بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

\

بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی؛ اثر فوتو رسانش

زهرا تفکری شوقی؛ حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود، شاهرود

چکیده- لایه های نازک اکسید مس با حجم های مختلف (۴۰، ۵۰ و ۷۰ *ml*) از محلول استات مس با روش افشانه تجزیه حرارتی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. نمونه ها با استفاده از تصاویر *FESEM*، طیف های *XRD* و *UV-Vis* و نیز مشخصه *I-V* تحت بررسی قرار گرفتند. دریافتیم کلیه نمونه ها با نانو ساختارهای بس بلوری با جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) رشد یافته اند. همچنین معلوم شد نمونه رشد یافته در حجم *ml* ۵۰ با توجه به شرایط بهینه ساختاری (بزرگترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم نواقص بلوری) و اپتیکی (کوچکترین گاف نواری و بیشترین جذب نوری) از شرایط بهینه فوتو رسانایی در گستره نور مرئی برخوردار است.

کلید واژه- اکسید مس، افشانه تجزیه حرارتی، فوتو رسانایی، نانو ساختار، نور مرئی

A study on the physical properties of nanostructured CuO thin films prepared by spray pyrolysis technique; Photoconductivity effect

Zahra Tafakori shoughi; Hosein Eshghi

Department of Physics, University of Shahrood, Shahrood, Iran

Abstract- Cupric oxide (CuO) thin films were prepared by spray pyrolysis technique on glass substrate with various volumes (40, 50 and 70 ml) of copper acetate precursor solution. Samples were characterized by FESEM images, XRD and UV-Vis. spectra, and also I-V characteristics. We found all samples are polycrystalline nanostructures mainly grown along (002) direction. Also it was revealed that the one which is grown with the precursor volume of 50 ml with optimum structural (highest crystallite size and lowest defect density), and optical (lowest band gap and highest optical absorbance) condition have the optimum photoconductivity property in the visible range.

Keywords: CuO, spray pyrolysis, photoconductivity, nanostructure, visible light

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]

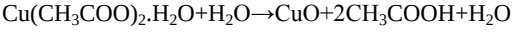
مقدمه

اکسید مس (CuO) از معدود نیمرساناهای ذاتی نوع P با گاف نواری باریک 1/2-2/1 eV دارای ساختار مونوکلینیک، با شفافیت جزئی در محدوده نور مرئی بشمار می آید [1]. لایه های نازک این ماده غالبا دارای رنگ قهوه‌ای تیره و متمایل به سیاه است. این تیرگی ناشی از باریکی گاف نواری و گذار های مستقیم بین نواری می‌باشد [6]. این امر موجب جذب بالای نور مرئی شده و می تواند در قطعات اپتیکی نظیر سلول های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرد. این ماده هم چنین به دلایلی نظیر فراوانی ماده اولیه، غیر سمی بودن، تولید آسان و توانایی تغییر و بهینه سازی خواص فیزیکی آن با استفاده از روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی نظیر رسوب بخار شیمیایی [2]، افشانه تجزیه حرارتی [3] و غیره مورد توجه قرار گرفته است. این ماده یکی از اکسید های معدنی مهم به منظور بکار گیری در قطعاتی همچون سلول های خورشیدی، قطعات الکتروکرومیک و حسگر های گازی به دلیل دسترسی فراوان، ضریب جذب بالا و قیمت پایین محسوب می شود [4].

در این مقاله از روش مقرون به صرفه افشانه تجزیه حرارتی استفاده کرده و خواص فیزیکی و همچنین اثر فوتورسانایی لایه های نازک CuO که با حجم‌های متفاوت محلول اسپری تهیه شده اند مورد بررسی قرار داده ایم.

روش تهیه نمونه ها

برای تهیه لایه های نازک اکسید مس، پودر استات مس یک آبه را در آب یون زدایی شده حل کرده و محلول ۰/۱۵ M استات مس تهیه کرده ایم. این محلول جهت تهیه لایه های مورد نظر بر روی زیرلایه شیشه در حجم های مختلف (۴۰، ۵۰ و ۷۰ ml) – بترتیب نمونه های V۱، V۲ و V۳ - افشانده شده اند. انتظار می رود طی فرایند تجزیه حرارتی، سازوکار واکنش شیمیایی به صورت زیر رخ دهد [۵]:

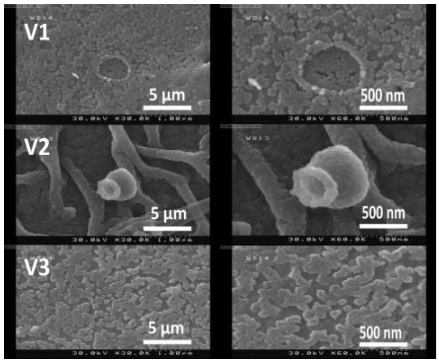


$$Cu(CH_3COO)_2.H_2O+H_2O \rightarrow CuO+2CH_3COOH+H_2O$$

در طی هر مرحله زیرلایه های تمیز شده تا دمای ۴۴۰°C در دستگاه افشانه گرمادهی شده و سپس عملیات افشاندن محلول تحت فشار هوا (۱/۱ bar) انجام شد. در این فرایند فاصله افشانه از زیرلایه ها ۳۵ cm بوده است.

تحلیل ساختاری نمونه ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی CuKα (۱/۵۴۰۵ Å) و مورفولوژی سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. خواص اپتیکی لایه ها به کمک طیف عبوری و جذبی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه ۳۰۰- nm ۱۱۰۰ اندازه گیری شد.

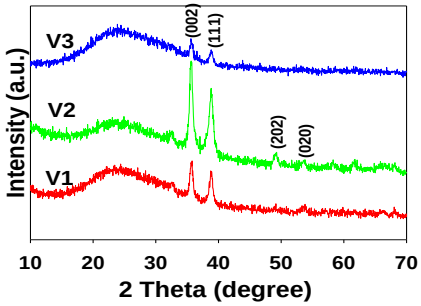
۱- مورفولوژی سطح



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه‌های نازک اکسید مس برای نمونه های تهیه شده در حجم های متفاوت.

شکل۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی نمونه ها را در مقیاس های ۵ میکرون و ۵۰۰ nm نشان می دهد. اگرچه تصاویر مربوط به نمونه های V۱ و V۳ نشانگر سطوحی یکنواخت همراه با با دانه هایی به ترتیب به ابعاد ۵۰ و ۱۰۰ nm می باشد، نمونه V۲ دارای سطحی متخلخل همراه با رشته هایی در هم تنیده و ذراتی گل مانند است که آن را از دو نمونه دیگر متمایز می سازد.

۲- خواص ساختاری



شکل ۲: طیف XRD لایه های اکسید مس با حجم های مختلف محلول.

طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است. نمودار پراش در نمونه ها حاکی از ساختار های بسلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات اصلی

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]

(۰۰۲) و (۱۱۱) واقع در زوایای ۳۵/۵۶° و ۳۸/۷۴° می باشند. این نتایج نشانگر آن است که نمونه V۲ با حجم محلول ۵۰ ml همچنین دارای قله های ضعیف دیگری در راستاهای (۲۰۲) در زوایه ۴۸/۸۶° و (۰۲۰) در زاویه ۵۳/۸۵° می باشد. حضور این قله ها به همراه بزرگی شدت نسبی قله های اصلی یاد شده حاکی از بهبود شرایط بلورینگی این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه هاست.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه اندازه بلورک ها (D)، چگالی در رفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ε) با توجه به روابط زیر پرداخته ایم [۵]:

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

$$\delta = 1/D^2 \quad (۲)$$

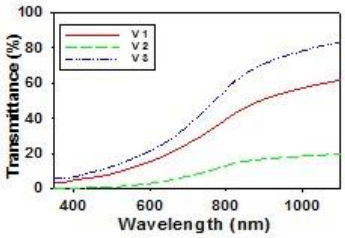
$$\varepsilon = \lambda/D\sin\theta - \beta/\tan\theta \quad (۳)$$

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

جدول ۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲).

نمونه	D (nm)	δ (×۱۰$^{-۲}$ nm^{-2})	ε (×۱۰$^{-۳}$)
V۱	۱۵/۹۱	۰/۳۹۱	۱/۷۰
V۲	۲۵/۰۹	۰/۱۵۹	۱/۱۹
V۳	۱۴/۷۶	۰/۴۸۵	۲/۱۰

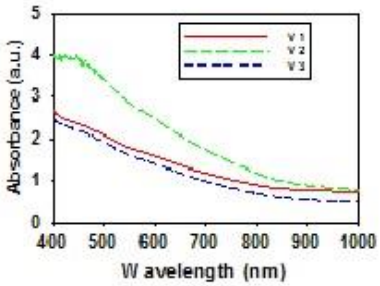
۳- خواص اپتیکی



شکل ۳: طیف عبور اپتیکی لایه های نازک اکسید مس رشد یافته در حجم های مختلف.

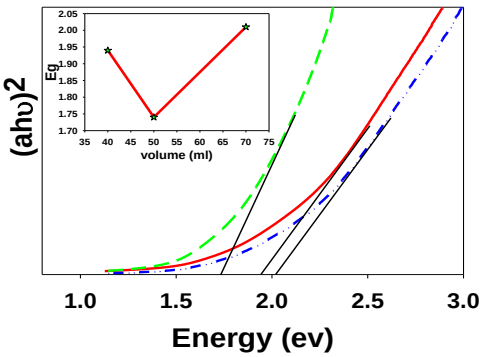
شکل ۳ طیف عبور اپتیکی لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی nm (۴۰۰-۷۰۰) نمونه V۲ از کمترین عبور و نمونه V۳ از بیشترین عبور برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند عمدتا ناشی از میزان رسانندگی الکتریکی نسبی لایه ها (بخش ۴) که در مقدار نسبی فلز-گونی و یا عایق-گونی لایه ها موثرند باشد.

بنا بر گزارشات منتشر شده لایه های CuO به عنوان یک نیمرسانایی با گذار مجاز مستقیم بین نواری عمل می کند به طوری که در طی این گذارها، ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می باشد [۵]. شکل ۴ نمودار تغییرات طیف جذب لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد.



شکل ۴: طیف جذبی نمونه های مورد مطالعه برحسب طول موج.

از آنجا که اکسید مس نیمرسانایی با گذارهای مستقیم بین نواری است جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها، با ترسیم نمودار $(ah\upsilon)^2$ بر حسب $h\upsilon$ و برونیابی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای a=0 بزرگی گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها مشخص شده است. شکل ۵ نمودار حاصل از انجام این عملیات را به منظور تعیین گاف نواری مستقیم اپتیکی و تصویر ضمیمه نتایج حاصل از این تحلیل مربوط به مقادیر گاف نواری را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (نمونه V۲) دارای کوچکترین گاف نواری (۱/۷۴ eV)، و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (نمونه V۳) دارای بزرگترین گاف نواری (eV ۲/۰۱) می باشد که می تواند دلیلی بر وقوع محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد.

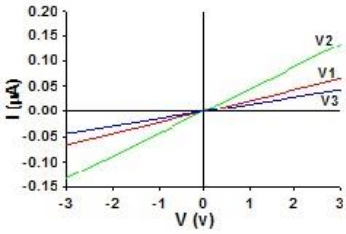


شکل ۵: تحلیل داده های اپتیکی بر حسب تابعی از انرژی فوتون ها. تصویر ضمیمه تغییرات بزرگی گاف نواری لایه ها را نشان می دهد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]

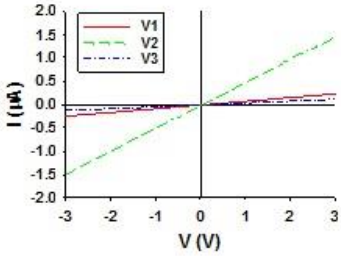
۴- خواص الکتریکی

شکل ۶ نمودار جریان - ولتاژ را در این نمونه ها نشان می دهد. این داده ها بیانگر این واقعیت است که نمونه V۲ از بیشترین رسانندگی الکتریکی (خاصیت فلز-گونی) و نمونه V۳ از کمترین میزان رسانندگی (خاصیت عایق-گونی) برخوردار می باشد. این نتایج به خوبی با رفتار عبور اپتیکی لایه ها در توافق است.



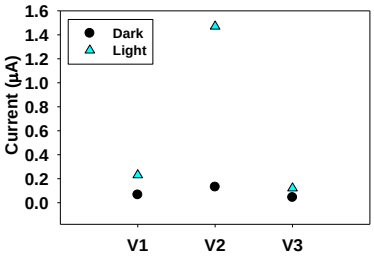
شکل ۶: مشخصه جریان- ولتاژ در نمونه های رشد یافته در تاریکی.

۵- خواص فوتو رسانایی



شکل ۷: نمودار جریان- ولتاژ نمونه ها در معرض تابش نور مرئی.

برای بررسی اثر فوتو رسانایی، نمونه های مورد مطالعه را تحت تابش نور مریی (لامپ هالوژن) قرار دادیم. شکل ۷ نمودار جریان- ولتاژ نمونه ها را تحت تابش نشان می دهد. چنانچه پیداست هر سه نمونه نسبت به تابش نور حساسیت نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه ها عبور کرده است. این موضوع با توجه به تولید زوج الکترون- حفره های تشکیل شده در لایه ها بر اثر تابش فوتون های نوری در شرایط $h\upsilon \geq E_g$ امری قابل انتظار است. به منظور مقایسه حساسیت نوری در این نمونه ها مقادیر جریان الکتریکی عبوری از نمونه ها به ازای ولتاژ اعمالی ۳ V را در شرایط تاریکی و در معرض تابش نور مرئی را شکل ۸ نشان داده ایم. همانطور که پیداست نمونه V۲ از بیشترین تغییرات نسبی جریان الکتریکی ($I_{Light}/I_{Dark} \approx 11$) و نمونه V۳ از کمترین مقدار (۳ ≈) بر خوردار است. این تغییرات می تواند ناشی از تاثیر عوامل مختلف از جمله میزان جذب اپتیکی، مقدار گاف نواری، اندازه بلورک ها و نیز میزان ناراستی های بلوری در لایه مورد مطالعه باشد.



شکل ۸: جریان الکتریکی عبوری در نمونه ها ی مورد مطالعه.

نتیجه گیری

لایه های نازک نانوساختار اکسید مس به روش اسپری پایرولیز با حجم های مختلف محلول اسپری بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات حجم محلول بوده و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسبلوری در راستای ترجیحی (۰۰۲) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها، تراکم نقایص بلوری و نیز بهبود خواص فوتورسانایی به ازای حجم محلول ml ۵۰ می باشد. لایه ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه eV ۲/۰۱ – ۱/۷۴ هستند به طوری که نمونه V۲ دارای کمترین گاف نواری نسبت با سایر نمونه هاست. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها توسط ابعاد بلورک ها تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل می شود. نتایج فوتو رسانایی نمونه نشانگر آن است که این نمونه (V۲) از بیشترین حساسیت نوری به نور مرئی برخوردار می باشد.

مراجع

[1] Jun Hu, Dongdong Li, Jia G. Lu; "Effects on Electronic Properties of Molecule Adsorption on CuO Surfaces and Nanowires"; *J. Phys. Chem. C* ***114*** *(2010) 17120–17126.*

[2] David Arana-Chavez, Edward Toumayan, Federico Lora,; "Modeling the Transport and Reaction Mechanisms of Copper Oxide CVD"; *Chem. Vap. Deposition* ***16*** *(2010) 336–345.*

[3] Tsuyoshi Kosugi; "Novel Spray-Pyrolysis Deposition of Cuprous Oxide Thin Films"; *J. Am. Ceram. Soc.* ***81*** *(1998) 3117–3124.*

[4] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, "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.*

[5] Varadharaja Perumal Srinivasa, Durgajananji Sivalingam, Jeyaprakash Beri Gopalakrishnan; "Nanostructured Copper Oxide Thin Film for Ethanol Vapor Sensing"; *Journal of Applied Sciences* ***12*** *(2012) 1656-1660.*

[6] J. Y. Park, T. H. Kwon,S. W. Koh, and Y. C. Kang; "Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films"; *Bull. Korean Chem. Soc.****32*** *(2011), No.4, 1331-1335.*

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]