

تأثیر عملیات بازیخت بر ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه‌های نازک CdZnO رشد داده شده به روش سل-ژل

سمیرا ولی محمدی^۱

مرتضی ایزدی فرد^۲

محمد ابراهیم قاضی^۲

بهرام بهرامیان^۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۹

تاریخ تصویب: ۹۳/۴/۱۳

چکیده

ابتدا لایه‌های نازک اکسید کادمیوم روی CdZnO به ضخامت متوسط ۱۵۵ نانومتر بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با روش سل-ژل چرخشی رشد داده شدند. سپس لایه‌های آماده شده در دماهای ۵۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد بازیخت شدند. خواص اپتیکی و ساختاری این نمونه‌ها با استفاده از نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های طیف عبور

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود؛ s_v_m20011@yahoo.com

^۲ دانشیار فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

^۳ دانشیار شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

و بازتاب و پراش پرتو ایکس و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که عملیات بازیخت باعث ساختار بلوری تر لایه‌ها می‌شود. همچنین شفافیت لایه‌ها و گاف نواری آنها با افزایش دمای بازیخت کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: اکسید کادمیوم روی، سل‌ژل، لایه‌نازک، نیمرساناهای شفاف.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر لایه‌های نازک نیمرسانای شفاف بر پایه اکسیدهای نیمرسانای شفاف (TCO) اکسیدروی (ZnO) و اکسید کادمیوم (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 نسبتاً کم هزینه‌ای نظیر روش سل-ژل و یا روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای و الکتروانباشت تهیه نمود، CdO و ZnO دو اکسید نیمرسانای شفاف از نوع n می‌باشند. در میان اکسیدهای نیمرسانای شفاف، اکسید کادمیوم بدلیل داشتن مقاومت ویژه ذاتی کم حدود $1 \times 10^{-3} \Omega cm$ از اهمیت ویژه‌ای 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 اکسید روی نیز یکی از ترکیبات نیمرسانای گروه $II-VI$ می‌باشد که دارای گاف نواری مستقیم (۳/۲eV در دمای اتاق) و انرژی اکسایشی 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- نحوه تهیه نمونه‌ها

برای تهیه فیلم‌های نازک CdZnO به روش سل-ژل ابتدا محلولهای نیم مولار استات روی $[Zn(COOH_3)_2]$ و استات کادمیوم $[Cd(COOH_3)_2]$ بطور جداگانه آماده شدند. ترکیب این دو محلول توسط یک همزن مغناطیسی در دمای $60^\circ C$ 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 خشک‌سازی لایه‌ها در دمای 250 درجه سانتیگراد انجام پذیرفت. سپس نمونه‌های آماده شده در دماهای 450 و 500 درجه سانتیگراد در یک کوره استوانه‌ای به مدت یک ساعت بازپخت شدند. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های عبور و بازتاب آنها با استفاده از یک دستگاه طیف سنج مدل (UV-160) شرکت Shimadzu اندازه‌گیری شدند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از یک دستگاه پراش اشعه X مدل BRUKER AXS-B8-ADVANCE با خط تابش $CuK\alpha$ با طول موج $\lambda = 1/54.06$ آنکستروم 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

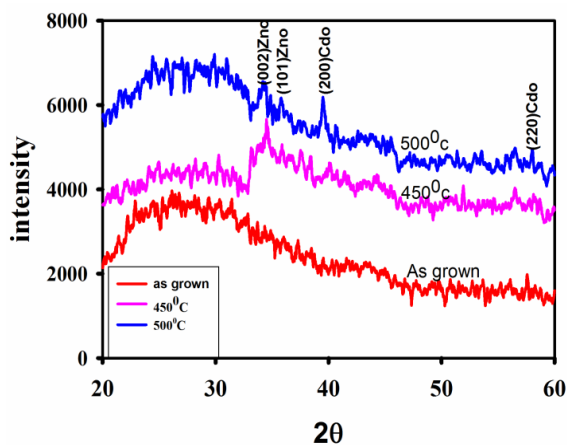
در شکل (۱) طیف‌های پراش پرتو XRD نوعی ثبت شده برای لایه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 450 ، 500 نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، نمونه بدون بازپخت کاملاً آمورف بوده و در طیف XRD آن هیچ قله‌ای که نشانگر تشکیل ساختار بلوری باشد مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش دمای بازپخت تا حدود 500 درجه سانتیگراد شاهد ظهور قله‌های نسبتاً ضعیفی که مربوط به پراش از صفحات (200) و (220) اکسید کادمیوم و صفحات (101) و (002) اکسید روی، هستیم که این

می تواند نشانگر تشکیل ساختار چند بلوری اکسید کادمیوم روی باشد. این نتایج نشان می دهد که عملیات بازیخت برای بهبود ساختار بلور CdZnO ضروری است. نتایج بدست آمده از اندازه گیری های XRD در توافق با گزارش های سایر گروه های تحقیقاتی می باشد [1].

با استفاده از داده های طیف پراش اشعه ایکس می توان اندازه متوسط بلورک ها و همچنین پارامترهای شبکه بلوری نمونه های تهیه شده با استفاده از رابطه شرر (۱) محاسبه نمود [3]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

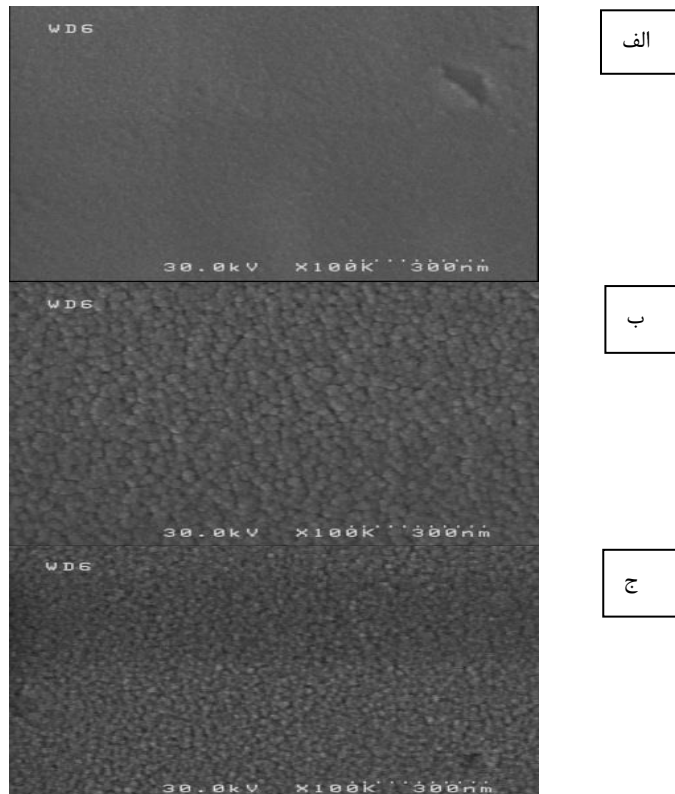
که در این رابطه β پهنا در نصف بیشینه قله XRD و θ زاویه پراش می باشد. اندازه متوسط دانه ها برای نمونه بازیخت شده دردمای 500°C که قله های طیف XRD دارای وضوح بهتری است حدود 40 nm بدست آمد.



شکل (۱): طیف های XRD نمونه های بدون بازیخت و بازیخت شده در دماهای 450°C و 500°C درجه سانتیگراد.

به منظور بررسی تصاویر SEM از سطح لایه ها ثبت شدند. تصاویر ثبت شده از سطح نمونه های بدون بازیخت و بازیخت 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. ابعاد متوسط این دانه‌ها در نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر است.



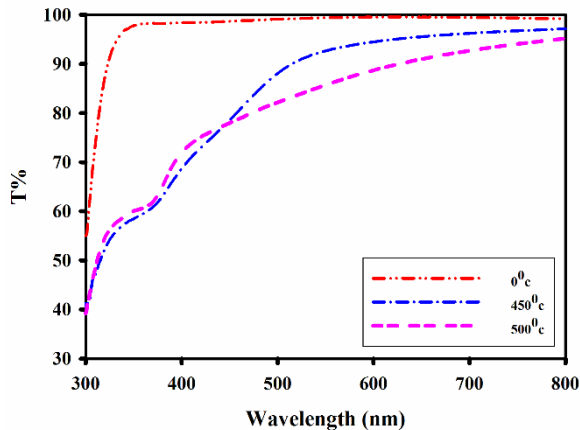
شکل (۲): تصاویر SEM الف) بدون بازپخت ب) بازپخت ۴۵۰ درجه سانتیگراد ج) بازپخت ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

با استفاده از تصاویر SEM ابعاد متوسط دانه‌ها برای نمونه‌های بازپخت شده حدود ۴۵ نانومتر می‌باشد که در توافق با اندازه بدست آمده توسط رابطه شرر می‌باشد. همچنین این تصاویر نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت، ابعاد دانه‌ها کوچکتر و سطح یکنواخت‌تر شده است. نتایج این بررسی در توافق با تصاویر XRD و همچنین طیف تراگیسل نمونه‌ها می‌باشد.

۴- بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها طیف تراگیسل آنها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ثبت شدند. طیف‌های عبوری حاصل از دستگاه طیف‌سنج نوری در شکل (۳) برای سه نمونه آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود افزایش دمای بازپخت باعث کاهش شفافیت نمونه‌ها می‌گردد، به طوری که در ناحیه طول موجی ۵۰۰-۸۰۰ نانومتر برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 450°C و 500°C به ترتیب ۹۰٪ و ۸۵٪ می‌باشند.

همانگونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، با تغییر دمای بازپخت شفافیت نمونه‌ها در طول موج ۴۰۰ نانومتر بین حدود ۶۰٪ تا ۹۰٪ تغییر می‌کند. مقایسه طیف‌های عبور نشان می‌دهد که عملیات بازپخت باعث کاهش اندکی در درصد عبور از نمونه‌ها می‌گردد. کاهش شفافیت ممکن است به دلیل کدر شدن لایه‌ها و یا افزایش مراکز پراکننده در اثر عملیات بازپخت باشد.



شکل (۳): طیف تراگیسل نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۵۰، ۴۵۰، ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

همچنین لبه جذب در نمونه‌های بازپخت شده با افزایش طول موج به آرامی تغییر می‌کند که این می‌تواند به دلیل تأثیر گذارهای مستقیم و غیرمستقیم در فرایند جذب باشد.

همانطور که اندازه گیری‌های XRD نشان دادند افزایش دمای بازیخت باعث بهبود کیفیت ساختاری نمونه‌ها گردید که این مسئله می‌تواند با چگال‌تر شدن لایه‌ها همراه باشد. این مسئله نیز احتمالاً می‌تواند از عوامل دیگر کاهش درصد عبور از لایه‌ها با انجام عملیات بازیخت باشد. ضخامت لایه‌ها (t) با استفاده از داده‌های طیف عبوری (T) توسط نرم‌افزار پوما محاسبه گردید. مقدار متوسط ضخامت لایه‌ها ۱۵۵ nm بدست آمد. به این ترتیب ضریب جذب (α) با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه خواهد بود [4-5]:

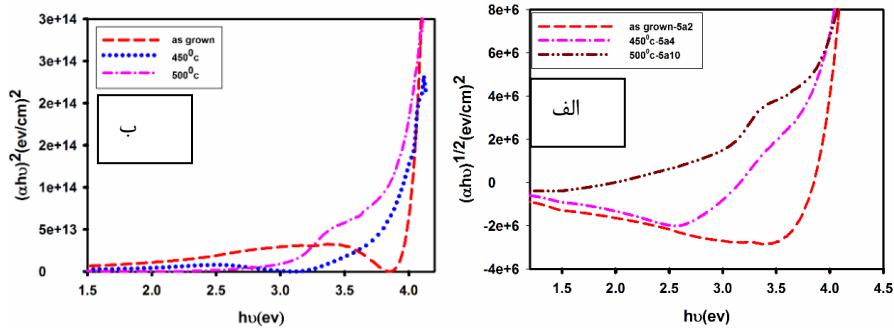
$$\alpha = -[\ln(T / (1-R)^2)] / t \quad (2)$$

که در این رابطه t ضخامت و T میزان عبور اپتیکی و R میزان بازتاب اپتیکی لایه است. گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و تقاطع آن با محور افقی از رابطه (۳) که به رابطه تاوک معروف است، بیان می‌شود [۴-۵].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

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

که در این رابطه E_g گاف نواری نمونه‌ها، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی می‌باشد. نتیجه 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 شده است. همانطور که این نتایج نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت گاف نواری مستقیم حدود ۱۱ میلی‌الکترون ولت و گاف نواری غیرمستقیم ۳۸ میلی‌الکترون ولت کاهش یافته است.

جدول ۱. مقادیر گاف انرژی

Thin film	Eg(eV) direct	Eg(eV) indirect	D(nm)
As grown	3.92	3.64	-----
450°C	3.56	2.60	54.77
500°C	3.45	2.22	45.55

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 قرار گرفتند. 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 می‌روند. تصاویر SEM ثبت شده از نمونه‌ها نشان دادند که لایه‌ها دارای سطحی نسبتاً یکنواخت بوده و عملیات بازپخت نسبت به حالت بدون بازپخت، باعث افزایش اندازه دانه‌ها شده است. بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد ساختار مکعبی CdO با جهت گیری‌های [۲۰۰]، [۲۲۰] و ساختار هگزاگونالی ZnO با جهت گیری‌های [۱۰۱]، [۰۰۲] می‌شود. طیف تراگسیل نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت از دمای ۴۵۰°C تا ۵۰۰°C شفافیت نمونه‌ها از ۹۰٪ به ۸۵٪ کاهش می‌یابد. با افزایش دمای بازپخت گاف نواری مستقیم نمونه‌ها ۱۱ میلی‌الکترون ولت و گاف نواری غیرمستقیم آنها نیز ۳۸ میلی‌الکترون ولت کاهش می‌یابد.

مراجع

- [1] S. Ilicana, Y. Caglara, M. Caglara, M. Kundakcib, and A. Ates; "Photovoltaic solar cell properties of $CdxZn_{1-x}O$ films prepared by sol-gel method"; *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 5201-5207.
- [2] J.H. Lee, K.H. Ko, and B.O. Park; *Journal of Crystal Growth* **247** (2003) 119–125.
- [3] S. Parmod, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, and H. Okada; *Journal of Luminescence* **126** (2007) 800-806.
- [4] A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, and A. Hosny; *Physica B* **405** (2010) 3412-3420.
- [5] G.I. Rusu, V. Ciupina, M.E. Popa, G. Prodan, G.G. Rusu, and C. Baban; *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 1525-1528.