

## بررسی اثر توان RF بر خواص ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های نازک اکسید مس تولید شده به روش کندوپاش واکنشی مغناطیسی

خدیدجه فرهادیان<sup>۱</sup>، مجید عباسی<sup>۱\*</sup>، مرضیه عباسی فیروزجاه<sup>۲</sup>، مجتبی هاشم‌زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

<sup>۲</sup> گروه علوم مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

<sup>۳</sup> گروه فیزیک پلاسما و ذرات بنیادی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۳ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۵/۲۰)

### چکیده

اثر توان RF بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک کوپریک اکساید (CuO) مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌ها با استفاده از سامانه کندوپاش مغناطیسی در فرکانس رادیویی پوشش‌دهی شدند و اثر توان اعمالی بر خواص لایه مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی لایه‌ها به ترتیب از آزمون پراش پرتو ایکس، آزمون طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همچنین از آنالیز همزمان طیفسنجی نوری (OES) برای نظارت بر پلاسما در حین فرآیند لایه‌نشانی استفاده شده است. نتایج نشان داد یونیزاسیون در حجم پلاسما در حدی بود که اتم‌های مس در هر سه توان اعمالی برانگیخته و حتی یونیزه نیز شدند. همچنین با افزایش توان، یونیزاسیون تقویت شده و در نتیجه فرآیند کندوپاش و واکنش‌های اکسیداسیون نیز تقویت شدند. در نتیجه آهنگ انباشت لایه و غلظت اکسیژن در ترکیب لایه‌ها افزایش یافته است. نتایج آنالیز الکتریکی اثر حال نشان داد که لایه‌های نازک CuO رشد یافته نیم‌رسانای نوع p بودند. بررسی افزایش توان RF از ۲۵ تا ۱۰۰ وات نشان داد، گاف نواری مستقیم لایه‌ها از ۲/۲۲ به ۲/۱۷ eV و مقاومت ویژه از ۲/۹۳ kΩ.cm به ۱۴/۸ Ω.cm کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: کوپریک اکساید، کندوپاش واکنشی، OES، گاف نواری، مقاومت ویژه

## Investigation of the effect of RF power on the structural, electrical and optical properties of copper oxide thin films produced by magnetron reactive sputtering

### Abstract

Effect of RF power on the structural, electrical and optical properties of cupric oxide (CuO) thin films was investigated. The films were deposited using a magnetron sputtering system powered by radio frequency source. The effect of applied power on the properties of the films was studied. X-ray diffraction analysis (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and scanning electron microscope (SEM) were used in order to study the structural properties and surface morphology and chemical composition of the deposited films, respectively. Simultaneous optical emission spectroscopy (OES) analysis has also been used to monitor the plasma during the deposition process. The results showed that the ionization in the plasma volume was to the extent that copper atoms were excited and even ionized in all three powers. Moreover, as the power increases, ionization was enhanced which resulted in enhancement of both the sputtering process and oxidation reactions. As a result, the deposition rate and the concentration of oxygen in the composition of the films were increased. The results of the Hall effect electrical analysis showed that the grown CuO thin films were p-type semiconductors. The investigation of increasing RF power from 25 to 100 W showed that the direct band gap of the films decreased from 2.22 to 2.17 eV and resistivity was also reduced from 2.93 kΩ.cm to 14.8 Ω.cm.

**Keywords:** cupric oxide, reactive sputtering, OES, band gap, resistivity

E-mail of Corresponding author: abbasim@nit.ac.ir

که انرژی تشکیل جای خالی مس کمتر از بقیه نقص‌های نقطه‌ای بوده که سبب می‌شود حفره‌ها به راحتی در ساختار کریستالی شکل بگیرند. از آن جایی که احتمال شکل‌گیری نقص‌های جای خالی مخصوصاً جای خالی مس و همچنین اکسیژن بین‌نشین نسبت به بقیه بیشتر است، می‌توان گفت این نقص‌ها، نقش عمده‌ای را در رسانش اکسید مس ایفا می‌کنند.

برای دست‌یابی به نیم‌رساناهای نوع p با عملکرد مشابه نوع n دشواری‌هایی وجود دارد که از شکل و پیکربندی مواد اکسیدی ناشی می‌شود. در اکسیدهای نوع n، جای خالی اکسیژن الکترون‌های کافی تولید می‌کند و مسیر انتقال و جابجایی الکترون‌ها در مینیمم باند رسانش (CBM) عمدتاً از اوربیتال S فلز تشکیل شده است. اوربیتال S از نظر مکانی گسترده و کمتر جایگزیده است که سبب جرم مؤثر کم الکترون‌ها و در نتیجه تحرک بالای آنها می‌گردد. اما در اکسیدهای نوع p تشکیل حامل‌های مثبت (حفره) محدود است چون:

۱. ایجاد پذیرنده‌ها که حفره تولید می‌کنند انرژی تشکیل بالایی دارند.

۲. انرژی شکل‌گیری دهنده‌ها، که حفره‌ها را از بین می‌برند، مانند جای خالی آنیون بسیار کم است.

۳. حتی اگر غلظت مشخصی از حفره‌ها وجود داشته باشد، مسیر جابجایی حفره‌ها در ماکزیمم باند ظرفیت (VBM) است که عمدتاً اوربیتال‌های ۲p اکسیژن هستند و شکل ناهمسانگرد و جایگزیده‌ای دارند و این امر منجر به جرم مؤثر بالای حفره‌ها و تحرک کم آنها می‌گردد [۷،۸]. همه این عوامل تحقق اکسیدهای نوع p با عملکرد بالا را به چالش کشیده است. اما حفره‌ها در اکسیدهای مس نسبت به دیگر مواد نیم‌رسانای نوع p مانند: SnO و NiO دارای تحرک بیشتری هستند. همان‌طور که اشاره شد میزان تحرک حفره‌ها را می‌توان به ساختار نواری در نزدیکی ماکزیمم باند ظرفیت (VBM) نسبت داد و چون ماکزیمم باند ظرفیت در اکسیدهای مس عمدتاً از ترازهای Cu 3d و

اکسید مس یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فلزات واسطه است که می‌تواند در تولید انرژی‌های تجدیدپذیر و کاربردهای زیست‌محیطی دیگر مورد استفاده قرار گیرد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بسیار جالب، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، پایداری در برابر نور و مقرون به صرفه بودن این ماده موجب شده به کاندیدای بسیار خوبی برای کاربردهای متنوع مانند لایه‌های جاذب نور، حسگرهای گازی و لایه انتقال دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی تبدیل شود [۱].

CuO و Cu<sub>2</sub>O دو ترکیب شیمیایی از اکسیژن و مس هستند که در طبیعت یافت می‌شوند. کوپریک اکساید (CuO) دارای ساختار کریستالی مونوکلینیک بوده و از معدود نیم‌رساناهای ذاتی نوع p با گاف انرژی باریک eV ۲/۱-۱/۴ به شمار می‌آید [۲]. گاف انرژی کم سبب می‌شود لایه‌ها در محدوده نور مرئی غیر شفاف باشند چرا که انرژی نور مرئی به eV ۳/۱ می‌رسد [۳]. این حالت ناشی از باریکی گاف نواری و گذارهای مستقیم بین نواری است [۴]. این امر موجب جذب بالای نور مرئی شده و می‌تواند در قطعات اپتیکی نظیر سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرارگیرد. گاف انرژی Cu<sub>2</sub>O با توجه به نتایج تجربی در دمای اتاق در بازه eV ۲/۶-۲/۱ پیش‌بینی شده است [۲]. در مقایسه با Cu<sub>2</sub>O، CuO به دلیل گاف انرژی کوچک‌تر می‌تواند طیف وسیعی از نور مرئی را جذب کند، در حالی که Cu<sub>2</sub>O تنها می‌تواند بخشی از نور را با طول موج‌های کوچکتر از nm ۶۲۰ جذب نماید [۵].

اکسیدهای مس به عنوان نیم‌رساناهای نوع p دارای نقص‌های نقطه‌ای بسیاری هستند که در خواص الکتریکی آنها نقش مهمی ایفا می‌کند. از مهم‌ترین این نقص‌ها می‌توان به جاهای خالی (V<sub>Cu</sub> و V<sub>O</sub>: جای خالی اتم مس و اکسیژن)، نقص بین‌نشین (O<sub>i</sub> و Cu<sub>i</sub>: اکسیژن و مس بین‌نشین) و آنتی‌سایت‌ها (CuO و O<sub>Cu</sub>: اتم مس جایگزین شده به جای اکسیژن و اتم اکسیژن به جای اتم مس) اشاره کرد [۶]. بررسی و مقایسه انرژی این نقص‌ها نشان می‌دهد

گونه‌های فعال در آن و ارتباط آن با سازوکارهای رسوب‌گذاری لایه‌های نازک اکسیدی بررسی می‌شود. برای این منظور از طیف‌سنجی نشر نوری (OES<sup>۱</sup>) استفاده می‌گردد.

### روش آزمایشگاهی

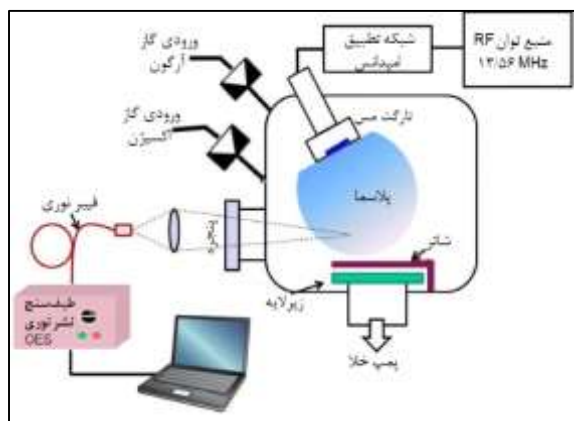
پوشش‌های اکسید مس بر روی زیرلایه‌های لام شیشه‌ای در ابعاد  $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$  به روش کندوپاش واکنشی رشد داده شدند. پلاسما توسط تخلیه الکتریکی در فرکانس رادیویی (۱۳/۵۶ MHz) تولید شده است. جهت خلوص لایه‌ها و نیز بهبود خواص اپتیکی، قبل از فرآیند لایه‌نشانی، ابتدا زیرلایه‌ها با استفاده از مایع شستشو کاملاً شسته شده و سپس با استفاده از آب مقطر یک بار تقطیر آب‌کشی شدند. پس از آن زیرلایه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۵۰ درصد استون و ۵۰ درصد اتانول و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شدند، سپس به وسیله سشوار خشک و آماده لایه‌نشانی شدند. برای ماده هدف از یک دیسک مس با خلوص ۹۸/۹۹٪، ضخامت ۳/۰ میلی‌متر و قطر ۲/۰ اینچ استفاده شده است. بعد از تخلیه محفظه لایه‌نشانی و رسیدن به فشار پایه (حدود  $8 \times 10^{-5} \text{ torr}$ )، گاز آرگون به عنوان گاز کندوپاشی و اکسیژن به عنوان گاز واکنشی، هر دو با خلوص ۹۹/۹۹۹۵٪ و به ترتیب به نسبت ۲ به ۱ وارد محفظه می‌شدند. با ورود گازها فشار به حدود  $8 \times 10^{-3} \text{ torr}$  افزایش یافت. شار هر کدام از گازها از طریق کنترل‌کننده شار جرمی (Mass Flow Controller: MFC-Alicat) کنترل می‌شد. برای دستیابی به ساختار بلوری CuO لایه‌نشانی روی زیرلایه‌هایی با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. اندازه‌گیری دما توسط یک حسگر مقاومتی PT100 دو پایه که به سطح زیرلایه می‌چسبید، انجام شد. به منظور بررسی خواص ساختاری و فاز بلوری لایه‌ها، از

O 2p تشکیل شده است که مسیر گذار حفره را کمتر جایگزیده می‌کند، این امر باعث جرم مؤثر کم حامل‌های بار می‌گردد. از این رو در سال‌های اخیر، استفاده از لایه‌های نازک اکسید مس به دلیل تحرک‌پذیری بالای حفره و رسانندگی خوب به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکائیتی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است.

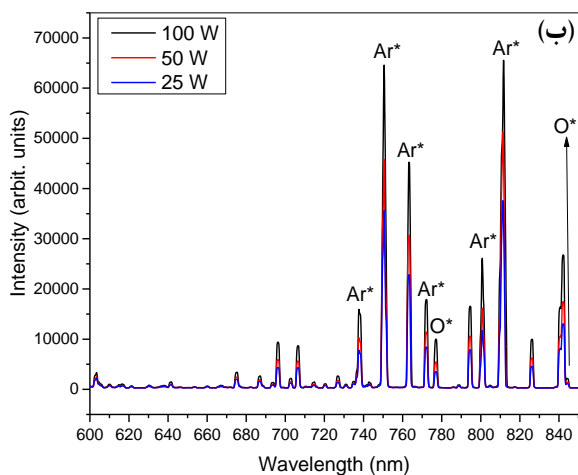
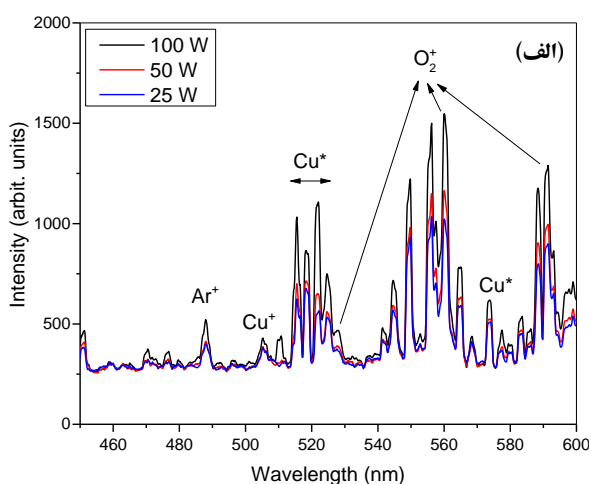
لایه‌های نازک اکسید مس را می‌توان به روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی تهیه نمود. از روش‌های فیزیکی می‌توان به کندوپاش [۹]، تبخیر در خلأ [۱۰]، لایه نشانی لیزر پالسی [۱۱] و از روش‌های شیمیایی می‌توان به اکسیداسیون حرارتی [۱۲] و سل ژل [۱۳] اشاره کرد. یکی از روش‌های فیزیکی سنتز لایه‌های نازک اکسید مس، روش کندوپاش است که به علت نرخ لایه نشانی بالا، یکنواختی لایه و کنترل دقیق ترکیب شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. تحرک‌پذیری و انرژی گونه‌های مختلف در فرآیند کندوپاش به شدت به پارامترهای لایه‌نشانی وابسته است [۱۴]. از طریق کنترل میانگین انرژی و شار ذراتی که به سطح لایه در حال رشد می‌رسند می‌توان تا حد بسیار زیادی خواص لایه را تنظیم کرد. بنابراین برای کنترل خواص لایه‌های رسوب‌گذاری شده، ابتدا باید تأثیر پارامترهای کندوپاش بر ویژگی‌های لایه نازک را بررسی کنیم. از جمله پارامترهایی که به شدت در انرژی و شار یون‌ها اثرگذار هستند توان اعمالی است که باید برای دستیابی به لایه‌هایی با کیفیت بالا و فاز کریستالی مورد نظر کنترل شود.

در این پژوهش لایه‌های نازک CuO به روش کندوپاش واکنشی مغناطیسی در توان‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ وات RF لایه‌نشانی می‌شوند. خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها در توان‌های مختلف RF مورد مطالعه قرار می‌گیرد و همچنین تأثیر این پارامتر بر سازوکارهای پلاسما و

<sup>۱</sup> Optical Emission Spectroscopy



شکل (۱) شماتیکی از چیدمان دستگاه کندوپاش به همراه طیف سنج نشر نوری (OES).



شکل (۲) مقایسه طیف‌های OES پلاسما در مقادیر مختلف

توان اعمالی در محدوده‌های طول موجی (الف) ۴۵۰-۶۰۰ nm و (ب) ۶۰۰-۸۵۰ nm.

دستگاه پراش پرتو X (XRD)، با طول موج گام ۰٫۱۵۴۰۵۶ nm در گستره زاویه‌ای  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  با ریزساختار لایه‌های رسوب‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفته و متعاقباً از طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای شناسایی ترکیبات عنصری استفاده شده است. خواص نوری لایه‌ها توسط طیف‌سنج پرتو دوگانه (UV-Visible) تعیین شدند و برای نظارت بر گونه‌های فعال موجود در حجم پلاسما در طول فرآیند رسوب‌گذاری، از طیف‌سنجی نشر نوری (OES) و نرم افزار Avantes استفاده شد.

خواص الکتریکی لایه‌ها توسط دستگاه پراب چهار نقطه‌ای و تجهیزات هال (Korea Ecopia) با هندسه وان در پاو [۱۵] اندازه‌گیری شدند. برای این که تغییر خواص لایه‌ها به ضخامت وابسته نباشد، همه نمونه‌ها با ضخامت ۳۰ nm  $\pm 300$  لایه‌نشانی شدند. در طول فرآیند رشد لایه، ضخامت پوشش در حال رشد توسط سیستم برخط کریستال کوارتز اندازه‌گیری شد. فاصله ماده هدف تا زیرلایه نیز برابر ۷۵ ثابت نگه داشته شد.

## نتایج و بحث

به منظور بررسی مکانیزم رشد لایه، نور گسیل شده از حجم پلاسما در حین فرآیند لایه نشانی تحت آنالیز OES قرار گرفت. شماتیکی از نحوه چیدمان دستگاه کندوپاش به همراه نحوه قرارگیری طیف سنج OES در شکل (۱) نشان داده شده است. مقایسه طیف های OES پلاسما در مقادیر مختلف توان اعمالی در شکل (۲) ارائه شده است.

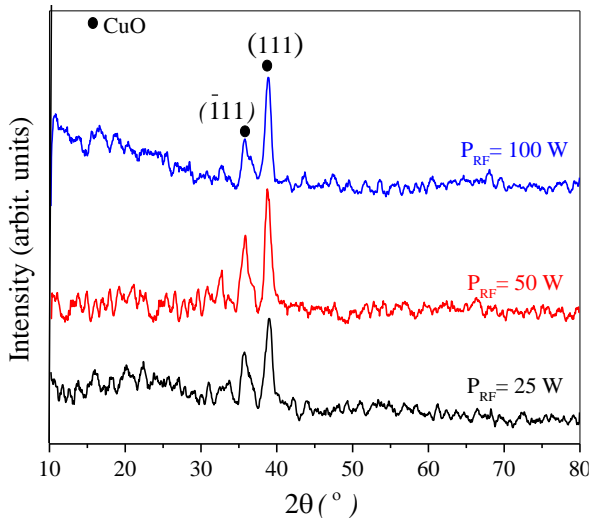
پلاسمای اکسیژن تولید می‌شود. انرژی یونیزاسیون و همچنین سطح مقطع تحریک برای هر ذره یونی متفاوت است. بنابراین غلظت این ذرات کاملاً متفاوت‌اند. تحقیقات نشان داده است که یون مثبت  $O_2^+$  و یون منفی  $O^-$  فراوان‌ترین ذرات یونی در تخلیه الکتریکی گاز اکسیژن هستند. به طور دقیق‌تر نسبت فراوانی یون  $O^-$  نسبت به سایر ذرات یونی بسیار بیشتر است. در واقع، نرخ واکنش اتصال الکترون از طریق مکانیزم برخورد الکترونی نسبت به سایر واکنش‌ها برای تولید یون‌های اکسیژنی بالاتر است. علت این امر خاصیت الکترونخواهی نسبتاً بالای اکسیژن است. از این رو پلاسمای اکسیژن یک پلاسمای الکترونگاتیو است [۱۹ و ۲۰]. این مسئله موجب می‌شود واکنش‌پذیری گونه‌های یونی  $Cu^+$  برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون افزایش یابد.

در آنالیز OES یون‌های منفی قابل شناسایی نیستند. سایر گونه‌ها از قبیل اتم‌های برانگیخته اکسیژن ( $O^*$  در طول موج‌های  $777/4$  nm و  $844/6$  nm)، یون مثبت اکسیژن ( $O_2^+$  در طول موج‌های  $525/7$  nm،  $559/1$  nm و  $591/4$ ) [۲۱ و ۲۲] در طیف‌های OES شناسایی شدند که روی شکل مشخص شده است. در زیر واکنش‌های مختلف برای تولید ترکیب اکسید مس آورده شده است.

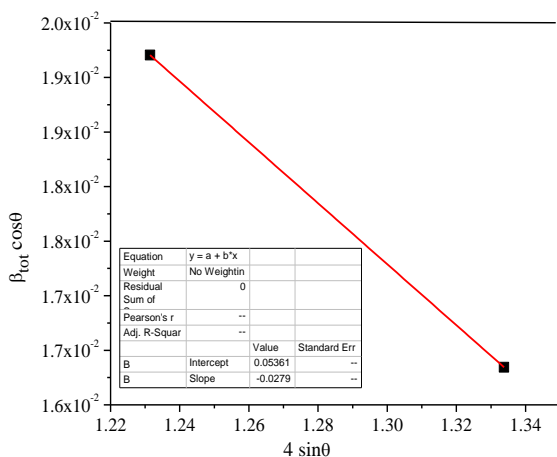


همانطور که در شکل (۲) واضح است، علاوه بر خطوط گذار گونه‌های مختلف مس و اکسیژن، خطوط گذار مربوط به اتم آرگون (Ar) در طول موج‌های  $751/5$  nm،  $763/5$  nm،  $811/5$  nm و  $852/1$  nm) و یون آرگون ( $Ar^+$ ) در طول موج‌های  $427/7$  nm و  $488/0$  nm) [۱۸] نیز در طیف‌های OES مشاهده می‌گردد. با توجه به طیف‌های OES در شکل (۲) به وضوح مشاهده می‌گردد که با

شکل (۲-الف) و (۱-ب) به ترتیب طیف‌های OES در محدوده طول موجی  $450-600$  nm و  $700-850$  nm را نشان می‌دهد. هر کدام از خطوط طیفی، مربوط به گذار حالت‌های مختلف انواع گونه‌های اتمی، یونی و مولکولی در حجم پلازما است. شایان ذکر است در این بازه آنالیز شده یعنی بازه نور مرئی گونه‌های معدنی و فلزی به راحتی مشاهده نمی‌گردد و در صورت ظاهر شدن شدت بسیار کمی خواهند داشت. در این بازه اغلب حالت‌های گذار گونه‌های آلی مشاهده می‌گردد. شدت خطوط گذار هر گونه به عوامل متعددی وابسته است ولی در حالت‌های مختلف متناسب با غلظت آن در حجم پلازما تغییر می‌کند. به طور کلی در این آنالیز افزایش نسبی شدت‌ها با تغییر پارامترهای فرایند آزمایش، قابل مقایسه هستند نه شدت هر خط گذار نسبت به سایر خطوط گذار. اصلی‌ترین خطوط گذار مشاهده شده در طیف‌های OES در شکل (۲) نشان داده شده است. قله‌های واقع در طول موج‌های  $510/6$  nm،  $515/3$  nm،  $521/8$  nm و  $578/2$  nm مربوط به گذار حالت‌های مختلف اتم‌های مس است. همچنین قله‌های کوچکی که در طول موج‌های  $495/4$  nm و  $501/0$  قرار دارند نشان‌دهنده گذار حالت‌های مختلف یون  $Cu^+$  هستند [۱۸-۱۶]. وجود این قله‌ها در هر سه طیف نشان می‌دهد که در هر سه توان اعمالی، شدت یونیزاسیون در حدی است که اتم‌های کنده شده مس از ماده هدف که وارد حجم پلازما شدند برانگیخته شده‌اند فلذا از نظر شیمیایی نیز فعال هستند. شدت یونیزاسیون تا حدی بوده که حتی موجب یونیزه شدن کسری از اتم‌های مس شده است و این یون‌های مس نیز به شدت واکنش‌پذیر هستند. ذرات اکسیژن به شکل‌های مختلف (مولکول، اتم، یون‌های مثبت و منفی و رادیکال‌ها) نقش مهمی در واکنش‌های اکسیداسیون مس چه در حجم پلازما و چه بر روی سطح لایه در حال رشد، دارند. انواع مختلف ذرات یونی در



شکل (۳) طیف XRD لایه‌های نازک در توان‌های مختلف.



شکل (۴) نمودار  $\beta_{total} \cos \theta$  بر حسب  $4 \sin \theta$  از رابطه ویلیامسون-هال برای توان ۲۵ وات.

جدول (۱) تغییرات آهنگ لایه‌نشانی و غلظت اکسیژن در ترکیب لایه با توان.

توان RF (W)	فاز کریستالی	آهنگ لایه‌نشانی (nm/s)	غلظت اکسیژن اتمی (At%)	درصد
۲۵	CuO	۰/۰۶	۱۱/۷	۳۴/۴
۵۰	CuO	۰/۱۲	۱۲/۷	۳۶/۵
۱۰۰	CuO	۰/۲۵	۱۹/۹	۴۹/۶

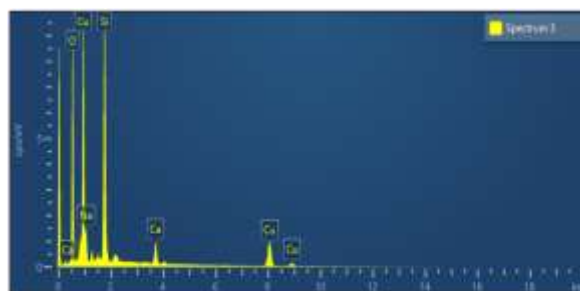
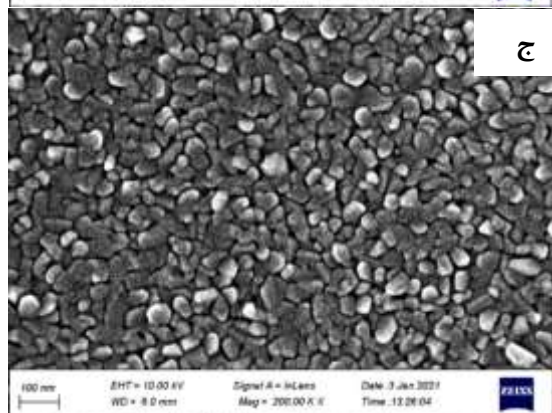
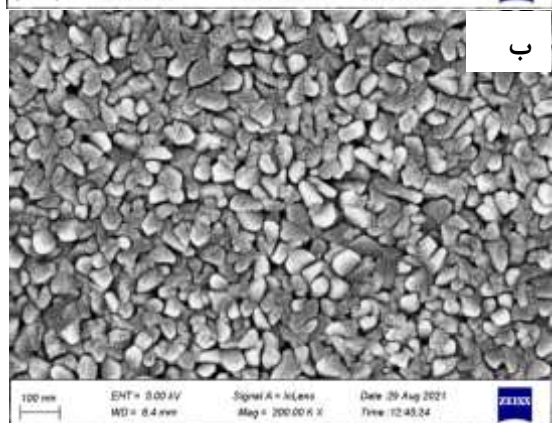
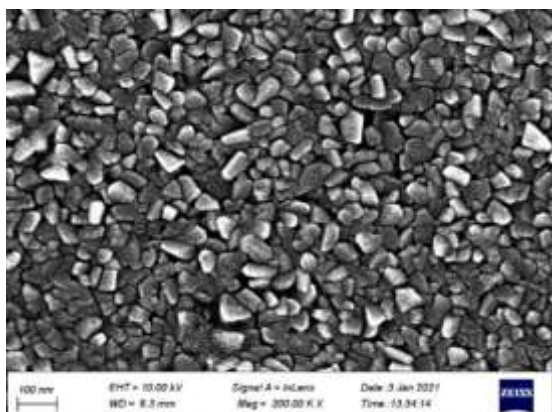
افزایش توان اعمالی RF شدت همه خطوط گذار افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد یونیزاسیون در حجم پلاسما تقویت شده است. بنابراین فراوانی گونه‌های فعال در پلاسما نیز با افزایش توان RF بیشتر شده است.

طیف‌های XRD لایه‌های تهیه شده در توان‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ وات RF در  $2\theta = 38.8^\circ$  (۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل، فاز مونوکلینیک CuO در زاویه  $2\theta = 35.55^\circ$  و  $2\theta = 38.8^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (111) و (111) در لایه‌ها رشد یافته‌اند. با افزایش توان از ۲۵ W به ۵۰ W بر شدت قله‌های پراش (111) و (111) افزوده می‌شود. با افزایش توان RF تا ۱۰۰ وات شدت قله پراش ارجح (111) تقریباً ثابت مانده است. از رابطه ویلیامسون-

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + (4\varepsilon \tan \theta)$$

هال CuO برای تعیین اندازه نانوکریستال‌های CuO و کرنش شبکه استفاده شده است. در این رابطه  $\beta_{total}$  عرض قله پرتو ایکس در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان) پس از کاهش اثر دستگاهی است که می‌تواند مجموع اندازه کریستالیت  $\beta_{size}$  و کرنش شبکه  $\beta_{strain}$  در نظر گرفته شود.

نمودار  $\beta_{total} \cos \theta$  بر حسب  $4 \sin \theta$  از رابطه ویلیامسون-هال برای توان ۲۵ وات به صورت نوعی در شکل (۴) نشان داده شده است. از شیب خط رسم شده کرنش شبکه ( $\varepsilon$ ) و عرض از مبدأ اندازه میانگین نانوکریستال‌ها به دست می‌آید. اندازه میانگین نانوکریستال‌های CuO برابر ۲/۷ nm در توان ۲۵ W و ۱/۲ nm در توان ۱۰۰ W محاسبه شدند و کرنش شبکه در توان ۲۵ W و ۱۰۰ W به ترتیب برابر  $2.79 \times 10^{-2}$  و  $2.79 \times 10^{-2}$  و  $7.84 \times 10^{-2}$  اندازه‌گیری شدند. کاهش اندازه کریستالیت‌ها را می‌توان به کرنش ناشی از نقص‌های کریستالی با افزایش غلظت اکسیژن در ساختار کریستالی لایه‌ها نسبت داد [۲۴]. مقادیر آهنگ لایه‌نشانی و غلظت اکسیژن در ترکیب شیمیایی لایه‌ها در (۱) ارائه شده است. مقادیر غلظت اکسیژن به کمک داده‌های نرمال شده از آنالیز EDX اندازه‌گیری شدند.



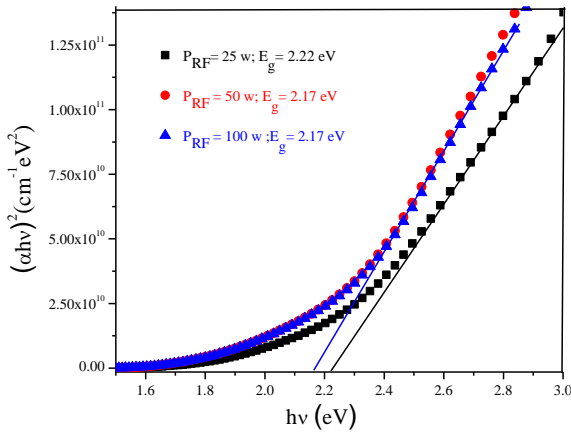
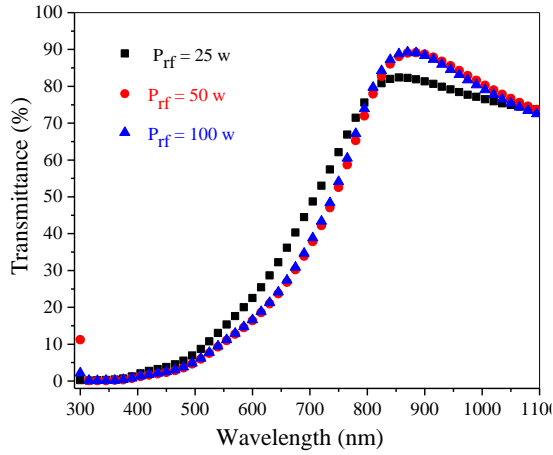
شکل (۵) یک نمونه نوعی از طیف EDX مربوط به نمونه تهیه شده در توان ۱۰۰ وات RF.

در شکل (۵) طیف EDX نمونه در توان ۱۰۰ وات به طور نوعی آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود دو عنصر غالب در لایه ها، مس و اکسیژن هستند. حضور عناصر دیگر مانند کلسیم و سیلیسیم از بستر شیشه ای نشأت می گیرد. نتایج نشان می دهد که با افزایش توان اعمالی، آهنگ رشد لایه افزایش یافته و همچنین بر غلظت اکسیژن در لایه ها افزوده می شود.

شکل (۶) در تصاویر FE-SEM مربوط به لایه ها با افزایش توان در اندازه دانه ها تفاوت چندانی مشاهده نمی شود. نمودار برای مشاهده جزئیات بیشتر، توزیع اندازه ذرات در شکل (۷) نشان داده شده است. همان طور که در بخش آنالیز OES نشان داده شد، افزایش توان اعمالی سبب می شود یونیزاسیون در حجم پلاسما تقویت شده و چگالی یون ها و گونه های فعال موجود در پلاسما افزایش یابد. از طرفی با افزایش توان کندوپاش، انرژی جنبشی این ذرات بیشتر شده و بازده کندوپاش نیز افزایش می یابد، بنابراین انرژی لازم برای قرار گرفتن در شبکه منظم بلوری فراهم شده و بر شدت قله های پراش افزوده می شود. با افزایش یونیزاسیون و همچنین افزایش انرژی جنبشی ذرات در حجم پلاسما، واکنش های اکسیداسیون تقویت شده و بر غلظت اکسیژن در ترکیب لایه ها نیز افزوده می شود.

شکل (۶) تصاویر FE-SEM لایه های نازک در توان های RF الف: ۲۵ ب: ۵۰ ج: ۱۰۰ وات.

تصاویر FE-SEM نشان می دهد که لایه ها دارای سطح یکنواخت و چگال است که با افزایش توان در محدوده آزمایشی ۲۵ تا ۱۰۰ وات، فضای خالی بین دانه ها تا حدودی کم شده است. با توجه به نمودارهای شکل (۷) مشاهده می شود که توزیع اندازه نانوذرات از حدود ۱۰ نانومتر در توان ۲۵ وات به حدود ۵ نانومتر در توان های

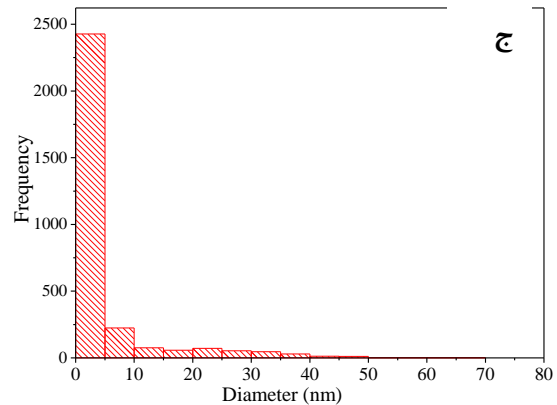
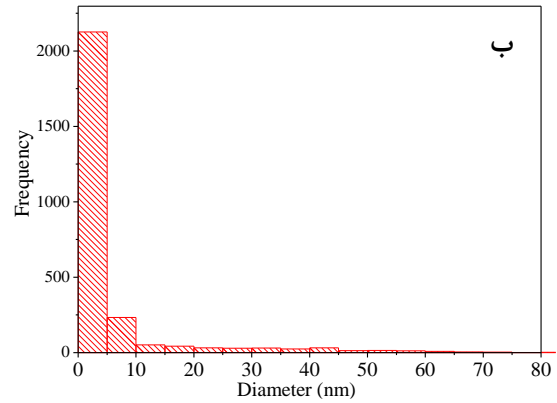
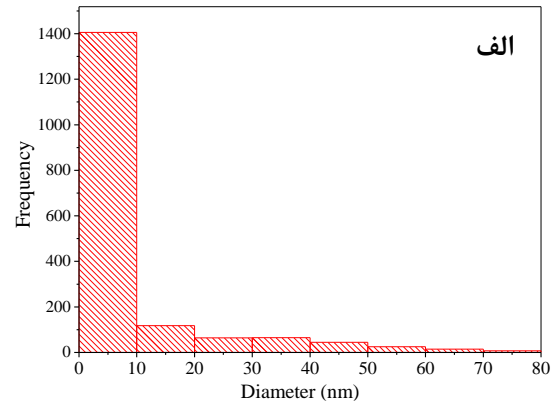


شکل (۸) طیف درصد عبور و گاف نواری مستقیم لایه‌ها در توان‌های مختلف اعمالی.

به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها ( $E_g$ ) با استفاده از رابطه  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ ، در گذار مستقیم بین ماکزیمم نوار ظرفیت و مینیمم نوار رسانش ( $n=2$ ) و در گذار غیر مستقیم ( $n=1/2$ ) فرض شده است [۲۵]. در این رابطه  $A$  ثابت،  $E_g$  انرژی گاف اپتیکی،  $\alpha$  ضریب جذب و  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی است. ضریب جذب  $\alpha$  به کمک رابطه  $\alpha = 2.303 A'/t$  جذب و  $t$  ضخامت لایه نازک است) محاسبه شده است که این رابطه از معادله بیر-لامبرت به دست می‌آید [۲۶].

شکل (۸) طیف عبور و گاف نواری مستقیم نمونه‌ها در توان‌های ۲۵ W تا ۱۰۰ W و گستره طول موج‌های ۳۰۰ nm تا ۱۱۰۰ nm را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها در طول موج ۸۵۰ nm از میزان عبور نسبتاً بالایی

بالاتر کاهش یافته است. کاهش اندازه نانوذرات را می‌توان به کرنش ناشی از نقص‌های کریستالی با افزایش غلظت اکسیژن در ساختار کریستالی لایه‌ها مربوط دانست [۲۴].



شکل (۷) نمودار توزیع اندازه ذرات لایه‌های نازک در توان‌های RF الف: ۲۵ ب: ۵۰ ج: ۱۰۰ وات.



انرژی فوتون‌ها برای برانگیخته کردن الکترون‌ها و گذار بین نواری کافی بوده و لایه‌ها در این بازه طول موج، عبور نزدیک به صفر دارند.

با توجه به داده‌های استخراج شده از آنالیز EDX در جدول ۱ با افزایش توان RF از ۲۵ W به ۱۰۰ W غلظت گونه‌های اکسیژنی در ترکیب شیمیایی لایه افزایش می‌یابد. اکسیژن اضافی در لایه‌ها، مکان‌های بین‌نشین در ساختار کریستالی را اشغال کرده و با ایجاد ترازهای پذیرنده<sup>۱</sup>، سبب کاهش گاف نواری لایه‌ها می‌گردد [۲۷].

برای استفاده از اکسید مس در کاربردهای اپتوالکترونیک و افزایش عملکرد آن به عنوان نیم‌رساناهای نوع p، باید مقاومت سطحی آن کاهش یابد. برای کاهش مقاومت سطحی، ضخامت باید افزایش یابد و یا مقاومت ویژه کم شود. افزایش ضخامت لایه‌ها ممکن است موجب افزایش تنش‌های ناخواسته در لایه گردد. بنابراین بهتر است مقاومت سطحی پایین، از طریق کاهش دادن مقاومت ویژه (افزایش رسانندگی) به دست آید. مقاومت ویژه در نیم‌رساناها را می‌توان از رابطه  $\rho = \frac{1}{nue}$  محاسبه نمود که n چگالی حامل‌ها،  $\mu$  تحرک‌پذیری حامل‌های بار و e بار الکترون است [۲۸]. طبق این رابطه رسانندگی الکتریکی

$(\rho = \frac{1}{\sigma})$  با حاصل ضرب چگالی حامل‌ها در تحرک‌پذیری متناسب است. بنابراین افزایش رسانندگی با افزایش تحرک‌پذیری و چگالی حامل‌های بار امکان‌پذیر است. چگالی حامل‌های بار آزاد با غلظت جای خالی اتم‌ها یا اتم‌های بین‌نشین تعیین می‌گردد، در حالی که تحرک‌پذیری حامل‌ها عمدتاً نتیجه مکانیزم‌های پراکندگی حامل‌ها و به عنوان معیاری از برهم‌کنش حامل‌های بار با شبکه بلور است [۲۹].

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در جدول ۱ با افزایش توان RF از ۲۵ W به ۱۰۰ W غلظت گونه‌های اکسیژنی در ترکیب شیمیایی لایه افزایش می‌یابد. اکسیژن اضافی در

برخورد دارند که با نزدیک شدن به محدوده طول موج‌های مرئی عبور به شدت کاهش می‌یابد و در محدوده طول موج‌های UV درصد عبور تقریباً مقدار صفر را نشان می‌دهد. گاف نواری لایه‌ها با افزایش توان RF از ۲۵ W به ۱۰۰ W از ۲/۲۲ eV به ۲/۱۷ eV کاهش می‌یابد.

جدول (۲) خواص الکتریکی لایه‌ها در توان‌های مختلف RF را نشان می‌دهد. خواص الکتریکی مورد ارزیابی عبارتند از: نوع حامل‌های بار (الکترون یا حفره)، چگالی حامل‌ها (n)، تحرک‌پذیری حامل‌های بار ( $\mu$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) لایه نازک. با افزایش توان از ۲۵ W به ۱۰۰ W چگالی حامل‌ها در واحد حجم افزایش داشته اما تحرک‌پذیری حامل‌ها کاهش یافته است. مقاومت ویژه لایه از ۲۵ W به ۵۰ W با وجود افزایش چگالی حامل‌ها، به علت کاهش شدید تحرک‌پذیری اندکی افزایش و در توان ۱۰۰ W با افزایش چشمگیر حامل‌های بار کاهش یافته است. علامت چگالی حامل‌ها (n) در توان‌های ۲۵ W تا ۱۰۰ W مثبت اندازه‌گیری شدند که نشان می‌دهد چگالی حامل‌های اکثریت در لایه‌های نازک CuO حفره‌ها بوده و در نتیجه نمونه‌ها نیم‌رسانای نوع p هستند.

جدول (۲) خواص الکتریکی لایه‌ها بر حسب تغییر توان.

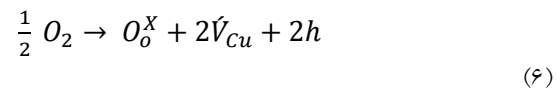
توان (W)	مقاومت ویژه ( $\Omega.cm$ )	چگالی ( $cm^{-3}$ )	تحرک‌پذیری ( $cm^2/Vs$ )	گاف نواری (eV)
۲۵	$2.93 \times 10^3$	$+1.28 \times 10^{14}$	۱۶/۶	۲/۲۲
۵۰	$4.8 \times 10^3$	$+1.94 \times 10^{14}$	۶/۷	۲/۱۷
۱۰۰	۱۴/۸	$+7.66 \times 10^{16}$	۵/۵	۲/۱۷

لایه‌ها در بازه طول موج‌های نزدیک فروسرخ دارای عبور بیش از ۸۰٪ هستند. فوتون‌ها در این بازه طول موج، انرژی کافی برای برانگیخته کردن الکترون‌ها و گذار بین نواری ندارند، با کاهش طول موج به سمت مرئی و فرابنفش،

### نتیجه گیری

لایه‌های اکسید مس با ساختار CuO به روش کندوپاش واکنشی مغناطیسی و با استفاده از منبع تغذیه RF برای ایجاد پلاسما رشد داده شدند. اثر توان RF با مقادیر ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ وات بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای شناسایی گونه‌های فعال موجود در پلاسما از آنالیز همزمان OES استفاده شده است. در هر مورد توان اعمالی در طیف‌های OES علاوه بر خطوط گذار مربوط به گونه‌های فعال اتم و یون اکسیژن و آرگون، خطوط گذار متعلق به حالت‌های گذار اتم برانگیخته و یون مس نیز شناسایی شده است. همچنین نتایج آنالیز OES نشان داد که با افزایش توان RF یونیزاسیون تقویت می‌شود و در نتیجه اتم‌های مس بیشتری کنده شده و غلظت اتم‌ها و یون‌های مس در حجم پلاسما افزایش می‌یابد. این امر موجب شده تا نرخ رشد لایه افزایش یابد. همچنین افزایش غلظت گونه‌های فعال اکسیژنی موجود در پلاسما موجب شده تا واکنش‌های اکسیداسیون تقویت شود و غلظت اتم‌های اکسیژن در ترکیب لایه‌ها نیز افزایش یابد. تقویت اکسیداسیون با افزایش توان RF از ۲۵ به ۱۰۰ W منجر به بهبود بلورینگی فاز مونوکلینیک CuO شده و گاف نواری لایه‌ها به ترتیب از ۲/۲۲ eV به ۲/۱۷ eV کاهش می‌یابد. علامت چگالی حامل‌ها (n) برای فاز CuO در توان‌های RF مثبت اندازه‌گیری شدند که نشان می‌دهد چگالی حامل‌های اکثریت در لایه‌ها حفره‌ها بوده و در نتیجه نمونه‌ها نیم‌رسانای نوع p هستند. مقاومت ویژه لایه‌ها از مقدار  $2/93 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  در توان ۲۵ W به  $14/8 \Omega \cdot \text{cm}$  در توان ۱۰۰ W به طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. این امر به علت افزایش میزان درصد وزنی اکسیژن در ترکیب لایه‌ها و قرار گرفتن اکسیژن به صورت بین‌نشین در ساختار بوده که منجر به افزایش جای خالی مس شده و رسانندگی را افزایش می‌دهد.

لایه‌ها به صورت اکسیژن بین‌نشین در ساختار ظاهر شده و سبب ایجاد جای خالی مس شده و براساس واکنش‌های زیر حفره تولید می‌کند [۳۰]:



وتنا



که در آن  $O_o^x$  اکسیژن در ساختار کریستالی،  $\dot{O}_i$  اکسیژن بین‌نشین،  $V_{Cu}$  جای خالی مس و  $h$  حفره‌ها هستند. در نتیجه بر تعداد حامل‌های حفره در واحد حجم افزوده می‌شود. کاهش تحرک‌پذیری را می‌توان به کاهش اندازه کریستالیت‌ها با افزایش توان در محدوده اعمال شده مربوط دانست. یک ماده پلی کریستالی حاوی تعداد زیادی کریستالیت است که با مرزهای دانه به یکدیگر متصل شده‌اند، مرزهای بین کریستالیت‌ها نقش مهمی در تعیین تحرک‌پذیری حامل‌های بار ایفا می‌کند. پیوند اتمی ناقص در مرزها می‌تواند به عنوان مراکز تله عمل کند و بار فضایی محلی ایجاد کند. سپس این بار مانع انتقال حامل‌های بار از یک کریستالیت به کریستالیت دیگر شده و حامل‌های آزاد را کاهش می‌دهند. در نتیجه، حامل‌های آزاد بیشتری بی‌حرکت می‌شوند. به عبارت دیگر، اندازه کریستالیت کوچک‌تر منجر به چگالی بیشتری از مرزها شده، که به عنوان تله برای حامل‌های بار آزاد و به عنوان مانع برای حمل و نقل حامل‌های بار رفتار می‌کنند. از این رو، کاهش اندازه کریستالیت‌ها می‌تواند باعث افزایش پراکندگی حامل‌های بار شده و منجر به کاهش تحرک‌پذیری گردد [۳۱].

مقاومت ویژه لایه‌ها تحت تأثیر افزایش چگالی حامل‌ها کاهش یافته و از مقدار  $2/93 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  در توان ۲۵ W به  $14/8 \Omega \cdot \text{cm}$  در توان ۱۰۰ W کاهش می‌یابد.

## سپاسگزاری

این کار پژوهشی از طرف صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) با شماره گرنت 99010186 مورد حمایت مالی قرار گرفته است.

## منابع

- [10] K. Isah, M. Bakeko, U. Ahmadu, U. Uno, M. Kimpa, J. A. Yabagi, Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidised evaporated copper thin films, *J. appl. phys.* 3(2) (2013) 61-66.
- [11] R. Panda, M. Patel, J. Thomas, H. CH Joshi, Pulsed laser deposited Cu<sub>2</sub>O/CuO films as efficient photocatalyst, *Thin Solid Films* 744 (2022) 139080.
- [12] K. Khojier, H. Savaloni, Z. Sadeghi, A comparative investigation on growth, nanostructure and electrical properties of copper oxide thin films as a function of annealing conditions *J. Theor. Appl. Phys* 8 no. 1 (2014) 1-8.
- [13] S.C. Ray, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 307-312.
- [14] K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, (2004) "Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials Book".
- [15] A.A. Ramadan, R.D. Gould and A. Ashour, (1994), "On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin solid films*", 239(2), pp. 272-275.
- [16] J.W. Low, N.Nayan, M.Z. Sahdan, M.K. Ahmad, A.Y.M. Shakaff, A. Zakaria, A.F.M. Zain, Spectroscopic studies of magnetron sputtering plasma discharge in Cu/O<sub>2</sub>/Ar mixture for copper oxide thin film fabrication, *Jurnal Teknologi* 73 no. 1 (2015) 11.
- [17] A. Rydosz, K. Kollbek, N.T.H. Kim-Ngan, A. Czapla, A. Brudnik, Optical diagnostics of the magnetron sputtering process of copper in an argon-oxygen atmosphere, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31, no. 14 (2020): 11624.
- [18] [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [19] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, (2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, 2005).
- [20] A. Barranco, J. Cotrinob, F. Yuberoa, J.P. Espino'sa, J. Ben'iteza, C. Clercc, A.R. Gonzalez-Elipe, *Thin Solid Films* 401 (2001) 150.
- [21] M. Abbasi-Firouzjah, B. Shokri, Characterization of fluorinated silica thin films with ultra-low refractive index deposited at low temperature, *Thin Solid Films* 577 (2015) 67.
- [1] M. A. Awad, and N. M. A. Hadia, (2017) "Copper oxide nanocrystallites fabricated by thermal oxidation of pre-sputtered copper films at different temperatures and under oxygen and argon flows." *Optik* 142: 334-342.
- [2] N. Zhang, J. Sun, H. Gong, (2019) "Transparent p-Type Semiconductors: Copper-Based Oxides and Oxychalcogenides", *J of Coatings*, 9, 137.
- [3] Z. Wang, P.K. Nayak, J.A. Caraveo-Frescas, H.N. Alshareef, (2016), "Recent developments in p-type oxide semiconductor materials and devices", *Adv. Mater*, 28, 3831-3892.
- [4] Y. Park, T.H. Kwon, S.W. Koh, Y.C. Kang; (2011), "Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films"; *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (4), 1331-1335.
- [5] M. Asadi, S.M. Rozati, (2017), "Optical and structural properties of nanostructured copper oxide thin films as solar selective coating prepared by spray pyrolysis method", *Materials Science-Poland*, 35(2), 355-361.
- [6] P.A. Korzhavii, B. Johansson, (2011), "Literature review on the properties of cuprous oxide Cu<sub>2</sub>O and the process of copper oxidation", Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- [7] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, (1997) P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>, *Nature*, 389, 939-942.
- [8] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, (2007) Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu<sub>2</sub>O and related materials, *Physical review. B., Condensed Matter* 76(4).
- [9] D. Prasanth, K.P. Sibin, H. C. Barshilia, Optical properties of sputter deposited nanocrystalline CuO thin films, *Thin Solid Films* 673 (2019) 78-85.

- [22] M. Abbasi-Firouzjah, B. Shokri, Characteristics of ultra-low-k nanoporous and fluorinated silica based films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 114, no. 21 (2013) 214102.
- [23] S. Thomas, N. Kalarikkal & A.R. Abraham (Eds.). (2021). *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*. Elsevier.
- [24] Y.H Chuai, Y. Bai, C.T. Zheng, C.Y., Liu, X. Wang and D, Yue, 2020. Chemical modulation of valence band and photoelectric properties of epitaxial p-type infrared transparent conducting CuScO<sub>2</sub> thin films. *Materials Research Express*, 6(12), p.126460.
- [25] M. Sreemany, S. Sen, (2004), "A simple Spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO<sub>2</sub> thin films." *Materials chemistry and Physics.*, Vol. 83, 169-177.
- [26] K.N. Manjunatha, S. Paul, (2015). Investigation of optical properties of nickel oxide thin films deposited on different substrates. *Applied Surface Science*, 352, 10-15.
- [27] Y.H. Chuai, Y. Bai, C.T. Zheng, C.Y. Liu, X. Wang and D. Yue, (2020) "Chemical modulation of valence band and photoelectric properties of epitaxial p-type infrared transparent conducting CuScO<sub>2</sub> thin films." *Materials Research Express*, 6(12), p.126460.
- [28] S.C. Ray, (2001) "Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68, 307-312..
- [29] Sh. Hassan Mir, V. K. Yadav and J. K. Singh, (2020) "Recent Advances in the Carrier Mobility of Two-Dimensional Materials: A Theoretical Perspective", *American Chemical Society* 5, 24, 14203–14211.
- [30] J. A. Resende, (2017), "Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices", *Doctoral Thesis*.
- [31] A. Yildiz, N. Serin, M.A.H.M.U.T. Kasap, T. Serin and D. Mardare, (2010). The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), pp.227-232.