

تحلیل تغییرات ریزساختاری، مورفولوژی و خواص نوری سطح لایه‌های نازک اکسید مس در اثر بازپخت جهت کاربرد در دستگاه‌های الکترونیک نوری

فرزاد سلیمانی*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه پیام نور، تهران ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۴/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۵/۲۳)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.2.1062>

چکیده: در این پژوهش، اثر بازپخت حرارتی بر لایه‌های نازک اکسید مس بررسی شده است. در این مطالعه به بررسی ویژگی‌های سطحی لایه‌های نازک مس، با هدف استفاده از آن‌ها به‌عنوان لایه‌های فعال در دستگاه‌های الکترونیک نوری مانند سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای نوری، پرداخته شده است. لایه‌های نازک اکسید مس روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با پوشش‌دهی چرخشی رسوب داده شدند. نمونه‌ها در هوا در فشار اتمسفر و در دماهای مختلف از ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شدند. خواص ریزساختاری، مورفولوژیکی و نوری سطح لایه‌های نازک با تکنیک‌های تشخیصی مانند پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی مرئی-فراابنفش، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. ضخامت لایه‌های اکسید مس حدود ۷۶۰ نانومتر بود. نتایج نشان داد که میزان بلورینگی و اندازه دانه با افزایش دمای بازپخت افزایش و تنش مؤثر شبکه و چگالی دررفتگی‌ها کاهش می‌یابد. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس نشان داد که فیلم‌های اکسید مس رسوب یافته دارای ترکیبات Cu^{2+} و Cu^{1+} (Cu_2O) (CuO) هستند و با افزایش دمای بازپخت، غلظت CuO افزایش می‌یابد. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی نوری نشان داد که فیلم‌های نازک در ناحیه مرئی جذب‌کننده و در ناحیه نزدیک به فروسرخ شفاف هستند. با افزایش دمای بازپخت به بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، طیف بازتابی تغییر می‌کند که به دلیل افزایش پراکندگی ناشی از رشد اندازه بلورها و زبری سطح است.

واژه‌های کلیدی: اکسید مس، لایه‌های نازک، طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس، خواص نوری، مورفولوژی.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: F.soleymani52@pnu.ac.ir

Analysis of Microstructural Changes, Morphology and Optical Properties of the Surface of Copper Oxide Thin Layers due to Annealing for Use in Optoelectronic Devices

F. Soleymani*

Department of Materials Engineering, Payame Noor University, Tehran 19395-3697, Iran

ABSTRACT

In this study, the effect of thermal annealing on copper oxide thin films was investigated. The surface properties of copper thin films were examined with the goal of employing them as active layers in optoelectronic devices such as solar cells and optical detectors. Thin layers of copper oxide were deposited on glass substrates by spin coating method. The samples were annealed in air at atmospheric pressure and at different temperatures from 200°C to 600°C. The microstructural, morphological, and optical properties of the surface of thin films were studied by diagnostic techniques such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The thickness of copper oxide layers was about 760 nm. The results indicated that the degree of crystallinity improves with increasing annealing temperature, while the values of the strain and dislocation density decrease. XPS analysis showed that deposited copper oxide films have Cu^{1+} (Cu_2O) and Cu^{2+} (CuO) compounds, and CuO concentration increases with increasing the annealing temperature. Ultraviolet-visible absorption spectroscopy showed that the thin films are absorbent in the visible region and transparent in the near-infrared region. As the annealing temperature increases above 400 °C, the reflection spectrum changes due to the increase in scattering caused by the growth of crystallite size and surface roughness.

Keywords: Copper oxide, Thin films, X-ray photoelectron spectroscopy, Optical properties, Morphology.

۱- مقدمه

CuO (تنوریت) و Cu_2O (کوپریت) دو شکل اکسید پایدار مس هستند. CuO دارای ساختار بلوری مونوکلینیک و گاف نواری^۱ است. این اکسید فلزی دارای رنگ مشکی و قابلیت جذب بالا و انتشار حرارتی کم است (۳-۱). از سوی دیگر، Cu_2O با رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای دارای ساختار بلوری مکعبی و گاف نواری 2eV - 2.5eV است (۲). هر دوی این اکسیدها در طبیعت نیمه‌رسانا هستند و به دلیل جای خالی مس در ساختار، ویژگی نیمه‌رسانا نوع p را نشان می‌دهند. از مزایای اکسیدهای مس می‌توان به ماهیت غیرسمی، فراوانی مواد پیش‌ساز آن‌ها و مسیرهای سنتز مقرون به صرفه اشاره کرد. CuO به دلیل پتانسیل زیادی که برای کاربردهای حسگر گاز هیدروژن، دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن و اکسید نیتروژن دارد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۷-۴). خواص ابررسانایی دمای بالا آن نیز بررسی شده است که اعتقاد بر این است که از هماهنگی خاص بین اتم‌های مس و اکسیژن حاصل

می‌شود (۸). علاوه بر این، این ترکیب برای ساخت حسگرهای گلوکز، باتری‌های لیتیوم، ذخیره‌سازی مغناطیسی و کاتالیزورها استفاده شده است (۱۴-۹).

از سوی دیگر، Cu_2O یکی از اولین نیمه‌هادی‌هایی است که کشف شد. Cu_2O به دلیل ضریب جذب بالا، ویژگی‌های قابل توجهی را برای دستگاه‌های الکترونیک نوری نشان می‌دهد. همچنین، اکسیدهای مس به دلیل کاربردهای بالقوه خود در فناوری سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند. جذب نوری بالا در ناحیه مرئی به دلیل ساختار گاف نواری آن، غیر سمی بودن و مسیرهای تولید مقرون به صرفه، می‌تواند اکسیدهای مس را جایگزین سیلیکون کند که عمدتاً در سلول‌های خورشیدی معمولی استفاده می‌شود (۱۵ و ۱۶). بنابراین، CuO و Cu_2O به‌طور بالقوه می‌توانند برای ساخت سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک و آشکارسازهای نوری استفاده شوند (۱۷-۱۹). ویژگی‌های نوری و ریزساختاری لایه‌های نازک اکسید مس تنها دو مورد از آن‌ها است که باید برای

لایه‌های نازک اکسید مس دارند. در این مقاله به تغییرات خواص ریزساختاری، مورفولوژیکی، نوری سطح لایه‌های نازک اکسید مس در طی عملیات حرارتی پس از رسوب‌گذاری پرداخته می‌شود. نتایج این پژوهش، نشان می‌دهد که لایه‌های نازک اکسید مس، با ترکیبات شیمیایی و خواص فیزیکی مورد نیاز را، می‌توان با استفاده از عملیات حرارتی پس از رسوب‌دهی، حاصل کرد.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور پوشش‌دهی، محلول با حل کردن استات مس $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O, Merck, 99/98 \text{ درصد}]$ در اتانول تهیه شد. سپس اسید لاکتیک $(C_3H_6O_3)$ و تری اتیل‌آمین $(C_6H_{15}N)$ به محلول تهیه شده اضافه شد. pH محلول به دست آمده تقریباً ۵/۴ بود. لایه‌های نازک با تکنیک پوشش‌دهی دورانی^۷ بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای رسوب‌دهی شدند. قبل از رسوب، بسترها به مدت ۱۰ دقیقه در استون، اتانول و آب یونیزه به صورت التراسونیک تمیز شدند. پوشش‌دهی در ۱۵۰۰ دور در دقیقه انجام شد. در پایان یک چرخه پوشش، لایه‌های نازک روی صفحه داغ در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه دقیقه در هوا در شرایط محیطی خشک شدند. برای جلوگیری از ترک خوردن در لایه‌های نازک و پوشش ناهمگن، چندین مرحله پوشش‌دهی با خشک شدن در بین هر مرحله پوشش ساخته شد. ۱۶ مرحله پوشش‌دهی انجام شد و ضخامت فیلم حدود ۷۶۰ نانومتر به دست آمد.

در نهایت، پوشش‌ها تحت شرایط فشار اتمسفر در هوا در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه به منظور بررسی اثر دمای بازپخت بر ریزساختار، مورفولوژی و خواص نوری سطح لایه‌های نازک در کوره قرار داده شدند. نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه بود. هنگامی که دما به مقدار مورد نظر رسید، نمونه‌ها در داخل کوره قرار داده شد. نمونه‌ها پس از رسیدن به دمای تنظیم شده به مدت ۲۰ دقیقه بازپخت شدند. سپس کوره خاموش شد و نمونه‌ها به‌طور

عملکرد مناسب دستگاه به دقت بهینه شوند. علاوه بر این، عملیات‌های مختلف پس از رسوب‌گذاری ممکن است برای کنترل و بهبود خواص ریزساختاری، نوری و الکتریکی لایه‌های نازک مفید باشند. به این دلیل، مطالعه دقیق لایه‌های نازک اکسید مس مورد توجه علمی و فناوری است. به دست آوردن درک عمیق‌تر از خواص فیلم‌های اکسید مس و بهینه‌سازی آن، شرایط مورد نیاز برای ساخت دستگاه‌های اپتوالکترونیکی بسیار کارآمد را ممکن می‌سازد.

لایه‌های نازک اکسید مس را می‌توان با استفاده از طیف وسیعی از روش‌ها از جمله تبخیر واکنشی^۲، رسوب شیمیایی، اکسیداسیون حرارتی، رسوب شیمیایی بخار^۳ و سل-ژل تهیه کرد (۲۴-۲۰). تران و همکاران (۲۵)، در تحقیقی نشان دادند که لایه‌های نازک مسی را می‌توان با کنترل دمای بازپخت در محدوده دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آورد.

همچنین نورفضلیلانا و همکاران (۲۶)، سنتز و شناسایی رشد لایه‌های نازک اکسید مس بر شیشه‌های پوشش‌داده شده با اکسید قلع آرایش شده با فلئوئور را قبل و پس از فرآیند بازپخت با روش پوشش‌دهی غوطه‌وری مورد مطالعه قرار دادند. مطالعات به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ نشان داد که زبری لایه‌های CuO پس از بازپخت افزایش یافته است و این به دلیل تشکیل خوشه‌های^۵ بزرگ دانه‌ها از ادغام دانه‌های خوشه‌های کوچک است. در تحقیقی که توسط دهام (۲۷) انجام شد، لایه‌های نازک اکسید مس روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش سل-ژل پوشش‌دهی و سپس بازپخت شدند. نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس^۶، نشان داد که لایه‌های نازک اکسید مس تهیه شده دارای ساختار پلی کریستالی هستند و با افزایش دمای بازپخت لایه نازک به بیش از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، لایه نازک از فاز Cu₂O به فاز CuO تبدیل می‌شود. همچنین بررسی‌ها نشان داد که میانگین اندازه دانه با افزایش دمای بازپخت افزایش می‌یابد.

روش و شرایط رسوب‌گذاری از جمله عملیات‌های پس از رسوب‌دهی نقش مهمی در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی

اکسید مس که با کندوپاش پرتو یونی^۸ بر روی بستری که تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده است رسوب‌دهی شده‌اند، تنها از فاز CuO تشکیل شده‌اند (۳۱). بسیاری از مطالعات دیگر نشان دادند که رسوب لایه‌های نازک اکسید مس در دمای اتاق، لایه‌هایی با فاز Cu₂O دارند. اما، فرآیند بازپخت آن‌ها را به فاز CuO تبدیل کرد (۱۵ و ۳۲). در مطالعه حاضر، تشکیل فاز CuO در فیلم رسوب‌شده را می‌توان بر حسب نمودار فاز تعادلی سیستم O-Cu توضیح داد که CuO را به‌عنوان یک فاز پایدار برای دماهای زیر ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون توجه به فشار جزئی اکسیژن نشان می‌دهد (۱۵ و ۳۳). علاوه بر این، بازپخت پوشش در دماهای بالاتر (۶۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) ترکیب فاز را تغییر نداد. هنگامی که فاز CuO تشکیل شد، نسبت به بازپخت حساس نیست. بنابراین، بازپخت پس از رسوب‌گذاری تنها بر کیفیت بلور تأثیر می‌گذارد، و بر فاز بلوری در لایه‌های نازک اکسید مس که با پوشش رسوب می‌کنند، اثری ندارد.

تحلیل الگوی اشعه ایکس یک روش مؤثر برای تخمین اندازه بلورکها و تنش‌های داخلی شبکه است. در این مطالعه، از روش ویلیامسون-مال برای برآورد اندازه متوسط بلورکها و تنش مؤثر شبکه و همچنین چگالی دررفتگی‌ها استفاده شد. با استفاده از الگوهای XRD، می‌توان اندازه بلورکها و پارامترهای میکروساختاری مانند میکروتنش (ε) و چگالی دررفتگی‌ها (δ) را از پهنا در نصف مقدار بیشینه^۹ قله‌های پراش تعیین کرد. این رابطه (۱) به‌صورت زیر بیان می‌شود (۳۴):

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

که β پهنا در نصف مقدار بیشینه، θ زاویه پراش، λ طول موج اشعه ایکس، D اندازه بلورک و ε تنش مؤثر شبکه است. با استفاده از پردازش خطی داده‌ها (مطابق شکل ۱-ب)، اندازه بلورکها و میکروتنش محاسبه می‌شود و سپس چگالی دررفتگی‌ها (δ) نیز با رابطه (۲) زیر ارزیابی می‌شود (۳۵):

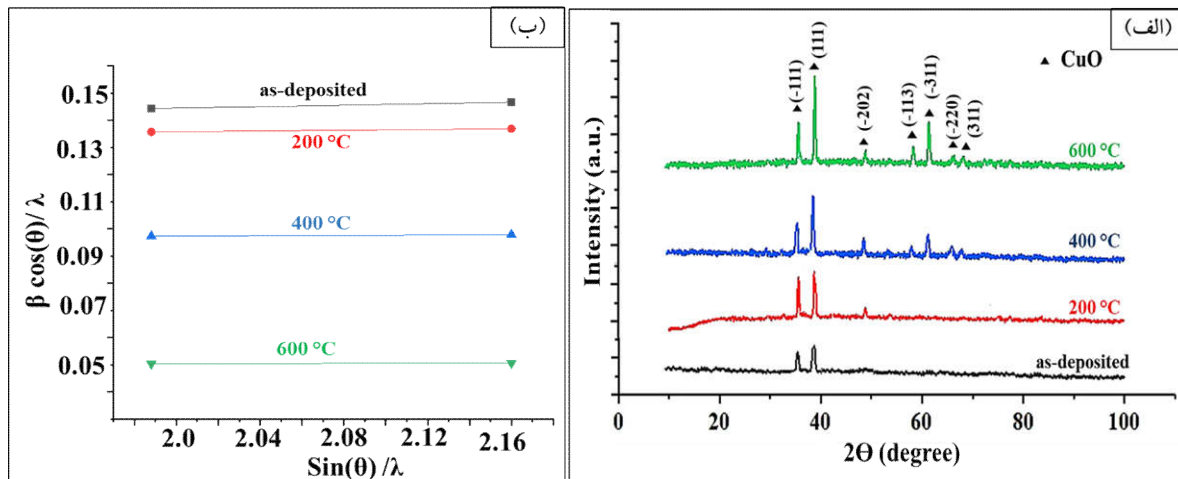
$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (2)$$

طبیعی تا دمای اتاق خنک شدند تا از ترک خوردن فیلم در اثر تنش حرارتی جلوگیری شود.

ریزساختار لایه‌های نازک اکسید مس با استفاده از آنالیز رامان مدل Lab Ram HR، با طول موج لیزری ۵۳۲ نانومتر و دستگاه XRD مدل PMD Philips X-Pert مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح و زبری لایه‌های نازک به‌ترتیب با دستگاه SEM مدل Philips XI30 و دستگاه زبری‌سنج Roughness Analyzer مدل Taylor-Hobson Surtronic Duo، Leicester, England مشخص شد. با استفاده از طیف‌سنج بازتابی Spactroflash600 طیف‌های نوری استخراج شدند. محدوده طول موج برای هر دو اندازه‌گیری بازتاب و عبور بین ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر بود. ساختار الکترونیکی سطحی و حالت‌های شیمیایی گونه‌های اتمی در لایه‌های نازک از طریق XPS مدل Specs-Flex XPS مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱-الف) الگوهای XRD لایه نازک پوشش‌دهی شده را قبل و پس از بازپخت نشان می‌دهد. مشخص است که تمام نمونه‌ها دارای ساختار بلوری هستند. مشخصه‌یابی‌های XRD دو قله متمایز در زوایای پراش حدود ۳۵ و ۳۸ درجه را نشان دادند. این قله‌ها به CuO در فاز تنوریت نسبت داده می‌شوند (شماره کارت استاندارد: 00-041-0254) (۲۸ و ۲۹). مشاهده می‌شود که دمای بازپخت بر الگوی XRD لایه‌های اکسید مس تأثیر می‌گذارد. شدت قله‌ها و بنابراین میزان تبلور لایه‌های نازک با افزایش دمای بازپخت افزایش می‌یابد. تشکیل فاز Cu₂O یا هر ناخالصی قابل توجهی با افزایش دمای بازپخت شناسایی نشد. تشکیل فاز CuO در لایه نازک رسوب شده به تکنیک‌ها و شرایط رسوب بستگی دارد. گزارش شده است که فیلم‌های اکسید مس که به روش CVD روی یک بستر گرم شده (۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) رسوب می‌کنند، حاوی فازهای مخلوط CuO و Cu₂O هستند (۳۰). از سوی دیگر، فیلم‌های



شکل ۱- الف) الگوهای XRD لایه نازک اکسید مس قبل از بازپخت و پس از بازپخت در دماهای مختلف، ب) منحنی ویلیامسون- هال.

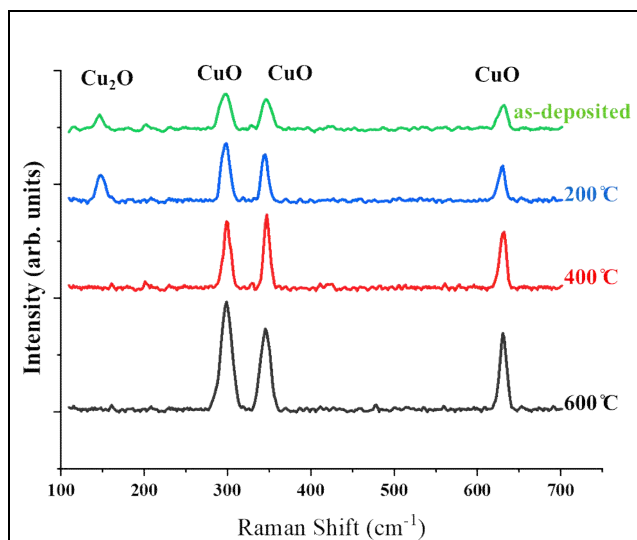
جدول ۱- ابعاد بلورکها، چگالی دررفتگیها و میزان تنشهای بلوری برای لایه‌های نازک اکسید مس قبل و پس از بازپخت

دمای بازپخت (درجه سانتی‌گراد)	اندازه متوسط بلورکها (نانومتر)	چگالی دررفتگیها (δ) (m^2) $\times 10^{16}$	تنش مؤثر شبکه $\times 10^{-3}$
قبل از بازپخت	۶/۹۰	۲/۱	۱۳/۳
۲۰۰	۷/۴۷	۱/۷۹	۶/۹۷
۴۰۰	۱۱/۰۶	۰/۸۱	۳/۴۸
۶۰۰	۲۱/۲۷	۰/۲۲	۱/۷۴

شده از لایه‌های نازک، سه قلّه مشاهده شد که به‌عنوان پراکندگی فونون مرتبه اول (۲۹۸، ۳۴۶ و 632 cm^{-1}) شناسایی شدند (۳۶). یک قلّه در حدود 149 cm^{-1} برای نمونه حاوی پوشش قبل از بازپخت و در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد که به وضوح حضور فاز Cu_2O را نشان می‌دهد (۳۷). بنابراین، بر اساس تجزیه و تحلیل رامان، می‌توان نتیجه گرفت که هر دو فاز Cu_2O و CuO در لایه‌های نازک تهیه شده حضور دارند. تجزیه و تحلیل XRD وجود فاز Cu_2O را در فیلم رسوب‌شده و نمونه‌های بازپخت شده را آشکار نکرد. این به این دلیل است که طیف‌سنجی رامان به هر دو فاز اکسید مس بسیار حساس است. علاوه بر این، طیف‌سنجی رامان نسبت به XRD نسبت به سطح حساس‌تر است و اطلاعات مربوط به سطح را بهتر ارائه می‌دهد. با افزایش دمای بازپخت شدت قلّه‌های مربوط به CuO افزایش یافت. همان‌طور که در شکل (۲)

که در آن n برابر یک است وقتی چگالی دررفتگی حداقل باشد. پارامترهای به‌دست آمده در جدول (۱) لیست شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که اندازه متوسط بلورکها با افزایش دمای بازپخت از $6/90$ نانومتر به $21/27$ نانومتر افزایش یافته است و تنش مؤثر شبکه و چگالی دررفتگیها کاهش یافته‌اند. کم‌ترین مقدار تنش در دمای 600°C درجه سانتی‌گراد مشاهده شد، که نشان‌دهنده کاهش عیوب و دررفتگیها در ساختار بلوری است. این تغییرات منجر به تشکیل فیلم‌های CuO با کیفیت بالاتر و بهبود ساختار کلی بلوری می‌شود.

طیف‌سنجی رامان روشی قدرتمند برای شناسایی اکسیدهای مختلف از طریق تغییر در قطبش‌پذیری^{۱۰} است. آزمایش‌های پراکندگی رامان در دمای اتاق روی لایه‌های نازک در ناحیه طیفی $1000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ انجام شده است. طیف‌های رامان مربوطه در شکل (۲) ارائه شده است. در طیف‌های رامان اندازه‌گیری



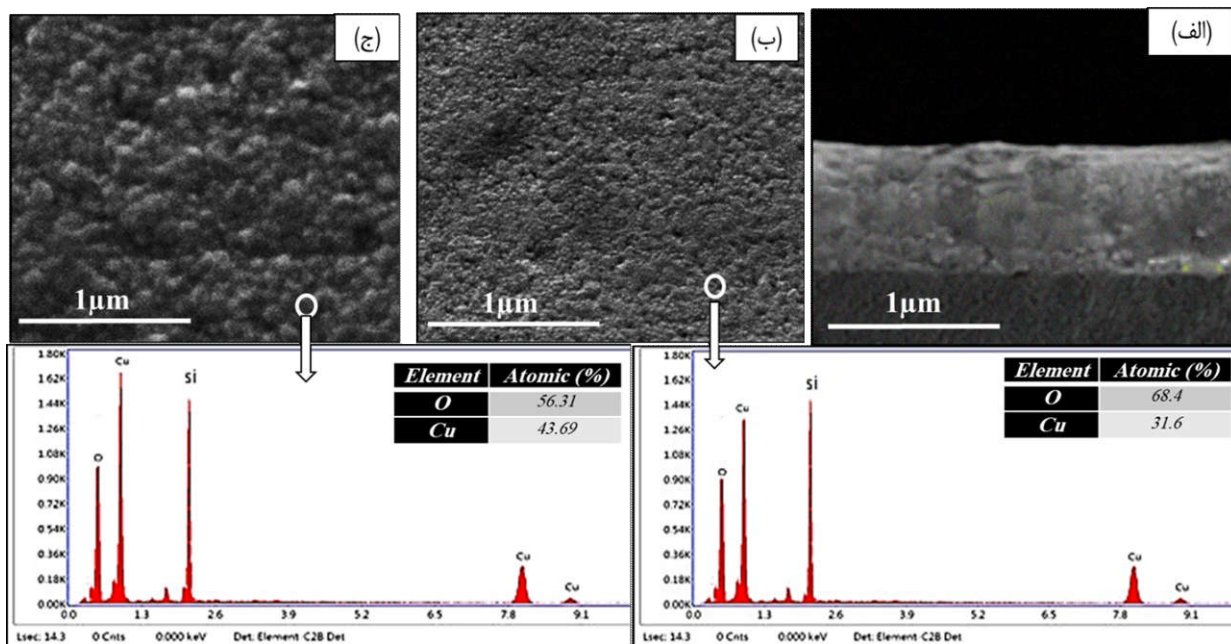
شکل ۲- طیف رامان لایه‌های نازک اکسید مس قبل و پس از بازپخت در دماهای مختلف.

برای لایه‌های نازکی که در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت می‌شوند، مشاهده می‌شود. تعیین اندازه دانه‌های لایه نازک رسوب‌شده به دلیل دانه‌های کاملاً ریز و متراکم دشوار بود. اندازه‌گیری زبری سطح نشان داد که لایه نازک رسوب‌شده سطحی بسیار صاف با زبری ۷/۴ نانومتر ($R_{rms} = 7/4 \text{ nm}$) نشان داد و از دانه‌های بسیار ریز تشکیل شده بود. با افزایش دمای بازپخت پس از رسوب، میانگین اندازه دانه و زبری افزایش یافت و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مقدار ۵۶/۷ نانومتر را نشان داد ($R_{rms} = 56/7 \text{ nm}$). می‌توان این را به ماهیت بلورینگی فیلم‌ها نسبت داد. افزایش قابل توجه زبری نشان‌دهنده کاهش صافی سطح است. زبری سطح لایه‌های نازک با بازپخت، بر اساس نتایج زبری‌سنجی افزایش یافت. واضح است که افزایش اندازه بلوری زبری سطح لایه‌های نازک را افزایش می‌دهد (۳۹ و ۴۰).

به منظور بررسی‌های بیشتر در مورد اثر بازپخت پس از پوشش‌دهی بر ترکیب شیمیایی سطح فیلم‌های نازک اکسید مس، اندازه‌گیری‌های XPS انجام شد. بررسی ترکیب عنصری سطحی، وضعیت شیمیایی و ساختار الکترونیکی مهم است زیرا آن‌ها بر خواص الکترونیکی و نوری فیلم‌های نازک تأثیر می‌گذارند. در شکل (۴) داده‌های XPS برای فیلم‌های نازک اکسید مس قبل و پس از بازپخت (۶۰۰ درجه سانتی‌گراد)

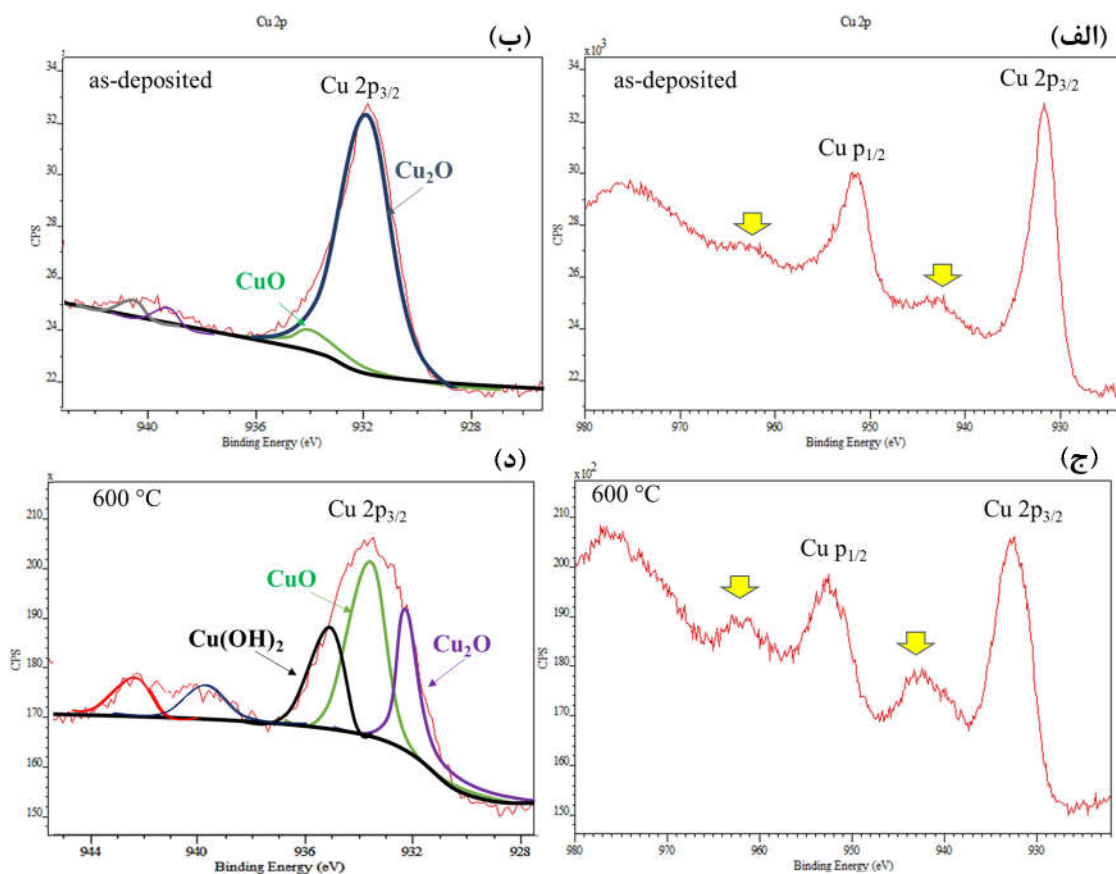
مشاهده می‌شود با افزایش دما قله‌های CuO اندکی به عدد موج بالاتر تغییر کرده و شدت آن‌ها افزایش یافته است. همچنین مقدار FWHM قله در موقعیت 298 cm^{-1} به طور قابل توجهی از 20 cm^{-1} به 10 cm^{-1} تغییر کرد. این نتایج نشان داد که تبلور قابل توجهی در لایه نازک CuO در دمای بازپخت ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است که مطابق با نتایج XRD به دست آمده است. اثر اندازه بلوری بر روی طیف رامان توسط سو و همکاران (۳۸) گزارش شده است که در آن قله‌های رامان با افزایش اندازه دانه قوی‌تر و تیزتر شدند.

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی^{۱۱} به همراه آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۲} از لایه‌های نازک رسوب‌شده و پس از بازپخت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش نازک اکسید مس به کمک تصاویر SEM اندازه‌گیری شد و ضخامت پوشش حدود ۷۶۰ نانومتر به دست آمد. چسبندگی خوب لایه نازک رسوب‌شده از تصاویر SEM مقطعی مشهود بود. نسبت اتمی مس و اکسیژن به دست آمده از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، پس از بازپخت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب ۴۴ به ۵۶ بود که می‌توان آن را به فاز CuO اختصاص داد. در تصویر، دانه‌های نانوکروی همسانگرد و بسیار یکنواخت

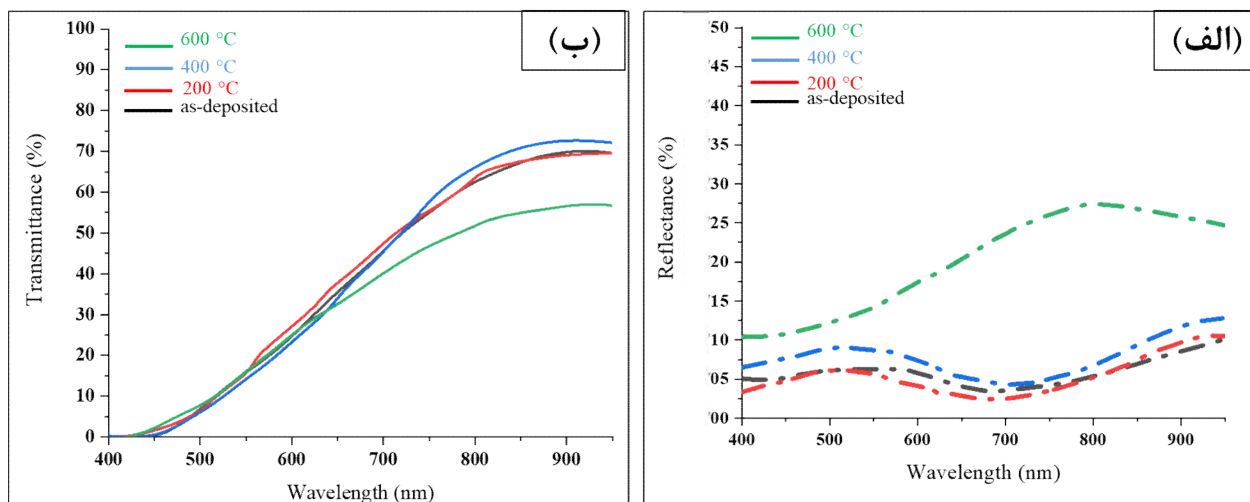


شکل ۳- تصویر SEM و طیف EDX لایه‌های نازک اکسید مس:

(الف) از ضخامت فیلم رسوب داده شده، (ب) قبل از بازپخت و (ج) پس از بازپخت در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۴- نتایج XPS از سطح نمونه‌های اکسید مس قبل (الف و ب) و پس از بازپخت (ج و د) در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۵- طیف بازتاب (الف) و طیف عبوری (ب) لایه‌های نازک رسوب‌شده و بازپخت شده در دماهای مختلف.

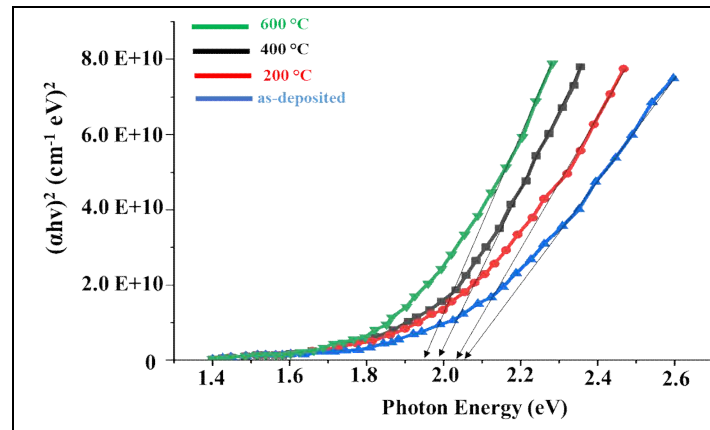
اندازه‌گیری‌های طیف بازتابی و عبوری در شکل (۵) آورده شده است. مشخص شد که فیلم‌های بازپخت شده تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در ناحیه مرئی (۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر) جذب بالا دارد و در ناحیه فرورسرخ، با عبور متوسط حدود ۷۰ درصد، شفاف هستند. طیف عبوری همه نمونه‌ها برای طول موج‌های زیر ۷۰۰ نانومتر به شدت کاهش یافت. طیف بازتابی پوشش قبل و بعد از بازپخت تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کم بود و طیف‌های آن‌ها نسبتاً مشابه بود. در مقابل، در نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای یک اوج یا قله بود. این را می‌توان به افزایش پراکندگی با افزایش اندازه بلور و زبری سطح لایه‌های نازک نسبت داد (۳۹). چند عامل مانند بلورینگی، اندازه دانه و تنش داخلی شناخته شده‌اند که بر طیف نوری مواد تأثیر می‌گذارند. در این مطالعه، با افزایش دمای بازپخت ساختار کلی بلوری بهبود یافته است. این نتیجه حاکی از آن است که بلورینگی یکی از عوامل تغییر در طیف بازتاب و طیف عبوری است (۲ و ۳۹).

به منظور محاسبه ضریب جذب و مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها از طیف‌های اپتیکی استفاده شد. ضریب‌های جذب با استفاده از رابطه (۳) تعیین شد (۴۳):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)} \right) \quad (3)$$

آورده شده است. وجود Cu^{2+} و Cu^{1+} توسط XPS تأیید شد. قله‌های ماهواره‌ای (پیکان‌های زرد رنگ در شکل) در سمت انرژی پیوند بالاتر از داده‌های سطح $\text{Cu}2p$ از برانگیختگی‌های متعدد در اکسیدهای مس نشأت می‌گیرند و شناخته شده است که مشخصه فاز CuO هستند (۴۱). بنابراین، وجود ساختارهای ماهواره‌ای مشاهده شده در طیف‌های $\text{Cu}2p$ XPS، در هر دو نمونه نشانه حضور اکسیدهای CuO در لایه سطحی بود. نتیجه تفکیک قله در $\text{Cu}2p_{3/2}$ حضور اکسید Cu^{1+} (Cu_2O) و Cu^{2+} (CuO) در نمونه‌های حاوی پوشش، قبل از بازپخت، را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است پس از بازپخت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تفاوت قابل ملاحظه‌ای در شدت قله‌ها مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد پس از بازپخت میزان اکسید CuO افزایش و غلظت اکسید Cu_2O کاهش می‌یابد. یک قله اضافی در حدود ۹۳۵ eV در طیف‌های XPS نمونه‌ها وجود داشت که با گونه‌های هیدروکسید مس جذب شده ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) در سطح فیلم‌های نازک مطابقت داشت (۴۲). این نتیجه به وضوح نشان می‌دهد که گرمایش بر میزان گونه‌های Cu^{1+} و Cu^{2+} موجود در سطح فیلم‌های نازک تأثیر می‌گذارد. پس از بازپخت فیلم‌های نازک، اتم‌های اکسیژن موجود در محیط هوا می‌توانند منجر به تشکیل CuO از Cu_2O شوند.

خواص نوری لایه‌های نازک، قبل و پس از بازپخت، با



شکل ۶- نمودار تائوک برای لایه‌های نازک مس قبل و پس از بازپخت.

۴- نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک اکسید مس به روش پوشش‌دهی دورانی بر زیرلایه شیشه‌ای پوشش‌دهی شدند. میانگین ضخامت لایه‌ها ۷۶۰ نانومتر بود. نمونه‌ها پس از رسوب در دماهای مختلف بازپخت شدند و خواص ریزساختاری، مورفولوژیکی، نوری و ساختار الکترونیکی سطح لایه‌های نازک مورد بررسی قرار گرفت. اثر دمای بازپخت بر بلورینگی توسط آنالیز XRD و رامان تأیید شد. بازپخت در دمای بالا، از طریق ادغام اتم‌های اکسیژن در محیط، Cu_2O موجود در بالاترین لایه، در پوشش را به CuO تبدیل کرد. بازپخت پوشش سبب افزایش اندازه دانه‌ها و افزایش زبری سطح بود. تجزیه و تحلیل XPS نشان داد که فیلم‌های اکسید مس رسوب یافته دارای ترکیبات Cu^{1+} (Cu_2O) و Cu^{2+} (CuO) در سطح خود هستند. همچنین، آنالیز بیش‌تر نشان دارد که پس از بازپخت در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت نسبی فاز CuO افزایش، درحالی‌که غلظت Cu_2O کاهش یافت. در مجموع، نتایج XPS نشان داد که بازپخت پس از رسوب، ترکیب فازی سطح فیلم‌ها را به‌طور قابل توجهی تغییر می‌دهد. نتایج آنالیز طیف‌سنجی نوری نشان داد فیلم‌های نازک در ناحیه مرئی جذب‌کننده نور هستند و در ناحیه نزدیک فروسرخ شفاف هستند. طیف بازتابی فیلم‌های رسوب داده شده و بازپخت شده تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پایین و طیف آن‌ها نسبتاً مشابه است، اما در دمای بازپخت بالاتر (۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) داری یک

که در آن d ضخامت، T و R به ترتیب مقادیر عبور و بازتاب فیلم در یک طول موج خاص هستند. گاف انرژی یا نوار انرژی اپتیکی (E_g) فیلم‌ها با استفاده از رابطه تائوک (رابطه ۴) تعیین شد (۴۴):

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (4)$$

که در آن α ضریب جذب، hv انرژی فوتون (eV)، A یک پارامتر ویژگی است که مستقل از انرژی فوتون برای انتقال‌های مربوطه است و برای یک انتقال مجاز مستقیم n برابر ۰/۵ تخمین زده می‌شود. مقادیر E_g برای نمونه‌ها با استخراج خطی نمودارها، همان‌طور که در شکل (۶) قابل مشاهده است، در محدوده ۱/۹۵ eV تا ۲/۰۷ eV تخمین زده شد. این مقادیر در دامنه مورد انتظار برای CuO قرار داشتند (۳۹). مقادیر E_g به‌طور جزئی با افزایش دمای بازپخت کاهش یافت. این نتیجه نشان می‌دهد که بلورینگی یکی از عواملی است که انرژی نوار مستقیم را تغییر می‌دهد. از سوی دیگر، اندازه دانه می‌تواند نقش مهمی در کاهش مقادیر E_g مشاهده شده ایفا کند، زیرا اندازه دانه فیلم‌های اکسید مس با افزایش دمای بازپخت افزایش یافت. مشاهدات مشابهی از کاهش نوار انرژی اپتیکی (گاف انرژی) با افزایش دمای بازپخت در مقاله‌ای برای فیلم‌های نازک اکسید مس که به روش کندوپاش مغناطیسی^{۱۳} تولید شده‌اند، گزارش شده است (۴۵).

غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

اوج است. این را می‌توان به افزایش پراکندگی ناشی از افزایش اندازه بلورها و زبری سطح فیلم‌های نازک نسبت داد.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ‌نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و

واژه‌نامه

1. bandgap
2. reactive evaporation
3. chemical vapor deposition (CVD)
4. atomic force microscope (AFM)
5. clusters
6. X-ray diffraction (XRD)
7. spin-coating
8. ion beam sputtering
9. full width at half maximum (FWHM)
10. polarizability
11. scanning electron microscopy (SEM)
12. energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy
13. magnetron sputtering

مراجع

1. Akl AA, Mahmoud SA, Al-Shomar SM, Hassanien AS. Improving microstructural properties and minimizing crystal imperfections of nanocrystalline Cu₂O thin films of different solution molarities for solar cell applications. *Mater Sci Semicond Process*. 2018; 74:183-92. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.007>
2. Nwanna EC, Jen TC. CuxOy nanoparticle fabrication: Synthesis, characterization, and applications. *MSEB*. 2024; 303:117333. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117333>
3. Zgair IA, Al-Ogaili AO, Abass KH. Energies of Cuprous Oxide Nanofilms and Annealing Temperature Effect on Structural and Dispersion Properties using Fuzzy Logic. *IJISAE*. 2024; 12(3s): 57-66. <https://ijisae.org/index.php/IJISAE/article/view/3662>
4. Mastache Mastache JE. Estudio estructural y eléctrico de la heterounión p-CuO/n-ZnO. *Universidad Autónoma del Estado de México*; 2023. <http://hdl.handle.net/20.500.11799/140291>
5. Hübner M, Simion CE, Tomescu-Stănoiu A, Pokhrel S, Bârsan N, Weimar U. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors. *Sens Actuators B Chem*. 2011; 153(2):347-53. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.046>
6. Breedon M, Zhuiykov S, Miura N. The synthesis and gas sensitivity of CuO micro-dimensional structures featuring a stepped morphology. *Mater Lett*. 2012; 82:51-3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.024>
7. Bhowmick T, Ghosh A, Ambardekar V, Nag S, Majumder SB. Potential of copper oxide thin film-based sensor probe for carbon dioxide gas monitoring. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2022; 33 (35):26286-98. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09312-4>
8. Nunes D, Pimentel A, Gonçalves A, Pereira S, Branquinho R, Barquinha P, Fortunato E, Martins R. Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semicond Sci Technol*. 2019; 34(4):043001. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102560>
9. Hu AL, Liu YH, Deng HH, Hong GL, Liu AL, Lin XH, Xia XH, Chen W. Fluorescent hydrogen peroxide sensor based on cupric oxide nanoparticles and its application for glucose and l-lactate detection. *Biosens Bioelectron*. 2014; 61: 374-8. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.05.048>
10. Ni P, Sun Y, Shi Y, Dai H, Hu J, Wang Y, Li Z. Facile fabrication of CuO nanowire modified Cu electrode for non-enzymatic glucose detection with enhanced sensitivity. *RSC Adv*. 2014; 4(55):28842-7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135630>
11. Souza EA, Landers R, Cardoso LP, Cruz TG, Tabacniks MH, Gorenstein A. Evaluation of copper oxide thin films as electrodes for microbatteries. *J Power Sources*. 2006; 155(2): 358-63. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.014>
12. Sajjad M, Khan MI, Cheng F, Lu W. A review on selection criteria of aqueous electrolytes performance evaluation for advanced asymmetric supercapacitors. *J Energy Storage*. 2021; 40:102729. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102729>
13. Kumar RV, Diamant Y, Gedanken A. Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem Mater*. 2000; 12(8):2301-5. <https://doi.org/10.1021/>

- cm9704645
14. Prasad R. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammoniacal copper oxalate chromate. *J Therm Anal Calorim.* 2006;85(2):279-84.
 15. Yu B, Wang Y, Zhang Y, Zhang Z. Self-supporting nanoporous copper film with high porosity and broadband light absorption for efficient solar steam generation. *Nanomicro Lett.* 2023; 15(1):94. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01063-z>
 16. Tran TH, Nguyen VT. Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review. *Int Sch Res Notices.* 2014; 2014(1):856592. <https://doi.org/10.1155/2014/856592>
 17. Sun S, Zhang X, Yang Q, Liang S, Zhang X, Yang Z. Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications. *Prog Mater Sci.* 2018; 96:111-73. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.006>
 18. Gao F, Liu XJ, Zhang JS, Song MZ, Li N. Photovoltaic properties of the p-CuO/n-Si heterojunction prepared through reactive magnetron sputtering. *J Appl Phys.* 2012; 111(8). <https://doi.org/10.1063/1.4704382>
 19. Filipič G, Cvelbar U. Advantages of Plasma Synthesis of Copper Oxide Nanowires. *ECS Meeting Abstracts.* 2014; 29: 1587-1587. 10.1149/MA2014-02/29/1587
 20. Su Q, Zuo C, Liu M, Tai X. A review on Cu₂O-based composites in photocatalysis: Synthesis, modification, and applications. *Molecules.* 2023; 28 (14):5576. <https://doi.org/10.3390/molecules28145576>
 21. Jayatissa AH, Guo K, Jayasuriya AC. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. *Appl Surf Sci.* 2009; 255(23):9474-9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.072>
 22. Figueiredo V, Elangovan E, Goncalves G, Barquinha P, Pereira L, Franco N, Alves E, Martins R, Fortunato E. Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper. *Appl Surf Sci.* 2008; 254(13):3949-54. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.019>
 23. G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V.E. Vamvakas, D. Davazoglou, Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers, *Thin Solid Films.* 2006; 515:2428–2432. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.002>
 24. Ray SC. 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.* 2001; 68(3-4):307-12. [https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2001SEMISC.68.307R/doi:10.1016/S0927-0248\(00\)00364-0](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2001SEMISC.68.307R/doi:10.1016/S0927-0248(00)00364-0)
 25. Tran TH, Nguyen TH, Bach TC, Nguyen TD, Nguyen TB, Nguyen VT, Pham NH. Effect of Annealing Temperature on Cu₂O Thin Films Prepared by Thermal Oxidation Method. *VNU JS: MaP.* 2020;36(2). <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4426>
 26. Nurfazliana MF, Kamaruddin SA, Nayan N, Saim H, Sahdan MZ. Effects of annealing process on the structural, optical and electrical properties of copper oxide thin films grown by immersion technique. *Adv Mater Res.* 2016; 1133:439-43. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1133.439>
 27. Dahham NA. Annealing temperature effect on the Structure, Morphology and Optical properties of Copper Oxide CuO thin Films. *Tikrit J pure sci.* 2017; 22(6): 115-24. <https://doi.org/10.25130/tjps.v22i6.799>
 28. Chauhan D, Satsangi VR, Dass S, Shrivastav R. Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water. *Bull Mater Sci.* 2006; 29(7).
 29. Wang WW, Zhu YJ, Cheng GF, Huang YH. Microwave-assisted synthesis of cupric oxide nanosheets and nanowhiskers. *Mater Lett.* 2006; 60 (5):609-12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.056>
 30. Maruyama T. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 1998;56(1):85-92. [https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1998SEMISC.56.85M/doi:10.1016/S0927-0248\(98\)00128-7](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1998SEMISC.56.85M/doi:10.1016/S0927-0248(98)00128-7)
 31. Yoon KH, Choi WJ, Kang DH. Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an n-Si substrate. *Thin solid films.* 2000; 372(1-2):250-6. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01058-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01058-0)
 32. Nair MT, Guerrero L, Arenas OL, Nair PK. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics. *Appl Surf Sci.* 1999; 150(1-4):143-51. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00239-1)
 33. Musa AO, Akomolafe T, Carter MJ. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 1998;51(3-4): 305-16. [https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1998SEMISC.51.305M/doi:10.1016/S0927-0248\(97\)0233-X](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1998SEMISC.51.305M/doi:10.1016/S0927-0248(97)0233-X)
 34. Williamson GK, Hall WH. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* 1953; 1(1): 22-31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
 35. Williamson GK, Smallman RE. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *Phil Mag.* 1956; 1(1):34-46. <https://doi.org/10.1080/14786435608238074>
 36. Castrejón-Sánchez VH, Solís AC, López R, Encarnación-Gomez C, Morales FM, Vargas OS,

- Mastache-Mastache JE, Sánchez GV. Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: towards the formation of cupric oxide (CuO). *Mater Res Express*. 2019; 6(7):075909. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2019MRE.6g5909C/doi:10.1088/2053-1591/ab1662
37. Balamurugan B, Mehta BR, Avasthi DK, Singh F, Arora AK, Rajalakshmi M, Raghavan G, Tyagi AK, Shivaprasad SM. Modifying the nanocrystalline characteristics—structure, size, and surface states of copper oxide thin films by high-energy heavy-ion irradiation. *J Appl Phys*. 2002; 92(6):3304-10. <https://doi.org/10.1063/1.1499752>
38. Xu JF, Ji W, Shen ZX, Li WS, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, Xin XQ. Raman spectra of CuO nanocrystals. *J Raman Spectrosc*. 1999; 30(5):413-5. <http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/97737>
39. Park JY, Kwon TH, Koh SW, Kang YC. Annealing temperature dependence on the physicochemical properties of copper oxide thin films. *Bull. Korean Chem Soc*. 2011; 32(4):1331-5. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.4.1331>
40. Venkataraj S, Kappertz O, Liesch C, Detemple R, Jayavel R, Wuttig M. Thermal stability of sputtered zirconium oxide films. *Vacuum*. 2004; 75(1):7-16. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.127>
41. Ghijsen J, Tjeng LH, van Elp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky GA, Czyzyk MT. Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Phys Rev B*. 1988; 38(16):11322. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.11322>
42. Biesinger MC, Lau LW, Gerson AR, Smart RS. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci*. 2010; 257(3):887-98. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
43. Kastner M. Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors. *Phys Rev Lett*. 1972; 28(6):355. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.355>
44. Tauc J. *Optical Properties of Solids*. Abeles. North Holland. Amsterdam. 1972.
45. Ogwu AA, Bouquerel E, Ademosu O, Moh S, Crossan E, Placido F. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Acta Mater*. 2005; 53(19):5151-9. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.035>