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

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 اکسیدکادمیوم‌روی *CdZnO* به ضخامت متوسط ۱۵۵ نانومتر بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با روش سل ژل رشد داده شدند. سپس لایه‌های آماده شده در دماهای۴۵۰،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- اکسیدکادمیوم‌روی، 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 mohammadi[1], Morteza izadifard[1], mohamad ebrahim ghazi[1] and bahram bahramian[2]

[1]Department of Physics, shahrood University of Tecnology , shahrood
[2]Department 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, 500^0c. Crystal Structure and optical properties of the samples have been investigated by UV-VIS spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD) and scanning electeron 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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

۱- مقدمه

درسالهای اخیرلایه‌های 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 نسبتا کم هزینه‌ای نظیر روش سل-ژل و یا روش تجزیه‌گرمایی افشانه‌ای و الکتروانباشت تهیه نمود، CdO وZnO دواکسید نیمرسانای شفاف از نوع n می باشند. در میان اکسیدهای نیمرسانای شفاف، اکسید کادمیوم بدلیل داشتن مقاومت ویژه ذاتی کم حدود $1\times10^{-3}\Omega cm$ از اهمیت ویژه ای برخوردار است. این ماده دارای گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۲/۵۹ و ۲/۰۶ الکترون‌ولت و ساختار بلوری مکعبی است[1].

از سوی دیگر اکسیدروی نیز یکی ازترکیبات نیمرسانای محبوب از گروه $II-VI$ می باشد که دارای گاف نواری مستقیم(۳/۲ev 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- نحوه‌ی‌تهیه نمونه‌ها

برای تهیه فیلم‌های نازکCdZnO به روش سل_ژل ابتدا محلولهای نیم مولار استات‌روی $[Zn(COOH_3)_2]$ و استات کادمیوم $[Cd(COOH_3)_2]$ بطور جداگانه آماده شدند. ترکیب این دو محلول توسط یک همزن مغناطیسی در دمای 60^0c 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 خشک سازی لایه‌ها در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد انجام پذیرفت. سپس نمونه‌های آماده شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در یک کوره تیوپی به مدت یک ساعت بازپخت شدند. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف های عبور و بازتاب آنها با استفاده از یک دستگاه طیف سنج مدل (uv-160) شرکت shimadzu اندازه گیری شدند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از یک دستگاه پراش اشعه x مدل BRUKER AXS-B8-ADVANCE ساخت تابش cuk_α با طول موج $\lambda=$ ۱/۵۴۰۶ آنگستروم و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) استفاده شد. ضخامت متوسط لایه‌ها با استفاده از داده‌های طیف تراگسیل و نرم افزار پوما بدست آمدند.

۳-بررسی خواص ساختاری

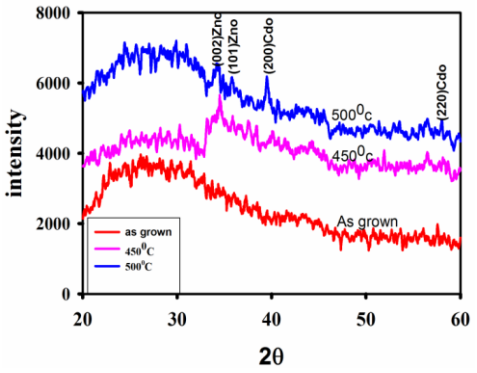
در شکل (۱) طیف‌های پراش پرتو XRD نوعی ثبت شده برای لایه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، نمونه بدون بازپخت کاملاً آمورف بوده و در طیف XRD آن هیچ قله‌ای که نشانگرتشکیل ساختار بلوری باشد مشاهده نمی شود. اما با افزایش دمای بازپخت تاحدود ۵۰۰ 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 گزارش های سایر گروه های تحقیقاتی می باشد[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]:

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \qquad (۱)$$

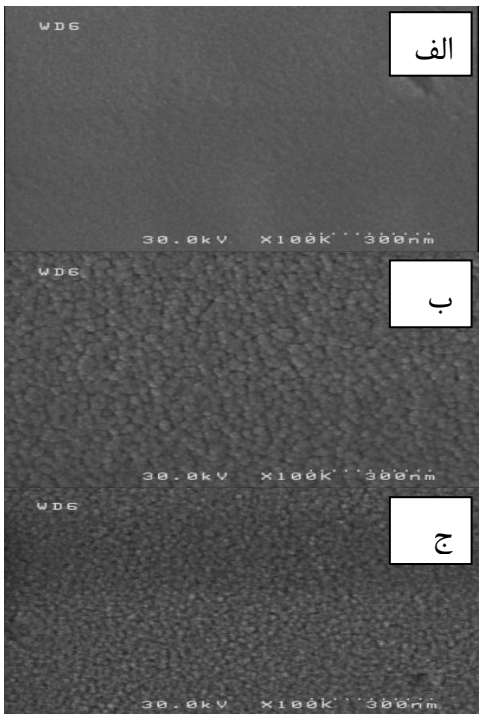
که در این رابطه β پهنای بیشینه قله‌یXRD درنصف ماکزیمم و θ زاویه پراش می‌باشد. اندازه متوسط دانه‌ها برای نمونه بازپخت شده دردمای 500^0c که قله های طیف XRD دارای وضوح بهتری است حدود ۴۰nm بدست آمد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]



شکل۱: طیفهای XRD نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده‌در دماهای ۴۵۰و۵۰۰درجه‌ی 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 می‌شود ابعاد دانه‌ها و چینش آنها با تغییر دمای بازپخت تغییر می‌کنند. برجستگی این دانه‌ها در نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر است.

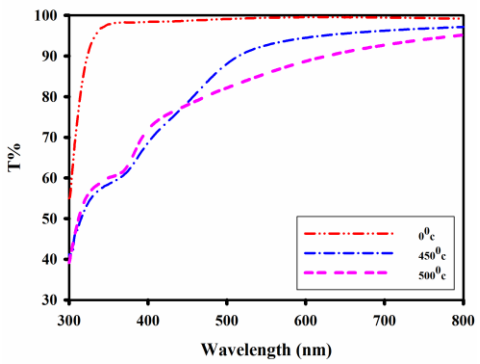


شکل۲: تصاویر SEM الف)بدون‌بازپخت ب)بازپخت ۴۵۰درجه سانتیگراد ج)بازپخت ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

با افزایش دمای بازپخت به نظر می رسد ابعاد دانه‌ها کوچکتر و سطح یکنواخت‌تر شده است. ابعاد متوسط دانه‌ها برای نمونه‌های بازپخت شده حدود ۴۵nm می باشد که در توافق با اندازه بدست آمده توسط رابطه شرر می باشد. نتایج این بررسی در توافق با تصاویر XRD و همچنین طیف تراگسیل نمونه‌ها می باشد.

۴-بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها طیف تراگسیل آنها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا۸۰۰ نانومتر ثبت شدند. طیف‌های عبوری حاصل از دستگاه طیف‌سنج نوری در شکل (۲) برای سه نمونه آورده شده‌است. همانطور که در این شکل دیده می شود افزایش دمای بازپخت باعث کاهش شفافیت نمونه‌ها می گردد، به طوری که در ناحیه طول موجی ۸۰۰-۵۰۰ نانومتر برای نمونه های بازپخت شده در دماهای 450^0c و 500^0c به ترتیب ۹۰٪ و ۸۵٪ می باشند. همانگونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، با تغییر دمای بازپخت شفافیت نمونه‌ها در ناحیه طول موجی ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر بین حدود ۶۰٪ تا۹۰٪ تغییر می کند. مقایسه طیف‌های عبور نشان می‌دهد که عملیات بازپخت باعث کاهش درصد عبور از نمونه‌ها می‌گردد. کاهش شفافیت ممکن است به دلیل کدر شدن لایه‌ها و یا افزایش مراکز پراکننده در اثر عملیات بازپخت باشد.



شکل۳: طیف تراگسیل نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد.

همچنین لبه جذب در نمونه‌های بازپخت شده با افزایش طول موج به آرامی تغییر می‌کند که این می تواند به دلیل تأثیر گذارهای مستقیم و غیرمستقیم در فرایند جذب باشد. همانطور که اندازه‌گیری‌های XRD نشان دادند افزایش دمای بازپخت باعث بهبود کیفیت ساختاری نمونه‌ها گردید که این مسئله می تواند با چگال‌تر شدن لایه‌ها همراه باشد. این مسئله نیز احتمالاً می‌تواند از عوامل دیگر کاهش درصد عبور از لایه‌ها با انجام عملیات بازپخت باشد. ضخامت لایه‌ها (t) با استفاده از داده‌های

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

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]:

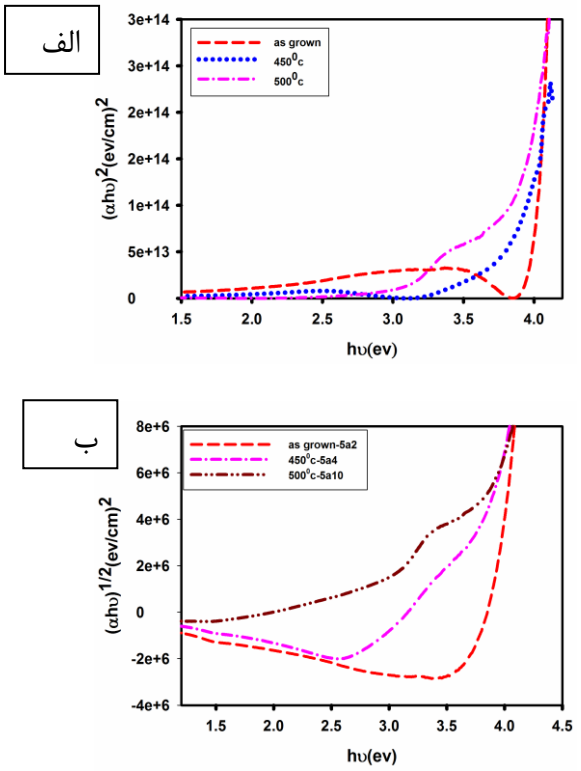
$$\alpha = -[\ln(T/(1-R)^2)]/t \qquad (۲)$$

که در این رابطه t ضخامت و T میزان عبور اپتیکی وR میزان بازتاب اپتیکی لایه است. گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون $(h\upsilon)$ و تقاطع آن با محور افقی از رابطه‌ی (۳) که به رابطه‌ی تاوس معروف است، بیان می‌شود [4,5].

$$\alpha h\upsilon = A(h\upsilon - E_g)^n \qquad (۳)$$

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

که در این رابطه E_g گاف نواری نمونه ها ، hυ انرژی فوتون فرودی می‌باشد. نتیجه‌ی 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

مقادیر گاف انرژی بدست آمده در جدول (۱) گزارش شده‌است. همانطور که این نتایج نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت گاف نواری مستقیم حدود ۱۱ میلی‌الکترون‌ولت و گاف نواری غیرمستقیم ۳۸ میلی‌الکترون‌ولت کاهش یافته است.

جدول شماره ۱

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

۵-نتیجه گیری

در این مقاله ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه‌های نازک اکسید کادمیوم روی، رشد داده شده با روش سل-ژل روی زیر لایه‌های شیشه‌ای که در دماهای مختلفی بازپخت شده‌اند، مورد بررسی قرارگرفتند. نتایج این بررسی نشان داد که نمونه بدون بازپخت کاملاً آمورف بوده و پس از عملیات بازپخت ساختار چند بلوری CdZnO تشکیل می‌شود که با افزایش دمای بازپخت نمونه‌ها به سمت بلورینگی نیز پیش می روند. بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد ساختارمکعبیCdO با جهتگیری های [۲۰۰]، [۲۲۰] و ساختار هگزاگونالی ZnO با جهتگیری های [۱۰۱]، [۰۰۲] می شود. طیف تراگسیل نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت شفافیت نمونه‌ها بین حدود ۶۰٪ تا ۹۰٪ تغییر می کند. گاف‌نواری مستقیم نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت حدود ۱۱ میلی‌الکترون‌ولت و گاف نواری غیرمستقیم آنها نیز ۳۸ میلی‌الکترون‌ولت کاهش می‌یابد. تصاویر SEM ثبت شده از نمونه‌ها نشان دادند که لایه‌ها دارای سطحی نسبتاً یکنواخت بوده و عملیات بازپخت باعث افزایش اندازه دانه‌ها شده است.

مراجع

[1] Saliha Ilicana,*, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, 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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]