



تأثیر عملیات بازپخت بر ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه‌های نازک CdZnO رشد داده شده به روش سل-ژل

سمیرا ولی محمدی^۱، مرتضی ایزدی فرد^۱، محمد ابراهیم قاضی^۱ و بهرام بهرامیان^۲

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود
^۲ گروه شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده - ابتدا لایه‌های نازک اکسیدکادمیوم روی CdZnO به ضخامت متوسط ۱۵۵ نانومتر بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با روش سل ژل رشد داده شدند. سپس لایه‌های آماده شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند. خواص اپتیکی و ساختاری این نمونه‌ها با استفاده از نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های طیف عبور و بازتاب و پراش پرتو X و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که عملیات بازپخت باعث بهبودی ساختار بلوری لایه‌ها می‌شود. همچنین شفافیت لایه‌ها و گاف نواری آنها با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد.

کلید واژه - اکسیدکادمیوم روی، سل-ژل، لایه‌نازک، نیمرساناهای شفاف

Effect of annealing on crystal structural and optical properties of CdZnO thin films grown by sol_gel method

samira Vali mohammadi¹, Morteza izadifard¹, mohamad ebrahim ghazi¹ and bahram bahramian²

¹Department of Physics, shahrood University of Tecnology , shahrood

²Department of Chemistry, Shahrood Univercity of Tecnology, shahrood

Abstract- In this paper firstly CdZnO thin films with average thickness of about 155 nm, were grown by sol-gel spin-coating method on the glass substrates. the Prepared films were annealed at 450, 500⁰c. Crystal Structure and optical properties of the samples have been investigated by UV-VIS spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the annealing process causes improvement in crystal structure the layers. In addition, transparency the layers and their band gap decrease when in annealing temperature increases.

Keywords: CdZnO, sol-gel, transparent conductive oxides, thin films

۱- مقدمه

در سالهای اخیر لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف بر پایه اکسیدهای نیمرسانای شفاف (TCO) اکسیدروی (ZnO) و اکسیدکادمیوم (CdO) نظیر آلیاژ سه‌تایی CdZnO بطور گسترده برای ساخت قطعات اپتوالکترونیکی مانند سلولهای خورشیدی، بازتاب‌کننده‌های گرمایی، ولایه‌های نازک فتوولتائی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات را می‌توان بطور مؤثر به روشهای نسبتاً کم هزینه‌ای نظیر روش سل-ژل و یا روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای و الکتروانباشت تهیه نمود، CdO و ZnO دواکسید نیمرسانای شفاف از نوع n می‌باشند. در میان اکسیدهای نیمرسانای شفاف، اکسید کادمیوم بدلیل داشتن مقاومت ویژه ذاتی کم حدود $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این ماده دارای گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۲/۵۹ و ۲/۰۶ eV الکترنولت و ساختار بلوری مکعبی است [1].

از سوی دیگر اکسیدروی نیز یکی از ترکیبات نیمرسانای محبوب از گروه $VI - II$ می‌باشد که دارای گاف نواری مستقیم (۲/۲۷ eV در دمای اتاق) و انرژی اکسیتونی بزرگ ۶۰ میلی‌الکترونولت می‌باشد. از این ماده می‌توان برای ساخت قطعات اپتوالکترونیکی نظیر صفحات نمایش، سلولهای خورشیدی و سنسورهای گازی استفاده نمود [2]. در این کار ابتدا لایه‌های نازک CdZnO به روش سل-ژل روی زیر لایه‌های شیشه‌ای انباشت شدند. نمونه‌های آماده شده تحت عملیات بازپخت در دماهای مختلف قرار گرفتند. سپس ساختار بلوری و خواص اپتیکی این نمونه‌ها بررسی شدند.

۲- نحوه‌ی تهیه نمونه‌ها

برای تهیه فیلم‌های نازک CdZnO به روش سل-ژل ابتدا محلولهای نیم مولار استات روی $[\text{Zn}(\text{COOH})_2]$ و استات کادمیوم $[\text{Cd}(\text{COOH})_2]$ بطور جداگانه آماده شدند. ترکیب این دو محلول توسط یک همزن مغناطیسی در دمای 60°C هم‌خورد تا یک محلول همگن و شفاف حاصل گردد. پس از گذشت ۲۴ ساعت از عمر محلول تهیه شده، عملیات لایه‌نشانی به روش سل-ژل چرخشی روی زیر لایه‌های شیشه‌ای انجام شد. عملیات خشک‌سازی لایه‌ها در دمای 250°C درجه سانتیگراد انجام پذیرفت. سپس نمونه‌های آماده شده در دماهای

450°C ، 500°C درجه سانتی‌گراد در یک کوره تیویی به مدت یک ساعت بازپخت شدند. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های عبور و بازتاب آنها با استفاده از یک دستگاه طیف سنج مدل (uv-160) شرکت shimadzu اندازه‌گیری شدند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از یک دستگاه پراش اشعه X مدل BRUKER AXS-B8-ADVANCE باخط تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ آنکستروم و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. ضخامت متوسط لایه‌ها با استفاده از داده‌های طیف تراگیسیل و نرم افزار پوما بدست آمدند.

۳- بررسی خواص ساختاری

در شکل (۱) طیف‌های پراش پرتو XRD نوعی ثبت شده برای لایه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450°C ، 500°C نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، نمونه بدون بازپخت کاملاً آمورف بوده و در طیف XRD آن هیچ قله‌ای که نشانگر تشکیل ساختار بلوری باشد مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش دمای بازپخت تا حدود 500°C درجه سانتیگراد شاهد ظهور قله‌های نسبتاً ضعیفی که مربوط به پراش از صفحات (۲۰۰) و (۲۲۰) اکسیدکادمیوم و صفحات (۱۰۱) و (۰۰۲) اکسیدروی، هستیم که این می‌تواند نشانگر تشکیل ساختار چند بلوری اکسید کادمیوم روی باشد. این نتایج نشان می‌دهد که عملیات بازپخت برای بهبود ساختار بلور CdZnO ضروری است. نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های XRD در توافق با گزارش‌های سایر گروه‌های تحقیقاتی می‌باشد [1].

با استفاده از داده‌های طیف پراش اشعه‌ی ایکس می‌توان اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها و همچنین پارامترهای شبکه بلوری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از رابطه شرر (۱) محاسبه نمود [3]:

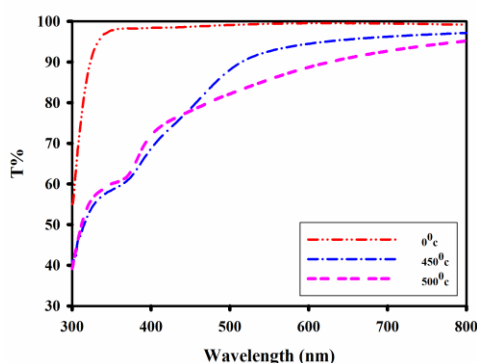
$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

که در این رابطه β پهنای بیشینه قله‌ی XRD در نصف ماکزیمم و θ زاویه پراش می‌باشد. اندازه متوسط دانه‌ها برای نمونه بازپخت شده در دمای 500°C که قله‌های طیف XRD دارای وضوح بهتری است حدود 40 nm بدست آمد.

شر می باشد. نتایج این بررسی در توافق با تصاویر XRD و همچنین طیف تراگیسل نمونه ها می باشد.

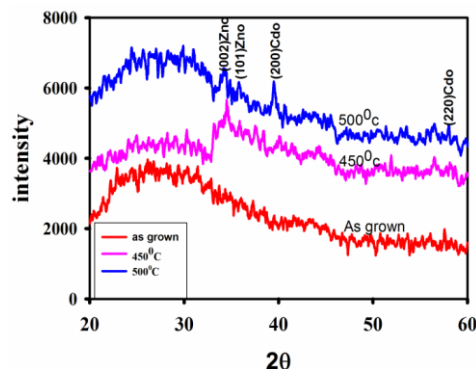
۴- بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف تراگیسل آنها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ثبت شدند. طیف های عبوری حاصل از دستگاه طیف سنج نوری در شکل (۲) برای سه نمونه آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود افزایش دمای بازپخت باعث کاهش شفافیت نمونه ها می گردد، به طوری که در ناحیه طول موجی ۵۰۰-۸۰۰ نانومتر برای نمونه های بازپخت شده در دماهای ۴۵۰°C و ۵۰۰°C به ترتیب ۹۰٪ و ۸۵٪ می باشند. همانگونه که در شکل ۳ دیده می شود، با تغییر دمای بازپخت شفافیت نمونه ها در ناحیه طول موجی ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر بین حدود ۶۰٪ تا ۹۰٪ تغییر می کند. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد که عملیات بازپخت باعث کاهش درصد عبور از نمونه ها می گردد. کاهش شفافیت ممکن است به دلیل کدر شدن لایه ها و یا افزایش مراکز پراکننده در اثر عملیات بازپخت باشد.



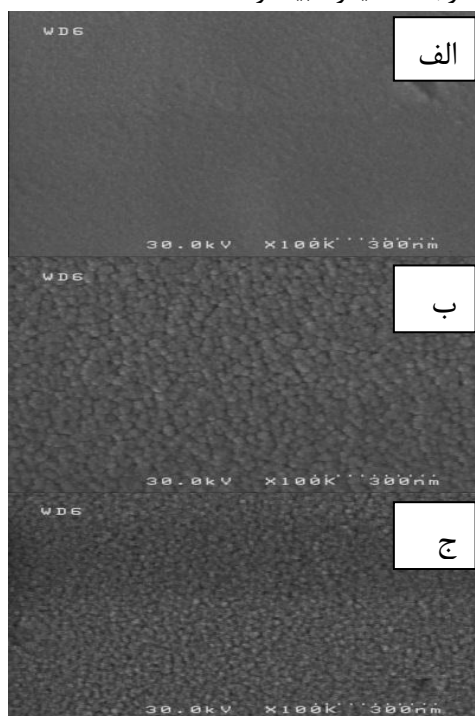
شکل ۳: طیف تراگیسل نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

همچنین لبه جذب در نمونه های بازپخت شده با افزایش طول موج به آرامی تغییر می کند که این می تواند به دلیل تأثیر گذارهای مستقیم و غیرمستقیم در فرایند جذب باشد. همانطور که اندازه گیری های XRD نشان دادند افزایش دمای بازپخت باعث بهبود کیفیت ساختاری نمونه ها گردید که این مسئله می تواند با چگال تر شدن لایه ها همراه باشد. این مسئله نیز احتمالاً می تواند از عوامل دیگر کاهش درصد عبور از لایه ها با انجام عملیات بازپخت باشد. ضخامت لایه ها (t) با استفاده از داده های



شکل ۴: طیف های XRD نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

به منظور بررسی تصاویر SEM از سطح لایه ها ثبت شدند. تصاویر ثبت شده از سطح نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود ابعاد دانه ها و چینش آنها با تغییر دمای بازپخت تغییر می کنند. برجستگی این دانه ها در نمونه های بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر است.



شکل ۵: تصاویر SEM (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت ۴۵۰ درجه سانتیگراد (ج) بازپخت ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

با افزایش دمای بازپخت به نظر می رسد ابعاد دانه ها کوچکتر و سطح یکنواخت تر شده است. ابعاد متوسط دانه ها برای نمونه های بازپخت شده حدود ۴۵nm می باشد که در توافق با اندازه بدست آمده توسط رابطه

مقادیر گاف انرژی بدست آمده در جدول (۱) گزارش شده است. همانطور که این نتایج نشان می دهد با افزایش دمای بازپخت گاف نواری مستقیم حدود ۱۱ میلی الکترون ولت و گاف نواری غیرمستقیم ۳۸ میلی الکترون ولت کاهش یافته است.

جدول شماره ۱

Thin film	Eg(ev) direct	Eg(ev) indirect	D(nm)
As grown	3.92	3.64	-----
450 ⁰ c	3.56	2.60	54.77
500 ⁰ c	3.45	2.22	42.55

۵- نتیجه گیری

در این مقاله ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید کادمیوم روی، رشد داده شده با روش سل-ژل روی زیر لایه های شیشه ای که در دماهای مختلفی بازپخت شده اند، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این بررسی نشان داد که نمونه بدون بازپخت کاملاً آمورف بوده و پس از عملیات بازپخت ساختار چند بلوری CdZnO تشکیل می شود که با افزایش دمای بازپخت نمونه ها به سمت بلورینگی نیز پیش می روند. بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد ساختار مکعبی CdO با جهت گیری های [۲۰۰]، [۲۲۰] و ساختار هگزاگونالی ZnO با جهت گیری های [۱۰۱]، [۰۰۲] می شود. طیف تراکسل نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت شفافیت نمونه ها بین حدود ۶۰٪ تا ۹۰٪ تغییر می کند. گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش دمای بازپخت حدود ۱۱ میلی الکترون ولت و گاف نواری غیرمستقیم آنها نیز ۳۸ میلی الکترون ولت کاهش می یابد. تصاویر SEM ثبت شده از نمونه ها نشان دادند که لایه ها دارای سطحی نسبتاً یکنواخت بوده و عملیات بازپخت باعث افزایش اندازه دانه ها شده است.

مراجع

- [1] Saliha Ilıcana*, Yasemin Caglar, Mujdat Caglar, Mutlu Kundakcib, Aytunc Ates, 34 (2009) 5201-5207
- [2] Jin-Hong Lee, Kyung-Hee Ko, Byung-Ok Park, 247 (2003) 119-125
- [3] S. Parmod, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, H. Okada, Journal of Luminescence 126 (2007) 800-806
- [4] A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, M. A. Mostafa, A. Hosny; Physica B 405 (2010) 3412-3420
- [5] G. I Rusu, V. Ciupina, M. E. Popa, G. Prodan, G. G. Rusu, C. Baban 352 (2006) 1525-1528

طیف عبوری (T) توسط نرم افزار پوما محاسبه گردید. مقدار متوسط ضخامت لایه ها ۱۵۵nm بدست آمد. به این ترتیب ضریب جذب (α) با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه خواهد بود [4,5]:

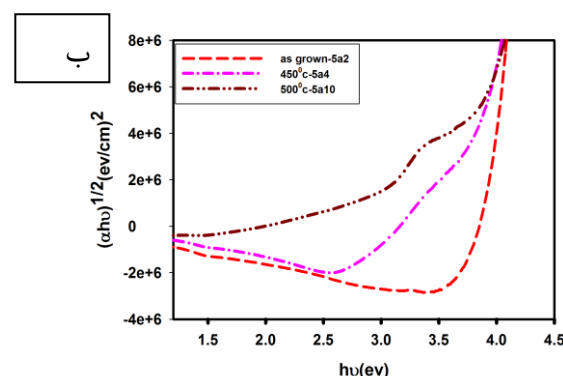
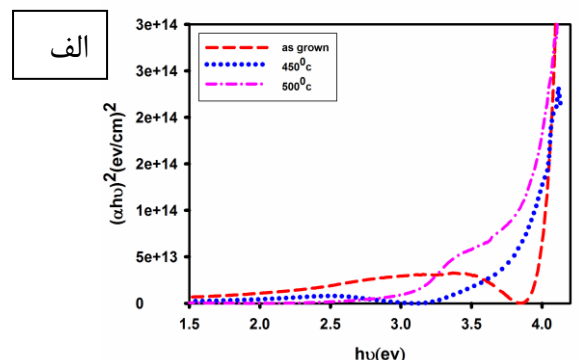
$$\alpha = -[\ln(T / (1-R)^2)] / t \quad (2)$$

که در این رابطه t ضخامت و T میزان عبور اپتیکی و R میزان بازتاب اپتیکی لایه است. گاف نواری مستقیم نمونه ها با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و تقاطع آن با محور افقی از رابطه ی (۳) که به رابطه ی تائوس معروف است، بیان می شود [4,5].

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

($n = \frac{1}{2}$ گاف مستقیم و $n = 2$ گاف غیرمستقیم)

که در این رابطه E_g گاف نواری نمونه ها، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی می باشد. نتیجه ی این بررسی در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴: نمودار الف) $(\alpha h\nu)^2$ گاف مستقیم

ب) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ گاف غیرمستقیم بر حسب انرژی فوتون فرودی