

رشد نانوساختارهای اکسیدروی به‌روش احیاء کربوترمالی بر روی

نانوصفحه مس: مشخصه‌یابی اپتیکی و ساختاری

حمید منصوری*، علی رحمتی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

چکیده

در این پژوهش نانوساختارهای اکسیدروی با روش احیاء کربوترمال روی نانوصفحه‌ای از مس که با روش کندوپاش مگنترونی روی بستر سیلیکونی نشانداده شد، رشد داده شدند و نانوساختارهای حاصل از لحاظ ریخت سطحی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی (FE-SEM) و از لحاظ ساختاری با XRD و از لحاظ نورتایی با لامپ UV و همچنین از لحاظ جذب و بازتاب نور با طیف‌سنج UV-Vis-Near IR آنالیز شدند و نورتایی سبز و زرد ضعیفی برای این ساختارها مشاهده شد. تراکم عنصری با کمک طیف‌سنجی پرتو X با اتلاف انرژی (EDX) تعیین گردید. همچنین مشخص شد که عواملی چون دمای بستر، زمان رشد و ضخامت نانوصفحه مس روی اندازه ساختارها و در نتیجه روی ویژگی‌های اپتیکی آنها تأثیر دارد. حضور مس باعث افزایش گاف نواری اکسیدروی می‌شود و همچنین در طیف تابش باعث جابه‌جایی طول‌موج به سمت قرمز می‌شود. الگوی پراش پرتو X ساختارهای شش‌گوشی ورتسایت را برای ساختارهای اکسیدروی نشان می‌دهد.

کلیدواژگان: احیاء کربوترمال، طول‌موج، نانوصفحه مس، نورتایی.

مقدمه

کاهش یا حذف آلاینده‌های محیطی و غیره می‌باشد [۲]. روش‌های گوناگونی برای رشد نانوساختارهای ZnO کشف و گزارش شده‌اند، این روش‌ها عموماً در دو گروه طبقه‌بندی شده‌اند: رشد فاز بخار، رشد فاز مایع. در مقایسه رشد فاز بخار به دمای بالا نیاز دارد و رشد فاز مایع که یک روش نوید بخش برای تولید نانوساختارها در دمای پایین‌تر معرفی شده است. جایی که تولید مقادیر زیاد مد نظر باشد، روش فاز مایع مؤثرتر، راحت‌تر و با تجهیزات ساده انجام‌پذیر می‌باشد [۳].

روش پژوهش

نانوصفحه مس به‌وسیله کندوپاش مگنترونی بر روی زیرلایه سیلیکونی (به ابعاد $1/5\text{cm} \times 0/7\text{cm}$) که از قبل در حمام فراصوتی در حلال‌های شیمیایی تمیز شده، نشانداده شد. سپس با روش احیاء کربوترمالی انتقال فاز بخار در مخلوط پودر بسیار ریز ZnO و پودر کربن

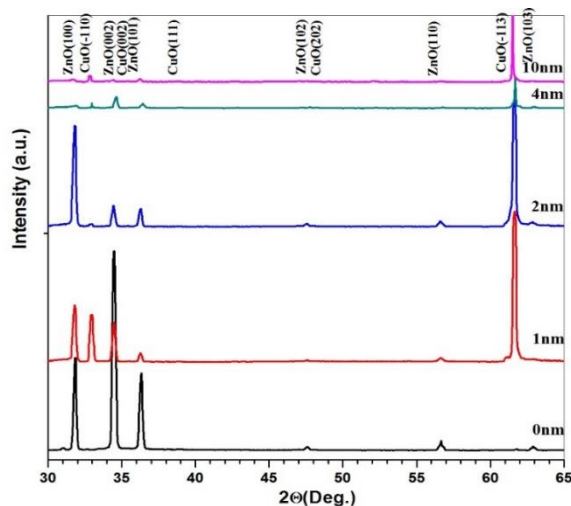
اکسیدروی با گاف انرژی مستقیم و پهن ($3/37\text{ eV}$) دردمای اتاق و همچنین انرژی بستگی اکسایتونی بالا ($6/0\text{ meV}$) دارای نورتایی قوی، ثابت پیزوالکتریکی بزرگ و دیگر ویژگی‌های منحصر به‌فردش برای کاربردهای فناوری جدید مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۱].

علاقه شدید برای تولید نانوساختارهای یک‌بعدی ZnO (نانوسیم، نانوتسمه و نانومیله) و همچنین نانوساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی (نانوورقه، نانوگنبد، نانوپوسته و غیره) در سال‌های اخیر زیاد شده است. این علاقه شدید به‌خاطر ویژگی‌های الکتریکی و اپتوالکترونیکی ZnO برای کاربردهای وسیع شبتایی (نورافشانی)، آشکارسازی نوری، حسگرهای گازی، سلول‌های خورشیدی، دیودهای نورگسیل (LED)، پزشکی و کاتالیست‌های نوری برای

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) استفاده شد. همین‌طور میزان تراکم عنصری با کمک روش طیف‌سنج پرتو X اتلافی EDX اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

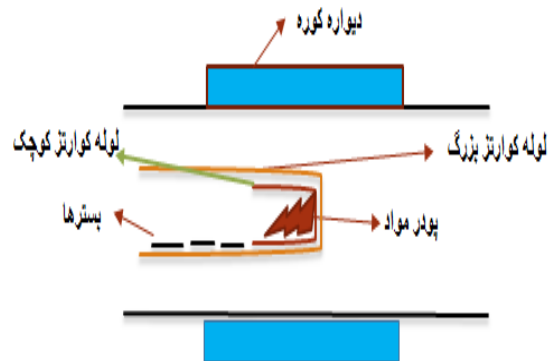
در شکل ۲ الگوی پراش پرتو X برای نمونه ZnO رشد یافته بر روی نانوصفحه مس به ضخامت‌های مختلف (۱۰nm - ۰) نشان داده شده است.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختارهای اکسید روی بر روی نانوصفحه مس با ضخامت مختلف.

زمان نهشت ساختارها ۳۰min می‌باشد یعنی مدت زمانی که دمای کوره در 1080°C ثابت بوده و واکنش کربوترمال انجام می‌شود. با توجه به این الگو، با وجود نانوصفحه مس مکان و شدت بعضی از پیک‌ها تغییر کرده است این جابه‌جایی در مکان پیک‌ها می‌تواند به دلیل جانشینی مس (Cu) به جای روی (Zn) در ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی باشد. پیوند کووالانسی قوی بین Cu-O، باعث نیروی ربایشی بیشتر بین مس و اکسیژن نسبت به روی با اکسیژن می‌شود [۴]. همچنین تغییر در شدت پیک‌ها به دلیل اندازه یا کرنش یا هر دو (کرنش و اندازه) خواهد بود

فعال به ترتیب با نسبت جرمی ۱ به ۵ به‌عنوان ماده اولیه در یک کوره لوله‌ای با قابلیت کنترل دمایی (شکل ۱)، پوششی از نانوساختارهای ZnO بر روی زیرلایه سیلیکونی با نانوصفحه مس تهیه شد. زیرلایه‌های پوشش داده شده در فاصله ۹.۵cm - ۳.۵cm از مرکز کوره و در محدوده دمایی (1060°C - 970°C) قرار داده می‌شوند. واکنش کربوترمالی در پودر مخلوط ZnO/C در دمای 1100°C و زمان ۳۰ min انجام می‌گیرد.

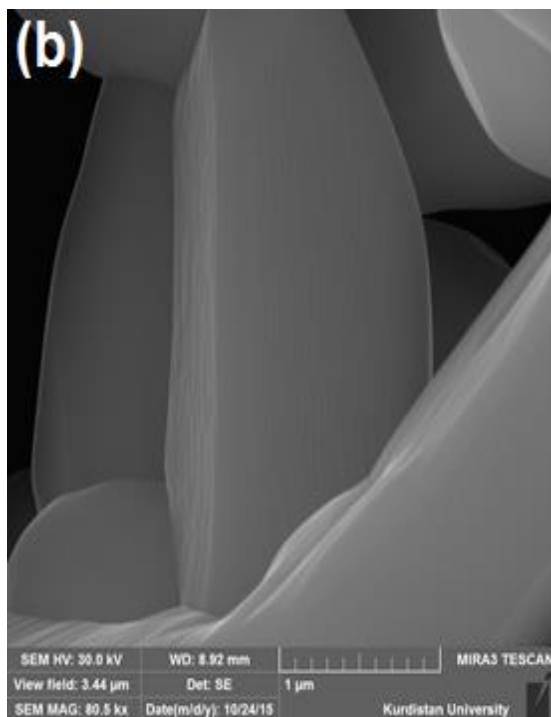
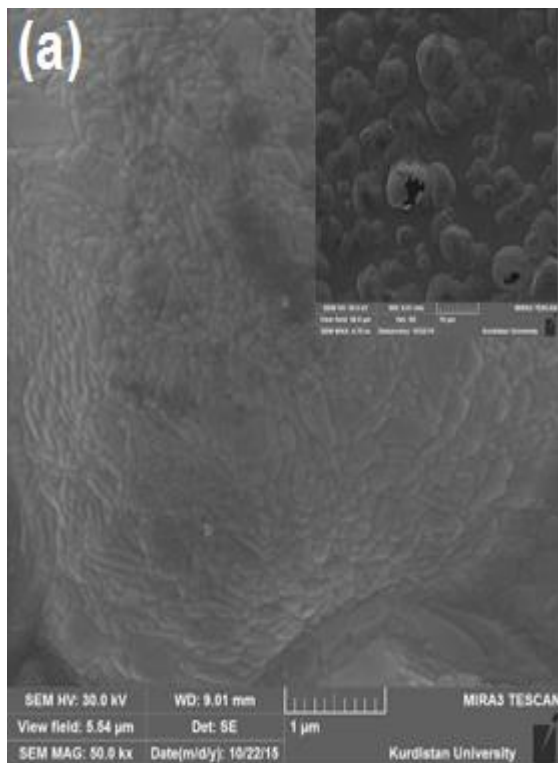


شکل ۱. طرح‌واره کوره با قابلیت کنترل دمایی.

با توجه به اینکه بستر پوشیده از کاتالیزور باشد یا نباشد و همچنین فاز ذرات کاتالیزور، روش جمع‌آوری بخار و واکنشی و سازوکار رشد ساختارها متفاوت است ذرات کاتالیزور انرژی بین سطحی پایین‌تری را برای جمع‌آوری بخار و واکنشی فراهم می‌کنند. اگر فاز ذرات بر بستر پوشیده از کاتالیزور، مایع باشد، سازوکار رشد بخار-مایع-جامد (VLS) است.

مشخصه یابی

برای آنالیز ساختاری نمونه‌ها، از پراش سنجی پرتو X (XRD) با لامپ Cu با طول موج $\lambda = 1.5406$ آنگستروم و برای بررسی ویژگی‌های نورتایی از لامپ نور فرابنفش با طول موج ۳۶۵ نانومتر و ۲۵۴ نانومتر، برای بررسی جذب نمونه‌ها از طیف‌سنج UV-Vis-IR near و برای بررسی ریخت سطحی از



شکل ۳- تصاویر FE-SEM نانوساختارهای اکسید روی در دو حالت (a) بدون نانوصفحه مس (b) با نانوصفحه مس (۱nm).

در شکل ۴ نمودار طیف بازتاب نانوساختارهای اکسید روی در دو حالت بدون و با نانوصفحه مس به ضخامت $(\lambda \text{ nm})$ نشان داده شده است. طول موج وسط شانه طیف بازتابی معادل با گاف نواری در نظر گرفته شده

[۵]. همچنین با توجه به الگوی پراش مشاهده می‌شود هر چه ضخامت نانوصفحه مس بیشتر می‌شود اندازه نانوساختارها ریزتر شده است چون شدت پیک‌ها کمتر و پیک‌های پراش پهن‌تر شده‌اند. الگوی پراش ساختار هگزاگونال ورتسایت را برای ساختارهای ZnO رشد یافته تأیید می‌کند که با استفاده از پیک‌های (002) و (100) برای ساختارهای ZnO در این الگو ثابت‌های شبکه $a=b=3.24982 \text{ \AA}$ و $c=5.20611 \text{ \AA}$ محاسبه می‌شود [JCPDS card no. ۳۶-۱۴۵۱].

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) برای دو نانوساختار ZnO با و بدون نانوصفحه مس آورده شده است که در غیاب نانوصفحه مس (شکل ۳a) و در دمای نهشت 970°C ریخت سطحی ساختارها، پوسته گنبدی شکل (حباب‌مانند) می‌باشد که ضخامت پوسته در محدوده $70-80 \text{ nm}$ می‌باشد که یکی از دلایل رشد این پوسته‌ها را می‌توان کمبود اکسیژن (غنی از Zn) در دمای رشد بالا دانست که رشد این پوسته‌ها در دمای $1100-1000^\circ\text{C}$ قبلاً توسط راجندرا کومار گزارش شده است [۶].

در شکل ۳b دیواره‌هایی به صورت لایه‌به‌لایه با ضخامت تقریبی 30 nm بر روی هم سوار شده‌اند. حضور نانوصفحه مس بر روی زیرلایه سیلیکونی نوع برهم‌کنش گونه‌های Zn یا ZnO_x را با سطح در مرحله چگالش تغییر داده به نوعی که سد انرژی بزرگتری برای جذب سطحی بر قالب Cu یا CuO پیش می‌آید و گونه‌های Zn یا ZnO_x ترجیح می‌دهند در ادامه رشد بر روی هم انباشته شوند [۷].

با توجه به این که گاف نواری اکسید روی 3.37eV گزارش شده است [۱] درصد خطای محاسبه گاف برای ساختارهای رشد یافته با حضور نانوصفحه مس و در غیاب نانوصفحه مس به ترتیب 4.74% و 6.23% درصد می باشد.

ترکیب شیمیایی ساختارهای نهشته با کمک EDX و تراکم عنصری آنها در جدول ۱ آمده است نمونه Cu/ZnO دارای کمبود اکسیژن و نمونه nmCu/ZnO ۴ دارای Zn افزوده است.

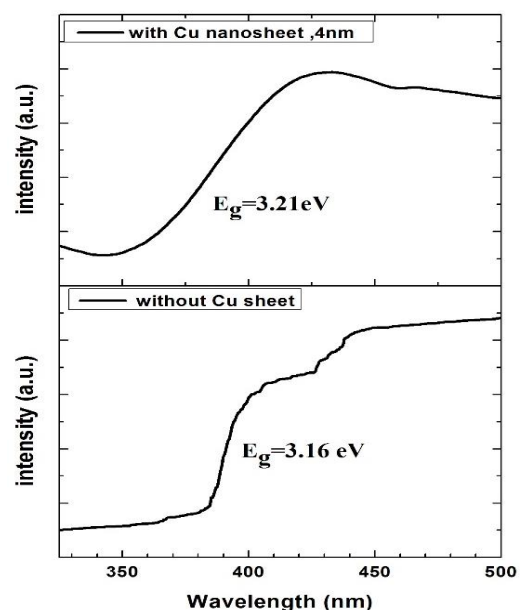
جدول ۱. تراکم عنصری ساختارهای ZnO رشد یافته

عنصر نمونه	O%	Zn%	Cu%
• Cu/ZnO	۴۸,۵۷	۵۱,۴۲	۰
۴ nmCu/ZnO	۵۳,۰۸	۴۱,۱۴	۵,۷۷

در شکل ۵ نمودار نورتابی نانوساختارهای ZnO در دو حالت بدون و با نانوصفحه مس و تحت تابش $\text{nm}\cdot\text{Hg}$ ۳۶۵ آمده است که همانگونه که مشاهده می شود نور تابی نانوساختارها نور سبز می باشد که حضور نانوصفحه مس باعث جابه جایی طول موج به سمت قرمز شده است. با ورود مس به ساختار ZnO، امکان تشکیل خوشه های اکسیژنی حول مراکز Cu وجود دارد که در نقش نقص اکسیژنی میان شبکه ای عمل می کند و منجر به جابه جایی قرمز می شود [۱۰] که در توافق با نتیجه EDX می باشد. همچنین نورتابی آبی مشاهده شده است که مسئول آن نقص میان شبکه ای Zn است [۱۰]

است. گاف نواری نانوساختارهای اکسیدروی 3.16eV و 3.21eV به ترتیب برای حالت بدون و با نانوصفحه مس (nm) به دست آمده است. مشاهده می شود که حضور نانوصفحه مس باعث افزایش گاف نواری شده است که می تواند به دو دلیل باشد: الف- اثر محدودیت کوآنتومی: توزیع کاتوره ای ذرات مس بر روی بستر، مراکز هسته بندی القایی برای ZnO ایجاد می کند (هسته بندی نامتجانس) از این رو توزیعی از نانوساختارهای ZnO شکل می گیرد.

ب- اثر بورشتاین-موس: از آنجایی که چگالش ساختارها در دمای بالا صورت می گیرد امکان تشکیل تهی جای اکسیژنی در ساختار ZnO زیاد است اتم های مس به دلیل تحرک سطحی به داخل ساختار ZnO نفوذ و به دلیل پیوند قوی کووالانسی Cu-O، مس در ساختار حل می شود و جایگزین تهی جای اکسیژنی در ساختار می شود. ورود اتم های مس به داخل ساختار ZnO حامل افزوده (حفره) به ساختار می بخشد که حامل های اضافی ترازهای خالی حفره ای در ته نوار ظرفیت اشغال می کنند [۸-۹].



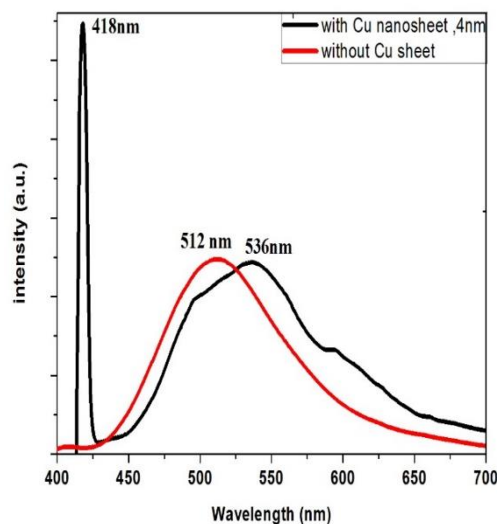
شکل ۴. نمودار طیف بازتابی نانوساختارهای اکسید روی در دو حالت بدون و با نانوصفحه مس (nm).

بازتابی مشخص شد که گاف نواری ساختارهای ZnO در حضور مس افزایش یافته است.

به علت تشکیل فاز CuO نواقص میان شبکه‌ای Zn ایجاد می‌شود. که در توافق با EDX است (غنی از Zn).

منابع

- [1] G. Mode, Zinc oxide tetrapod: a morphology with multifunctional applications, *Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2015)033002(8pp).
- [2] R. Mohan, K. Krishnamoorth, S. Kim/*Solid State Communication* 152(2012)375-380.
- [3] J.P. Cheng, X.B. Zhang, Z.Q. Luo. / *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4681-4686.
- [4] Y. Chen, X.L. Xu, G.H. Zhang, S.Y. Ma, " A comparative study of the microstructures and optical properties of Cu- and Ag-doped ZnO thin films", *physica B*, 404 (2009) 3645-3649.
- [5] J. pelleg, E. Elish, J. Vac, "Evaluation of average domain size and micro strain in a silicide film by the Williamson-Hall method", *Metallurgical and Materials Transactions*, 36 (2002) 476-482.
- [6] R.T. Rajendra Kumar, J. Grabowska, J.P. Mosnier, M.O. Henry, E. McGlynn, *Super lattices and Microstructures* 42 (2007) 337-342.
- [7] M. Ohring, *Materials science of thin films: Deposition and structure*. San Diego, CA: Academic Press (2002).
- [8] M. Grundmann, *the physics of semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg New York: Springer, (2006)
- [9] Inkson, John. C. *Many-Body theory of solids*, "ch.9.5, page 210". (1984).
- [10] N-Alvi, *Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes (LEDs)*, *Linköping University Sweden*, June, (2011).



شکل ۵. طیف نورتایی نانوساختارهای اکسیدروی تحت تابش Hg ۳۶۵ nm در دو حالت بدون و با نانوصفحه مس (nm).

نتیجه گیری

با بررسی الگوی پراش پرتو ایکس ساختار هگزاگونال ورتسایت و تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد که ریخت سطحی نانو ساختارها به نوع زیرلایه و ضخامت نانوصفحه مس بستگی دارد. طیف نورتایی نشان می‌دهد که بیشینه شدت در طول موج ۵۳۶ nm مربوط به طول موج نور سبز و نزدیک به نور زرد می‌باشد که با حضور نانوصفحه مس جابه‌جایی طول موج به سمت قرمز اتفاق می‌افتد. نورتایی مرئی نانوساختارهای ZnO ناشی از نواقص میان شبکه‌ای و تهی‌جاها ی اکسیژن و روی در ساختارهای ZnO می‌باشد. با تغییر ضخامت نانوصفحه مس طول موج مربوط به بیشینه شدت تغییر می‌کند. با بررسی طیف