



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron & Steel
Society of Iran

Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films (ZnO: Cu, Al)

Research Article

Laya Dejam¹, Amir Hoshang Ramezani²

DOI: [10.22067/jmme.2023.80700.1099](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.80700.1099)

1-Introduction

Thin film and ZnO nanostructures on the basis of transparent conductive oxide materials are TCOs, which have been investigated in a wide range of optoelectrical devices, acoustic wave surfaces, sensors, photoelectrodes, flexible displays, optical waveguides, and transparent electrodes for solar cells. ZnO is a very suitable and widely used material for semiconductor equipment, as well. Zinc oxide has a wide direct bandgap in the near-UV region and a large exciton energy that exciton emission processes exist at room temperature and above. Zinc oxide crystals have a wurtzite structure. Although the characteristics of zinc oxide as an electronic semiconductor have been studied a lot, but due to the lack of control of its electrical conductivity, its applications in electronic equipment are still not possible.

Therefore, aluminum acts as a suitable donor in zinc oxide and copper acts as an acceptor. In this way, the changes in the properties of zinc oxide due to the presence of both elements at the same time are investigated in this research. Also, the effects of different physical properties of transparent metal oxide ZnO doped with two elements of aluminum and copper (CAZO) with two different thicknesses, such as electrical, optical and structural properties, which are very important and practical, will be explored.

2-Experimental

For the growth of CAZO thin films, a target with a diameter of 3 inches suitable for the sputtering system was made. The optimal test conditions for the growth of CAZO thin films are specified in Table 1.

In this experiment, the effect of thickness on the properties of CAZO thin films has been investigated. A DC magnetic sputtering device has been used to grow the layers. The schematic diagram of the DC magnetic sputtering device is also shown in Figure 1.

3-Result and Discussion

In order to know the effect of the presence of different elements in the layer and the amount of each element of CAZO layers in both thicknesses, RBS analysis was performed. Figure 2 shows the RBS spectrum of CAZO samples with different thicknesses in the range of 200-2000 keV with the simulated curve using SIMNRA software.

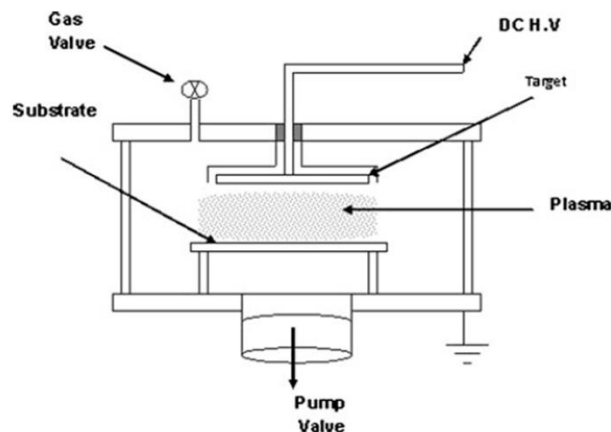


Figure 1: Schematic design of DC spraying device

Table 1: Optimum test conditions of active DC sputtering for CAZO layer deposition

Substrate temperature (K)	Sputtering time (s)	Base pressure (torr)	work pressure (torr)	Sputtering gas	Sputtering power (W)	Thickness (nm) ±
300	45	⁵⁻ 10×2	²⁻ 10×6	Ar	400	50
300	60	⁵⁻ 10×2	²⁻ 10×6	Ar	400	150

*Manuscript received: January 18, 2023, Revised, February 11, 2023, Accepted, April 11, 2023.

¹ Corresponding Author: Assistance Professor, Department Of Physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran-Iran. **Email:** Layadejam@gmail.com

² Assistance Professor, Department Of Physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran-Iran.

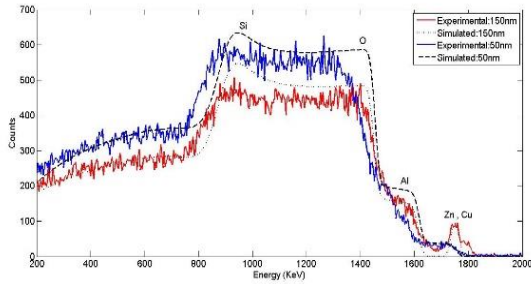


Figure 2 RBS spectrum in the range of 200 to 2000 keV for CAZO layers

Optical constants play a very important role in optoelectronic changes. The transmission and reflection spectra of CAZO thin films in two different thicknesses were measured in the wavelength range of 200-1500 nm. The absorption edge of the layers shifts to longer wavelengths with increasing thickness, and the optical bandgap energy values were also calculated and decreased with increasing thickness, and their values are listed in Table 2.

Table 2 Bandgap energy and Urbach energy of CAZO thin films

Thickness(nm)	E_g (eV) Direct	E_g (eV) Indirect	E_u (eV)	Particle Size(nm)
150	3.7	2.08	3.23	25
50	4.2	3.8	0.49	10

Figure 3 shows the changes of resistance with temperature in the range between 15- and 500 Kelvin for CAZO thin films. The resistance value has decreased with increasing temperature, which indicates the semiconducting behavior of the samples.

Figure 4 shows the Arrhenius diagram, i.e., the changes of $\ln \sigma$ in terms of $1/T$ for CAZO samples with thicknesses of 50 and 150 nm. The conduction activation energy in this temperature range can be determined by drawing a tangent line on the exponential data in the high temperature region (above 300 K).

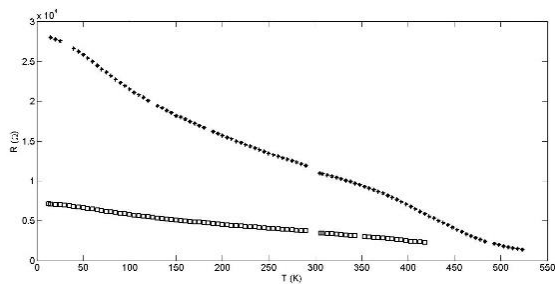


Figure 3 Resistance changes with temperature in CAZO thin films with different thickness

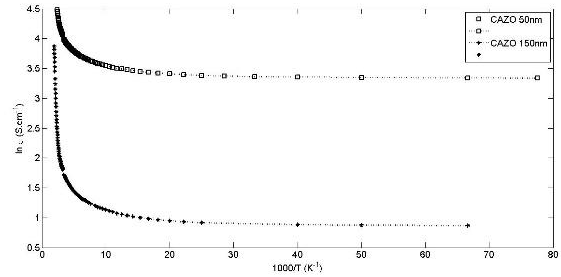


Figure 4 Diagram of $\ln \sigma$ changes in terms of $T/1000$ for CAZO samples

The activation energy in conduction, which is caused by thermal energy in the conduction band, depends on the concentration of donor carriers and impurity energy levels. An increase in the concentration of donor carriers raises the Fermi level in the energy gap, and as a result, the activation energy decreases.

The activation energy value for the 50 nm sample is 0.086 eV and for the 150 nm sample, 0.163 eV is obtained.

4-conclusion

Co-doping of ZnO with copper and aluminum was prepared by sputtering with different thicknesses and their structural, surface, electrical and optical properties changes were studied. XRD analysis showed the amorphous nature of CAZO layers and the size of nanoparticles increased with increasing thickness. Also, the bandgap energy of CAZO layers decreased from 50 nm to 150 nm and the Urbach energy increased from 0.49 to 3.23 eV. The temperature dependence in CAZO samples, which are thinner, is much lower with resistance, but in the sample with a thickness of 150 nm, the temperature dependence and its changes are much greater, and the type of carriers has changed from n-type to p-type with increasing thickness.




تأثیر ضخامت بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک

اکسیدروی آلایش یافته دوگانه (ZnO: Cu, Al)*

«مقاله پژوهشی»

امیر هوشنگ رضانی^(۲)

لعیا دژم^(۱) 

DOI: 10.22067/jmme.2023.80700.1099

چکیده لایه‌های نازک اکسیدروی (ZnO) آلایش یافته با آلومنیوم و مس (CAZO) توسط کتلوپاش مغناطیسی جریان مستقیم (DC) تهیه شد. ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک آلایش یافته دوگانه با استفاده از روش‌های مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنج نوری (Spectrophotometer) و پراکنندگی بازگشتی رادرفورد (RMS) مورد بررسی قرار گرفتند. لایه‌های نازک با ضخامت‌های مختلف ساختاری آمورف داشتند. نمودار توزیع ذرات نشان داد که با افزایش ضخامت، اندازه نانوذرات از ۱۰ نانومتر به ۲۵ نانومتر رسیده و بازه تغییرات اندازه ذرات نیز افزایش یافته است. انرژی باندگپ با افزایش ضخامت کاهش یافته اما انرژی اوربیج افزایش یافته است. لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر انرژی فعال‌سازی کمتر و غلظت حامل‌های دهنده بیشتری داشتند اما با افزایش ضخامت، غلظت این نوع حامل‌ها (نوع n) کاهش می‌یابد، زیرا رسانش در لایه‌ها کمتر شده و مقاومت در لایه‌های CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی اکسیدروی آلایش یافته دوگانه، انرژی باندگپ، انرژی اوربیج، مقاومت الکتریکی، انرژی فعال‌سازی.

Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films (ZnO: Cu, Al)

Laya Dejam

Amir Hoshang Ramezani

Abstract Co-doped ZnO thin films (CAZO) were prepared by DC magnetron sputtering. The structural, electrical and optical properties of thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), optical spectrophotometer and Raderford Back Scattering (RBS) techniques. The CAZO thin films with different thicknesses had an amorphous structure. The particle distribution diagram showed that with the increase in thickness, the size of nanoparticles reached from 10 nm to 25 nm and the range of particle size changes also increased. The bandgap energy decreased with the increase in thickness, but the Urbach energy increased. The CAZO thin film with a thickness of 50 nm had lower activation energy and a higher concentration of donor carriers, but with increasing thickness, the concentration of this type of carriers (n-type) decreases, because the conduction in the layers decreases and the resistance in CAZO thin films with a thickness of 150 nm has increased.

Key Words Co- doped zinc oxide, Bandgap energy, Urbach energy, Electrical resistance, Activation energy

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۲۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱/۲۲ می‌باشد.

Email: Layadejam@gmail.com

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران.

(۲) استادیار، گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران.

مقدمه

شده هستند [7]. یک روش مؤثر برای به دست آوردن رسانندگی اکسیدروی نوع p آلایش چندتایی پیشنهاد شده است. آلایش چندتایی بدین معنی است که همراه با پذیرنده‌ها که برای ایجاد حفره در ساختار هستند، دهنده‌ها نیز در طول رشد در ساختار ایجاد کنیم. در نگاه اول آلایش چندتایی صرفاً به معنی پر کردن ترازهای خالی ایجاد شده است. اما در حقیقت پرکردن ترازهای خالی در طول رشد بسیار مطلوب هستند زیرا باعث تغییر سطح فرمی از پایین نوار والانس (VBM) به سمت وسط گپ می‌شوند. این نتیجه باعث کاهش انرژی شکل‌گیری پذیرنده‌ها (افزایش پایداری پذیرنده‌ها) می‌شود. همچنین کمک به افزایش انرژی شکل‌گیری نقصهای نوع گیرنده (مانند جاهای خالی اکسیژن) می‌شود. به طور کلی برای تهیه نیمه رسانای باند گپ پهن نوع p با مقاومت کم، روش آلایش چندگانه با استفاده از آلایش فعال پذیرنده‌ها و دهنده‌ها شبیه‌سازی می‌شود تا در نهایت مقاومت کم و چگالی حامل‌ها و تحرک بالا در نیمه رساناهای نوع p آلایش یافته مشاهده شود. به طور تجربی Joseph و همکارانش [8] اکسیدروی نوع p از طریق آلایش N,Ga به طور همزمان را گزارش داده‌اند. Yan و همکارانش [9] آلایش چندگانه برای غلظت‌های بالای N,Ga در اکسیدروی را بسیار مؤثر دانسته‌اند. زیرا یک نوار ناخالصی (ناشی از مجموع N,Ga) در بالای نوار والانس را شکل می‌دهند. بنابراین آلومنیوم به عنوان یک دهنده مناسب در اکسیدروی رفتار می‌کند و مس به عنوان یک پذیرنده است. بدین ترتیب تغییرات خصوصیات اکسیدروی در اثر وجود هر دو عنصر به طور همزمان در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین تأثیرات ویژگی‌های مختلف فیزیکی اکسید فلزی شفاف ZnO آلایش یافته با دو عنصر آلومنیوم و مس با دو ضخامت مختلف مانند خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری که بسیار مهم و کاربردی می‌باشند، مورد کنکاش قرار خواهد گرفت.

فعالیت‌های تجربی

برای رشد لایه‌های CAZO یک هدف با قطر ۳ اینچ مناسب دستگاه کندوپاش ساخته شد. ابتدا گرانول هر کدام از عناصر Zn, Al و Cu با خلوص ۹۹,۹۹٪ تهیه شد و سپس به میزان

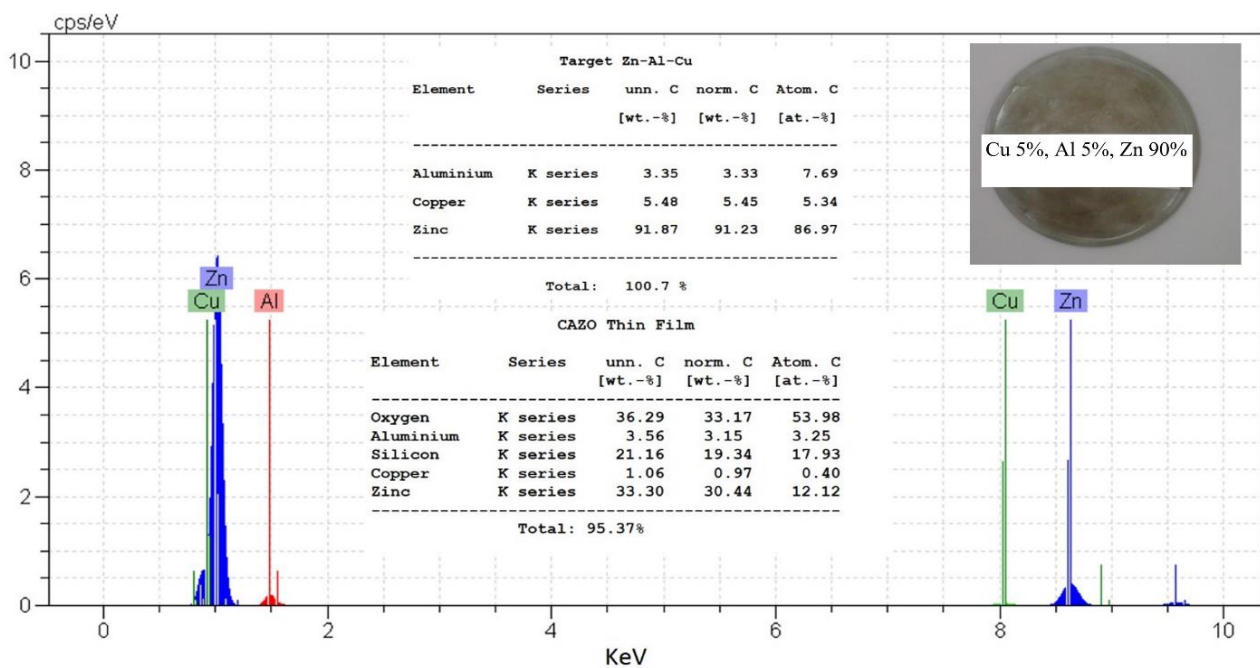
لایه نازک و نانو ساختارهای اکسیدروی پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا TCOs هستند که در یک بازه وسیعی از تجهیزات اپتوالکتریکی، سطوح موج آکوستیکی، سنسورها، فتوالکترودها، نمایشگرهای قابل انعطاف، موجبرهای اپتیکی و الکترودهای شفاف برای سلولهای خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته است. اکسیدروی ماده‌ای بسیار مناسب و پرکاربرد برای تجهیزات نیمه رسانا است [1]. اکسیدروی باندگپ پهن مستقیم در ناحیه نزدیک ماورای بنفش دارد [2] و یک انرژی اکسیژنی بزرگ که فرایندهای نشر اکسیژنی در دمای اتاق و بالاتر وجود دارند [3]. کریستال‌های اکسیدروی ساختار Wurtzite دارند. با وجود آنکه خصوصیات اکسیدروی به عنوان نیمه رسانای الکترونیکی بسیار مطالعه شده است اما به دلیل نبود کنترل رسانایی الکتریکی آن همچنان کاربردهای آن در تجهیزات الکترونیکی به خوبی میسر نیست [4]. تاکنون عناصر زیادی از قبیل Al, Mg, Ga, Co, Cu دوپ کرده یا آلیاژ شده در لایه‌های اکسیدروی برای بهبود بخشیدن به خصوصیت فیزیکی از قبیل کنترل یا مهندسی باند گپ انجام گرفته است [5]. آلاییده کردن اکسیدروی و هر ماده خالصی با مواد و عناصر دیگر باعث تغییر خصوصیات فیزیکی پایه ماده از قبیل خصوصیات الکتریکی و اپتیکی و مغناطیسی است که بسیار مهم برای کاربردهای آنها می‌باشد.

کریستال‌های اکسیدروی تقریباً نوع n(n-type) هستند یعنی ترازهای دهنده (Donor) در ساختار اکسیدروی شکل می‌گیرد. بدین ترتیب که نقص‌های نقطه‌ای و ناخالصی‌ها در رسانندگی نوع n اکسیدروی مؤثر هستند [6]. وقتی اتم‌های Al در ساختار اکسیدروی به جای Zn قرار می‌گیرند به عنوان دهنده کم عمق shallow - donor عمل کرده و باند گپ بهتری نسبت به اکسیدروی نشان می‌دهد که دارای شفافیت بیشتر و مقاومت ویژه کمتری است. از طرفی دیگر، مس به عنوان یک پذیرنده عمیق Deep Acceptor در اکسیدروی است. اتمهای مس می‌توانند برای کاهش غلظت حاملها در اکسیدروی نوع n استفاده شوند. چالش اکسیدروی با ترازهای پذیرنده (Acceptor) هنوز باقی است زیرا فاکتورهای کلیدی که منجر به تکرار و ثبات اکسیدروی آلایش یافته نوع p باشد، هنوز کمتر شناخته

شده است. همچنین برای میزان دقیق درصد عناصر بعد از رشد در لایه نیز آنالیز EDX انجام شد. شرایط بهینه آزمایش رشد لایه‌های CAZO در جدول (۱) مشخص شده است.

در این آزمایش به بررسی تأثیر ضخامت بر خصوصیات لایه‌های نازک CAZO پرداخته شده است. از دستگاه کندوپاش مغناطیسی DC برای رشد لایه‌ها استفاده شده است. دستگاه کندوپاش دارای دو الکترود است که یکی به زمین وصل شده است (آند) و دیگری هدف کندوپاش قرار داده شده است. از دوپمپ روتاری و توربو برای خلأ سیستم استفاده شده است و به طور کامل شرایط آزمایش در جدول (۱) قرار داده شده است. طرح شماتیک دستگاه کندوپاش مغناطیسی DC نیز در شکل (۲) نشان داده شده است.

مناسب با درصد وزنی محاسبه شده از هر عنصر، برای تهیه هدف برداشته شد. مقادیری که برای نسبت این سه فلز برداشته شد، نسبت ۹۰ عنصر روی به ۵ و ۵ درصد وزنی از آلومینیوم و مس بود. چون در ساخت این نوع هدف دستگاه کندوپاش، قصد رشد پایه عنصر روی برای تهیه لایه‌های نازک بود. به عبارتی دیگر، ماتریس نانوکامپوزیت روی بود و عناصر مس و آلومینیوم به عنوان تقویت‌کننده بودند. بنابراین ابتدا فلز روی در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس ذوب شد و سپس عناصر مس و آلومینیوم به آن اضافه شد. سپس در قالب ریخته و سرد شدند و با ماشین کاری سطح هدف کاملاً صاف شد. بدین ترتیب هدف با ترکیبات Al-Cu-Zn ساخته شد و برای اطمینان از ساختار هدف تهیه شده که بدون ناخالصی باشد و درصد مناسب از سه فلز آلومینیوم، مس و روی آنالیز EDX از آن گرفته شد که در شکل (۱) نشان داده



شکل ۱ طیف EDX هدف و لایه CAZO

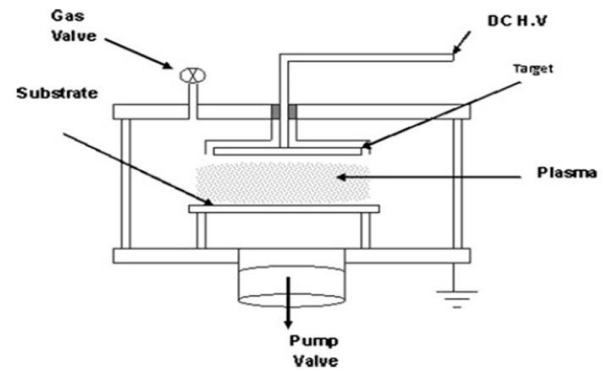
جدول ۱ شرایط بهینه آزمایش کندوپاش DC فعال برای انباشت لایه CAZO

زیر لایه	ضخامت لایه ±۵nm	توان کندوپاش (W)	گاز کندوپاش	فشار کاری torr	فشار پایه torr	زمان کندوپاش (s)	دمای زیر لایه k
شیشه	۵۰	۴۰۰	آرگون	6×10^{-2}	2×10^{-1}	۴۵	۳۰۰
شیشه	۱۵۰	۴۰۰	آرگون	6×10^{-2}	2×10^{-1}	۶۰	۳۰۰

نتایج و بحث

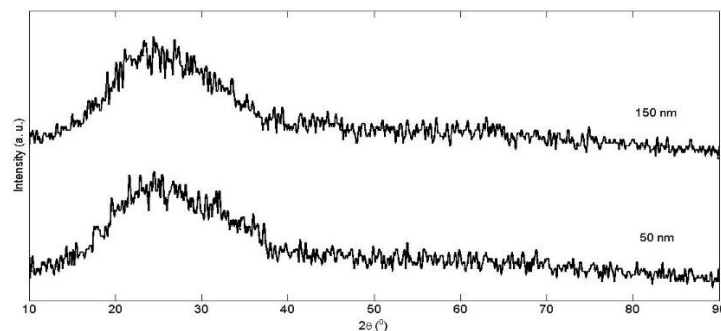
به منظور مشاهده طرح پراش نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف آنالیز XRD استفاده شده است. سپس به کمک نرم‌افزار Xpert مکان دقیق پیک‌ها و شناسایی فاز انجام شده است و در شکل (۳) رسم شده است. طیف پراش لایه‌های CAZO در دو ضخامت متفاوت هیچ پیک مشخصی مشاهده نشده است. بنابراین آنالیز XRD طبیعت آمرف لایه‌ای CAZO را نشان می‌دهد. دلیل آن می‌تواند وابسته به شرایط آزمایش باشد. همان طور که می‌دانیم زمان و دما پارامترهای مؤثر در ایجاد ساختار بلوری لایه‌های نازک هستند. با توجه به زمان کم کندوپاش و دمای پایین زیرلایه در زمان رشد شرایط مناسب برای ساختار بلوری فراهم نبوده است. از طرفی دیگر مطالعات در زمینه آلاینش‌های چندتایی نشان می‌دهند که ساختارها بسیار مشکل است حتی با بازپخت هم یک ساختار بلوری مناسب داشته باشند [10]. یعنی وجود همزمان دو ناخالصی در اکسیدروی عاملی بازدارنده در ایجاد ساختار بلوری خواهند بود. به عبارتی دیگر اتم‌های مس و آلومینیوم از ایجاد نظم بلند برد در ساختار جلوگیری می‌کنند.

برای آگاهی از وجود عناصر مختلف در لایه و میزان هر عنصر از لایه‌های CAZO در هر دو ضخامت آنالیز RBS انجام شد. شکل (۴) طیف RBS نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف در بازه ۲۰۰۰-۲۰۰ keV با منحنی شبیه سازی شده با استفاده از نرم‌افزار SIMNRA نشان داده شده است. مکان هر پیک که مربوط به عناصر مختلف است را با نرم‌افزار تفکیک کرده و در شکل (۵) نشان داده شده است. میزان غلظت هر کدام از عناصر در لایه‌ها به ترتیب شامل ۰٫۸۲، ۰٫۱۲ و ۰٫۰۶ عناصر Zn، Al و Cu هستند. تقریباً میزان عناصر آلومینیوم در لایه دو برابر مس است. از طرفی دیگر وجود همه عناصر در لایه‌های نازک CAZO را آنالیز RBS تأیید می‌کند.

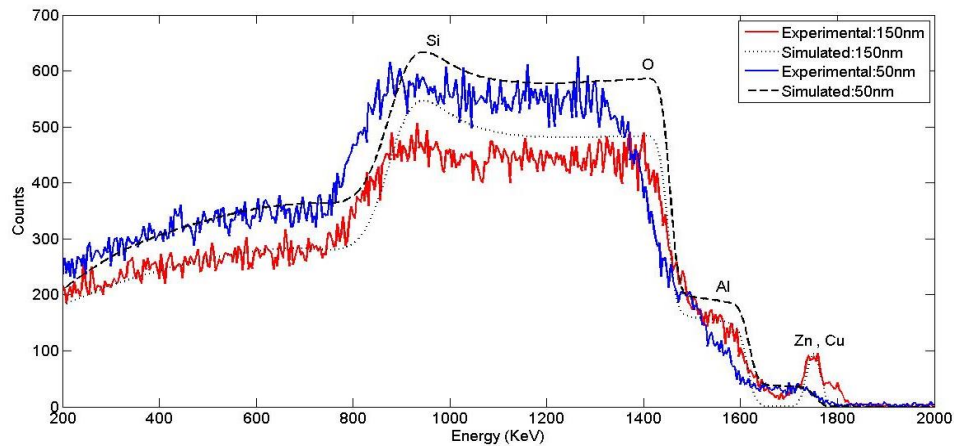


شکل ۲ طرح شماتیک دستگاه کندوپاش DC

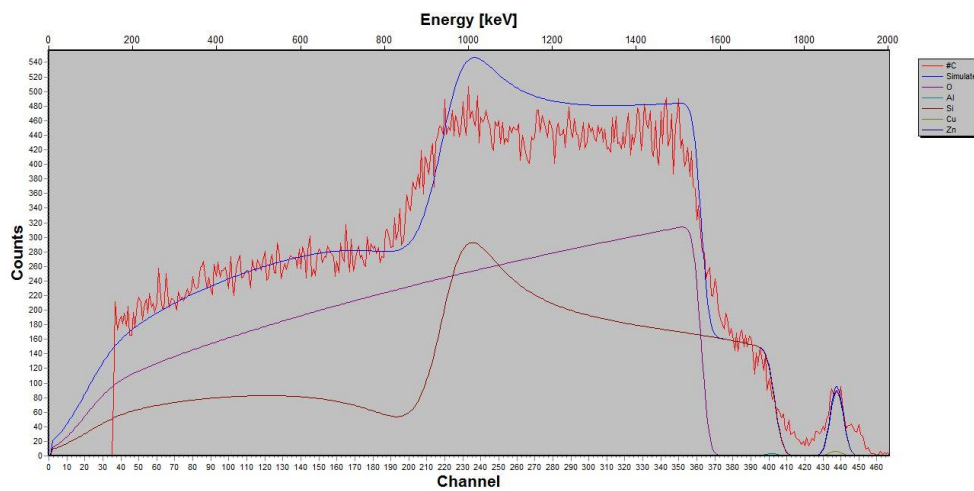
به منظور به دست آوردن اندازه متوسط ریز بلورها، جهت ترجیحی و تغییرات آنها تحت اثر ضخامت و مقایسه نتایج هر یک از داده‌ها با یکدیگر، اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج STOE-XRD با تابش CuK α ($\lambda=0,15406$ nm) انجام شد. برای تعیین ترکیب و عناصر موجود در لایه و میزان آنها از آنالیز RBS (Raderford Back Scattering) استفاده شد که از پرتو یونی He $^{+}$ با انرژی MeV ۱ استفاده شد و سپس به وسیله نرم‌افزار SIMNRA مورد بررسی قرار گرفت. سپس با استفاده از داده‌های آنالیزهای AFM (AFM, Veeco, Santa Barbara, اتمی) میکروسکوپ نیروی اتمی (CA) اندازه متوسط و توزیع دانه‌ها در هر یک از نمونه‌ها و تغییرات آنها در ضخامت‌های گوناگون بررسی گردید. از آنالیز طیف‌سنجی (CARY-500 UV-VIS-NIR)، در بازه ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر برای به دست آوردن پارامترهای اپتیکی لایه‌های نانوکامپوزیت CAZO مانند ضریب جذب، باند گپ اپتیکی و... محاسبه گردید و تغییرات این پارامترها بر حسب تغییرات ضخامت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی خصوصیات الکتریکی لایه‌های CAZO آنالیز پروب چهار نقطه‌ای در بازه دمایی ۱۵ تا ۵۰۰ کلوین انجام شده است.



شکل ۳ طیف پراش اشعه X لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۴ طیف RBS در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلو الکترون ولت برای لایه‌های CAZO



شکل ۵ طیف RBS در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلو الکترون ولت برای لایه CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر با تفکیک عناصر

نیز افزایش یافته است که دلیل این افزایش بزرگتر شدن اندازه ذرات شکل گرفته در لایه می‌باشد. همچنین حاصل افزایش اندازه ذرات با ضخامت، افزایش تخلخل در لایه را خواهد داشت [11].

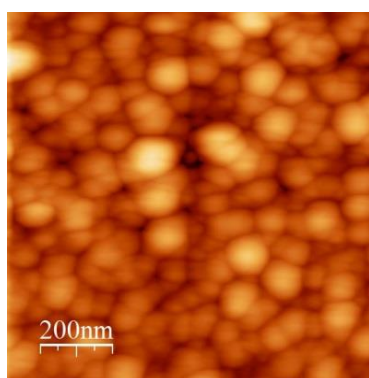
در سلول‌های خورشیدی و سنسورهای گازی زبری بزرگ سطح لایه‌های اکسیدروی بسیار مفید است. Lee و همکارانش [12] گزارش کرده‌اند که در لایه‌های AZO اگر فاصله بالای نانورادها (نانوذرات) تا پایتترین سطح لایه ۳۳ نانومتر باشد تله‌های نوری زیاد و مناسبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی وجود خواهد داشت. با توجه به این گزارش در لایه‌های CAZO زبری یا فاصله بین بالاترین و پایین‌ترین نقطه در لایه تقریباً ۳۴ و ۲۷ نانومتر بود که می‌توان این لایه‌ها را مناسب برای سلول‌های خورشیدی دانست. از طرفی دیگر

تصویرهای به دست آمده از آنالیز AFM در شکل (۶) نشان داده شده‌اند. آنالیز AFM نمونه‌ها در مقیاس‌های متفاوتی انجام گردید ولی واضحترین تصاویر مقیاس $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ بود. همچنین نمودار توزیع ذرات با نرم‌افزار WSxM برای هر نمونه رسم شده است. زبری RMS (Roughness) سطوح نمونه‌ها و اندازه ذرات در جدول (۲) نشان داده شده است. اندازه ذرات با افزایش ضخامت افزایش یافته است که این نتیجه معمولاً در لایه‌های نازک مشاهده می‌شود [11]. نمودار توزیع ذرات نیز نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت ذرات بزرگتر شده و بازه تغییرات اندازه ذرات نیز افزایش یافته است. بدین ترتیب که در نمونه ۵۰ نانومتری بازه تغییرات اندازه ذرات بین ۳-۲۰ نانومتر است در حالی که در نمونه ۱۵۰ نانومتر تغییرات بین ۵-۴۵ نانومتر می‌باشد. از طرفی دیگر با افزایش ضخامت زبری سطح

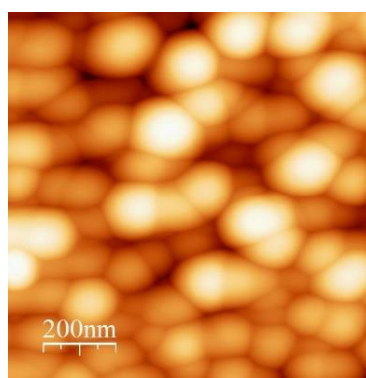
ثابت‌های اپتیکی نقش بسیار مهمی در تغییرات اپتوالکترونیک دارند. طیف عبور و بازتاب لایه‌های نازک CAZO در دو ضخامت مختلف در بازه طول موج ۱۵۰۰-۲۰۰ نانومتر در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. طیف عبور لایه‌ها با افزایش ضخامت کاهش یافته است (رابطه ۲-۱۱). لایه‌های CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی تیره هستند که ناشی از جذب زیاد و پراکندگی نور فرودی به وسیله ساختار آمرف لایه‌های CAZO است [14]. اما لایه‌های CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی شفاف هستند.

رسانندگی آنها نیز بسیار مهم است که در ادامه بررسی کامل خواهد شد.

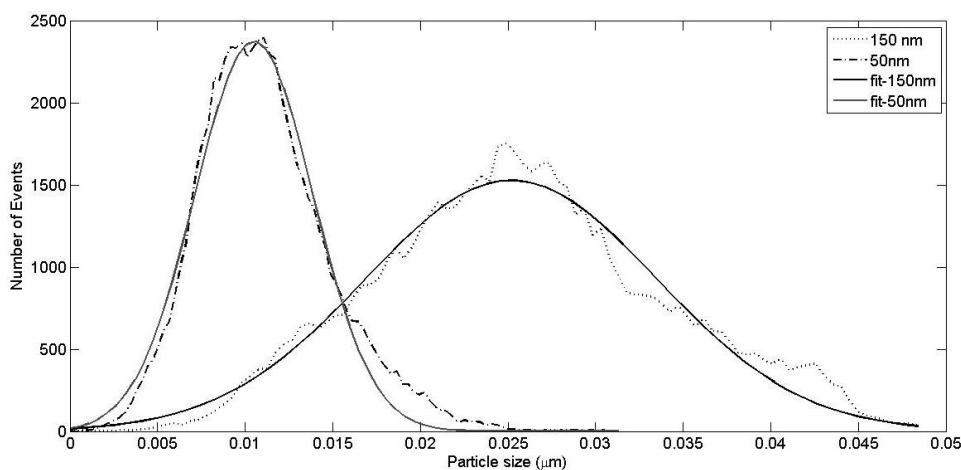
از طرفی دیگر حساسیت و پاسخ زمانی سنسورهای گازی اکسیدروی به شدت وابسته به زبری لایه‌ها هستند. افزایش زبری باعث افزایش جذب گاز و پاسخ سریع‌تر سنسور خواهد بود [13]. بنابراین کاربرد دیگر لایه‌ها در سنسورهای گازی خواهد بود البته با توجه به زبری زیاد و وجود ترازهای جایگزیده بیشتر به علت ناخالصی‌ها در لایه نسبت به اکسیدروی خالص مزیت‌هایی خواهد داشت.



۵۰ nm



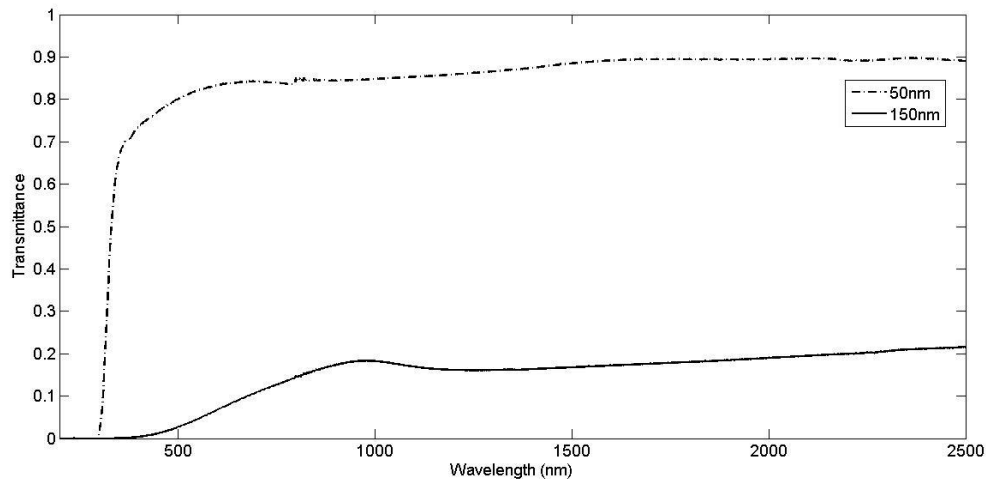
۱۵۰ nm



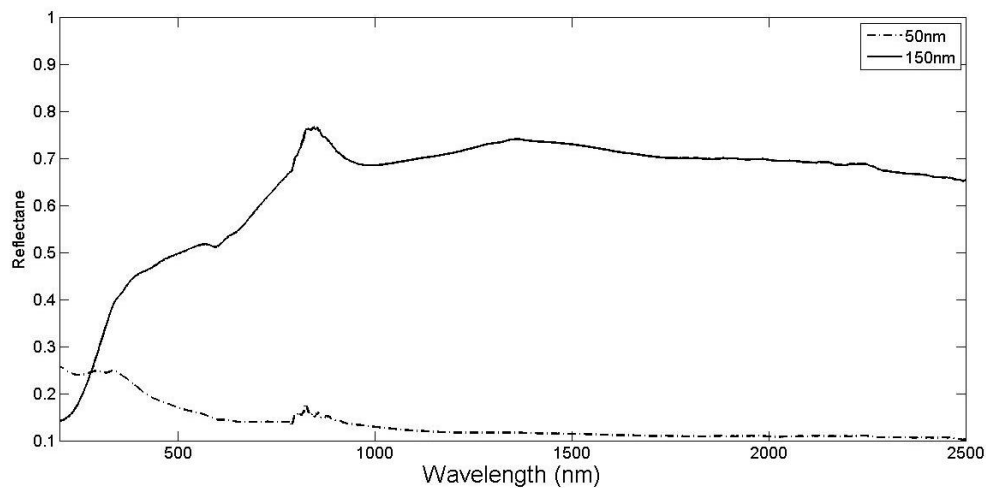
شکل ۶ تصاویر AFM دوبعدی و توزیع ذرات لایه‌های نازک CAZO

جدول ۲ زبری و اندازه ذرات لایه‌های نازک CAZO

ضخامت (nm)	R ρ-v (nm)	RMS Roughness (nm)	Average Roughness (nm)	اندازه ذرات (nm)
۱۵۰	۴۳,۹	۵,۵۶	۴,۳۳	۲۵
۵۰	۲۷,۴	۳,۱۳	۲,۴۱	۱۰



شکل ۷ طیف عبور لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۸ طیف بازتاب لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف

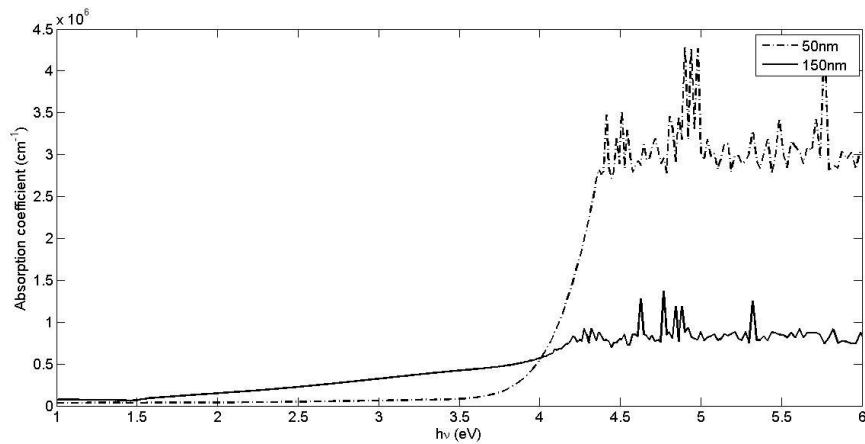
بر حسب انرژی نور فرودی (شکل ۱۰) مقادیر انرژی باندگپ اپتیکی محاسبه گردید. در جدول (۳) مقادیر آنها قرار داده شده است. برای بررسی دقیقتر هر دو نوع گذار مستقیم و غیر مستقیم برای تعیین باندگپ لایه‌ها رسم شده است. با افزایش ضخامت لایه‌های CAZO باندگپ کاهش یافته است. این تغییر در باندگپ می‌تواند ناشی از تغییرات نقص‌های ساختاری و تنش در لایه‌ها باشد. مانند بسیاری از گزارش‌ها اعلام شده که با افزایش ضخامت لایه‌های مختلف باندگپ کاهش می‌یابد [11]. با افزایش ضخامت در لایه‌های اکسیدروی فشرده شدن شبکه آنها در باند گپ پهن بیش‌بینی می‌شود. زیرا با افزایش ضخامت دافعه بین نوارهای اکسیژن ۲p و ۴s روی (Zn) افزایش می‌یابد. یکی دیگر از دلایل کاهش باندگپ اندازه ذرات می‌باشد با

طیف بازتابی لایه‌های CAZO برای نمونه ۵۰ نانومتری با افزایش طول موج کاهش می‌یابد و مقدار بازتاب بسیار کمی دارند اما رفتار نمونه با ضخامت ۱۵۰ نانومتری با افزایش طول موج بازتاب افزایش یافته است. همچنین لبه جذب لایه‌ها با افزایش ضخامت به سمت طول‌موج‌های بلندتر جا به جا می‌شوند. تغییرات جذب لایه با انرژی فوتون تابشی در شکل (۹) و با رابطه $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$ محاسبه و رسم شده است. لبه جذب با افزایش ضخامت نه تنها جا به جا می‌شوند بلکه این لبه جذب با افزایش ضخامت بسیار صاف و نرم نیز می‌شود.

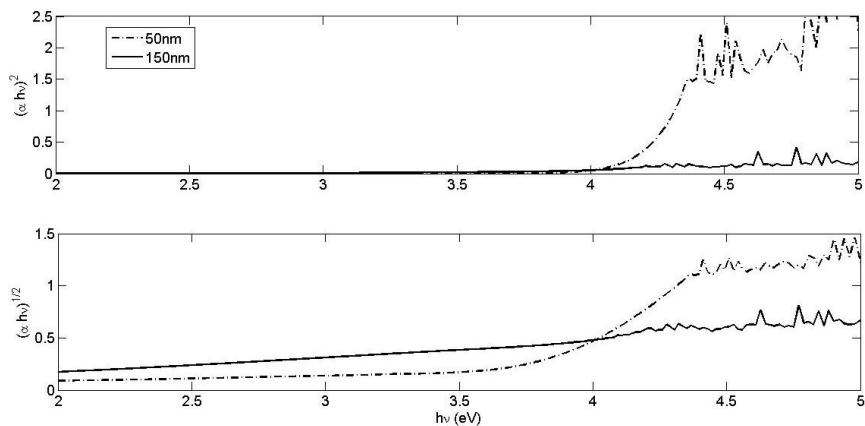
با رابطه $(\alpha h\nu)^{1/m} = C(h\nu - E_g)$ که C یک ثابت مستقل از انرژی فوتون است و m نشان دهنده نوع گذار می‌باشد، باندگپ به روش Tauc بدین ترتیب که با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$

لایه‌ها تعیین نمود (شکل ۱۱). ناحیه اوربچ در طیف جذب، گذار بین ترازهای پیوسته یک نوار و ترازهای جایگزیده در نوار دیگر (exponential tail) است. با افزایش ضخامت افزایش زیادی در میزان انرژی اوربچ لایه‌ها مشاهده شد (جدول ۳).

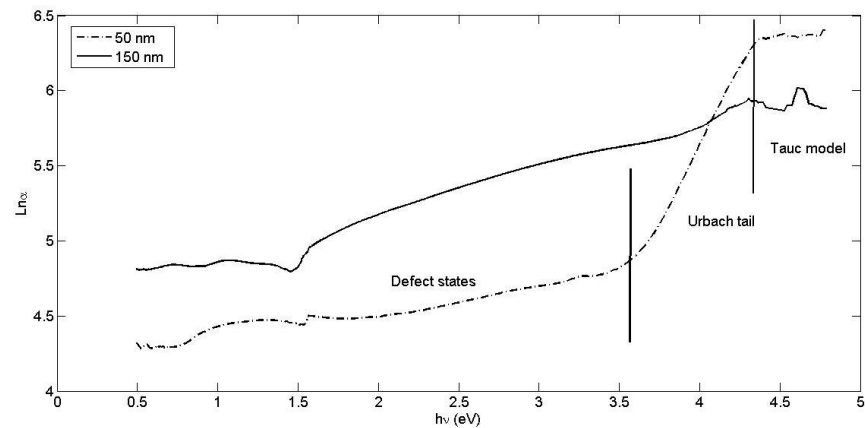
افزایش ضخامت اندازه ذرات بزرگتر شده است بنابراین باتوجه به تأثیر کوانتومی اندازه باند گپ کاهش یافته است. با رابطه $\alpha \propto \exp(h\nu/E_u)$ انرژی اوربچ در لایه‌ها را می‌توان محاسبه نمود. ابتدا نمودار $\ln\alpha$ برحسب انرژی فوتون $h\nu$ را رسم کرده و با به دست آوردن شیب خط در ناحیه اوربچ می‌توان E_u را برای



شکل ۹ ضریب جذب لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۱۰ نمودار $(h\nu\alpha)^m$ بر حسب انرژی نور فرودی لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۱۱ نمودار $\ln\alpha$ بر حسب انرژی فوتون $h\nu$ لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف

جدول ۳ انرژی باندگپ و اوربج لایه‌های نازک CAZO

اندازه ذرات (nm)	E_u (eV)	E_g (eV) Indirect	E_g (eV) Direct	ضخامت (nm)
۲۵	۳,۲۳	۲,۰۸	۳,۷	۱۵۰
۱۰	۰,۴۹	۳,۸	۴,۲	۵۰

با محاسبه شیب خط و رابطه بالا مقادیر انرژی فعال‌سازی در دماهای بالا تعیین شد. برای لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر انرژی فعال‌سازی ۶۰,۳ میلی‌الکترون‌ولت به دست آمد در حالی که برای ضخامت ۱۵۰ نانومتر این انرژی افزایش چشمگیری داشته و به مقدار ۱,۸۹ الکترون‌ولت افزایش یافته است. یعنی با افزایش ضخامت لایه‌های CAZO انرژی فعال‌سازی افزایش یافته است.

انرژی فعال‌سازی در رسانندگی که ناشی از انرژی گرمایی در نوار رسانش است، وابسته به غلظت حامل‌های دهنده و ترازهای انرژی ناخالصی هستند. افزایش در غلظت حامل‌های دهنده، سطح فرمی را در انرژی گپ بالا آورده و در نتیجه انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد [15]. یعنی در نمونه با ضخامت ۵۰ نانومتر که انرژی فعال‌سازی کمتری دارد، غلظت حامل‌های دهنده بیشتر هستند. با افزایش ضخامت، غلظت این نوع حامل‌ها (نوع n) کاهش می‌یابد، زیرا رسانش در لایه‌ها کمتر شده و مقاومت در لایه‌های با ضخامت ۱۵۰ نانومتر افزایش یافته است. همچنین می‌توان با مقدار انرژی فعال‌سازی لایه اکسیدروی مقایسه کرد که ۰,۹۵ الکترون‌ولت و برای لایه‌های AZO و CZO نیز بین ۰,۴ تا ۰,۸ الکترون‌ولت گزارش شده است [16,17]. بنابراین وجود عناصر مس و آلومینیوم غلظت حامل‌های نوع n را در نمونه ۵۰ نانومتر افزایش داده است. از طرفی چون E_A کوچکتر از نصف انرژی باندگپ می‌باشد ($E_A < E_g/2$) نوع حامل‌ها در این نمونه n است. اما در نمونه ۱۵۰ نانومتر میزان انرژی فعال‌سازی کوچکتر از نصف باندگپ نیست بنابراین نوع حامل‌ها را p حدس می‌زنیم زیرا $E_A > E_g/2$ است [18].

در دماهای پایین هدایت الکتریکی به علت جهش (Hopping) حامل‌های بار بین ترازهای جایگزیده و یا در اثر تحریک حامل‌های بار از ترازهای جایگزیده به نوار رسانش و ظرفیت صورت می‌گیرد و حال آنکه در دماهای بالاتر مقدار جفت الکترون-حفره‌های ایجاد شده بسیار زیاد است و کنترل

انرژی فعال‌سازی (Activation Energy) اندازه‌گیری انرژی گرمایی یا انواع دیگر از انرژی است که برای بالارفتن الکترون‌ها از ترازهای دهنده E_d به نوار رسانش یا پذیرش الکترون‌ها به وسیله ترازهای پذیرنده E_a از نوار والانس برای مواد نوع n و p لازم است. شکل‌های (۱۲) و (۱۳) تغییرات مقاومت و مقاومت ویژه بر حسب دما در بازه بین ۱۵ تا ۵۰۰ درجه کلوین برای لایه‌های CAZO را نشان می‌دهد. با افزایش دما مقدار مقاومت کاهش یافته است که نشان دهنده رفتار نیمه رسانای نمونه‌ها است. کاهش مقاومت با دما در نمونه ۵۰ نانومتری شیب ثابت و کمی در کل بازه دمایی دارد. اما در نمونه با ضخامت بیشتر شیب نمودار تندتر است و در دماهای بالا (بیشتر از ۴۰۰ کلوین) شیب تغییر کرده است. یعنی در نمونه‌های با ضخامت کمتر وابستگی دما به مقاومت بسیار کمتر است اما ضخامت که افزایش یافته این وابستگی در لایه‌های CAZO بسیار بیشتر می‌شود. دلیل آن را می‌توان رسانش بیشتر در این لایه دانست که می‌تواند وابسته به زبری کمتر در این لایه باشد. سطح با زبری کمتر باعث افزایش رسانندگی و کاهش مقاومت لایه‌ها می‌باشد.

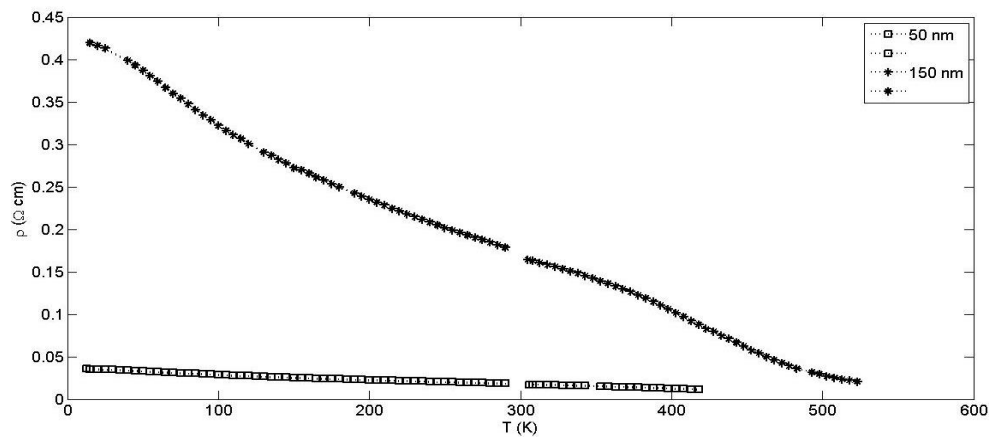
شکل‌های (۱۴) و (۱۵) نمودار ارشمیدس (Arrhenius) یعنی تغییرات $\ln \sigma$ بر حسب $1/T$ برای نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های ۵۰ و ۱۵۰ نانومتری رسم شده است. انرژی فعال‌سازی رسانش را در این بازه دمایی می‌توان با رسم یک خط مماس بر داده‌های نمایی در ناحیه دماهای بالا (بالاتر از ۳۰۰ کلوین) تعیین نمود. همان‌طور که اشاره شد رسانندگی که به وسیله انرژی گرمایی در نوار رسانش (Thermal activated conduction band) حاصل می‌شود، با رابطه زیر بیان می‌شود [15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$$

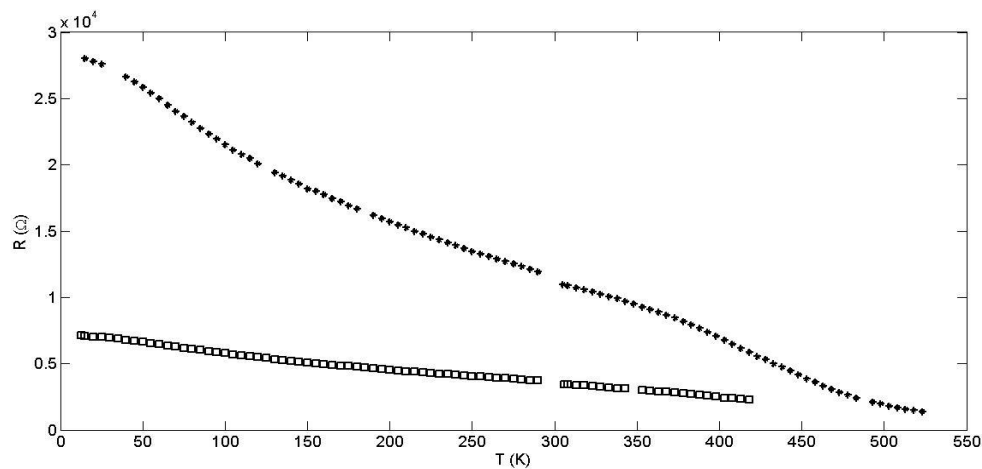
که σ_0 یک ثابت و E_A انرژی فعال‌سازی و k ثابت بولتزمن است. همان‌طور که در شکل‌های (۱۶) و (۱۷) رسم شده است

همسایه خالی می‌پرد. این نوع رسانش نیاز به انرژی فعال‌سازی دارد. اما این مقدار انرژی فعال‌سازی در مقایسه با انرژی فعال‌سازی که باعث رسانندگی در نوار رسانش به وسیله انرژی گرمایی می‌شود، بسیار کوچکتر است. اگر نمودار تغییرات $\ln \sigma$ بر حسب $1/T$ دارای دوشیب مختلف یکی در دماهای پایین و دیگری در دماهای بالا باشد، حضور رسانش جهش NNH را نشان می‌دهد. انرژی فعال‌سازی رسانش با رسم یک خط مماس بر داده‌های نمایی در ناحیه دماهای پایین (پایین از ۵۵ کلوین) به دست می‌آید (شکل ۱۷). مقدار انرژی فعال‌سازی برای نمونه ۵۰ نانومتر ۰٫۰۸۶ میلی‌الکترون‌ولت و برای نمونه ۱۵۰ نانومتر ۰٫۱۶۳ میلی‌الکترون‌ولت به دست آمده است. همان‌طور که اشاره شد مقدار این انرژی جهش بسیار کمتر از انرژی در دماهای بالاتر شد.

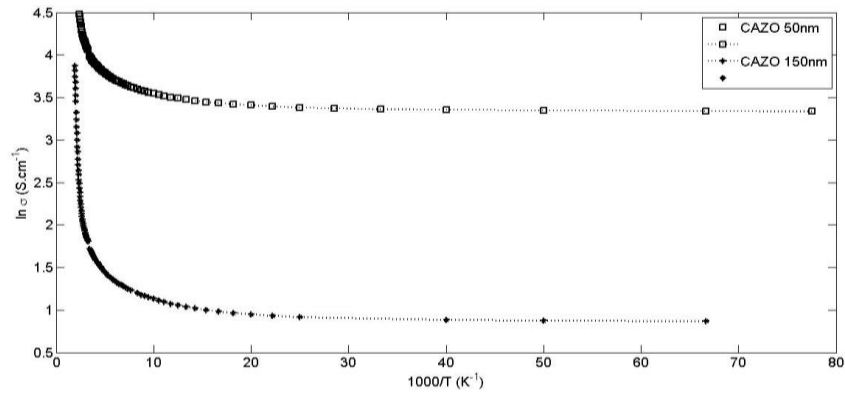
هدایت الکتریکی توسط جفت الکترون-حفره صورت می‌گیرد که به آن هدایت ذاتی گویند. بنابراین در دماهای پایین الکترون آزاد نوار رسانش در فرایند رسانش خیلی غالب نیستند. بلکه در بازه دماهای پایین الکترون‌ها از یک تراز دهنده به تراز دیگر در نوار ناخالصی جهش می‌کنند. در فرایند رسانش جهش (hopping) الکترون از یک تراز اشغال شده به تراز خالی می‌پرد. بنابراین شرایط لازم برای جهش وجود ترازهای دهنده و پذیرنده است. دو نوع سازوکار رسانش جهش یکی جهش به نزدیکترین همسایه (Nearest Neighbor Hopping) (NNH) و دیگری جهش بازه مختلف (Variable Range) (VRH) (Hopping) وجود دارد. این نوع فرایندهای رسانش می‌توانند نقش مهمی در رسانش لایه‌های اکسیدروی در دماهای پایین داشته باشند. در رسانش جهش NNH الکترون به نزدیکترین



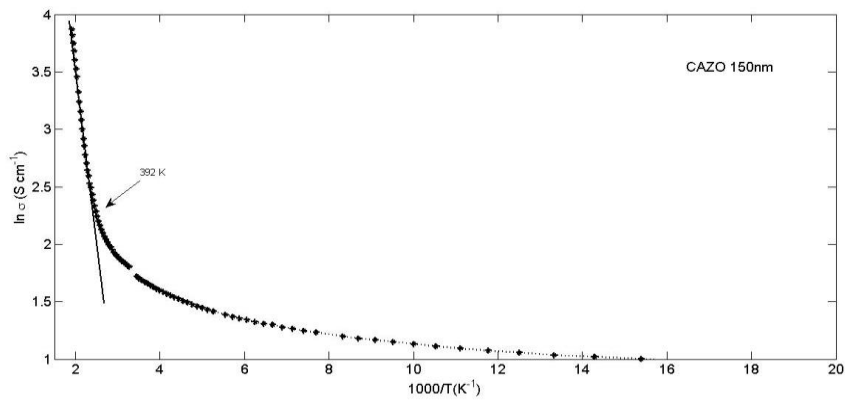
شکل ۱۲ تغییرات مقاومت ویژه با دما در لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



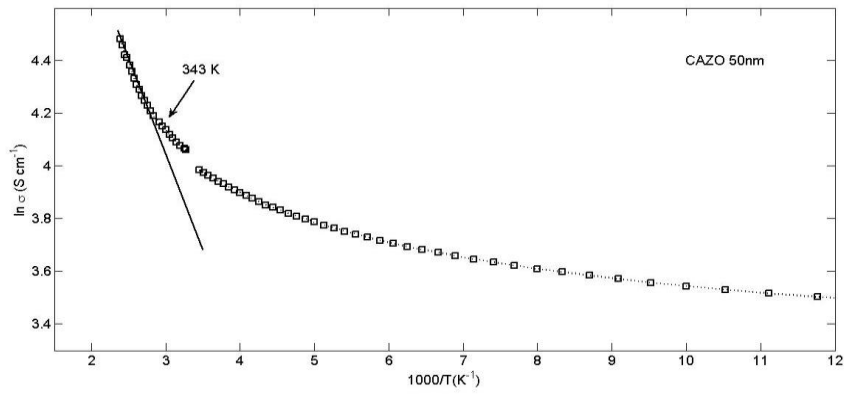
شکل ۱۳ تغییرات مقاومت با دما در لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



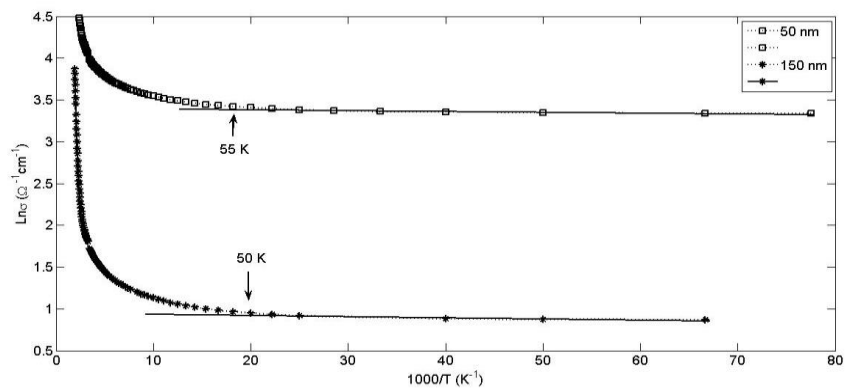
شکل ۱۴ نمودار تغییرات $\ln \sigma$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه‌های CAZO



شکل ۱۵ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر



شکل ۱۶ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر



شکل ۱۷ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت‌های متفاوت

نتیجه‌گیری

افزایش یافت. تغییرات دما و مقاومت لایه‌های CAZO نشان داد که با افزایش دما مقدار مقاومت کاهش می‌یابد و نمونه‌های CAZO با ضخامت کمتر وابستگی دما به مقاومت بسیار کمتر است اما در نمونه با ضخامت ۱۵۰ نانومتر وابستگی دما و تغییراتش بسیار بیشتر می‌باشد و نوع حامل‌ها از n با افزایش ضخامت به p تغییر یافته است.

آلایش دوگانه اکسیدروی با مس و آلومنیوم به روش کندوپاش با ضخامت‌های مختلف تهیه و تغییرات ساختاری، سطحی، الکتریکی و خواص نوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز XRD طبیعت آمروپ لایه‌های CAZO را نشان داد و اندازه نانوذرات با افزایش ضخامت افزایش یافت. همچنین انرژی باندگپ لایه‌های CAZO با افزایش ضخامت از ۵۰ نانومتر به ۱۵۰ نانومتر کاهش و انرژی اوربج از ۰,۴۹ به ۳,۲۳ الکترون ولت

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] M. Ilkhani, L. Dejam, "Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, pp.3460, (2021).
- [2] H. Honarvar Nazari, L. Dejam, "Investigation of post-annealing effect on Al: ZnO thin films crystallinity and photoluminescence properties", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 626, pp. 413461, (2022).
- [3] Sh. Solaymani, Ş. Tãlu, N. Beryani Nezafat, L. Dejam, A. Shafiekhani, A. Ghaderi, A. Zelati, "Optical properties and surface dynamics analyses of homojunction and hetrojunction Q/ITO/ZnO/NZO and Q/ITO/ZnO/NiO thin films", *Results in Physics*, Vol. 29, pp. 104679, (2021).
- [4] L. Dejam, S. Kulesza, J. Sabbaghzadeh, A. Ghaderi, Sh. Solaymani, S. Tãlu, M. Bramowicz, M. Amouamouha, A. h. Sari, "ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties", *Results in Physics*, Vol. 44, pp.106209, (2023).
- [5] L. Dejam, Sh. Solaymani, S. Kulesza, A. Ghaderi, Ş. Tãlu, M. Bramowicz, "ITO: n- ZnO: p- NiO and ITO: n- ZnO: p- NZO thin films: Study of crystalline structures, surface statistical metrics, and optical properties", *Microscopy Research and Technique*, Vol. 85, pp. 3674-3693, (2022).
- [6] A. Ghaderi, A. Shafiekhani, Sh. Solaymani, Ş. Tãlu, H. D. Fonseca Filho, N. S. Ferreira, R. S. Matos, H. Zahrabi, L. Dejam, "Advanced microstructure, morphology and CO gas sensor properties of Cu/Ni bilayers at nanoscale", *Scientific Reports*, Vol. 12, pp.1-9, (2022).
- [7] S. Hosseini, L. Dejam, H. Elahi, "The characterization of amorphous AZO-n/Si-p hetrojunction diode for solar cell application", *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 54, pp.1-19, (2022).
- [8] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, "p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp.1205, (1999).
- [9] Y. Yan, S. B. Zhang, S. T. Pantelides, "Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p-Type ZnO", *Physical Review Letters*, Vol. 86, pp.5723, (2001).
- [10] L. Dejam, Sh. Solaymani, A. Achour, S. Stach, Ş. Tãlu, N. B. Nezafat, V. Dalouji, A. A. Shokri, A. Ghaderi, "Correlation between surface topography, optical band gaps and crystalline properties of engineered AZO and CAZO thin films", *Chemical Physics Letters*, Vol. 719, pp.78-90, (2019).
- [11] V. Kumar, S. Neetu, R. M. Mehr, A. Kapoor, L. P. Purohit, H. C. Swart, "Role of film thickness on the properties of

- ZnO thin films grown by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, Vol. 539, pp.161–165, (2013).
- [12] J. H. Lee, C. Y. Chou, Z. Bi, C. F. Tsa, H. Wang, “Growth-controlled surface roughness in Al-doped ZnO as transparent conducting oxide”, *Nanotechnology*, Vol. 20, pp. 395704, (2009).
- [13] S. Roy, S. Basu, “Improved zinc oxide film for gas sensor applications”, *Bullten of Material Sciences*, Vol. 25, pp. 513, (2002).
- [14] Y. J. Zhang, Z. T. Liu, D. Y. Zang, X. S. Che, L. P. Feng, X. X. Bai, “Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 74, no. 12, pp. 1672, (2013).
- [15] R. Kumar, N. Khare, “Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films”, *Thin Solid Films*, Vol. 516, no. 6, pp. 1302–1307, (2008).
- [16] P. Sagar, M. Kumar, R. M. Mehra, “Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films”, *Materials Science-Poland*, Vol. 23, no. 3, pp. 3, (2005).
- [17] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, “Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties”, *Physica B:Condensed Matter*, Vol. 407, no.8, pp. 1223–1226, (2012).
- [18] M. Smirnov, A. P. Rambu, C. Baban, G. I. Rusu, “Electronic Transport Properties in Polycrystalline ZnO Thin Films”, *Journal of Advanced Research in Physics*, Vol. 1, pp. 021011, (2010).

