

بررسی تاثیر لایه چسبنده بر روی زیرلایه ITO بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای CuO تهیه شده به روش اکسایش حرارتی

جعفری، منیره؛ عشقی، حسین

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

لایه های نازک اکسید مس بر روی زیرلایه تجاری ITO با استفاده از روش اکسایش حرارتی (در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت) توسط لایه ای از مس که به روش رونشانی بخار فیزیکی (PVD) تهیه شده بود سنتز شدند. این لایه ها در دو حالت تهیه شدند: عدم حضور (نمونه I1) و حضور (نمونه I2) لایه چسبنده، به روش کندوپاش، بر روی زیرلایه. نمونه ها سپس با استفاده از تصاویر FESEM، طیف های XRD و طیف سنجی نوری UV-Vis. مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. دریافتیم I1 به صورت دانه هایی نانومتری (50 nm و کمتر) با سطحی نسبتاً صاف پوشیده شده، و I2 از ستون هایی متخلخل متشکل از دانه هایی کوچکتر از 30 nm تشکیل شده است. طیف های XRD حاکی از آن است که لایه ها دارای ساختار پس بلوری در فاز مونوکلینیک با جهتگیری ترجیحی (111) هستند. از بین این نمونه ها، نمونه رشد یافته بر روی لایه چسبنده از شرایط فیزیکی مناسب تری (یعنی ابعاد بلورکی بزرگتر، گاف نواری کوچکتر و جذب نوری بیشتر) برخوردار است.

An investigation on the effect of adhesion layer on ITO substrate on structural and optical properties of CuO nano-structures prepared by thermal oxidation route

Jafari, Monireh; Eshghi, Hosein

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Abstract

Cupric oxide (CuO) thin films were synthesized on manufactured ITO substrate using thermal oxidation route (at 450°C in 5 h) using a Cu-layer deposited by PVD method. The layers were prepared in two cases: in the absence (sample I1) and presence (sample I2) of an adhesive layer, using sputtering method, on the substrate. The samples were then characterized by FESEM images, XRD and UV-Vis. spectra. We found that I1 is covered with a relatively flat nano-grains (50 nm or less), and I2 is grown in the form of porous columns containing small grains with less than 30 nm wide. The XRD spectra indicate that the layers have a polycrystalline structure in monoclinic phase with the main orientation of (111). Among these samples, the one which is grown on adhesive layer has a better physical condition (i.e. bigger crystallite sizes, lower band gap and higher optical absorbance).

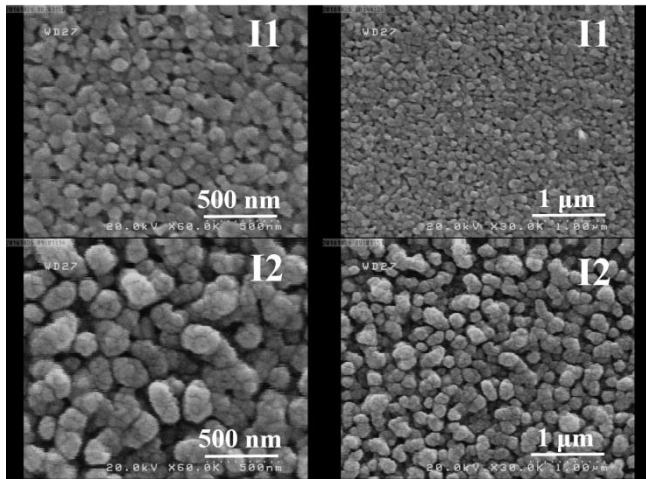
PACS No.: 78.67

مقدمه

غیره ساخته شده اند. این ماده رامی توان با اکسید کردن ورقه مس بدست آورد اما به دلیل پوسه شدن لایه مس در طول عملیات حرارتی بر روی زیرلایه های دیگر می توان از یک لایه چسبنده مثل اکسید روی، اکسید قلع و یا اکسید مس استفاده کرد [۶ و ۷]. از این ماده می توان در قطعاتی همچون سلول های خورشیدی، الکتروکرومیک، حسگر های گازی و غیره استفاده کرد.

اکسید مس (CuO) با ساختار مونوکلینیک از نیم رساناهای ذاتی با رسانندگی الکتریکی نوع p با گاف نواری $1.2-2.1\text{ eV}$ ، بشمار می آید [۱ و ۲]. لایه های نازک اکسید مس با استفاده از روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی نظیر کندوپاش [۲]، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۳]، اکسایش حرارتی [۴]، تبخیر حرارتی [۵] و

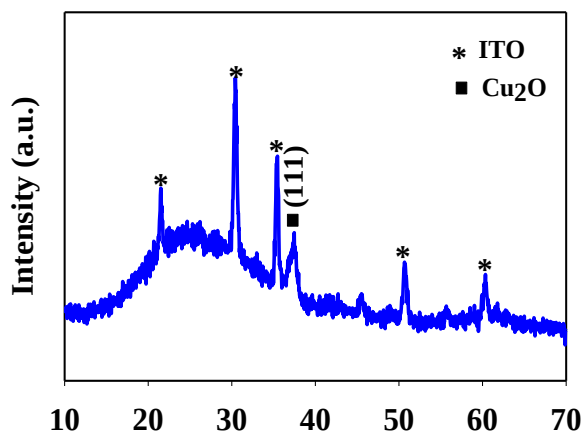
متخلخل به قطر حدود 150 nm که هر کدام از این ستون ها خود از دانه های کوچکتری در ابعاد کمتر از 30 nm تشکیل شده اند.



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FESEM) روبشی لایه های نازک اکسید مس برای نمونه های سنتز شده.

۲- خواص ساختاری

تصویر شکل ۲ مربوط به طیف پراش پرتو ایکس لایه چسبنده اکسید مس است. داده های پراش نشانگر تشکیل فاز Cu_2O در راستای (۱۱۱) در این لایه (تهیه شده به روش کندوپاش) قبل از لایه نشانی فیلم مس و سپس عملیات اکسایش حرارتی بر آن است.



شکل ۲: طیف XRD مربوط به لایه چسبنده در نمونه I۲

در این مقاله به مطالعه برخی خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مس که با استفاده از روش کم هزینه و مقرون به صرفه ی اکسایش حرارتی در شرایط حضور و عدم حضور لایه چسبنده (اکسید مس) بر روی زیرلایه ITO سنتز شده اند پرداخته ایم.

روش تهیه نمونه ها

برای تهیه لایه های نازک اکسید مس، زیرلایه ها را در مخلوطی از استون و آب دوبار تقطیر شده به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار می دهیم و در پایان با آب مقطر می شویم. در نمونه I1، لایه ای از مس را توسط دستگاه تبخیر حرارتی روی ITO لایه نشانی می کنیم و در نمونه I2 ابتدا فیلمی نازک (به ضخامت 100 nm) از جنس اکسید مس به عنوان لایه چسبنده بر روی ITO توسط دستگاه کندوپاش لایه نشانی کرده و بر روی آن همان لایه مس (همزمان با نمونه I1) را نشانده ایم. در پایان هر دو نمونه را در کوره با دمای 450°C به مدت ۵ ساعت قرار داده و عملیات اکسایش حرارتی را به کار گرفته ایم.

تحلیل ساختاری نمونه ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1.5406\text{ \AA}$) و مورفولوژی سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. بررسی خواص اپتیکی لایه ها به کمک طیف عبوری با استفاده از دستگاه طیف سنج نوری (Shimadzu UV-Vis.) در بازه طول موج $400\text{--}1000\text{ nm}$ مورد اندازه گیری قرار گرفته اند.

نتایج و بحث

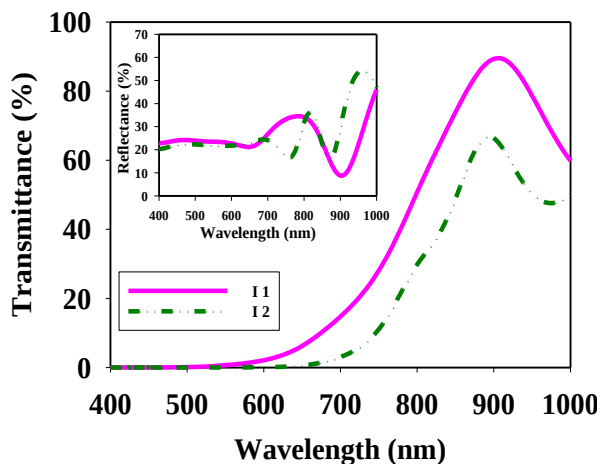
۱- مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی نمونه ها در مقیاس های ۱ میکرون و 500 nm را نشان می دهد. تصویر نمونه I1 نشان دهنده سطحی نسبتاً یکنواخت با دانه هایی به ابعاد حدود 50 nm است، در حالی که نمونه I2 دارای ستون هایی برجسته و

با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که اندازه بلورک ها در حضور لایه چسبنده (نمونه I2) در مقایسه با نمونه بدون لایه چسبنده (نمونه I1) افزایش یافته است. چنانچه پیداست این روند در مورد ناراستی های بلوری (میزان کرنش و دررفتگی های بلوری) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها در شکل ۳ سازگار است.

۳- خواص اپتیکی

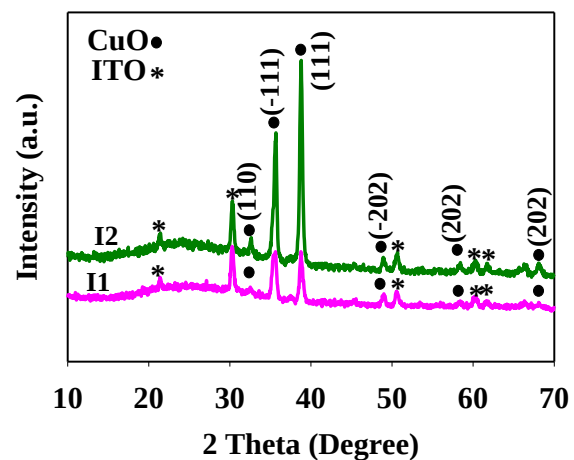
شکل ۴ طیف عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار پیوست) لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این داده ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) نمونه I2 از عبور و بازتاب کمتری نسبت به نمونه I1 برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند علاوه بر ضخامت با تخلخل سطحی بیشتر در نمونه I2 که در میزان پراکندگی نور موثر است وابسته باشد.



شکل ۴: طیف عبور و بازتاب اپتیکی لایه های نازک اکسید مس رشد یافته در نمونه های مورد بررسی.

با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی خواص اکسید مس مشخص شده است که لایه های CuO به عنوان نیم رسانایی با گذارهای مجاز مستقیم بین نواری عمل می کند [۸]. در طی این گذارهای بین نواری، ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می باشد. شکل ۵ نمودار تغییرات طیف جذب اندازه گیری شده لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد.

طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها در حالت نهایی در شکل ۳ نشان داده شده است. نمودار پراش در نمونه های I1 و I2 حاکی از حضور ساختار مونوکلینیک بس بلوری CuO به تنهایی با جهتگیری ترجیحی (۱۱۱) واقع در زاویه 38.79° می باشد. این امر نشانگر آن است که لایه چسبنده در ضمن انجام عملیات اکسایش حرارتی به فاز CuO تبدیل شده است. این داده ها همچنین گویای آن است که قله (۱۱۱) در نمونه I2 از شدت نسبی قوی تری نسبت به نمونه I1 برخوردار می باشد.



شکل ۳: طیف XRD لایه های نازک اکسید مس رشد یافته در حضور و عدم حضور لایه چسبنده.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها با توجه به قله اصلی پراش مربوط به صفحه (۱۱۱)، مقدار وابسته به اندازه بلورک ها (D)، چگالی دررفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ϵ) را با توجه به روابط زیر تعیین کرده ایم [۷]:

$$D = (0.94\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

$$\delta = 1 / (D^2) \quad (3)$$

$$\epsilon = (\lambda / D \sin \theta) - (\beta / \tan \theta) \quad (4)$$

که در آن β نیم پهنا در شدت بیشینه، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده است. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۱ ارائه شده اند.

جدول ۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده وابسته به جهتگیری ترجیحی

(۱۱۱) در لایه های مورد مطالعه.

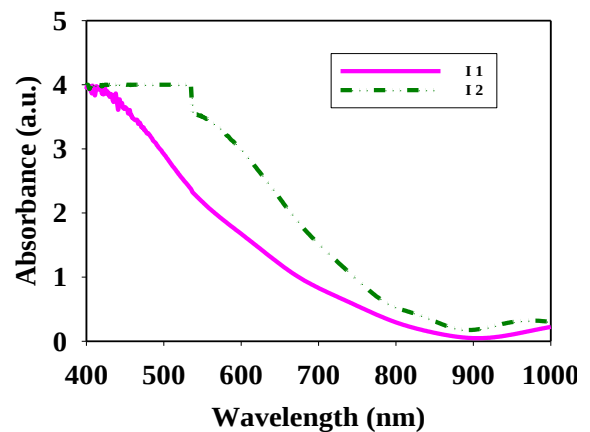
نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
I1	۱۹/۴۲	۰/۲۶۵	۳/۲۴
I2	۲۲/۲۸	۰/۲۰۱	۲/۸۲

۴- نتیجه گیری

لایه های نازک اکسید مس CuO به روش تبخیر حرارتی با لایه نشانی لایه ای از مس بر روی زیرلایه ITO در دو حالت حضور و عدم حضور لایه چسبنده اکسید مس و انجام اکسایش حرارتی نمونه ها در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت تهیه شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات حضور و عدم حضور لایه چسبنده است و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بس بلوری در راستاهای ترجیحی (۱۱۱) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهیجگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری در حضور لایه چسبنده می باشد. هر دو لایه در ناحیه نور مرئی عبور اپتیکی پایینی داشته و دارای گاف نواری اپتیکی $1/66$ و $1/81$ eV هستند به طوری که نمونه تهیه شده در حضور لایه چسبنده دارای گاف نواری کمتری نسبت به نمونه دیگر است. این نتایج حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها توسط پدیده ی محدودیت کوانتومی کنترل می شود.

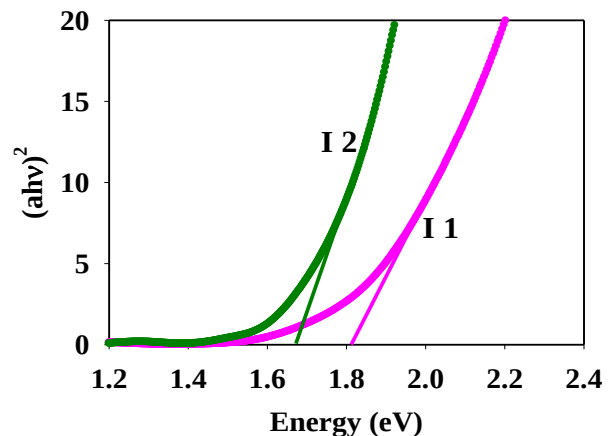
مرجع ها

- [1] A.E. Rakhshani, Preparation; "Characteristics and photovoltaic properties of cuprous-oxide – a review" *Solid-State Electron.* **29** (1986) 7–17.
- [2] B. Balamurugan, B.R. Mehta, "Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation;" *Thin Solid Films* **396** (2001) 90–96.
- [3] David Arana-Chavez, Edward Toumaysan, Federico Lora, Christopher McCaslin; "Modeling the Transport and Reaction Mechanisms of Copper Oxide CVD;" *Chem. Vap. Deposition* **16** (2010) 336–345.
- [4] Hosein Eshghi and Mehdi Torabi Goodarzi; "Synthesis of CuO nanowires on Cu-foil using thermal oxidation method, a novel annealing process;" *Modern Physics Letters B*, February **30** (2016) 1650039 (12-pages)
- [5] J. Kelly, X. Lin, T. Nogami, O. van der Straten, J. Demarest, J. Li, R. Murphy, X. Zhang, Penny Parks, and D. Edelstein; "Electrodeposited Cu Film Morphology on Thin PVD CuSeed Layers;" *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (12) D3171-D3178 (2013).
- [6] H.T. Hsueh, T.J. Hsueh, S.J. Chang, F.Y. Hung, T.Y. Tsai, W.Y. Weng, C.L. Hsu, B.T. Dai; "CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate;" *Sensors and Actuators B* **156** (2011) 906–911.
- [7] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas; "Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications;" *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **24** (2013) 1004–1011.
- [8] Varadharaja Perumal Srinivasa, Durgajananji Sivalingam, Jeyaprakash Beri Gopalakrishnan and John Bosco Balaguru Rayappan; "Nanostructured Copper Oxide Thin Film for Ethanol Vapor Sensing;" *Journal of Applied Sciences* **12** (2012) 1656–1660.
- [9] Rehman S, Mumtaz a, Hasanain SK "Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles;" *J Nanopart Res* **13** (2010) 2497–507.
- [10] Kavita Borgohain and Shailaja Mahamuni " Formation of single-phase CuO quantum particles " *J Mater Res* **17** (2002) 1220–1223.



شکل ۵: طیف جذب نمونه های مورد مطالعه بر حسب طول موج.

به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه ها، از تحلیل نتایج طیف جذب در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $\alpha=0$ ، استفاده کرده ایم. شکل ۶ نمودار حاصل از انجام این عملیات را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که نمونه با ابعاد بلورکی کوچکتر (نمونه I1) دارای گاف نواری بزرگتر (eV $1/81$)، و نمونه با ابعاد بلورکی بزرگتر (نمونه I2) دارای گاف نواری کوچکتر (eV $1/66$) می باشد. با توجه به گزارش مقالات دیگران [۹ و ۱۰] از آنجا که شعاع اکسیتونی بوهر در این ماده (با در نظر گیری مقادیر متفاوت جرم موثر حامل ها در دیگر گزارش ها) در بازه $6/6$ تا $28/7$ nm ذکر شده است این روند تغییرات می تواند حاکی از وقوع فرایند محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد.



شکل ۶: تحلیل داده های اپتیکی بر حسب تابعی از انرژی فوتون ها.