

## همبستگی بین ساختار کریستالی و ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های نازک اکسید روی آلایش یافته با مس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

لعیا دژم\*، امیر هوشنگ رضانی

گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

\* Layadejam@gmail.com

### چکیده:

لایه‌های نازک اکسید روی خالص<sup>۱</sup> و آلایش یافته با مس<sup>۲</sup> توسط کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی<sup>۳</sup> تهیه شد. ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی این لایه‌های نازک به کمک تکنیک‌های مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup>، میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۵</sup>، طیف‌سنج نوری<sup>۶</sup> فوتولومینسانس<sup>۷</sup> مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌های نازک اکسید روی نقص‌های کریستالی و میکرو تنش‌های را در شبکه کریستالی نشان دادند. بازپخت لایه اکسید روی آلایش یافته با مس اندازه کریستالی را در جهت بلوری (۰۰۲) افزایش داد. پارامتر شبکه C در ساختار هگزاگنال به دلیل تطبیق اتم‌های مس در موقعیت‌های تعادلی کاهش یافت. بازپخت لایه اکسید روی آلایش یافته با مس شدت پیک فوتولومینسانس را افزایش داد و آلایش مس در ساختار کریستالی لایه‌های نازک اکسید روی باعث ایجاد نشر نور سبز در ۵۳۰ نانومتر گردید.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱ اسفند ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۰ مرداد ۱۴۰۱

صفحه ۷۰ تا صفحه ۸۱

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

### کلیدواژه:

لایه نازک اکسید روی، لایه نازک اکسید روی آلایش یافته با مس، کندوپاش، بازپخت.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.31.4

کد DOR:

<sup>۱</sup> ZnO

<sup>۲</sup> Cu:ZnO(CZO)

<sup>۳</sup> Radio Frequency

<sup>۴</sup> XRD(X-ray diffraction)

<sup>۵</sup> AFM (Atomic Force Microscopy)

<sup>۶</sup> Spectrophotometer

<sup>۷</sup> Photoluminescence



## ۱- مقدمه

لایه نازک و نانوساختارهای اکسید روی، پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا<sup>۱</sup> هستند. اکسید روی یک ماده چند منظوره پر کاربرد در زمینه نیمه رساناها به دلیل باند گپ مستقیم ۳,۳۷ الکترون ولت و انرژی پیوندی اکسیتونی<sup>۲</sup> ۶۰ میلی الکترون ولت در دمای اتاق هستند [۱]. برای بهبود خصوصیت‌های فیزیکی اکسید روی مانند کنترل یا مهندسی باند گپ با آلایش، آلیاژ کردن یا ساخت نانوکامپوزیت‌های آن با عناصری مانند آلومینیوم، مس، کبالت، منیزیم و غیره استفاده می‌شوند. به همین منظور در این تحقیق، لایه‌های نازک آلایش یافته اکسید روی با عناصر مس به عنوان ساختاری پر کاربرد مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هدف به دست آوردن یک لایه رسانای شفاف ۱۰ با پایه اکسید روی مناسب است [۲]. که برای ساخت آن از ناخالصی مس استفاده خواهد شد. بدین ترتیب انتظار رسانایی بهتر و شفافیت بالای لایه‌ها است. در حالی که با تغییرات این ناخالصی‌ها در جستجو نیمه رسانای نوع p نیز خواهیم بود. در آن صورت ترکیب اکسید روی با ناخالصی مس برای ساخت اتصالات یکسان<sup>۳</sup> معرفی خواهد شد. به طور کلی، اکسیدهای رسانا شفاف، اکسیدهایی دوتایی یا سه تایی از فلزات با چگالی حامل‌های آزاد زیاد هستند که رسانش الکتریکی خوب و طیف عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی و ماورابنفش دارند. از نظر استوکیومتری اکسیدهای شفاف رسانا به طور ذاتی رسانش و عبور بالایی را ندارند اما بعضی مشخصات و خصوصیت‌ها را می‌توان با اضافه کردن ناخالصی در فرایند اکسیداسیون با یک ترکیب غیراستوکیومتری ایجاد

نمود. لایه نازک و نانوساختارهای اکسید روی پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا هستند که در یک بازه وسیعی از تجهیزات اپتوالکتریکی، سطوح موج آکوستیکی، سنسورها، فتوالکترودها، نمایشگرهای قابل انعطاف، موجبرهای اپتیکی و الکترودهای شفاف برای سلول‌های خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳]. آلایش اکسید روی با اتم‌های مس خصوصیات الکتریکی و اپتیکی را تغییر می‌دهد اما تاثیر مس در اکسید روی قابل بحث می‌باشد. اکسید روی آلایش یافته با مس از این جهت که اتم‌های مس تمایلی به خوشه شدن ندارند بسیار جالب توجه هستند. وجود نانوخوشه‌ها در لایه‌های نازک می‌تواند ایجاد فاز مغناطیسی کنند که در تکرارپذیری آن‌ها یک نقص محسوب می‌شود اما اکسید روی دوپ شده با مس به دلیل جایگزین شدن اتم مس در مکان‌های روی و نه خوشه‌بندی رفتارهای نانومغناطیسی می‌توانند داشته باشند. بسیاری از مشاهدات آزمایشی منجر به تعدادی فرضیات شده است. گزارش‌های متفاوتی نشان داده‌اند که اتم‌های مس در اکسید روی به حالت یون مس دو بار مثبت و یا یون مس یک بار مثبت و یا حالت ترکیبی<sup>۴</sup> [۴] حضور دارند. ممکن است در کنار جایگاه‌های یون مس دو بار مثبت تعدادی از اتم‌های مس در مکان‌هایی بینابینی در حالت‌های دیگر والانس مانند یون مس یک بار مثبت نیز باشند، که منجر به پایداری شبکه می‌شوند [۵]. از طرفی دیگر، مس به عنوان یک پذیرنده عمیق<sup>۵</sup> در اکسید روی است. اتم‌های مس می‌توانند برای کاهش غلظت حامل‌ها در اکسید روی نوع n استفاده می‌شوند. ناخالصی مس به عنوان یک مرکز بهبود

<sup>۴</sup>  $Cu^{2+} / Cu^{1+}$

<sup>۵</sup> Deep Acceptor

<sup>۱</sup> Transparent Conductive Oxides

<sup>۲</sup> Energy Exciton Binding

<sup>۳</sup> Homojunction



ساختار الکترونیکی عمل می‌کند زیرا شکل‌گیری یک حفره در پوسته<sup>۱</sup> پیچیده است. اتم‌های مس در ساختار اکسید روی معمولاً به عنوان یک چشمه نشر سبز مورد توجه قرار می‌گیرد. بیش‌تر نمونه‌های اکسید روی با ناخالصی مس نشر سبز را نشان داده‌اند.

در این تحقیق، ساختار لایه نازک اکسید فلزی شفاف اکسید روی را با ساختار اکسید روی آلایش یافته با مس در دمای اتاق و بازپخت شده آن در ۵۰۰ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت و تاثیرات ویژگی‌های فیزیکی پایه ماده از قبیل: خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری آن‌ها را که بسیار مهم و کاربردی می‌باشد، مورد کنکاش قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

برای رشد لایه‌های اکسید روی و اکسید روی آلایش یافته با مس از دستگاه مغناطیسی کندوپاش فرکانس رادیویی مدل<sup>۲</sup> و شرایط یکسان آزمایش مطابق جدول ۱ تهیه شد. ابتدا محفظه کندوپاش را تا فشار  $10^{-5} \times 2$  تور خلا نموده و سپس گاز کاری

که آرگون و ترکیب آرگون/ اکسیژن بود وارد محفظه شد و با اعمال توان کندوپاش مناسب، پلاسما تشکیل شد و ذرات هدف کنده شده و بر روی زیرلایه اتم به اتم انباشت یافتند. برای رشد لایه‌های اکسید روی آلایش یافته با مس یک هدف<sup>۳</sup> برای دستگاه کندوپاش با قطر ۳ اینچ ساخته شد (شکل ۱).

با توجه به مطالعات و آزمایش‌های مختلف، بهترین و مناسب ترین هدف برای سیستم کندوپاش که لایه‌های نازک با یکنواختی و کیفیت خوب حاصل شود، ساخت هدف به روش ریخته‌گری است. بنابراین برای این منظور ابتدا گرانول‌های فلزات مس و روی با خلوص ۹۹٫۹۹٪ را تهیه و سپس نسبت ۹۰ به ۱۰ درصد وزنی از گرانول‌های فلزی روی و مس را در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس ذوب کرده و داخل قالب ریخته و در نهایت با ضخامت و سطح مناسب ماشین کاری شد. همچنین، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۴</sup> برای اطمینان از درصد مناسب دو فلز مس و روی در ساختار هدف آماده شده و خالص بودنش انجام شد، که در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- شرایط بهینه آزمایش کندوپاش فعال برای انباشت لایه اکسید روی و اکسید روی آلایش یافته با مس

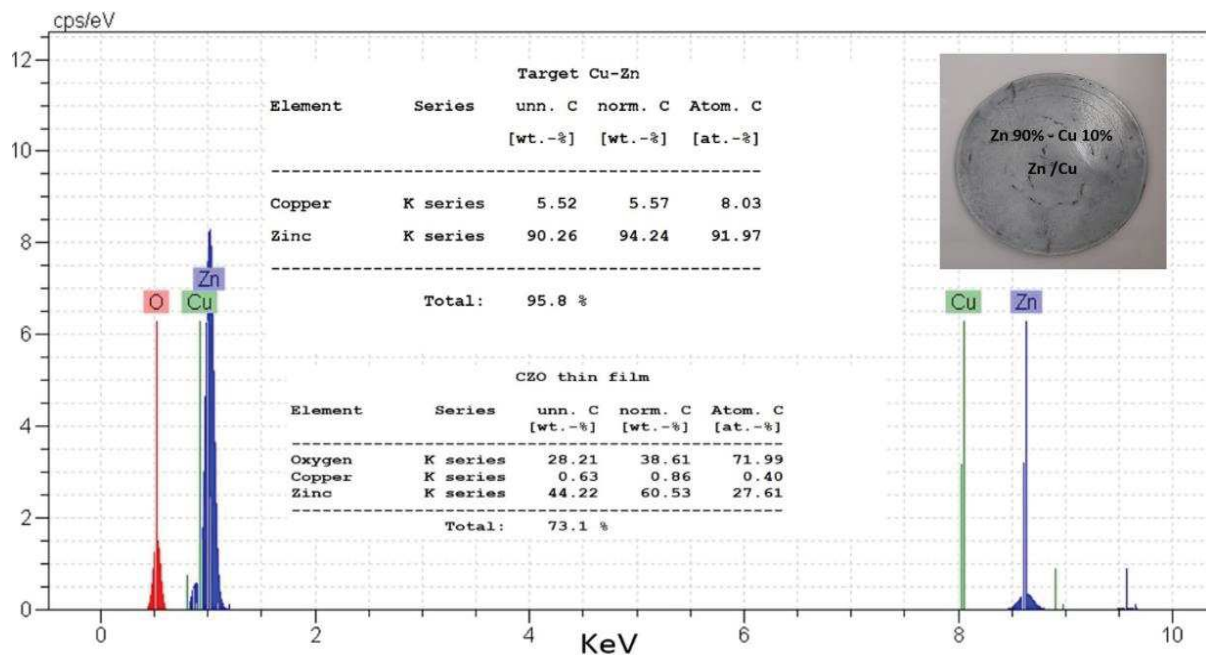
نمونه	زیر لایه	ضخامت لایه $\pm 5\text{nm}$	توان کندوپاش W	گاز کندوپاش	فشار کاری torr	فشار پایه torr	زمان کندوپاش min	دمای بازپخت °C
ZnO	شیشه کوارتز	۲۳۰	۱۲۵	آرگون	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	۷۵	-
CZO	شیشه کوارتز	۲۳۰	۱۷۰	۷۰٪ آرگون ۳۰٪ اکسیژن	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	۷۰	-
CZO-۵۰۰	شیشه کوارتز	۲۳۰	۱۷۰	۷۰٪ آرگون ۳۰٪ اکسیژن	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	۷۰	۵۰۰

<sup>۳</sup> Target

<sup>۴</sup> EDS

<sup>۱</sup> Cu 3d

<sup>۲</sup> MSS160



شکل ۱- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس لایه اکسید روی آلاینش‌یافته با مس به همراه جدول درصد عناصر

گرفت. مقاومت الکتریکی سطحی لایه‌ها با پروب چهار نقطه ای مدل میلر<sup>۵</sup> اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

با استفاده از داده‌های آنالیز طیف پراش و به کمک نرم‌افزار<sup>۶</sup> ساختار بلوری لایه‌ها بررسی و شناسایی فاز گردید. در شکل ۲ طرح پراش اشعه X و نتایج حاصل از طیف‌ها و محاسبات آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. برای تمامی نمونه‌ها میانگین اندازه بلورک‌ها از فرمول شرر<sup>۷</sup> محاسبه شد، که در این رابطه  $t$  اندازه خرده بلور،  $\theta$  زاویه پراش،  $k = \frac{0}{89}$  و  $\lambda = \frac{0}{154} \text{ nm}$  و  $\beta$  پهنای طرح پراش در نیمی از بیشینه شدت<sup>۸</sup> بر حسب رادیان می‌باشد.

بعد از رشد برای بهبود کیفیت لایه‌ها، بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در محیط گاز آرگون به مدت ۱ ساعت انجام شد. به منظور شناسایی ساختار کریستالی لایه‌های نازک و تجزیه و تحلیل خواص ریزساختاری آن‌ها، اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش‌سنج مدل<sup>۱</sup> با تابش<sup>۲</sup> انجام شد. عناصر موجود در لایه‌های نازک تهیه شده توسط طیف‌سنج اشعه ایکس پراکنده انرژی متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> تعیین شد. همچنین برای تعیین نسبت مس به روی در هدف استفاده شد. یک میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۴</sup> برای مطالعه سطح نمونه‌ها استفاده شد. خواص فوتولومینسانس با استفاده از تابش تولید شده با یک لامپ زنون (طول موج تحریکی ۳۲۰ نانومتر) مورد بررسی قرار

<sup>۵</sup> FPP- 5000 Miller Inc.

<sup>۶</sup> Xpert

<sup>۷</sup>  $t = k\lambda/\beta\cos\theta$

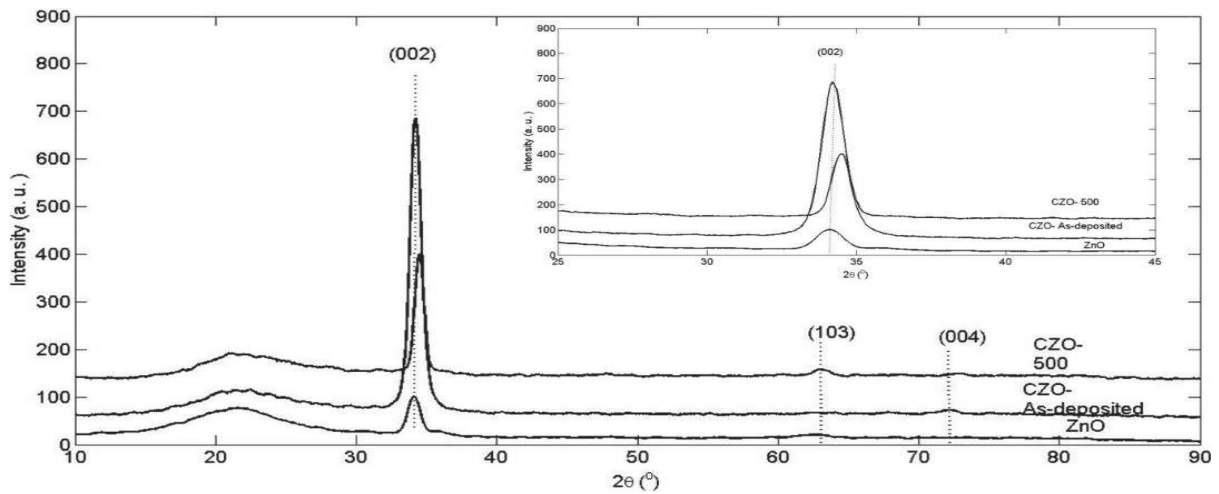
<sup>۸</sup> FWHM

<sup>۱</sup> STOE-XRD

<sup>۲</sup> CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )

<sup>۳</sup> SEM, VEGA-TESCAN LMU

<sup>۴</sup> AFM, Veeco, Santa Barbara, CA



شکل ۲- طیف پراش اشعه X اکسید روی و اکسید روی آلیش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه.

طرح پراش لایه‌های اکسید روی با ساختار کریستالی هگزاگونال با جهت ترجیحی (۰۰۲) را نشان می‌دهند. طیف پراش لایه‌های نازک اکسید روی آلیش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده یک پیک اصلی (۰۰۲) اکسید روی را با شدت قابل توجهی مطابق با PDF کارت به شماره [۱۱۳۶-۰۰۱-۰۰] نمایش می‌دهند. در طیف هر دو نمونه اکسید روی آلیش یافته با مس هیچ پیک دیگری از ترکیب های اکسید مس و مس<sup>۱</sup> مشاهده نشد.

برای جهت بلوری (۰۰۲) ثابت شبکه  $c$  مطابق رابطه  $c = \lambda / \sin \theta$  محاسبه شد [۶]. تنش و کرنش در لایه‌های نازک

اکسید روی مطابق رابطه‌های زیر محاسبه می‌شوند [۷]:

$$\varepsilon = \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \quad (1)$$

$$\sigma = -233 \times 10^9 \left( \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \right) Pa \quad (2)$$

که در روابط ۱ و ۲  $c_{bulk}$  ثابت شبکه بدون کرنش و  $c_{film}$  ثابت شبکه لایه،  $\varepsilon$  کرنش و  $\sigma$  تنش است. میزان تنش و کرنش در لایه‌ها محاسبه و در جدول ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۲- اطلاعات محاسبه شده توسط پراش اشعه X لایه‌های نازک

تنش ( $\times 10^9 Pa$ )	کرنش	زبری RMS (nm)	اندازه بلورک (nm)	FWHM (درجه)	پارامتر شبکه ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$ (°)	نمونه
-۴,۰۵۶	۰,۰۱۴۷	۶,۱۵	۱۴,۵	۰,۵۷۶	۵,۲۶	۳۴,۰۷۲	ZnO
-۲,۸۶۶	۰,۰۱۲۳	۳,۸۱	۱۰,۶	۰,۷۸۷۲	۵,۲۴	۳۴,۲۰	CZO
۱,۰۷۸-	۰,۰۰۴۶	۳,۲۳	۲۴,۷	۰,۳۳۶۰	۵,۲۰	۳۴,۳۷	CZO-۵۰۰

<sup>۱</sup> CuO, Cu<sub>2</sub>O



پراش لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس با اکسید روی جابه‌جایی پیک (۰۰۲) از مکان ۳۴,۱۴ به ۳۴,۲۴ یعنی به سمت ۲θ بزرگتر مشاهده می‌شود. ممکن است به دلیل جایگزین شدن یون مس<sup>۱</sup> به جای یون روی<sup>۲</sup> در ساختار شبکه باشد و از آنجایی که شعاع یونی مس (۰,۷۳ نانومتر) اندکی کوچکتر از شعاع یونی روی (۰,۷۴ نانومتر) است. ثابت شبکه c با قرارگیری اتم مس به جای روی در شبکه کریستالی کوچکتر می‌شود و در طیف پراش پیک به سمت ۲θ بیش‌تر جابه‌جا شده است [۸].

از طرفی دیگر، با بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس نیز پیک (۰۰۲) به سمت ۲θ بیش‌تر جابه‌جا شده است، گرمایی باعث بهم چسبیدن دانه‌ها شده و اندازه آن‌ها افزایش یافته است.

تصویرهای به دست آمده از آنالیز میکروسکپ نیروی اتمی در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. به ترتیب شکل سمت چپ مربوط به اکسید روی، شکل وسط مربوط به اکسید روی آرایش یافته با مس و شکل سمت راست اکسیدروی آرایش یافته با مس و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه می‌باشد. زبری<sup>۴</sup> سطوح نمونه‌ها در جدول ۲ نیز نشان داده شده است. تغییرات زبری سطح لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس با لایه اکسیدروی مقایسه شده است. تصاویر نشان می‌دهد، که بازپخت باعث افزایش اندازه دانه‌ها شده است. بدین ترتیب که با بازپخت لایه، هم اندازه دانه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس افزایش یافته (آنالیز پراش اشعه X) و هم اندازه ذرات، که در حقیقت ذرات از بهم چسبیدن بلورک‌ها به دست می‌آیند.

<sup>۴</sup> RMS (Roughness)

که نشان از وجود یون‌های مس در مکان‌هایی داخل ساختار شبکه اکسید روی دارد و ساختار کریستالی هگزاگونال در لایه های اکسید روی آرایش یافته با مس تغییر نکرده است.

طیف پراش اشعه X لایه اکسید روی آرایش یافته با مس بدون بازپخت ساختار هگزاگونال با پیک‌های ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) مربوط به محور c را نشان می‌دهد که با بازپخت پیک ضعیف (۰۰۴) از بین‌رفته و پیک (۱۰۳) مربوط به ساختار هگزاگونال اکسید روی ایجاد شده است. طیف پراش لایه اکسید روی آرایش یافته با مس نشان دهنده این واقعیت است که اتم‌های مس جایگزین اتم‌های روی در شبکه کریستالی هگزاگونال اکسید روی شده است. با مقایسه طیف که دلیل آن تغییر یا کاهش تنش و کرنش موجود در لایه دانست که با بازپخت کاهش یافته و پیک به سمت راست جابه‌جا شده است [۹]. در جدول ۲ مقادیر تنش و کرنش محاسبه شده که با بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس کاهش یافته است.

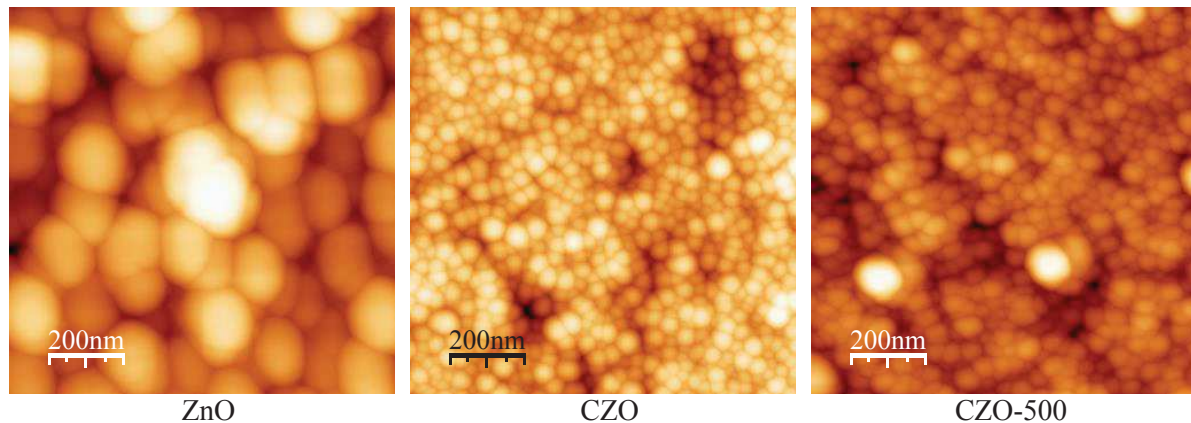
همچنین با بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس ثابت شبکه c نیز کاهش یافته است (جدول ۲) با توجه به مطالعات تئوری، گرما باعث کاهش کرنش در لایه شده و سستی<sup>۳</sup> در لایه اتفاق افتاده و ثابت شبکه با بازپخت کاهش یافته است.

از طرفی دیگر، پهنای طرح پراش در نیمی از بیشینه شدت پیک (۰۰۲) بعد از بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس کاهش یافته که نشان‌دهنده بهبود کیفیت لایه است و با بازپخت لایه، دانه‌ها (بلورک‌ها) بزرگتر شده‌اند. یعنی انرژی

<sup>۱</sup> Cu<sup>2+</sup>

<sup>۲</sup> Zn<sup>2+</sup>

<sup>۳</sup> relaxation



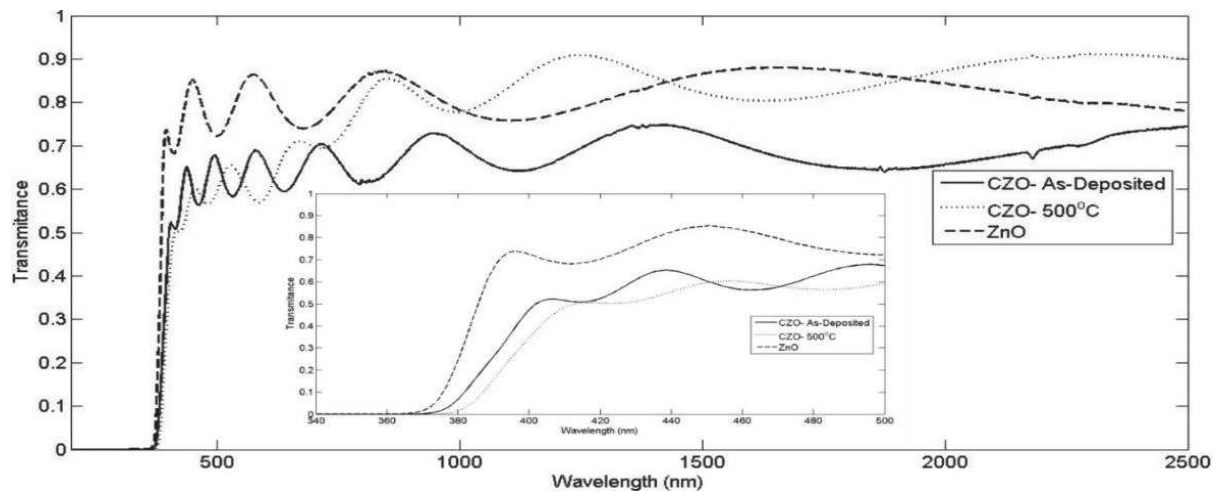
شکل ۳- تصاویر AFM اکسید روی و اکسید روی آرایش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه سلیسیوس

وجود آن‌ها یک نیروی عقب‌رانی یا پس‌کشی در مرزخانه‌ها ایجاد می‌کند. اگر این نیرو بیش‌تر از نیروی پیش‌ران رشد دانه‌ها باشد ذرات نمی‌توانند رشد کنند و بزرگ‌تر شوند. بنابراین حضور یون‌های مس در اکسید روی از رشد دانه‌های کریستالی جلوگیری می‌کند.

شکل ۴ تغییرات عبور در طول موج‌های ۲۵۰۰-۲۰۰ نانومتر برای لایه‌های اکسید روی و آرایش یافته آن با مس را نشان می‌دهد. به کمک رابطه  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$  که  $d$  ضخامت لایه‌ها،  $T$  میزان عبور و  $\alpha$  ضریب جذب لایه‌ها محاسبه و در شکل ۵ رسم شد و تاثیر بازپخت لایه بر پارامترهای اپتیکی نمایش داده شد. طیف عبور لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس نشان دهنده طبیعت شفاف در ناحیه مرئی است که با بازپخت میزان این شفافیت در ناحیه مرئی تغییر زیادی نداشته است. همچنین میزان عبور لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس در مقایسه با اکسید روی در ناحیه مرئی کاهش یافته است.

انرژی گرمایی باعث پخش سطحی در لایه می‌شود. بنابراین ذرات انرژی لازم برای حرکت و ایجاد ذرات بزرگ‌تر را پیدا می‌کنند. زبری سطوح با بازپخت خیلی تغییر نکرده است. همانطور که در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است، اندازه بلورک‌ها و دانه‌های لایه اکسید روی آرایش یافته با مس نسبت به اکسید روی کوچک‌تر هستند. دلیل کوچک‌تر بودن اندازه ذرات و دانه‌های اکسید روی را در مقایسه با اکسید روی آرایش یافته با مس، که شرایط رشد یکسان دارند می‌توان این‌گونه بیان نمود: عامل مقاوم و مانع رشد ذرات در حقیقت، عدم حرکت مرزخانه‌ها است [۱۰]. مقاومت حرکت مرزخانه‌ها به وسیله تاثیر زبر-پینینگ<sup>۱</sup> [۱۱] بیان می‌شود. ناخالصی‌ها (اتم‌های مس) در سطح اکسید روی از حرکت مرزخانه‌ها جلوگیری می‌کنند. در لایه‌های اکسید روی زمانی که مرزها حرکت می‌کنند به اتم روی بینایی می‌چسبند و ذراتی بزرگ‌تر ایجاد می‌شود. ولی در لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس چون یون‌های مس را جایگزین داریم در مرز دانه‌ها

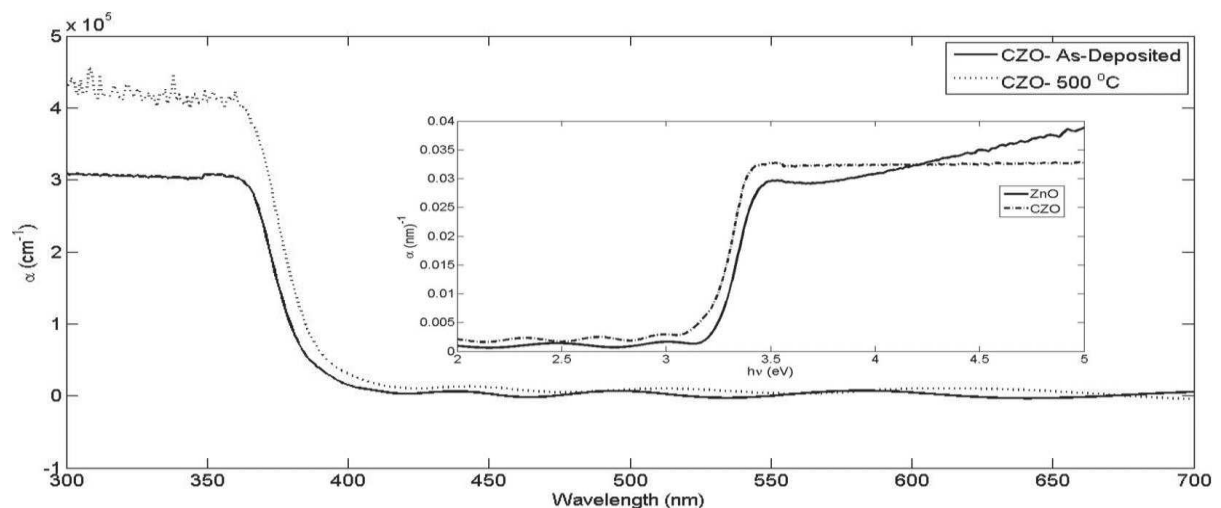
<sup>۱</sup> Zener-Pinning



شکل ۴- طیف عبور لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید روی آلاینش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه

مطابق شکل ۵ لبه جذب اکسید روی آلاینش یافته با مس مانند لایه اکسید روی تیز هستند و با بازپخت لبه جذب تیزتر نیز شده است. همچنین در مقایسه با لایه اکسید روی یک جابه جایی به سمت طول موج‌های بزرگتر (جابه‌جایی قرمز) را داریم که با بازپخت، این جابه‌جایی قرمز همچنان مشاهده می‌شود. یعنی با بازپخت لبه جذب تیزتر شده و به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است.

با ورود اتم مس در ساختار اکسید روی کاهش عبور در ناحیه مرئی ممکن است مربوط به نقص‌های جایگزینی مس / روی در شبکه یا جاهای خالی اکسیژن در شبکه و یا پراکندگی در مرزخانه‌ها باشد. همچنین شروع عبور در ناحیه ماورابنفش یا لبه جذب در لایه‌های اکسید روی آلاینش یافته با مس نسبت به اکسید روی به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است که با بازپخت این جابه‌جایی افزایش یافته است.



شکل ۵- ضریب جذب لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید روی آلاینش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه.



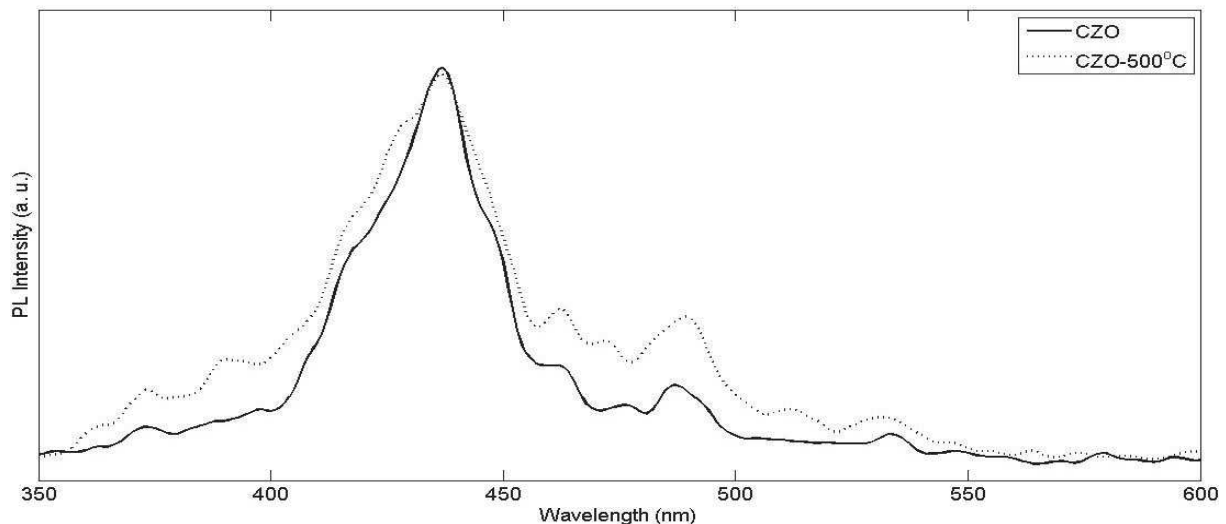


از طیف جذب لایه‌ها می‌توان گذار مستقیم را برای آن‌ها، دقیقاً شبیه به لایه‌های اکسید روی، حدس زد. همچنین مانند مطالعات گذشته دیگران [۱۳] با ورود ناخالصی مس در لایه اکسید روی لبه جذب به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است. که دلیل آن کیفیت کریستالی ساختار لایه می‌باشد، با بازپخت کیفیت کریستالی بهتر می‌شود چون نقص‌ها و ترازهای جایگزین شده در لایه‌ها کم‌تر شده است، بنابراین لبه جذب به سمت طول موج‌های بیش‌تر جابه‌جا شده است. برای بررسی خصوصیات نشر تابشی لایه‌های نازک طیف فوتولومینسانس آن‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. برای تعیین دقیق هر پیک در طیف نشری فیت‌های گوسی برای همه نمونه‌ها در شکل ۷ رسم شده است.

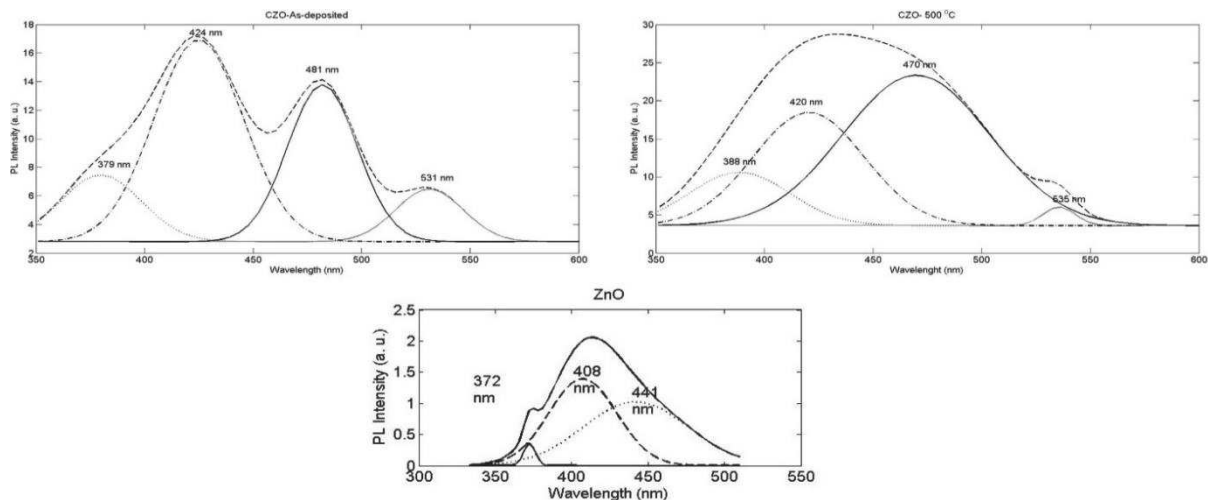
همانطور که در شکل ۷ مشخص شد چهار پیک نشری در لایه‌های نازک اکسید روی آرایش یافته با مس وجود دارد که مربوط به نشرهای ماورابنفش و مرئی هستند. مقدار مقاومت ویژه الکتریکی لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با

مس بدون بازپخت  $0.43 \Omega\text{cm}$  و بازپخت شده با بازپخت شدت طیف نشری افزایش یافته است که می‌تواند حاصل افزایش چگالی حامل‌ها باشد. تفاوت پیک‌های نشری لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس با اکسید روی نشر نور سبز است که در طول موج  $530 \text{ nm}$  نانومتر می‌باشد. این پیک مربوط به گذار از ترازهای دهنده عمیق به نوار والانس است که در اثر نقص جاهای خالی اکسیژن ایجاد می‌شود [۱۴]. همچنین نشر سبز ناشی از جایگزین شدن یون‌های مس یک و دو بار مثبت به جای اتم روی در ساختار اکسید روی است [۱۵]. بنابراین طیف فوتولومینسانس لایه‌ها وجود مس در لایه و ترازهای پذیرنده را نشان می‌دهد.

$0.25 \Omega\text{cm}$  اندازه‌گیری شد و نوع حامل‌ها  $p$  بود. تغییرات مقاومت الکتریکی با بازپخت می‌تواند در اثر تغییرات سطحی لایه و کاهش مرزدانه‌ها باشد. زیرا با بازپخت اندازه دانه‌ها افزایش یافته و مرزدانه‌ها که باعث پراکندگی حامل‌های بار می‌شوند، کم‌تر شده است.



شکل ۶- طیف PL لایه‌های نازک CZO بدون بازپخت و بازپخت شده



شکل ۷- طیف PL و فیت‌های گوسی لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید روی آلیش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده

رسانایی را از ۲,۳۲ به ۴ S/cm و همچنین شدت پیک نشری فوتولومینسانس را افزایش داد.

### سپاسگزاری‌ها

این مقاله علمی با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب انجام شده است.

### منابع

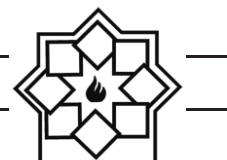
- [1]. M. Ilkhani, L. Dejam, "Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (2021), 32, 3460.
- [2]. H. Honarvar Nazari, L. Dejam, "Investigation of post-annealing effect on Al: ZnO thin films crystallinity and photoluminescence properties", *Physica B: Condensed Matter*, (2021), 413461.
- [3]. Sh. Solaymani, Ş. Tãlu, N. Beryani Nezafat, L. Dejam, A. Shafiekhani, A. Ghaderi, A. Zelati, "Optical properties and surface dynamics analyses of homojunction and hetrojunction Q/ITO/ZnO/NZO and Q/ITO/ZnO/NiO thin films", *Results in Physics*, (2021) 29, 104679.
- [4]. Chakraborti, D., Narayan, J., Prater, J. T., "Room temperature ferromagnetism in

با بازپخت شدت پیک فوتولومینسانس افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش چگالی حامل‌ها است. بنابراین مقادیر مقاومت کاهش و رسانایی بیش‌تر شده است. همچنین، مقاومت الکتریکی لایه اکسید روی آلیش‌یافته با مس در مقایسه با اکسید روی (۰/۵۱ Ωcm) کاهش یافته است. وجود ناخالصی اتم‌های مس در داخل شبکه اکسید روی باعث کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌ها می‌شود [۱۵].

### ۴- نتیجه‌گیری

آلیش اکسید روی با مس و بازپخت آن به طور قابل توجهی ساختار، میکرومورفولوژی و خواص نورتایی لایه‌های نازک اکسید روی رشد یافته توسط کندوپاش را تغییر دادند. آلیش ساختار اکسید روی با مس منجر به افزایش رشد ترجیحی محور c (۰۰۲) نسبت به لایه‌های اکسید روی شد و یک نشر سبز اضافی در ۵۳۰ نانومتر در طیف‌های فوتولومینسانس ظاهر شد.

از سوی دیگر، آلیش با عنصر مس و بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه بلورک‌ها را از ۱۰,۶ به ۲۴,۷ نانومتر،



- 1246.
- [15]. Alivov, Ya. I., Chukichev, M. V., Nikitenko, V. A., "Green luminescence band of zinc oxide films copper-doped by thermal diffusion", *Semiconductors* (2004) 38, 31-38.
- Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O thin films" *Applied Physics Letter*, (2007) 90, 062504.
- [5]. Sung, N. E., Kang, S. W., Shin, H. J., Lee, H. K., Lee, I. J., "Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering", *Thin Solid Films* (2012).
- [6]. Cullity, B. D., Rstock, S., (2001) "Elements of X-ray Diffraction", Prentice Hall, New Jersey.
- [7]. O. Lupan, T. Pauporte', L. Chow, B. Viana, F. Pelle', L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium", *Applied Surface Science*, (2010) 256, 1895.
- [8]. Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Ono, L. K., Roldan Cuenya, B., Tiginyanu, I. M., Ursaki, V. V., Sontea, V., Schulte, A., "Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response" *Sensors and Actuators A* (2013) 189, 399.
- [9]. Lupan, O., Pauporte', T., Chow, L., Viana, B., Pelle', F., Ono, L. K., Roldan Cuenya, B. H., Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium" *Applied Surface Science*, (2010) 256, 1895.
- [10]. Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T., Sharma, R., "Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties" *Physica B*, (2012) 407, 1223.
- [11]. Kelsall, R. W., Hamley, I. W., Geoghegan, M., *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons (2006).
- [12]. L. Dejam, Sh. Solaymani, A. Achour, S. Stach, Ş. Țălu, N. Beryani Nezafat, V. Dalouji, A. Shokri, A. Ghaderi, "Correlation between surface topography, optical band gaps and crystalline properties of engineered AZO and CAZO thin films", *Chemical Physics Letters*, (2019), 719, 78.
- [13]. Drmoshb, Q. A., RAO, S. G., YAMANIA, Z. H., GONDALA, M. A., "Ordered nanocolumn-array organic semiconductor thin films with controllable molecular orientation" *Applied Surface Science*, (2013) 270, 104-108.
- [14]. Kang, H. S., Kang, J. S., Kim, J. W., Lee, S. Y., "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films" *Journal of Applied Physics* (2004) 95,

## **Correlation between Crystal Structure and Optical Properties of Copper- Doped ZnO Thin Films**

Laya Dejam \*, Amir Hoshang Ramezani

Department of physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

\* Layadejam@gmail.com

**Abstract:** ZnO and Cu doped (CZO) thin films were prepared by radio frequency sputtering. The structural and optical properties of thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), optical spectrophotometer, and photoluminescence (PL) techniques. ZnO thin films showed crystalline and micro-stress defects in the crystal lattice. Annealing of CZO thin films increased the crystal size in the crystalline direction (002). The c lattice parameter decreased due to the matching of copper atoms in equilibrium positions. Also, the peak intensity of PL CZO thin films increased by annealing and Cu doping of ZnO thin films caused the emission of green light at 530 nm.

**Keywords:** ZnO thin films, CZO thin films, Sputtering, Annealing.