

## ساخت و مشخصه یابی فیلم های نازک اکسید مس با استفاده از روش اکسیداسیون حرارتی جهت کاربرد در سلول خورشیدی

نجمه خضریان<sup>۱</sup>، محمدهادی شاهرخ آبادی<sup>۱</sup> (نویسنده مسئول)، جواد باعدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

### چکیده

لایه های نازکی از اکسید مس با استفاده از روش اکسیداسیون حرارتی خشک در سه دمای مختلف ۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره تیوبی در اتمسفر کنترل شده گاز آرگون و اکسیژن، به منظور کاربرد در سلول خورشیدی رشد داده شدند. زمان لایه نشانی، ابعاد نمونه ها و دبی گاز ورودی در شرایط رشد هر سه نمونه یکسان در نظر گرفته شد و نمونه ها تحت آزمونهای XRD و تعیین مقاومت سطحی به روش PP۴ قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها نشان از افزایش ماده معدنی تنوریت بر اثر افزایش دما دارد. بررسی مقاومت الکتریکی نمونه ها نیز نشان میدهد که دمای رشد بالاتر منجر به افزایش مقاومت الکتریکی سطحی می شود.

**واژه های کلیدی:** اکسید مس، اکسیداسیون، سلول خورشیدی، پرتو ایکس

## ۱. مقدمه

جمعیت جهانی در حال حاضر در حدود ۱.۱٪ در سال افزایش می یابد و تخمین زده می شود که تا سال ۲۰۵۰ هر ساله بین ۹ تا ۱۱ میلیارد نفر در جهان وجود خواهد داشت. طبق گزارشات آژانس بین المللی انرژی<sup>۱</sup> در هر سال رشد میانگین مصرف انرژی جهان با نرخ ۲٪ در حال افزایش است. بنابراین استفاده از انرژی پاک به عنوان جایگزین برای سوخت های فسیلی ضروری است.

امروزه طیف گسترده ای از تکنولوژی سلول های خورشیدی با استفاده از مواد مختلف وجود دارد. پس از موفقیت سلول های خورشیدی پروسکایتی، تلاش برای استفاده از جاذب های نور با خاصیت اکسیدی بسیار بالا رفت. اصلی ترین برتری اکسیدها در برابر دیگر مواد در استفاده های نوری، پایداری آنهاست. ماده نیمه هادی اکسید مس به دلیل غیر سمی بودن، فراوانی در طبیعت، شکاف انرژی مستقیم، بالا بودن میزان بازده تئوری و همچنین روشهای لایه نشانی کارآمد توجهات زیادی را در زمینه سلول های خورشیدی به خود جلب کرده است. مس در اثر اکسیداسیون به سه ترکیب نیمه رسانای  $Cu_2O$  (کوپریت<sup>۲</sup>)،  $CuO$  (تنوریت<sup>۳</sup>)،  $Cu_4O_3$  (پاراملاکونیت<sup>۴</sup>) تبدیل می شود.

ماده معدنی تنوریت دارای ساختار مونوکلونیک میباشد. سلول واحد آن از هشت اتم تشکیل شده، چهار اتم مس و چهار اتم اکسیژن، به صورتی که هر اتم مس با چهار اتم اکسیژن در یک ترکیب تقریباً مربعی دو وجهی میباشد<sup>[۱]</sup>. شکاف انرژی گزارش شده برای  $CuO$ ، ماده نیمه هادی نوع p، دارای محدوده  $2.16\text{ eV} - 1/2$  میباشد<sup>[۲]</sup>. این محدوده وسیع شکاف انرژی به دو عامل: تفسیر شکاف (به طور مثال مستقیم یا غیرمستقیم) و شرایط گرمایی آن بستگی دارد. تنها تفاوت اساسی میان  $CuO$  و  $Cu_4O_3$  این است که اکسیژن اضافی در پاراملاکونیت در سایتهای اتمی معینی منجر به تبدیل شاخه پیوند  $Cu^+$  به  $Cu^{2+}$  میشود<sup>[۳]</sup>. این مسئله منجر به تغییر در موقعیت شبکه مغناطیسی شده و باعث میشود تا پاراملاکونیت با گشتاور مغناطیسی (magnetic moment)  $0.46$  تا  $0.66$  میکروبوهر ( $\mu_B$ ) مستقر بر روی اتمهای  $Cu^{2+}$  در دمای زیر  $40\text{ K}$  آنتی فرومغناطیس گردد. تاکنون،  $Cu_4O_3$  تنها بصورت فیلم نازک سنتز شده است و هنوز امکان حذف کامل شکل فله ای آن از فاز ترکیبی وجود ندارد. تنوریت نیز بطور ذاتی نوع p محسوب میشود، با تهی جاهای پذیرنده ای که مسئولیت هدایت حفره را بعهده دارند<sup>[۱]</sup>.

کوپریت یکی از پایدارترین فازهای اکسید مس با ساختار مکعب ساده شبکه براویس (Bravais lattice) و گروه فضائی آن  $(pm\bar{3}m)$  یا  $O_h^F$  میباشد<sup>[۴]</sup>. سلول واحد آن دارای شش اتم است که چهار اتم مس در مرکز وجهها (زیر شبکه مکعبی وجه مرکز پر (fcc)) و دو اتم اکسیژن در دو سر هرم (زیر شبکه مکعب مرکز پر (bcc)) قرار گرفته اند. در نتیجه اتم های مس به صورت خطی با اتم های اکسیژن بعنوان نزدیکترین همسایه هماهنگ شده اند. این ماده دارای شکاف انرژی مستقیم ( $E_g > 2.1\text{ eV}$ ) میباشد، هر چند شکاف انرژی میتواند توسط مهندسی اندازه دانه ها تغییر کند<sup>[۵]</sup>. در فیلم های نانوساختار  $Cu_2O$ ، به طور کلی با کاهش اندازه دانه ها شکاف انرژی افزایش می یابد. کریستال های طبیعی  $Cu_2O$  را می توان در سراسر جهان یافت. فیلم های نازک  $Cu_2O$  را میتوان با روش های متعددی مانند رسوب الکتریکی، سل-ژل، اسپری، و پاشش رشد داد. جهت

<sup>۱</sup> International Energy Agency (IEA)

<sup>۲</sup> cuprite

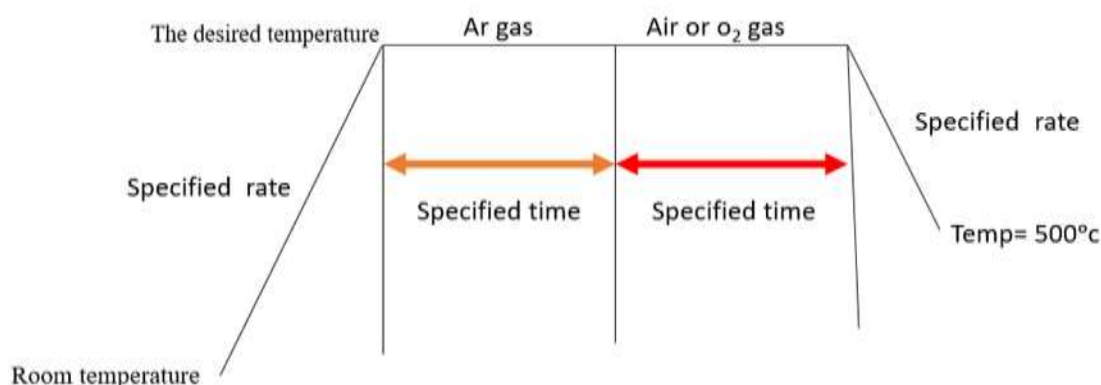
<sup>۳</sup> Tenorite

<sup>۴</sup> Paramelaconite

دستیابی به فیلم های با کیفیت بالا از روش هایی چون رشد اپیتکسی پرتومولکولی، رسوب بخار شیمیایی، و رسوب لیزرپالسی استفاده میشود [۶].

## ۲. روش رشد لایه های نازک اکسید مس:

روش اکسیداسیون حرارتی همانطور که از نامش پیداست انجام فرآیند اکسیداسیون در دماهای بالا است. صفحات مسی با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر تهیه و در ابعاد  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  بریده میشوند. نمونه ها داخل قایقک سرامیکی گذاشته شده و درون کوره قرارداده می شوند. اکسیداسیون مس طی فرآیندی با منحنی دما - زمان که در شکل زیر نمایش داده شده است انجام می پذیرد.



شکل ۱ - منحنی اعمال دما در فرایند اکسیداسیون حرارتی

در این تحقیق سه دمای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار میگیرند. در تمامی دماهای مورد مطالعه نرخ افزایش دمایی ۱۷ و نرخ کاهش دما ۸ می باشد. در طول فرآیند اکسیداسیون، هنگامیکه دما به بالاتر از ۳۵۰ می رود، پوشش سیاه رنگ  $\text{CuO}$  شکل می گیرد و در صورتی که فرآیند اکسیداسیون برای مدت طولانی انجام شود تمامی صفحه مسی تبدیل به تنوریت میشود. هنگامیکه دما به ۵۰۰ درجه رسید نمونه ها سریعاً از داخل کوره بیرون آورده میشوند. شکل ۲ مراحل تشکیل اکسید مس را در مراحل مختلف فرایند نشان میدهد.



شکل ۲ - رشد فیلم نازک در اثر اکسیداسیون حرارتی [۸]

## ۳. نتایج و بحث

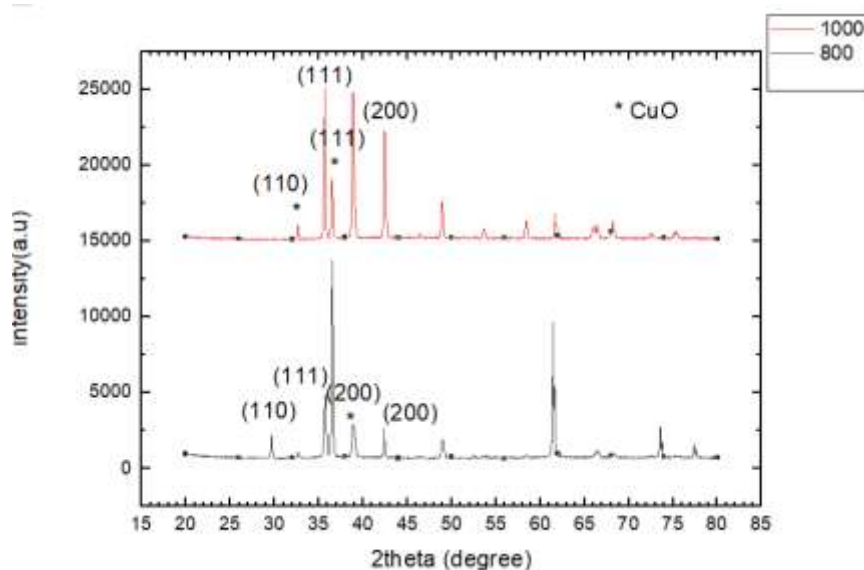
## ۳-۱. خواص ساختاری

سه نمونه در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ تهیه گردیدند و تحت آزمونهای پراش XRD و تعیین مقاومت سطحی قرار داده شدند. همانگونه که در شکل ۳ دیده میشود سه قله اصلی  $\text{Cu}_2\text{O}$  مربوط به جهت کریستالوگرافی (۱۰۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) در الگوهای XRD مشاهده می شوند. در میان سه قله اصلی، قله (۱۰۰) همیشه به طرز چشمگیری کوچکتر از دو قله دیگر است، در حالی که شدت قله (۱۱۱) و (۲۰۰) بسته به شرایط استفاده شده متفاوت است. نسبت شدت قله (۱۱۱) به (۲۰۰) برای تخمین میزان رشد نسبی در این جهات در طول اکسیداسیون  $\text{Cu}_2\text{O}$  میباشد. به طور کلی، از نتایج XRD اینگونه استخراج میشود که دنباله تشکیل فاز اکسید در فیلم های نازک مس با روش اکسیداسیون حرارتی به صورت معادله ۱) میباشد [۹]:



(۱)

همچنین از کنار هم قرار دادن این نتایج و مقایسه آنها با سایر نتایج تجربی مشاهده میشود که تشکیل  $\text{Cu}_2\text{O}$  خالص در فاصله کمی از دمای بازپخت (تقریباً ۲۰۰ درجه سانتیگراد) رخ میدهد. همچنین مشاهده میشود که تشکیل فیلم های نازک  $\text{CuO}$  مرغوب در دمای ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. همچنین فاصله صفحات کریستالی داخلی در زوایای تشکیل پیکهای اصلی بکمک معادله شرر (معادله ۲) محاسبه و در جدول ۱ ارائه شدند.



شکل ۳ - نتایج آزمون پراش اشعه ایکس

جدول ۱ - فاصله متوسط صفحات کریستالی در نمونه ی رشد داده شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

$(hkl)$ plane	$2\theta$	Inter-planar distance(d) Å
(۱۱۰)	$29.5^\circ$	۳,۰۲۰
(۱۱۱)	$36.4^\circ$	۲,۴۶۵
(۲۰۰)	$42.2^\circ$	۲,۱۳۵

(۲۲۰)	$61,3^\circ$	۱,۵۱۰
(۳۱۱)	$73,5^\circ$	۱,۲۸۷
(۲۲۲)	$77,3^\circ$	۱,۲۳۳

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن  $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$  طول موج پرتو ایکس تابیده شده به سطح نمونه،  $\beta$  پهنای پیک در نصف بیشینه قله، و  $\theta$  زاویه پراش براگ است [۱۰-۱۲].  $K$  در این رابطه معادل یک در نظر گرفته شده است.

همچنین اندازه بلورک های کریستالی در دو دمای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از رابطه بالا محاسبه شده است:

$$\begin{aligned} 1000 &\rightarrow 40/45 \text{ nm} & a &= 4/2520 \\ 800 &\rightarrow 36/95 \text{ nm} & a &= 4/2696 \end{aligned}$$

## ۲-۳. مقاومت الکتریکی

در لایه های نازک مقاومت سطحی به صورت  $R_s = \rho/d$  تعریف میشود که  $d$  ضخامت لایه و  $\rho$  مقاومت ویژه است که طبق رابطه ۳ برابر با:

$$\rho = 1/\sigma_{dc}$$

(۳)

برای اندازه گیری مقاومت از دستگاه پروب ۴ نقطه ای استفاده گردید. در این دستگاه یک جریان ثابت از طریق دو پروب دورتر به سطح رسانا اعمال شده و دو پروب نزدیک تر میزان اختلاف پتانسیل یا افت ولتاژ را اندازه گیری می کند. نتایج این اندازه گیری در جدول ۲ ارائه شده اند:

جدول ۲ - نتایج آزمون اندازه گیری مقاومت سطحی در دو دمای رشد ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

	$R (\Omega)$	$\rho (\Omega \text{ cm})$	$\sigma (\text{S Cm}^{-1})$
۸۰۰	$1,7 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-6}$
۱۰۰۰	$1,3 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$7,4 \times 10^{-12}$

مشاهده میشود که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، مقاومت الکتریکی افزایش قابل ملاحظه ای نسبت به دمای رشد ۸۰۰ درجه سانتیگراد دارد.

## ۴. نتیجه گیری

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها تمامی نمونه‌ها دارای ساختار پلی کرسستالی مطابق با کارت مرجع می باشند. همچنین اثر دمای اکسیداسیون حرارتی بر مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بررسی شد که نشان از افزایش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با افزایش دمای رشد دارد.

## ۵. مراجع

- [۱] Živković, A., Roldan, A., & de Leeuw, N. H. (۲۰۱۹). Density functional theory study explaining the underperformance of copper oxides as photovoltaic absorbers. *Physical Review B*, ۹۹(۳), ۰۳۵۱۵۴.
- [۲] Dolai, S., Dey, R., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (۲۰۱۹). Photovoltaic properties of F: SnO<sub>2</sub>/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell. *Materials Research Bulletin*, ۱۰۹, ۱-۹.
- [۳] Wang, Y., Lany, S., Ghanbaja, J., Fagot-Revurat, Y., Chen, Y. P., Soldera, F., ... & Pierson, J. F. (۲۰۱۶). Electronic structures of Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, and CuO: A joint experimental and theoretical study. *Physical Review B*, ۹۴(۲۴), ۲۴۵۴۱۸.
- [۴] Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., ... & Heiliger, C. (۲۰۱۲). Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *physica status solidi (b)*, ۲۴۹(۸), ۱۴۸۷-۱۵۰۹.
- [۵] Alajlani, Y., Placido, F., Barlow, A., Chu, H. O., Song, S., Rahman, S. U., ... & Gibson, D. (۲۰۱۷). Characterisation of Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, and CuO mixed phase thin films produced by microwave-activated reactive sputtering. *Vacuum*, ۱۴۴, ۲۱۷-۲۲۸.
- [۶] Hoyer, R. L., Sadhanala, A., Musselman, K. P., & MacManus-Driscoll, J. L. (۲۰۱۵). Fabrication of ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunctions in atmospheric conditions: Improved interface quality and solar cell performance.
- [۷] Minami, T., Nishi, Y., & Miyata, T. (۲۰۱۳). Effect of the thin Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in n<sup>+</sup>-ZnO/n-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, ۵۴۹, ۶۵-۶۹.
- [۸] Choudhary, S., Sarma, J. V. N., Pande, S., Ababou-Girard, S., Turban, P., Lepine, B., & Gangopadhyay, S. (۲۰۱۸). Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Advances*, ۸(۵), ۰۵۵۱۱۴.

- [۹] De Los Santos Valladares, L. (۲۰۱۲). *Study of thin metal films and oxide materials for nanoelectronics applications* (Doctoral dissertation, University of Cambridge).
- [۱۰] Vijayakumar, Y. Mani, G. K. Reddy M.V. R. Rayappan, J. B. B. (۵۰۰۲), "Nanostructured flower like  $V_2O_5$  thin films and its room temperature sensing characteristics", *Ceramics International*, (۶۰), pp۵۵۵۰-۵۵۵۷.
- [۱۱] Nimbalkar, A. R. Patil, M. G. (۵۰۰۷), "Synthesis of ZnO thin film by sol-gel spin coating technique for  $H_2S$  gas sensing application", *Physica B Condensed Matter*, (۲۵۷), pp۷-۰۲.
- [۱۲] Al-Assiri, M.S. El-Desoky, M.M. Alyamani, A. Al-Hajry, A. Al-Mogeeth, A. Bahgat, A.A. (۵۰۰۰), "Spectroscopic study of nanocrystalline  $V_2O_5/nH_2O$  films doped with Li ions", *Optics & Laser Technology*, (۶۵), pp۵۵۶-۰۰۰۴.