a rézzel való leválasztás során a nagyobb reakciósebesség miatt kisebb nanokristályok keletkeznek.

A transzmissziós mérésekből tehát a minta optikai sáv szélessége meghatározható, aminek a változásából következtethettünk a hőkezelés hatására is. A minták vastagságát is ebből határoztam meg, amit az abszorpciós görbék számításánál használtam fel. A sáv szélesség pontosabb, (grafikus módszerrel történő) meghatározásához ábrázoltam az $(\alpha hv)^2$ görbéket. Ez ráadásul lehetővé teszi eltérő tulajdonságú (pl. vastagság,

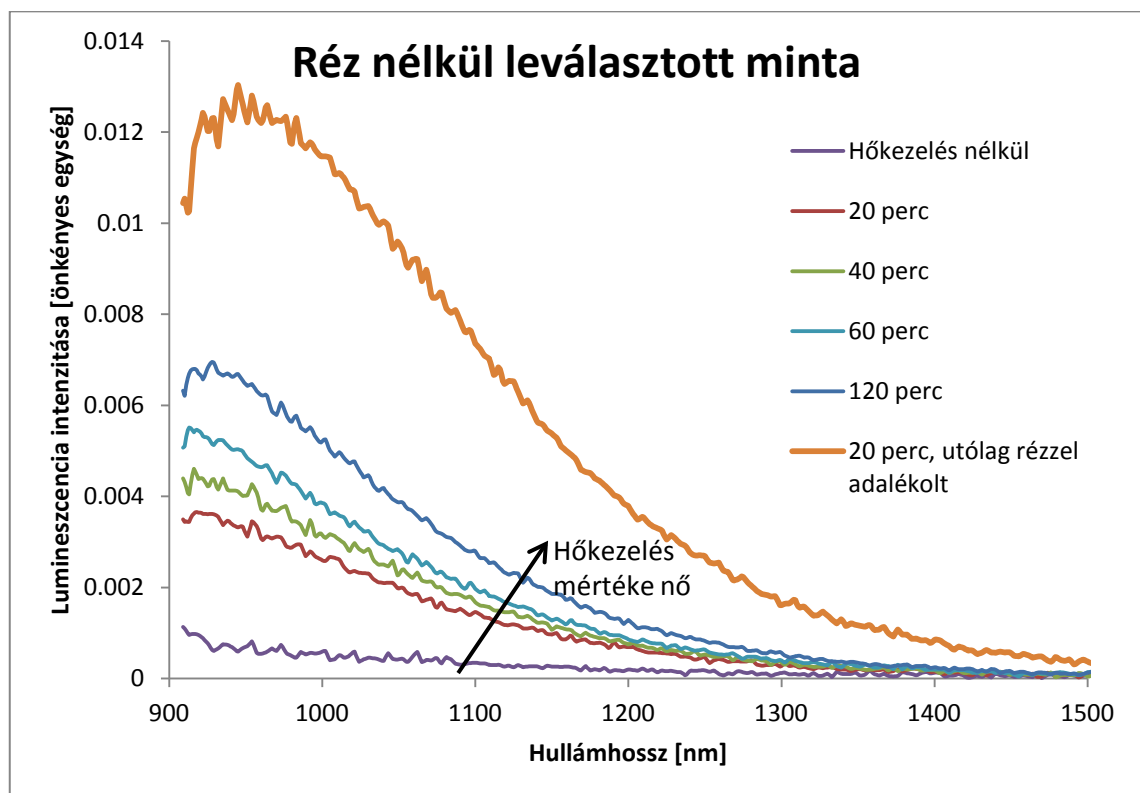
összetétel) minták összehasonlítását is, amit pedig a transzmissziós spektrumok eltérő jellege megnehezítene.

6.2 Fotolumineszcencia mérések

A fotolumineszcencia méréseket egyelőre csak a 900 nm fölötti hullámhossztartományban tudtam elvégezni, ugyanis az ennél rövidebb hullámhosszakon való méréséhez még nincsenek meg a megfelelő eszközeink, ezek hiányában pedig a mérés aránytalanul időigényes lett volna. Bár a mérések során látni fogjuk, hogy ott is lenne hasznos információ, azonban az eddig mért spektrumokból is tudunk következtetéseket levonni.

6.2.1 Hőkezelés hatása adalékolatlan mintákra

A 6.7. ábra azon minták fotolumineszcencia spektrumát ábrázolja, amelyek transzmisszióját a 6.1. ábra mutatja (P2-es jelűek).



6.7. ábra Rézadalékolás nélküli minták fotolumineszcencia spektruma különböző ideig tartó hőkezelés után, illetve utólagos rézadalékolással

A spektrumokon megfigyelhető, hogy a hőkezelés idejének növelésével a lumineszcencia intenzitása nő. (Ebben az esetben az intenzitások relatív nagysága

informatív, mivel a mérések egyszerre leválasztott mintákon készültek, ugyanazon mérési paraméterekkel.)

Az intenzitás változásából látszik, hogy még a 120 perces hőkezelés esetén is jelentős növekedés tapasztalható, míg az abszorpciós spektrumon a 20 perces kezelés után már csak nagyon kis változásokat mértünk. Így ezt valószínűleg a hőkezelés egy másik hatása okozza. Míg ott a nanokristályok közötti átjárhatóság kialakulása lehet az eredmény mögött, itt véleményem szerint a mintába beépülő oxigén okozza az eltéréseket. Az oxigénatomok ugyanis lumineszcens centrumokat hozhatnak létre a kadmium-szulfidban.

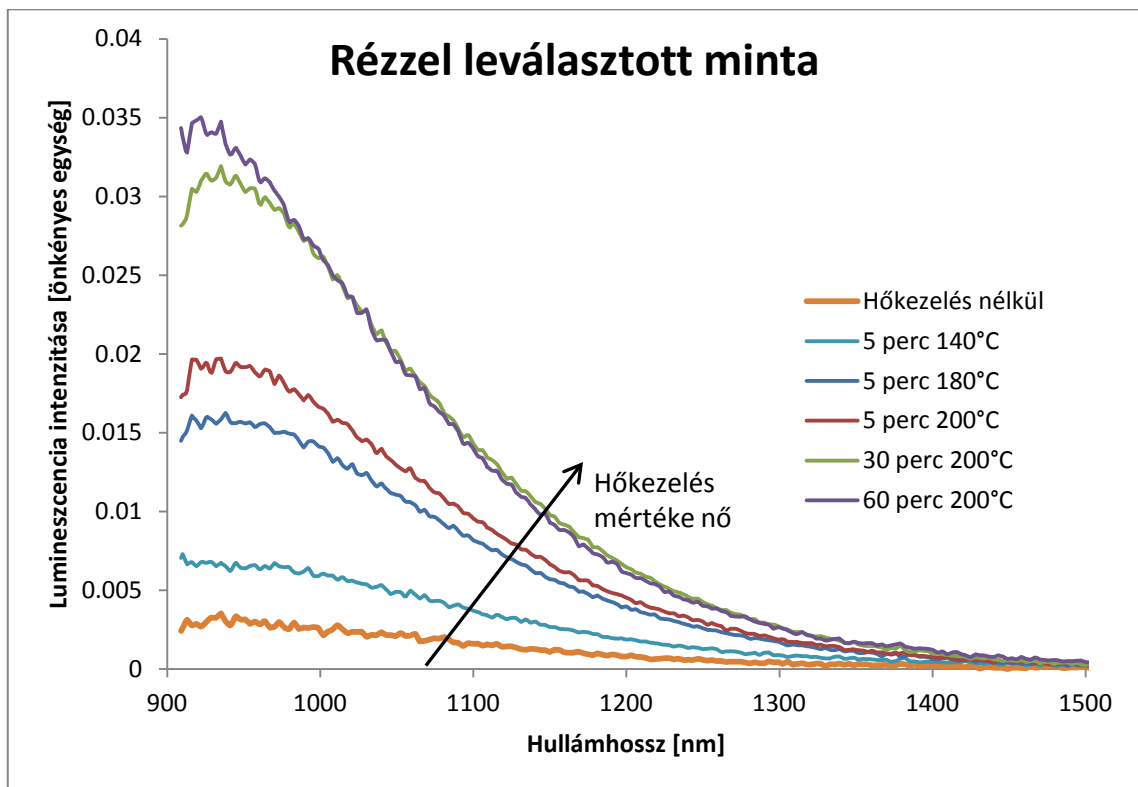
A lumineszcencia spektrum alakját sajnos nem látjuk ezzel a méréssel, ugyanis a görbék valószínűleg jó része a 900 nm alatti tartományban van, a maximumhelyük is.

Az utólagosan rézzel adalékolt minta spektrumának maximuma viszont már látható a grafikonon, 960 nm környékére tehető. Ebből a görbéből dologra következtethetünk: egyrészt, hogy a rézadalékolás a spektrumot a nagyobb hullámhosszak felé tolja, másrészt, hogy a rézzel adalékolt mintákon a lumineszcencia intenzitása nagyobb lesz. Ezeket a következő pontban bemutatott mérési eredményekkel fogjuk összevetni.

6.2.2 Hőkezelés hatása rézzel leválasztott mintákra

A hőkezelésnek a fotolumineszcencia spektrumra gyakorolt hatását megmértük rézzel leválasztott minták esetén is. A 6.8. ábra egy rézzel gyengén adalékolt mintasorozaton mért, különböző hőmérsékletű, illetve idejű hőkezelés utáni fotolumineszcencia spektrumokat ábrázolja. (Ezekre a mintákra a továbbiakban P9 néven fogunk hivatkozni, ez a leggyengébben adalékolt rézzel leválasztott mintasorozat.)

Mivel előzetes kísérleteink alapján azt tapasztaltuk, hogy a rézzel leválasztott mintákon a hőkezelés hatása nagyobb, mint az adalékolatlan mintákon, a hőkezelést ebben az esetben finomabb lépésközzel végeztük. Ennek részeként nemcsak különböző időtartamokkal, hanem eltérő hőmérsékletekkel is kísérleteztünk. Így a legrövidebb ideig tartó, 5 perces hőkezelést a 200 °C-os mellett 140 °C-on és 180 °C-on is elvégeztük.



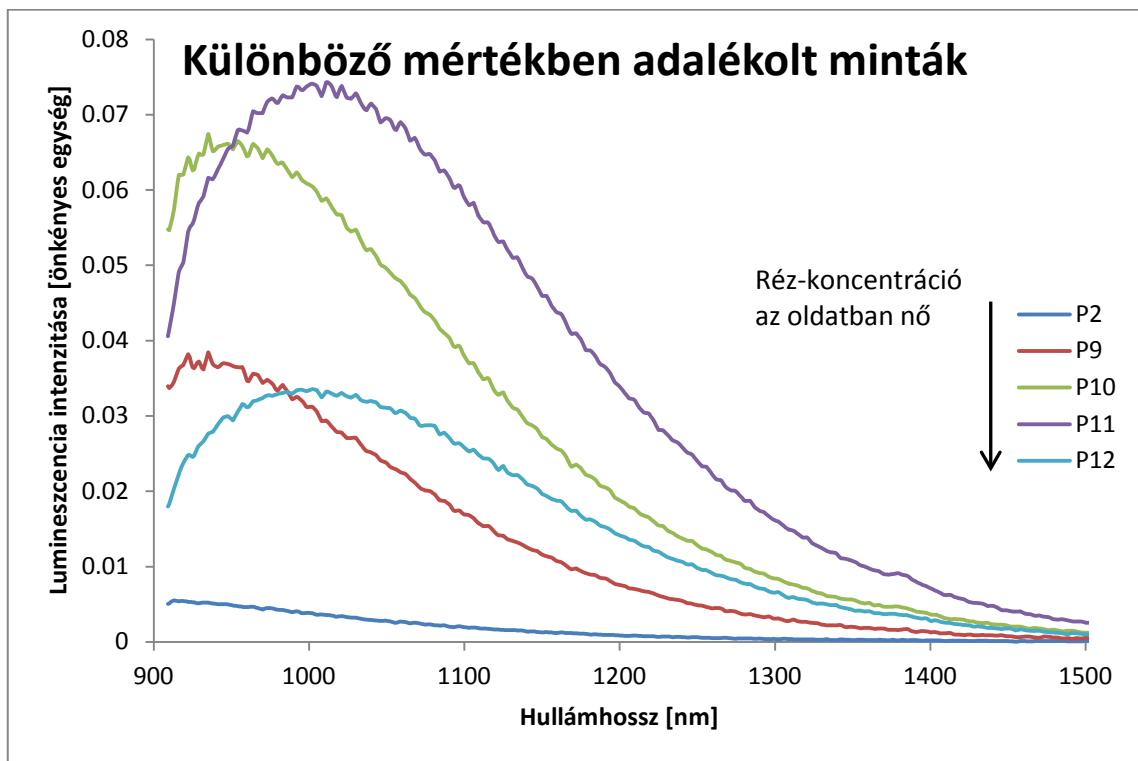
6.8. ábra Rézzel leválasztott minták fotolumineszcencia spektruma különböző idejű és hőmérsékletű hőkezelés után

A diagramon látható, hogy a spektrumok maximumhelye nagyjából 940 nm-nél van, ami megerősíti a korábbi sejtésünket, miszerint a rézadalékolás a fotolumineszcencia görbéket a nagyobb hullámhosszak felé tolja el.

Megfigyelhető továbbá, hogy a hőkezelés mértékének növekedésével az intenzitás nő, azonban a korábbi eredményekhez képest itt két új dolgot is felfedezhetünk. Az egyik, hogy a 140 °C-os hőkezelés arányaiban jóval kevésbé hatékony, mint a 180 vagy 200°C-osak. Ebből levonhatjuk a tanulságot, hogy érdemes legalább 180° C-on hőkezelni, ehhez képest a 200 °C-os nem jelent túl nagy eltérést. A másik, hogy a hőkezelés valóban hatékonyabb rézzel leválasztott mintákon, mint adalékolás nélkülieken, ebben az esetben ugyanis a 60 percig tartó kezelés alig okoz intenzitás-növekedést a 30 perceshez képest, míg az adalékolatlan esetben (6.7. ábra) még a 60 percig illetve 120 percig hőkezelt minták esetén is jelentős volt az eltérés.

6.2.3 Eltérő réz adalékolás hatása

A réz adalékolás mértékének hatását is megvizsgáltam, ennek eredménye látható a következő ábrán (6.9. ábra). A P2-es jelű minta a korábbiakban már bemutatott adalékoltalan minta, a többi esetén a a szám növekedésével növekszik a leválasztási oldatban a réz-ionok koncentrációja. Így a P9-es minták esetén volt a legkisebb, a P12-es minták esetén a legnagyobb a koncentráció (a pontos értékeket a 4.3. pontban adtam meg). A fotolumineszcencia spektrumokat mindegyik mintasorozat esetén a 60 perces hőkezelt mintákról vettem fel.

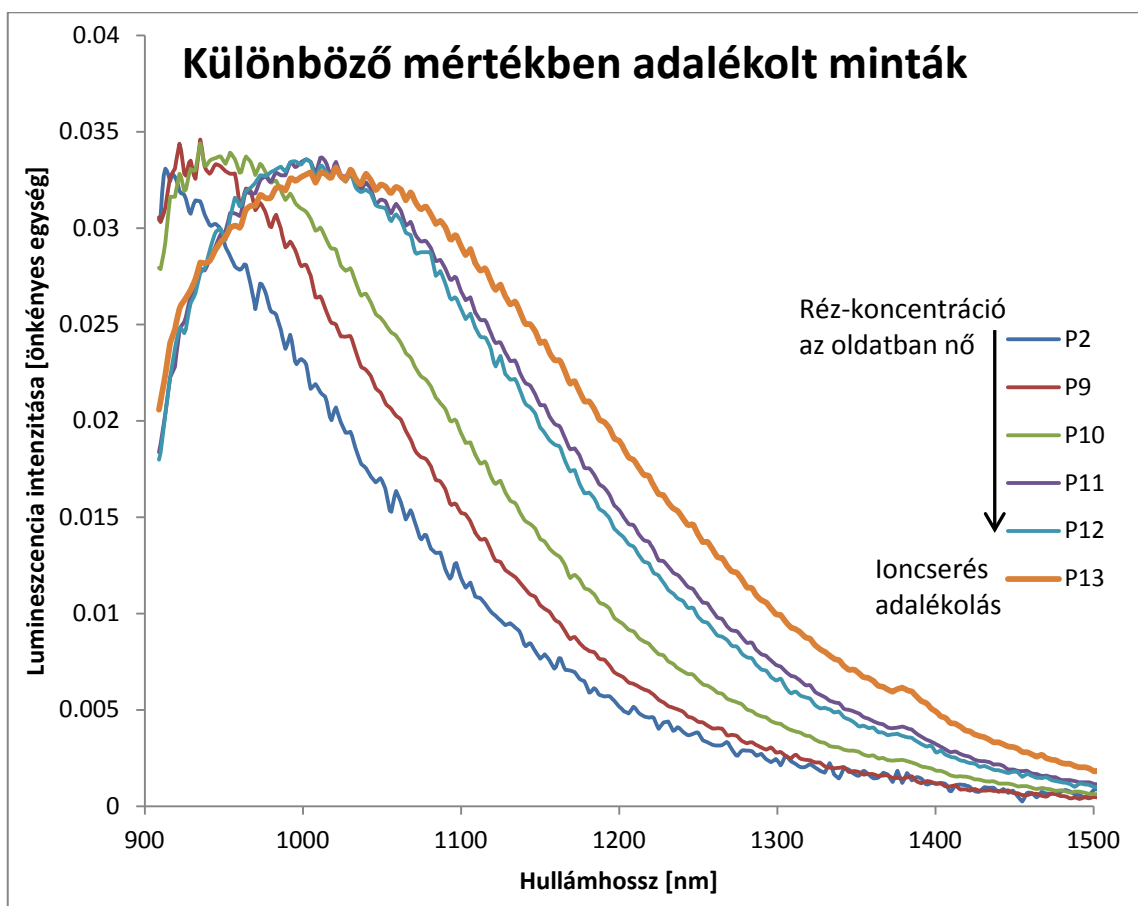


6.9. ábra Rézzel leválasztott (különböző mértékben adalékolt) minták fotolumineszcencia spektruma 60 perces hőkezelés után

Az ábrán láthatjuk, hogy az azonos ideig tartó hőkezelés ellenére is a lumineszcencia intenzitása erősen változó mintáról-mintára. Ez egyrészt megerősíti azt a feltevésünket, mely szerint a hőkezelés hatása függ a réztartalomtól, másrészt megnehezíti a további kiértékelést. Ugyanis az intenzitások függnek a minta vastagságától is, ezért is olyan kicsi a P12-es mintáknál tapasztalt intenzitás. Ez a minta ugyanis a többinél jóval vékonyabb (ezt már a leválasztásnál a reflexió színéből láttuk), amit az erős réz adalékolásnak tulajdonítunk. A kis vastagság miatt azonban a minta abszorpciója alacsonyabb, ami még esetlegesen jobb lumineszcencia-hatásfok esetén is kisebb intenzitást eredményez. Itt tehát látható, hogy az intenzitásoknak az eltérő körülmények

között készült minták esetén nincsen túl nagy jelentősége, így ezeket most nem is vettem figyelembe. (Bizonyos megfontolásokkal esetleg ez is informatív lehetne, azonban ettől most eltekintünk)

Emiatt, hogy az intenzitásbeli különbségeket kiküszöböljük, megmértem a spektrumokat különböző erősségű megvilágítással, úgy, hogy az összes minta lumineszcenciájának intenzitása nagyjából a P12-es mintakéval megegyező legyen. Így az eddigi mintákhoz hozzávettem egy újabbat is, a P13 jelűt is, amelyet réz nélkül választottunk le, azonban utólag az ioncserés módszerrel erősen adalékoltunk. Az így kapott mérési eredményeket láthatjuk a következő ábrán (6.10. ábra):



6.10. ábra Rézzel leválasztott (különböző mértékben adalékolt), illetve utólag adalékolt minták fotolumineszcencia spektruma hőkezelés után

A diagramon láthatjuk, hogy az a feltevésünk, mely szerint a rézadalékolás mértékének növekedésével a spektrum a nagyobb hullámhosszak felé tolódik, továbbra is fenntartható, némi megfontolásokkal. Azt ugyanis láthatjuk, hogy a réz nélküli minta maximumhelye még nem látható az ábrán, a növekvő réz-ion koncentrációjú oldatokból

leválasztott minták fotolumineszcencia spektruma pedig egyre inkább el van tolódva, egészen a P11-es mintáig. Azonban a P12-es minták spektruma valamivel a rövidebb hullámhosszak felé van tolódva a P11-es mintához képest.

Mivel azonban a többi (előző ábrákon is látható) mérési eredményünk alátámasztja a feltevésünket, úgy gondolom, hogy az megállja a helyét, és valóban a P12-es mintában kisebb a réz adalékolás mértéke, mint a P11-esben, annak ellenére, hogy a leválasztási oldatban magasabb volt a réz-ionok koncentrációja. Ennek az is lehet az oka, hogy rezes leválasztással nem tudunk akármilyen adalékolást elérni, hanem telítődést tapasztalhatunk, azonban lehet, hogy valami más miatt nem épült be több réz a P12-es mintába. A jelenség további vizsgálatokat fog igényelni a későbbiekben.

Így viszont azt is megállapíthatjuk, hogy a P13-mas mintában a legmagasabb a rézadalékolás szintje, ugyanis az ezen a mintán mért fotolumineszcencia spektrum van a legnagyobb hullámhosszak felé tolódva.

A fotolumineszcencia mérések eredményéből a következő tapasztalatokat vonhatjuk le:

- a hőkezelés növeli a lumineszcencia intenzitását, azonban ezt feltehetőleg más mechanizmus okozza, mint az abszorpciós él eltolódását (véleményem szerint ezért az oxidáció felelős)
- a rézzel adalékolt mintákon a hőkezelés hatékonyabb, mint az adalék nélküli minták esetén
- a rézadalékolás szintjének növekedésével a fotolumineszcencia spektrum a nagyobb hullámhosszak felé tolódik, ami valószínűleg egy, a réznek megfelelő lumineszcencia-centrum megjelenésének köszönhető.

6.3 Fotovezetés mérés eredményei

A fotovezetés mérése nem tartozik szorosan a fotolumineszcencia anyagok minősítéséhez, azonban mivel a minták receptje fotovezetésre van optimalizálva, érdemes lehet összevetni az előző mérések eredményét a fotovezetési tulajdonságokkal.

A mintákat 40V-os előfeszítéssel mértem, így elegendő a sötétben és megvilágítással mért áramok vizsgálata. Szakirodalmi adatok alapján elmondható (ezt saját, kevésbé

precíz méréseim is alátámasztják), hogy a réz adalékolás nélküli minták válaszüzeje nagyon nagy, a megvilágítás kikapcsolása után a fotoáram sokáig megmarad (akár napokig) [28]. Emiatt ezeken a mintákon a mérés nehézkes, és mivel jelen dolgozatban úgyszintén a rézadalékolás megismerése a fő cél, csak a rézzel adalékolt mintákon végeztem fotovezetés méréseket.

A fotovezetés mérések eredményét a következő táblázatban foglaltam össze (1. táblázat), a fotoáram a 2.3. pontnak megfelelően a megvilágított és sötét áramok különbsége:

Minta	Sötét áram	Fotoáram	Érzékenység	Megjegyzés
P9 (hőkezelés nélkül)	10 nA	180 nA	18	Lassú beállítás (több 10s)
P10 (hőkezelés nélkül)	12 nA	290 nA	24,17	Lassú beállítás (több 10s)
P11 (hőkezelés nélkül)	20 nA	1500 nA	75	Közepes beállítás (kb.15s)
P12 (hőkezelés nélkül)	20 nA	800 nA	40	Lassú beállítás (több 10s)
P9 60 perces hőkez.	9000 nA	21000 nA	2,3	Gyorsabb beállítás (kb. 5s)
P10 60 perces hőkez.	100 nA	300 nA	3	Gyorsabb beállítás (kb. 5s)
p11 60 perces hőkez.	1 mA	0 mA		Erősen nemlineáris
P12 60 perces hőkez.	200 nA	8000 nA	40	Gyorsabb beállítás (kb. 5s)
P13 hőkezelt	1,5 mA	0 mA		Megvilágításra érzéketlen

1. táblázat A fotovezetés mérés eredményei

A mérési adatokból kitűnik, hogy a hőkezelés hatására nő a sötét áram és a megvilágításkor mérhető áram is, azonban ez általában az érzékenység rovására megy. Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a hőkezelés hatására a nanokristályok között kapcsolat alakul ki, a felületi hibák száma csökken, így a vezetőképesség nő.

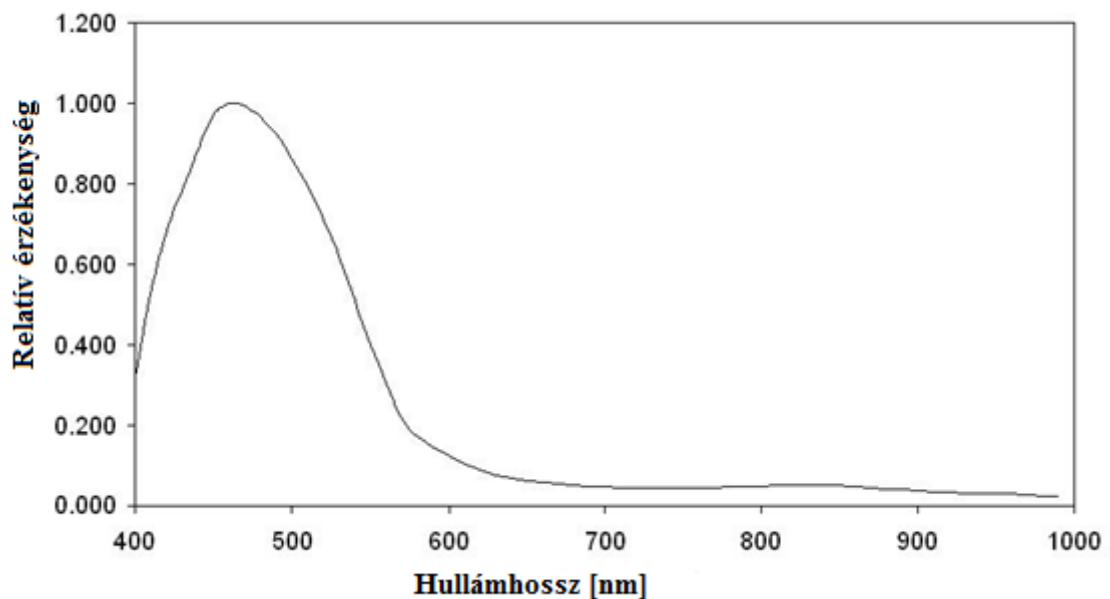
Megjegyezném, hogy a fotovezetés változásának pontos időfüggését a későbbiekben fogom megmérni, jelenleg csak durván közelítem a fotoáram végleges beállításának idejét, azonban határozottan látszik, hogy a hőkezelés csökkenti a válaszüzejét, ami alkalmazási szempontból szinte mindig előnyös.

Megfigyelhető, hogy a fotolumineszcencia mérések eredménye szerint a rézzel legerősebben adalékolt két minta (P11, illetve P13) hőkezelés után a többi mintától erősen eltérő jelleget mutat. Valószínűleg ezeket a mintákat túladalékoltuk –ami miatt a minták p-típusúvá válhattak--, így a hőkezelés után (ami a fotolumineszcencia mérések

eredményei alapján mintegy aktiválja a rezet a mintában) ezért mértünk ennyire magas áramokat. A P11-es mintánál a nemlinearitás szerintem azért alakulhatott ki, mert az inhomogén adalékolás miatt a mintában p-n átmenetek jöttek létre.

6.3.1 A fotovezetés spektrális érzékenysége

A 4. Fejezetben ismertetett módon megmértem egy minta fotovezetésének spektrális érzékenységét, melynek eredménye a következő ábrán látható (6.11. ábra):



6.11. ábra A fotovezetés spektrális érzékenysége

Láthatjuk, hogy a kadmium-szulfid érzékenysége 480 nm körül a legnagyobb, az abszorpciós spektrumokkal való egybevetés után látszik, hogy ez az optikai tiltott sáv szélesség értékével van kapcsolatban.

A fotovezetés mérési eredmények és a fotolumineszcencia eredmények között nem találtam egyértelmű összefüggést, így a fotovezetés mérést –legalábbis egyelőre—nem vizsgáltam behatóbban, azonban a későbbiekben a jelenségek mélyebb megértéséhez szükséges lesz további mérések elvégzése, például a fotovezetés válaszidejének pontos meghatározása.

7 Összefoglalás

A II-VI főcsoportba tartozó félvezetők, mint a kadmium-szulfid optoelektronikai eszközökben gyakran alkalmazott, és így sokat kutatott anyagok. Felhasználják például napelemekben, fotovezetőként, valamint katódlumineszcens fényporokban. A nanokristályos anyagok kutatása viszonylag fiatal, de intenzíven kutatott terület, sok megoldandó kérdéssel. A nanokristályos anyagok tulajdonságai eltérhetnek a tömbi tulajdonságoktól, a felületek szerepe jelentősen megnő. Ezáltal sok alkalmazásban ígéretesnek tűnnek.

Jelenlegi munkám során vizes oldatból leválasztott nanokristályos kadmium-szulfid vékonyrétegek optikai vizsgálatával foglalkoztam, elsősorban a rézzel való adalékolás és hőkezelés hatásával. A mintákon transzmisszió, fotolumineszcencia és fotovezetés méréseket végeztem, ezekből vontam le következtetéseket a hőkezeléssel és rézadalékolással kapcsolatban.

A transzmisszió mérések alátámasztották a minták előállításánál kialakult feltevésünket, miszerint a réz adalékolás miatti reakciósebesség-növekedés miatt a keletkező nanokristályok mérete kisebb lesz. Ezt arra alapozom, hogy adalékolatlan minta tiltott sávja 2,35 eV szélességűnek adódott, míg hasonló körülmények között, azonban rézzel együtt leválasztott mintáé 2,44 eV. A mérések megmutatták, hogy hőkezelés hatására a tiltott sáv szélessége mindkét esetben csökkent (0,05 illetve 0,09 eV-tal), ami a nanokristályok közötti elektromos kapcsolat kialakulásával magyarázható.

A fotolumineszcencia mérések eredménye alapján elmondhatjuk, hogy a hőkezelés növeli a lumineszcencia intenzitását, és láttuk, hogy a rézzel adalékolt mintákon a hőkezelés hatékonyabb, mint az adalék nélküli minták esetén. Emellett kiderült, hogy a réz adalékolás szintjének növekedésével a fotolumineszcencia spektrum a nagyobb hullámhosszak felé tolódik, amit a réznek megfelelő lumineszcencia-centrum megjelenésének tulajdoníthatunk. Az adalékolás hatására az eredetileg 900 nm alatti lumineszcencia-csúcs 1030 nm-re tolódott el.

További mérések szükségesek az anyagok mélyebb megértéséhez, például a rézadalék koncentrációjának meghatározása, a fotovezetés időbeli lefutásának pontos mérése, valamint a fotolumineszcencia spektrum 900 nm alatti részének vizsgálata.

A dolgozatban bemutatott téma alapkutatói feladat, ami számunkra azért érdekes, mert a későbbiekre nézve nanokristályos fotolumineszcens anyagok alkalmazhatóságának kutatása a célunk. A téma ígéretesnek tűnik, egyes eredmények alapján ezek az anyagok nemsokára versenyképesek lehetnek a hagyományos fényporokkal.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani:

Rakovics Vilmosnak, az MFA munkatársának, konzulensi feladatának kiváló ellátásáért, a fizikai és kémiai folyamatok elmagyarázásáért, és munkámban való segítségéért.

Timárné Horváth Veronikának, az EET címzetes docensének a dolgozat elkészülésében nyújtott rengeteg segítségéért.

Poppe Andrásnak, az EET docensének a dolgozat alapos átnézését, javításait és hasznos megjegyzéseit.

Varga Ferencnének, az MFA munkatársának a minták elkészítésében való segítségéért.

Az MFA-nak a munkám lehetőségének megteremtéséért.

Családomnak, barátnőmnek és barátaimnak a támogatásukért.

Irodalomjegyzék

- [1] V. Székely, *Elektronika I.*: Műegyetemi kiadó, 2001.
- [2] U. K. Mishra, J. Singh, *Semiconductor Device Physics and Design.*: Springer, 2008.
- [3] Dr. Mizsei János, Timárné Horváth Veronika, *Napelemek.*: Műegyetem Kiadó, 2003.
- [4] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors.*: Prentice-Hall, 1971.
- [5] S. Kasap, P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.*: Springer, 2006.
- [6] D.P Amalnerkar, "Photoconducting and allied properties of CdS thick films (Review)," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 60, pp. 1-21, 1999.
- [7] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals.*: Cambridge University Press, 1998.
- [8] C. D. Grant, J. Z. Zhang, "Optical and Dynamic Properties of Undoped and Doped Semiconductor Nanostructures," *Annual Review of Nano Research*, vol. 2, pp. 1-61, 2007.
- [9] A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, "Luminescence Spectra and Dynamics of Mn-Doped CdS Core/Shell Nanocrystals," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 1083-1085, 2006.
- [10] C. S. Pathak, M. K. Mandal, "Enhanced Photoluminescence Properties of Mn²⁺ Doped ZnS nanoparticles," *Chalcogenide Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 147-153, 2011.
- [11] Toshihiko Toyama et al., "Electroluminescent Devices with Nanostructured ZnS:Mn Emission Layer Operated at 20 V_{0-p}," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 621, 2000.
- [12] O. S. Lytvyn et al., "Structural investigations of annealed ZnS:Cu, Ga film phosphors," *Semiconductor Physics, Quant. El. & Optoe.*, vol. 4, no. 1, pp. 19-23, 2001.
- [13] H. Menkara et al., "Development of nanophosphors for light emitting diodes ," *Optics Express*, vol. 19, no. S4, 2011.
- [14] J. Lim et al., "Preparation of Highly Luminescent Nanocrystals and Their Application to Light-Emitting Diodes," *Adv. Mater*, vol. 19, pp. 1927-1932, 2007.

- [15] A. Nag et al., "White Light from Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals: A New Approach," *J. Phys. Chem. C*, vol. 37, 2007.
- [16] A. F. Holleman E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*.: Academic Press, 2001.
- [17] P. K. Nair et al., "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 52, pp. 313-344, 1998.
- [18] V. Rakovics, "Félvezető vékonyrétegek kémiai leválasztása vizes oldatból," 2009.
- [19] R. S. Mane, C. D. Lokhande, "Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 65, pp. 1-31, 2006.
- [20] F. J. Bryant, A. F. J. Cox, "Energy level structure for the infra-red luminescence of cadmium sulphide and zinc sulphide," *British Journal of Applied Physics*, vol. 16, 1965.
- [21] J. Aguilar-Hernández et al., "Photoluminescence studies on CdS-CBD films grown by using different S/Cd ratios," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 143 – 146, 2006.
- [22] A. E. Abken et al., "Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 105, 2009.
- [23] B. B. Srivastava et al., "Doping Cu in Semiconductor Nanocrystals: Some Old and Some New Physical Insights," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 1007–1015, 2011.
- [24] D. Petre et al., "The influence of Cu doping on opto-electronic properties of chemically deposited CdS," *Materials Science and Engineering*, vol. B58, pp. 238-243, 1999.
- [25] M. Contreras et al., *Prog. Photovoltaics*, vol. 7, 1999.
- [26] O. Portillo-Moreno et al., "Growth of CdS:Cu Nanocrystals by Chemical Synthesis," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, no. 10, pp. G926-G930, 2006.
- [27] Avantes Corporation, "NIR-128/256/512 - USB Operating Manual," 2004.
- [28] V. Rakovics, "Chemical bath deposition of CdS and CdPbS nanocrystalline thin films and investigation of their photoconductivity," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 900E, pp. 87-91, 2006.