

بررسی اثر زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی

نقدی جیرکل، صفیه؛ عشقی، حسین

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس از محلول کلرید مس با روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی بر روی دو زیرلایه متفاوت (شیشه و FTO) لایه‌نشانی شدند. نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM، طیف‌های XRD و UV-Vis تحت بررسی قرار گرفتند. معلوم شد که هر دو نمونه دارای مورفولوژی های رشته-مانند با ساختار بس بلوری مونوکلینیک با جهت‌گیری ترجیحی (-111) هستند. از بررسی‌های اپتیکی نمونه‌ها دریافتیم که نمونه ی رشد یافته بر روی زیرلایه FTO دارای گاف نواری کوچکتری نسبت به نمونه ی رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه است، به طوری که این تغییرات با وقوع پدیده محدودیت کوانتومی در این نمونه ها سازگار است.

A study on the effect of substrate on the physical properties of nanostructured CuO thin films prepared by chemical bath deposition method

Naghdi jirkol, Safieh; Eshghi, Hosein

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Abstract

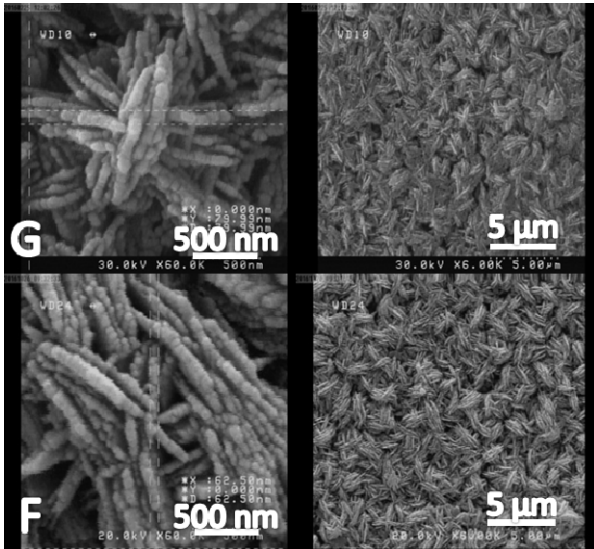
Cupric oxide (CuO) thin films were prepared by chemical bath deposition (CBD) method using copper chloride solution on two different substrates (i.e. glass and FTO). Samples were characterized by FESEM images, XRD and UV-Vis. spectra. It is revealed that both samples have string-like morphologies in monoclinic polycrystalline phase, with preferred direction of (-111). From optical properties of the samples we found that the layer grown on FTO substrate has a lower band gap compared with the one grown on glass substrate in such a way that these variations are compatible with the occurrence of the quantum confined effect in these samples.

PACS No. 78.67

کاربردی مانند حسگرهای بیولوژیکی و شیمیایی، قطعات اپتوالکترونیک، فوتونیک و الکترونیک [۳] با توجه به مزایایی از قبیل مساحت سطح زیاد، قیمت نسبتاً پایین [۴] و گاف نواری کوچک (۱/۲-۲/۲ eV) می باشند [۵]. از میان روش های مختلفی که جهت تهیه نانوساختارهای مبتنی بر اکسید مس با مورفولوژی کنترل شده به کار گرفته شده اند [۶]؛ رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) به عنوان روشی ساده، ایمن، دوستدار زیست،

مقدمه:

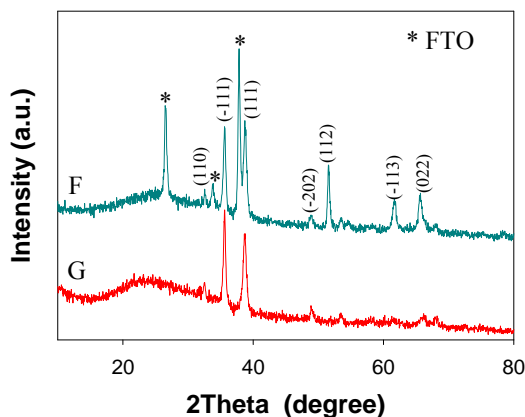
شهرت و محبوبیت نانوساختارهای اکسید فلزی مبتنی بر ویژگی های چند بعدی و خواص بدیع آن ها می باشد [۱]. در میان اکسیدهای فلزی متعدد موجود، اکسید مس به عنوان یک نیمرسانای مناسب از نظر خواص الکترونیکی و فوتوکاتالیزی منحصر بفرد مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲]. نانوساختارهای اکسید مس یک انتخاب مناسب برای موارد



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه‌های نازک اکسید مس تهیه شده با زیرلایه های متفاوت.

خواص ساختاری

در شکل ۲ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داده شده است. الگوی پراش لایه‌ها نمایانگر ساختارهای بس بلوری اکسید مس با ساختار یگانه مونوکلینیک و با جهتگیری اصلی (۱۱۱) واقع در زاویه $35/6$ درجه می‌باشد. همچنین هر دو نمونه دارای قله هایی در زوایای $51/5$ ، $61/7$ و $65/6$ درجه که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۲)، (۱۱۳) و (۰۲۲) می باشند. در نمونه ی F قله های ظاهر شده اضافی که با علامت * مشخص شده اند مربوط به جهتگیری های زیرلایه FTO می باشد.



شکل ۲: طیف XRD لایه‌های اکسید مس تهیه شده با زیرلایه های شیشه و FTO.

مناسب برای تولید انبوه، که غالباً در گستره دماهای پایین به کار می رود؛ به عنوان روشی مقرون به صرفه به حساب می آید [۷]. در این مقاله ما با استفاده روش رسوب گذاری حمام شیمیایی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید مس را بر روی زیرلایه های شیشه و FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) تهیه کرده و اثر زیرلایه را بر روی خواص فیزیکی آن‌ها مورد بررسی قرار داده‌ایم.

روش انجام آزمایش

به منظور ساخت لایه‌های نازک اکسید مس، پودر کلرید مس دو آبه را با ۱۰۰ ml آب دو بار تقطیر مخلوط کرده تا به محلولی با غلظت ۰/۱ مولار دست یابیم. در راستای تهیه محلول از آمونیاک جهت کنترل pH استفاده شده است. زیر لایه‌های شیشه و FTO (بترتیب نمونه های G و F) از قبل تمیز شده را درون محلول قرار داده تا محلول به نقطه جوش خود برسد. سپس آن‌ها را بعد از گذشت زمان ۱۰ دقیقه از درون محلول بیرون آورده و در دمای اتاق قرار دادیم تا خشک شوند.

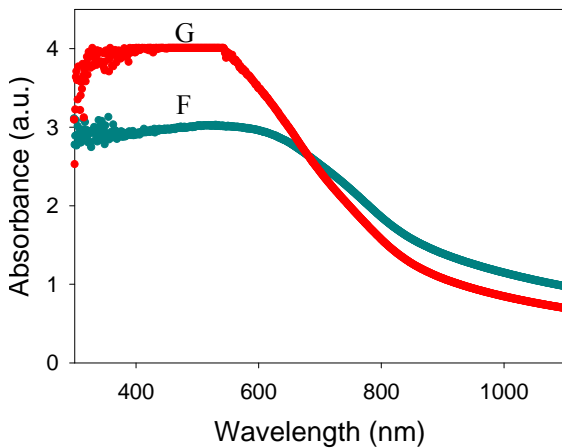
تحلیل ساختاری نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; broker AXS) با گسیل خطی طیفی $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 \AA) و مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. همچنین خواص اپتیکی لایه‌ها با بررسی طیف عبوری، جذبی و بازتابی و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm اندازه‌گیری شد.

مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترون روبشی نمونه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه های شیشه و FTO را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۵ μm نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه نانو ساختارهای رشته مانند و در هم تنیده با قطر هایی در حدود ۱۰۰ nm و یا کمتر ایجاد شده است به طوری که در نمونه G این تنیدگی با تراکم بیشتری دیده می شود.

نور مرئی به رنگ سیاه دیده می‌شوند. همچنین مشاهده می‌شود نمونه تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه دارای میزان عبور بیشتری نسبت به نمونه با زیرلایه FTO می‌باشد. تفاوت میزان جذب در ناحیه مرئی در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از افزایش میزان پراکندگی فوتون‌ها در نمونه G ناشی از کوچکتر بودن ابعاد بلورکها و در نتیجه ازدیاد فراوانی مرز دانه‌ها در مسیر پرتو نور باشد. اما افزایش میزان جذب و در نتیجه کاهش میزان عبور در ناحیه فروسرخ در نمونه F ناشی از تفاوت تراکم حامل‌های آزاد در این نمونه در مقایسه با نمونه G باشد. چنانچه انتظار می‌رود هر چه تراکم حامل‌ها در یک نمونه بیشتر باشد وقوع جذب بر اثر پدیده نوسانات پلاسمایی سطحی محیط بیشتر خواهد بود.

طیف جذبی نمونه‌ها را می‌توان در شکل ۴ مشاهده نمود. همانطور که مشخص است بیشترین جذب برای نمونه G و در نواحی طول موج نور مرئی اتفاق می‌افتد. همچنین در محدوده‌ای بین طول موج ۶۷۰ تا ۶۹۰ نانومتر میزان جذب نمونه‌ها با هم برابر بوده و در طول موج‌های بالاتر از آن (محدوده مادون قرمز)، نمونه F دارای جذب بیشتری نسبت به نمونه G می‌باشد.



شکل ۴: طیف جذب لایه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه‌های شیشه و FTO.

بنابر گزارش‌های منتشر شده وابستگی فرکانسی جذب در مواد نیم‌رسانا به صورت زیر می‌باشد [۹]:

$$a = \frac{A(E_g - h\nu)^n}{h\nu} \quad (4)$$

که در آن a جذب، E_g گاف نواری، A ثابت تناسب، و ν فرکانس فوتون فرودی می‌باشد. در مواد با گذار مستقیم مانند اکسید مس n

جهت بررسی بیشتر خواص ساختاری با استفاده از روابط زیر به محاسبه اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ε) پرداخته‌ایم [۸].

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (2)$$

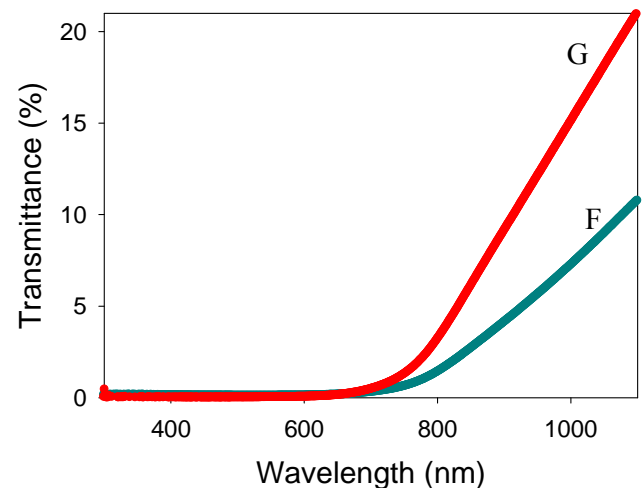
$$\varepsilon = \lambda / D \sin \theta - \beta / \tan \theta \quad (3)$$

که در آن β تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه، D اندازه بلورک‌ها، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس است. نتایج این محاسبات را می‌توان در جدول ۱ مشاهده کرد. همانطور که مشخص است نمونه تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه دارای بیشترین مقدار دررفتگی بلوری و کوچکترین اندازه ابعاد بلورکی می‌باشد.

جدول ۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۱۱۱)-.

صفحه	نمونه	D (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^2)$
	G	۲۰/۹۱	۲/۴۰	۲/۲۸
	F	۲۱/۷۸	۲/۵۷	۲/۱۰

خواص اپتیکی



شکل ۳: طیف عبور اپتیکی لایه‌های اکسید مس مورد بررسی.

شکل ۳ طیف عبور نوری لایه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به این طیف‌ها واضح است که هر دو نمونه در نواحی با طول موج کمتر از ۷۰۰ nm هیچ عبوری نداشته و به همین خاطر لایه‌ها در

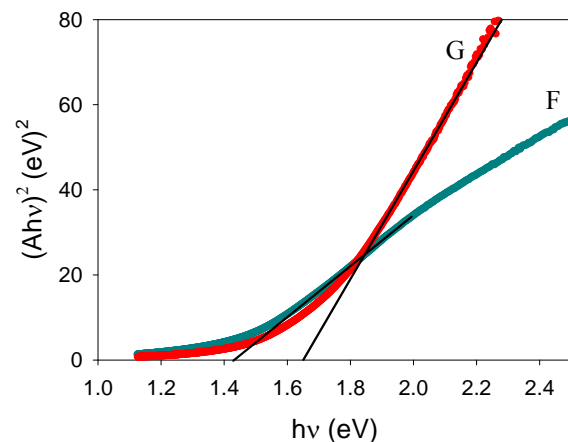
(۱۱۱-) با ساختار مونوکلینیک می باشد. با توجه به بررسی های اپتیکی مشاهده می شود وجود لایه FTO باعث افزایش اندازه بلورک ها و کاهش گاف نواری از مقدار $1/64$ به $1/43$ eV در این نمونه ها شده است. این تغییرات با امکان وقوع پدیده محدودیت کوانتومی در تطابق است.

مرجع ها

[1] S. De, S. Mandal, "Surfactant-assisted shape control of copper nanostructures", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **421** (2013) 72– 83.
 [2] M. Sabbaghan, A.S. Shahvelayati, K. Madankar, "CuO nanostructures: Optical properties and morphology control by pyridinium-based ionic liquids", *Spectrochim Acta A*, **135** (2015) 662-668.
 [3] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. Ramos-Barrado, M. Sanchez. "Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells". *Thin Solid Films*. 2005;474(1):133–140.
 [4] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, Ch. Liu, Sh. Yang, "CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications". *Prog Mater Sci*. **60** (2014)208–337
 [5] J. C. Felizco, E. Magdaluyo Jr, "Formation of Hierarchical CuO Nanostructures on Copper Foil by Chemical Bath Deposition for Applications in Superhydrophobic Surfaces", *MATEC Web of conferences* **43** (2016) 02002
 [6] K. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li. "Novel ultrasensitive non-enzymatic glucose sensors based on controlled flower-like CuO hierarchical films". *Sens Actuators B Chem*. **199** (2014)175–182
 [7] H. B. Oh, H. Ryu, W. J. Lee, "Effects of copper precursor concentration on the growth of cupric oxide nanorods for photoelectrode using a modified chemical bath deposition", *Journal of Alloys and Compounds* **620** (2015) 55–59.
 [8] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas; "Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **24** (2013) 1004-1011.
 [9] S. Jana, S. Das, N. S. Das, K. K. Chattopadhyay, "CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature", *Materials Research Bulletin* **45** (2010) 693–698.
 [10] Sh. Rehman, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, "Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles", *J Nanopart Res* **13** (2011) 2497–2507.
 [11] K. Borgohain, Sh. Mahamuni, "Formation of single-phase CuO quantum particles", *Materials Research Society*, **17** (2002) 1220-1223.

معادل با $1/2$ است. بدین ترتیب با ترسیم نمودار $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی داده ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $a = 0$ بزرگی گاف نواری تعیین شده است. شکل ۵ نمودار حاصل از انجام این محاسبات به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه را نشان می دهد.

بررسی ها حاکی از آن است که نمونه با زیرلایه شیشه که دارای ابعاد بلورکی کوچکتری است، گاف نواری بزرگتری نسبت به نمونه با زیرلایه FTO دارد، به گونه ای که گاف نواری برای نمونه G مقدار $1/64$ eV و برای نمونه F در حدود $1/43$ eV اندازه گیری شده است. با توجه به گزارش دیگر محققین [۱۰ و ۱۱] از آنجا که شعاع اکسیتونی بوهر در این ماده (با در نظر گیری مقادیر متفاوت جرم موثر حامل ها در دیگر گزارش ها) در بازه $6/6$ تا $28/7$ nm ذکر شده است این روند تغییرات در گاف نواری در این نمونه ها می تواند حاکی از وقوع فرایند محدودیت کوانتومی باشد.



شکل ۵: تحلیل داده های طیف جذب لایه ها به منظور تعیین گاف مستقیم نوری.

نتیجه گیری

لایه های نازک نانوساختار اکسید مس به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی بر روی زیرلایه های شیشه و FTO لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده مورفولوژی سطح تقریباً یکسان نمونه ها، علیرغم زیرلایه های متفاوت می باشد. طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بس بلوری اکسید مس در راستای ترجیحی