بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک $CuFeO_2$ تهیه شده به روش محلول شیمیایی

حافظه ممقانی و مجید قناعت‌شعار

آزمایشگاه نانو مغناطیس و نیمرساناهای مغناطیسی، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده – لایه نازک *$CuFeO_2$* روی زیرلایه کوآرتز با استفاده از روش محلول شیمیایی و تکنیک لایه‌نشانی چرخشی تهیه شد و خواص ساختاری و الکترواپتیکی آن پس از بازپخت در گاز آرگون در دمای $750°C$ مورد بررسی قرار گرفت. فازهای تشکیل شده با استفاده از پراش اشعه ایکس مشخص شدند. تراگسیل در بازه‌ی مرئی و گاف انرژی مستقیم *$CuFeO_2$* با استفاده از نتایج طیف تراگسیلی به ترتیب ۳۰–۵۵٪ و ۳/۲ *eV* بدست آمد. با استفاده از اندازه‌گیری اثر هال، رسانایی الکتریکی و چگالی حاملهای بار به ترتیب $۳/۸۷\times۱۰^{-۲}$ *S/cm* و $۱/۴\times۱۰^{۱۷}$ cm^{-3} بدست آمد.

کلید واژه: $CuFeO_2$، لایه نازک، لایه‌نشانی محلول شیمیایی، نیمرساناهای اکسیدی شفاف

Structural and optical properties of $CuFeO_2$ thin films produced by chemical solution deposition

hafezeh Mamaghani and majid ghanaatshoar

Laser and plasma research institute, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, 1983963113, Tehran, Iran

Abstract- transparent conductive $CuFeO_2$ thin films were deposited onto quartz substrate using chemical solution process and then thermally annealed in argon at 750°C. The derived thin films were characterized by x-ray diffraction. The transmission at visible region and direct optical band gap of the $CuFeO_2$ thin films were 30-55 % and 3.2 eV, respectively. The Hall effect measurement showed that the electrical conductivity and carrier concentration of the films are 3.87×10^{-2} S/cm and 1.4×10^{17} cm^{-3}, respectively.

Keywords: $CuFeO_2$, thin film, chemical solution deposition, transparent oxide semiconductor

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]

۱-مقدمه

نیمرساناهای اکسیدی شفاف به دلیل داشتن گاف انرژی پهن و رسانندگی بالا توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. این نیمرساناها کاربرد فراوانی در صنایع اپتوالکترونیک، حسگرهای گازی، نمایشگرهای صفحه تخت، دیودهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی و غیره دارند [۱]. با وجود کاربردهای گسترده نیمرساناهای اکسیدی شفاف، به دلیل نبود نیمرساناهای اکسیدی شفاف نوع p، کاربردهای کمی از آنها برای ساخت ادوات فعال نوری گزارش شده است.

دلافوسیت‌ها اکسیدهای سه‌تایی با فرمول AMO_2 هستند که A یک کاتیون یک ظرفیتی مانند Cu و Ag و M فلز سه ظرفیتی مانند Al، Fe، In و Cr است [۲]. اولین نیمرسانای اکسیدی شفاف نوع p، ساختار دلافوسیتی $CuAlO_2$ بود که لایه نازک آن در سال ۱۹۹۷ با روش لایه‌نشانی پالس لیزری گزارش شد که با شناسایی آن امکان ساخت ادوات نوری شفاف فراهم شد. $CuFeO_2$ اولین دلافوسیت معدنی است که در سال ۱۸۷۳ توسط فریدل کشف شد و برای اولین بار در سال ۱۹۳۵ با روش واکنش حالت جامد توسط سولر و همکارانش ساخته شد. گسترش نیمرساناهای نوع p راه را برای یافتن کاربردهای جدید برای نیمرساناهای اکسیدی شفاف باز کرده است که این مهم به تنهایی با نیمرساناهای نوع n امکان‌پذیر نیست [۳]. $CuFeO_2$ نیمرسانای نوع p است و با رسانندگی نسبتاً بالا در ساخت سلول خورشیدی شفاف، دیودهای نورگسیل، نیمرساناهای مغناطیسی رقیق و غیره کاربرد دارد [۴]. روش‌های متعددی برای ساخت لایه نازک $CuFeO_2$ وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش لایه‌نشانی پالس لیزری، بخار شیمیایی، کند و پاش و محلول شیمیایی اشاره کرد [۵]. روش محلول شیمیایی در مقایسه با روش‌های دیگر آسان، مقرون به صرفه و سریع است و به دستگاه‌های خلأ نیاز ندارد و همچنین قابلیت کنترل ضخامت لایه‌های نانومتری را دارد. در این روش کیفیت و خواص الکترواپتیکی لایه‌ها به پارامترهایی مانند غلظت محلول، ناخالصی وارد شده به ساختار، دمای خشک سازی و دمای بازپخت بستگی دارد [۶].

تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که روش سل-ژل، روش بسیار مفید و مطلوب برای رشد لایه نازک‌های دلافوسیتی است [۳]. $CuFeO_2$ تهیه شده با روش محلول شیمیایی، نسبت به دیگر روش‌های لایه‌نشانی رسانندگی و تراگسیل بالاتری از خود نشان می‌دهد. در این مقاله از روش محلول شیمیایی با تکنیک لایه‌نشانی چرخشی برای ساخت لایه-های نازک $CuFeO_2$ استفاده شده است و خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نانولایه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-روش انجام آزمایش

از مس استات ۱ آبه (با جرم مولی ۱۹۹/۶۵ گرم بر مول) و آهن نیترات ۹ آبه (۴۰۴ گرم بر مول) به عنوان ماده‌ی آغازی استفاده می‌کنیم. از ۲-متااکسی اتانول (با جرم مولی ۷۶/۰۹ گرم بر مول) و مونواتانول آمین به ترتیب به عنوان حلال و پایدار کننده بهره می‌بریم به طوری که غلظت محلول ۰/۲ مولار باشد [۳]. پس از آماده‌سازی محلول، لایه‌نشانی با آهنگ ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ ثانیه روی زیرلایه‌ی کوآرتز انجام شد. برای تبخیر حلال و خارج نمودن ترکیبات آلی، لایه‌های تهیه شده به مدت ۲۰ دقیقه در کوره هوا در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت فرآیند خشک‌سازی قرار گرفتند. این فرآیند ۳ بار برای دستیابی به ضخامت مورد نظر تکرار شد. در هر بار لایه‌نشانی تقریباً به ضخامت ۷۵ نانومتر دست می‌یابیم. در پایان نانولایه‌ها به مدت یک ساعت در کوره خلأ در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در حضور اتمسفر گاز آرگون و فشار زیر ۱۰ میلی بار قرار گرفتند.
بازپخت این نمونه در هوا نمی‌تواند انجام شود چون منجر به تولید cu^{2+} می‌شود و در نتیجه فاز $CuFe_2O_4$ فاز غالب خواهد بود. اما در حضور گاز آرگون دو گذار $cu^{+} \rightarrow cu^{2+}$ و سپس $cu^{2+} \rightarrow cu^{+}$ اتفاق می‌افتد، در حالی که در هوا گذار دوم رخ نمی‌دهد. در نتیجه پارامتر دمای بازپخت نیز در سنتز $CuFeO_2$ مهم است و تشکیل آن به دمای بالا نیاز دارد.
خواص ساختاری نمونه با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (ساخت شرکت Bruker با گسیل خط طیفی CuK_{α}) و خواص الکتریکی آن با استفاده از چیدمان آزمایشگاهی پروب چهار نقطه‌ای و اثر هال مورد مطالعه قرار گرفته است. طیف تراگسیلی و انعکاسی نمونه نیز با

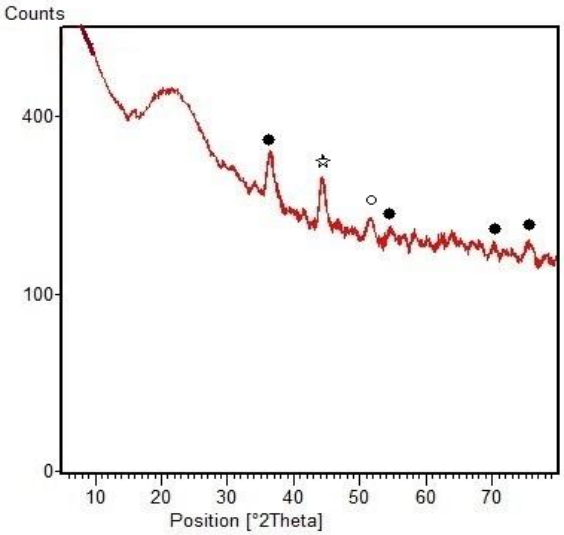
[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]

استفاده از طیف سنج Avantes مدل ۳۶۴۸ تعیین شده-اند.

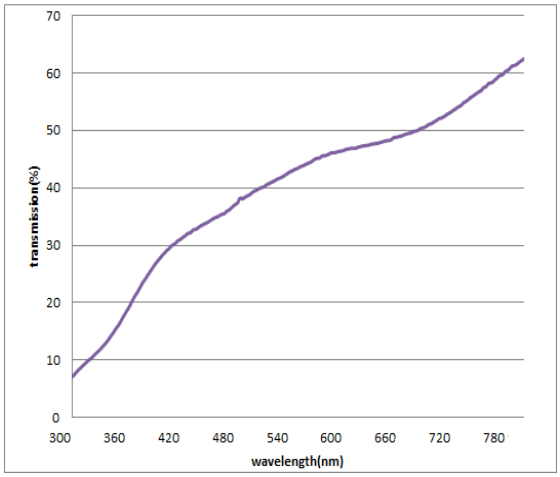
۳-نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس از لایه‌نازک $CuFeO_2$ در شکل ۱ نشان داده شده است. هما نطور که ملاحظه می‌شود فاز اصلی $CuFeO_2$ مطابق (۷۵/۶۱، ۶۴/۰۱، ۵۱/۸۰، ۲۲/۲۹)=$2\theta^{\circ}$ تشکیل شده است. به علت پایین بودن دما برای کامل شدن واکنش، علاوه بر فاز $CuFeO_2$، دو فاز اضافی $CuFe_2O_4$ در (۳۶/۵۵°)=2θ و CuO در (۴۴/۴۵°)=2θ ظاهر شده‌اند. با توجه به غالب بودن فاز $CuFeO_2$ و عدم دسترسی به کوره خلأ با دمای بالاتر به همین مقدار حرارت‌دهی اکتفا کردیم.

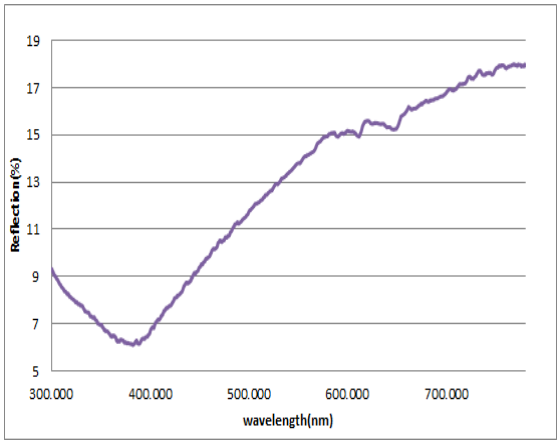
طیف تراگسیل لایه نازک $CuFeO_2$ در شکل ۲ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که در بازه‌ی مرئی ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر تراگسیل نمونه ٪۳۰-۵۵ است. تراگسیل این نمونه کمتر از $CuCrO_2$ و $CuAlO_2$ است که دلیل آن گذار اوربیتال‌های d-d آهن است [۶]. در شکل ۳ طیف انعکاسی $CuFeO_2$ بدست آمده است. از این طیف برای تعیین ضخامت و ضریب شکست نمونه استفاده می‌شود که به ترتیب برابر با ۲۲۰ نانومتر و ۱/۷۴ است.



شکل ۱: طیف پراش اشعه ایکس(● → $CuFeO2$، ○ → $CuFe_2O_4$، ☆ → CuO).



شکل ۲: طیف تراگسیلی لایه نازک $CuFeO_2$.



شکل ۳: طیف انعکاسی لایه نازک $CuFeO_2$.

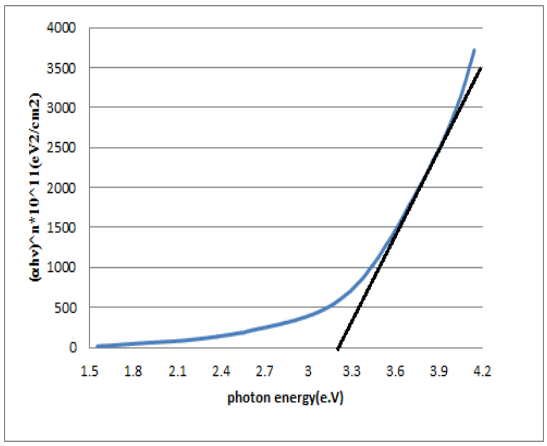
اوربیتال‌های (Cu 3d + O 2p) و (Cu $3d_{Z^2}$ + 4s) به ترتیب نوار ظرفیت و نوار رسانش دلافوسیت $CuFeO_2$ را شکل می‌دهند. در گذار الکترون از (Cu 3d + O 2p) به (Cu $3d_{Z^2}$ + 4s) گاف انرژی ماده طی می‌شود [۶]. لبه‌ی جذب در ۲۷۵ نانومتر ظاهر می‌شود که متناظر با تحریک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش است. از لبه جذب برای تعیین گاف انرژی استفاده می‌شود.

ضریب جذب را می‌توان با استفاده از قانون بیر-لامبرت بدست آورد که به صورت زیر است:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln(\frac{1}{T}) \ . \qquad (۱)$$

در این رابطه d ضخامت لایه و T تراگسیل نور را نشان می‌دهد. با استفاده از فرمول تاک که با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]



شکل ۴: نمودار گاف انرژی $CuFeO_2$.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \qquad (۲)$$

محاسبه‌ی گاف انرژی لایه‌های نازک $CuFeO_2$ را انجام دادیم. در این رابطه E_g گاف انرژی، hv انرژی فوتون و A و n ضرایب ثابت هستند [۷،٦]. برای گذارهای مستقیم، n برابر ۲ و برای گذارهای غیرمستقیم، n برابر ۰/۵ است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون (hv) و تعیین محل تقاطع آن با محور انرژی می‌توان مقدار گاف انرژی را بدست آورد. در شکل ۴ گاف انرژی مستقیم نمونه نشان داده شده است که برابر با ۳/۲ eV است.

رسانندگی در این ترکیب به دلیل حضور اکسیژن اضافی و یا کمبود فلز در ساختار شبکه‌ای است. حضور اکسیژن اضافی در نقاط فرعی شبکه به عنوان تله‌ای برای گیراندازی الکترون‌ها عمل می‌کند. در اثر این فرآیند در نوار ظرفیت حفره‌ای ایجاد می‌شود. این حفره عامل رسانندگی $CuFeO_2$ است [۸]. تحرک‌پذیری و چگالی حامل‌های بار با استفاده از اثر هال اندازه‌گیری شد. مقاومت ویژه لایه نازک با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho=1/en\mu. \qquad (۳)$$

در این رابطه n چگالی حامل‌های بار و μ تحرک‌پذیری حامل‌ها است. برای بهبود خواص الکتریکی و افزایش رسانندگی σ=enμ می‌توان از یک کاتیون دو ظرفیتی به عنوان ناخالصی استفاده کرد [۵]. نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری اثر هال نشان می‌دهد که تحرک‌پذیری و چگالی حاملهای بار به ترتیب برابر با ۱/۷۳ $cm^2/V.s$ و $۱/۴\times۱۰^{۱۷}$ cm^{-3} است. به این ترتیب، رسانندگی $CuFeO_2$ برابر با $۳/۸۷\times۱۰^{-۲}$ S/cm خواهد بود. رسانندگی الکتریکی با استفاده از روش محلول شیمیایی در مقایسه با روش‌های فیزیکی تحت خلأ بیشتر است [۳].

۴-نتیجه‌گیری

در این مقاله نانولایه $CuFeO_2$ به روش محلول شیمیایی و تکنیک لایه‌نشانی چرخشی بر روی زیرلایه کوآرتز تهیه شد. خواص ساختاری و الکترواپتیکی نمونه مورد بررسی قرار گرفت. پراش اشعه ایکس، فاز اصلی $CuFeO_2$ را به همراه دو فاز اضافی نشان می‌دهد. تراگسیل $CuFeO_2$ در بازه مرئی ٪ ۵۵-۳۰ و گاف انرژی مستقیم آن ۳/۲ eV بدست آمد. با استفاده از نتایج اثر هال، رسانندگی $CuFeO_2$ برابر با $۳/۸۷\times۱۰^{-۲}$ S/cm است. نتایج نشان می‌دهند که لایه نازک تهیه شده با روش محلول شیمیایی تراگسیل و رسانندگی بالاتری نسبت به دیگر روش‌های لایه‌نشانی دارد. از این رو این روش، روش مناسبی برای ساخت لایه نازک $CuFeO_2$ است.

مراجع

[1] K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, *Properties of copper-aluminum oxide films prepared by solution methods*,**Thin Solid Films,** 411 (2002) 129–133.

[2] V. Jayalakshmi, R. Murugan, B. Palanive, *Electronic and structural properties of CuMO2 (M = Al, Ga, In)*, **Journal of Alloys and Compounds,** 388 (2005) 19-22.

[3] H. Y. Chen, J. H. Wu, *Transparent conductive CuFeO2 thin films prepared by sol-gel processing*, **Applied Surface Science,** 258 (2012) 4844– 4847.

[4] L. Zhang , P. Li, K. Huang, Z. Tang, G. Liu, Y. Li, *Chemical solution deposition and transport properties of epitaxial CuFeO2 thin films*, **Materials Letters,** 65 (2011) 3289–3291.

[5] Z. Deng, X. Fang, S. Wu, Y. Zhao, W. Dong, J. Shao, Sh. Wang, *Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO2 thin films prepared by sol-gel method*, **Journal of Alloys and Compounds,** 577 (2013) 658–662.

[6] H. Y. Chen, J. H. Wu, *Characterization and optoelectronic properties of sol-gel-derived CuFeO2 thin films*, **Thin Solid Films,** 520 (2012) 5029–5035.

[7] D.S. Kim, S.J. Park, E.K. Jeong ,H.K. Lee, S.Y. Choi, *Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO2 thin film*, **Thin Solid Films,** 515 (2007) 5103–5108.

[8] D. H. Choi, S. J. Moon, J. S. Hong, S. Y. An, *Impurity dependent semiconductor type of epitaxial CuFeO2 (111) thin films deposited by using a pulsed laser deposition*, **Thin Solid Films,** 517 (2009) 3987–3989.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]