

تأثیر دمای زیرلایه بر رشد نانوذرات نقره انباشت شده بر روی شیشه سفید به روش کندوپاش مغناطیسی

ندا رحمانی نسب^{۱*}، سعید باغشاهی^۲، محمد امیری شهبازی^۳، مرتضی تمیزی فر^۴

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۹۳۳/۴۱۵۵

۲- گروه سرامیک، دانشگاه جامع علمی و کاربردی همدان، همدان، ایران، صندوق پستی: ۶۵۳۳۱-۷۳۵۹۴

۳- گروه مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ع)، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۲۸۸

۴- شرکت صنایع اپتیک، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۶۶۶-۸۴۱۵۵

۵- گروه مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۱۶۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۱/۱۰/۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۳/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۳/۲۸

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی DC نانولایه‌های نقره با ضخامت ۱۰۰ nm بر روی شیشه سفید (به ضخامت ۴ mm) برای استفاده به عنوان آینه خورشیدی در دماهای زیرلایه متفاوت انباشت شد. تاثیر افزایش دمای زیرلایه (۳۰۰-۵۰۰ K) در هنگام لایه‌نشانی بر رشد نانوذرات نقره بررسی شد. خواص لایه‌های نقره با دستگاه‌های XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. لایه نقره کندوپاشی در دماهای مختلف زیرلایه از مدل ساختاری تورنتون پیروی می‌کند. نتایج نشان داد که ذرات لایه نقره کندوپاشی با افزایش دمای زیرلایه رشد می‌کنند و چگالی نابجایی کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نانولایه نقره، کندوپاش مغناطیسی، شیشه سفید.

The Effect of Substrate Temperature on Growth of Nanosilver Layer Deposited on White Glass by Magnetron Sputtering

N. Rahmani Nasab*, S. Baghshahi, M. A. Shahbazi, M. Tamizifar

Abstract

In this paper, nanosilver layers for solar mirrors were deposited on white glass substrates (~4 mm thick) by DC magnetron sputtering method. The effect of the substrate temperature about (300-500 K) on the nano Ag film growth was studied. Their properties were characterized by XRD and SEM. The Ag layer followed the Toronton structural zone model at different substrate temperatures. The results showed the silver sputtered particle grow with increased the temperature but dislocation density decreased with it. J. Color Sci. Tech. 2(2008), 41-47. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Silver nanolayer, Magnetron sputtering, White glass.

نیستند و بررسی‌های ترمودینامیکی برای محاسبه تعدادشان از روی مشاهدات چگالی مناسب نمی‌باشد. اما در حقیقت مکانیسم رشد نابجایی موضوع مهمی است و چگالی نابجایی δ را می‌توان از طریق اندازه ذرات تخمین زد:

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

n عاملی است که هرگاه مساوی یک باشد موجب کمترین چگالی نابجایی می‌شود [۴]. گاهی مشاهده شده است که با افزایش دما رشد دانه‌ها متوقف می‌شود که این می‌تواند به دلیل اثر چاک حرارتی^۳ باشد [۱۰، ۱]. در این حالت در محل تلاقی مرزدانه با سطح آزاد چاک باعث قفل شدن مرزدانه می‌شود و از رشد دانه جلوگیری می‌کند [۱۰].

در این تحقیق تاثیر دمای زیرلایه بر خواص نانوذرات نقره از جمله ریز ساختار و مورفولوژی لایه‌ها به ترتیب توسط آزمون اشعه ایکس XRD با اشعه مشخصه $CuK\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM^۴، با توجه به خصوصیات نقره در هر منطقه از مناطق چهارگانه تورنتون بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

در این تحقیق از نقره خالص (۹۹٫۹۹٪)، گاز آرگون (۹۹٫۹٪) و زیرلایه شیشه سفید به ضخامت ۴ mm (شرکت گلاوربال^۵) استفاده شد. از دستگاه لایه‌نشانی کندوپاش مغناطیسی در خلاء مدل MSPT 12^۶ (شرکت آکاتل^۶ هند)، XRD مدل PTS3003 (آلمان) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 (شرکت فیلیپس هلند) استفاده شد.

۲-۲- روش کار

برای انجام لایه‌نشانی نقره با بهترین کیفیت و خواص نوری از زیرلایه شیشه سفید با ضخامت ۴ mm (تا در صورت نیاز به انجام کار مکانیکی برای خم کردن شیشه، این عمل راحت صورت بگیرد) و روش کندوپاش مغناطیسی DC استفاده شد. زیرلایه شیشه بر روی یک نگهدارنده از جنس فولاد ضد زنگ ثابت شد تا اطلاع از دمای زیرلایه در هر بار لایه‌نشانی میسر شود. دمای زیرلایه توسط ترموستات برنامه‌ریزی شده و توسط ترموکوپل دیجیتالی دقیق که بر روی نگهدارنده زیرلایه و نزدیک به سطح زیرلایه قرار گرفته بود کنترل و

۱- مقدمه

از نقره در لایه‌های بازتابش کننده فرسرخ در قطعات نوری مانند شیشه‌های کم‌گسیل^۱ و سیستم‌های کنترل نور خورشید برای حفظ یا بازیابی حرارت و یا برای آینه‌های با توان بازتاب بالا استفاده می‌شود [۱، ۲]. نقره با داشتن بیشترین درصد بازتابش نور در بین تمامی مواد، در حدود ۹۶٪ برای ساخت آینه‌های متمرکز کننده نور خورشید بهترین انتخاب است [۳]. برای انباشت نقره بر روی شیشه، در میان انواع روش‌های لایه‌نشانی، کندوپاش مغناطیسی DC که یکی از استانداردهای روش‌ها است و به دلایل زیر انتخاب می‌شود:

۱- امکان استفاده از هدف‌های فلزی و سرامیکی

۲- نرخ لایه‌نشانی بالا

۳- قابلیت کنترل ترکیب فیلم

۴- مناسب برای کاربردهای صنعتی [۴].

به منظور افزایش پیوستگی و چسبندگی بین لایه نقره و زیرلایه معمولاً قبل از لایه‌نشانی فلزات، زیرلایه حرارت داده شود [۱]. خواص لایه‌های نازک به شدت به ریزساختار آنها مانند مورفولوژی، اندازه ذرات و ... وابسته است [۵]. یکی از مهمترین این ویژگی‌ها در لایه‌نشانی مورفولوژی لایه است که بر روی خواص نوری نیز تاثیر مستقیم دارد. نقره با پیروی از مدل ساختاری تورنتون در دماهای متفاوت زیرلایه دارای چهار منطقه با ویژگی‌های خاص است [۶]. مدل مناطق تورنتون توسط دو عامل نسبت دمای رشد به دمای ذوب (مواد لایه) T_s/T_m و مقدار انرژی اضافی که با تغییرات فشار گاز حاصل می‌شود کنترل می‌شود [۷، ۸]. در منطقه ۱ (Z_1) دانه‌های سوزنی به همراه فضاهای خالی است و در بین منطقه ۱ و منطقه ۲ (Z_2) منطقه انتقال یا Z_T می‌باشد که با خصوصیات شبیه منطقه اول، دانه‌های رشته‌ای، بدون فضاهای خالی یا برآمدگی است و منطقه ۳ (Z_3) دارای دانه‌های ستونی و مرزدانه متراکم است. منطقه آخر یا همان منطقه ۴ (Z_4) دارای مرز دانه زیاد، سطح صاف و دانه‌های تبلور مجدد یافته است [۹، ۱۰]. در شکل ۱ به طور شماتیک مدل ساختاری تورنتون نشان داده شده است.

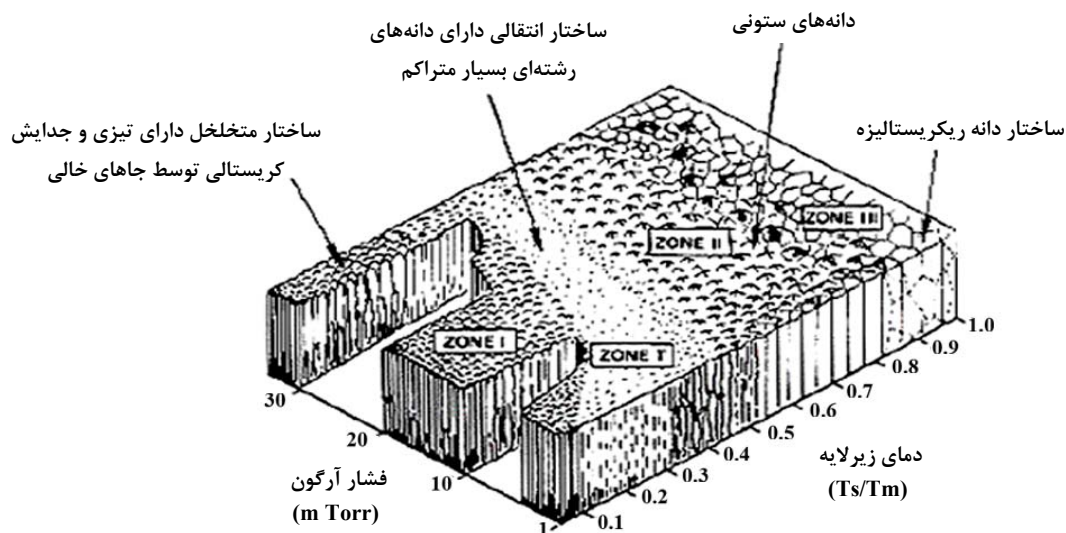
اندازه دانه‌های نقره کندوپاشی با توجه به نتایج XRD^۲ معمولاً از طریق معادله دیبی - شرر (معادله ۱) محاسبه می‌شود [۴].

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این معادله، D اندازه دانه‌ها، β عرض قله‌ها (پهنای نیمه ماکزیمم قله شدت) در الگوی پراش اشعه X ، λ طول موج اشعه X تابشی، K ثابت تناسب بدون بعد است و عموماً یک در نظر گرفته می‌شود. برخلاف عیوب اتمی مانند فضاهای خالی اتم، نابجایی‌ها عیوبی تعادلی

3- Thermal grooving
4- Scanning electron microscope
5- Glaverbal
6- Alcatel

1- Low-emission
2- X-ray diffraction



شکل ۱: شماتیک مدل مناطق تورنتون تحت تأثیر دمای زیرلایه و فشار آرگون [۸].

مورفولوژی لایه‌ها با توجه به قرارگیری در هر منطقه از مناطق چهارگانه تورنتون بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

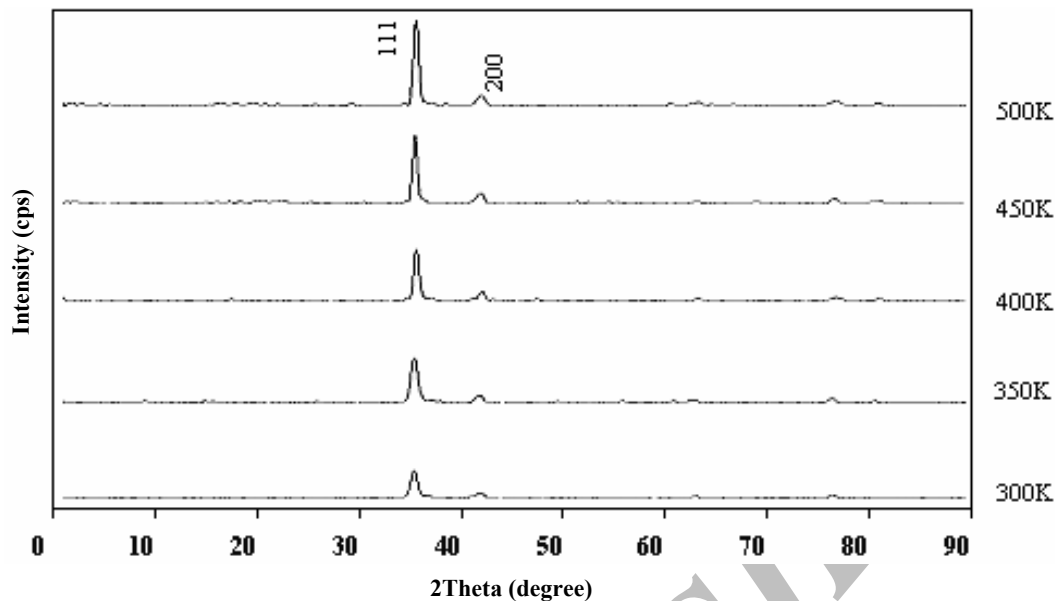
طیف‌های XRD نمونه‌ها که در شکل ۲ نشان داده شده است لایه نقره کندوپاشی با حذف پیک‌های آمورف شیشه می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشخص است لایه نقره کندوپاشی دارای جهت رشد صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) است. که شدت پیک‌های جهت صفحه (۱۱۱) قویتر است. نقره دارای ساختار مکعبی FCC^۱ است که جهت (۱۱۱) در لایه نقره دارای کمترین انرژی سطح است بنابراین، در شرایط تعادلی رشد از جهت ترجیحی (۱۱۱) صورت می‌گیرد [۱۰]. در لایه‌نشانی فلزات نیز کندوپاش از صفحات و جهت‌های متراکم‌تر بیشتر صورت می‌گیرد [۵]، که برای این نمونه‌های نقره نیز همین حالت رخ داده و شدت رشد در جهت صفحه (۱۱۱) بیشتر از رشد در جهت صفحه (۲۰۰) است.

با توجه به نتایج طیف‌های XRD و نیز محاسبات اندازه دانه‌ها مشاهده شد که با افزایش دمای زیرلایه اندازه ذرات لایه نقره کوچک‌تر شده است و بر خلاف اندازه ذرات چگالی نابجایی‌ها با افزایش دمای زیرلایه کاهش یافته است. نتایج محاسبه اندازه دانه و چگالی نابجایی در جدول ۱ ارائه شده است.

نمایش داده شد که اطلاع از دمای زیرلایه در طی لایه‌نشانی و بعد از آن را کاملاً میسر می‌کرد و مدت زمان بین ۲-۵ hr، برای رسیدن به هر دما لازم بود. از نقره خالص با قطر ۱۲٫۵ cm و ضخامت ۳ mm شکل دایره‌ای به عنوان هدف و از گاز آرگون برای کندوپاش استفاده شد. از یک سیستم خلاء با ترکیبی از پمپ نفوذی روتاری برای به دست آوردن فشارهایی از مرتبه 10^{-6} mbar استفاده شد. قبل از ایجاد تخلیه الکتریکی پیش خلاء 10^{-6} mbar حاصل شد که برای هر بار لایه‌نشانی رسیدن به خلاء پایه حداقل ۳۰ min زمان صرف شد. در زمان انباشت لایه، از طریق پنجره‌های محفظه خلاء طیف‌های حاصل از تخلیه الکتریکی به وسیله یک طیف‌سنج با قدرت تفکیک مناسب بررسی شد تا از خلوص و عدم وجود آلاینده‌ها اطمینان حاصل شود. قبل از هر لایه‌نشانی سطح هدف چندین بار توسط بمباران یون‌های آرگون تمیز شد تا لایه اکسیدی سطح هدف از بین برود و هنگام انباشت لایه‌ای که بر زیرلایه می‌نشاند خالص باشد. فاصله بین هدف و زیرلایه در ۸۰ mm ثابت نگاه‌داشته شد. ضخامت لایه و آهنگ انباشت لایه نقره توسط نوسانات بلور کوارتز عددی اندازه‌گیری شد. ضخامت لایه‌های نازک نقره انباشت شده در این تحقیق ۱۰۰ nm می‌باشد. لایه‌نشانی در دماهای متفاوت زیرلایه از ۵۰۰-۳۰۰ K و فشار گاز آرگون ثابت انجام شد و با توجه به اینکه دمای ذوب نقره در حدود ۱۲۶۱ K است در حین لایه‌نشانی نقره تا دماهای زیرلایه ذکر شده امکان ذوب آن در خلال انباشت وجود نداشت.

تأثیر دمای زیرلایه بر خواص نانوذرات نقره از جمله ریزساختار و

1- Faced-centered cubic



شکل ۲: طیف XRD لایه نقره انباشت شده بر روی شیشه در دماهای متفاوت زیر لایه.

جدول ۱: مقادیر ساختاری لایه نازک نقره در انباشت با دماهای متفاوت زیر لایه.

شماره نمونه	دمای زیر لایه (K)	* T_s/T_m	منطقه تورنتون	$2\theta(111)$ (degree)	β (degree)	اندازه دانه D(nm)	چگالی نابجایی $\delta(\times 10^{11} \text{ cm}^{-2})$
۱	۳۰۰	۰,۲۴	Z_1	۳۸,۱۵	۰,۷۷	۱۱,۵۵	۷,۴۶۹۲
۲	۳۵۰	۰,۲۸	Z_1	۳۸,۹۰	۰,۷۵	۱۱,۶۰	۷,۴۳۱۶
۳	۴۰۰	۰,۳۲	Z_T	۳۸,۳۶	۰,۵۹	۱۴,۲۰	۴,۹۵۹۳
۴	۴۵۰	۰,۳۶	Z_T	۳۸,۱۷	۰,۵۴	۱۵,۴۴	۴,۱۹۴۷
۵	۵۰۰	۰,۴۰	Z_2	۳۸,۱۵	۰,۵۳	۱۵,۶۸	۴,۰۶۷۳

* T_m برابر ۱۲۶۱ K و n, k هر دو برابر ۱ در نظر گرفته شده‌اند.

کندوپاشی دارای دانه‌های سوزنی به همراه فضاهای خالی بین دانه‌ها هستند. در نتیجه با افزایش دما چگالی نابجایی‌ها و اندازه دانه‌ها تقریباً ثابت می‌ماند زیرا دمای زیر لایه به حدی نیست که موجب رشد دانه و کاهش عیوب شود.

۲: در دومین منطقه ($0/36 < T_s/T_m < 0/28$) به علت حضور در منطقه Z_T با دانه‌های رشته‌ای و بدون فضاهای خالی چگالی نابجایی کاهش می‌یابد و اندازه دانه‌ها رشد می‌کند [۸,۹]. در این نمونه‌ها نیز با افزایش دما این اتفاق رخ داده است.

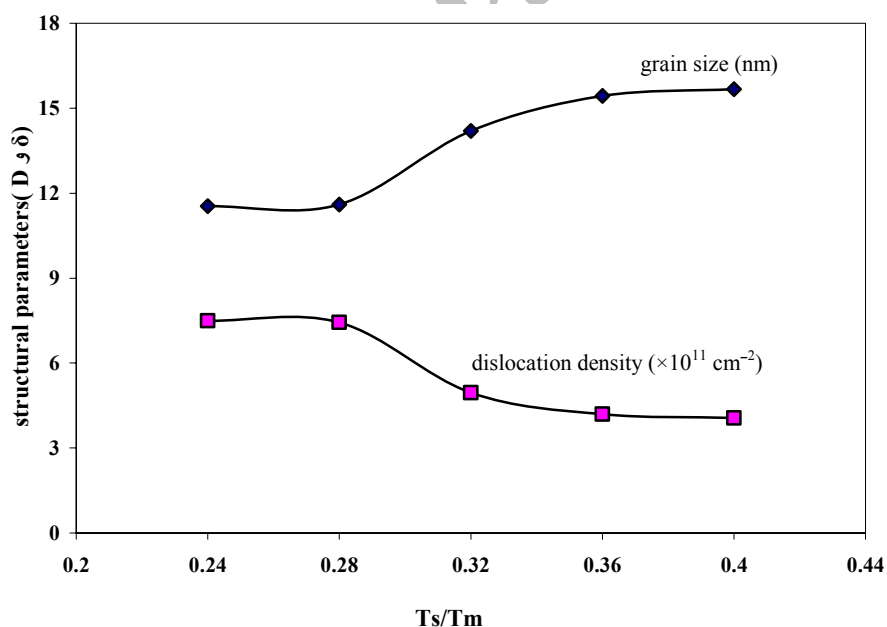
در شکل ۳ نمودار اندازه دانه و چگالی نابجایی با تغییرات T_s/T_m رسم شده است. می‌توان شکل را به سه قسمت مجزا، با توجه به رابطه بین مناطق مختلف در مدل ساختاری تورنتون، تقسیم نمود یعنی به صورت $T_s/T_m < 0,28$, $0,28 < T_s/T_m < 0,36$ و $T_s/T_m > 0,36$. زیرا این نمونه‌ها تا دمای زیر لایه ۵۰۰ K که حرارت داده شده‌اند تا منطقه سوم تورنتون رسیده‌اند و وارد منطقه چهارم نشده‌اند: ۱: در اولین منطقه ($T_s/T_m < 0,28$)، چگالی نابجایی و اندازه دانه تقریباً ثابت مشاهده شد. به علت حضور در منطقه Z_1 لایه‌های

مورفولوژی سطح یکنواخت تر می‌گردد و ذرات آگلومره نیز مشاهده نمی‌شود. در نمونه ۵ با افزایش دما ($T_s/T_m > 0,36$) رشد توده‌ای نقره مشاهده می‌شود که به آن رشد سه‌بعدی یا رشد جزیره‌ای^۱ (مدل رشد ولمر-وبر) می‌گویند. در خلال لایه‌نشانی فیزیکی نقره با روش کندوپاش یا تخییری در ابتدا لایه‌های اتمی کوچکی از پوشش اغلب به صورت جزیره‌ای از مواد انباشت شده در محل‌های جوانه‌زنی رشد می‌کنند و این واحدهای جزیره‌ای رشد می‌کنند تا به هم برسند [۲]. در دمای بالاتر از 400 K رشد دانه ذرات لایه نقره کندوپاشی با چاک حرارتی محدود می‌شود. به علت نفوذ سطحی در دمای بالا تعدادی از مرزدانه‌ها با حرکت درونی رشد می‌کنند و محو می‌شوند که در نتیجه در حالت جامد جزایر منفرد نقره پدیدار می‌شوند [۱]. این فرآیند موجب کاهش چگالی نابجایی و توقف رشد می‌گردد.

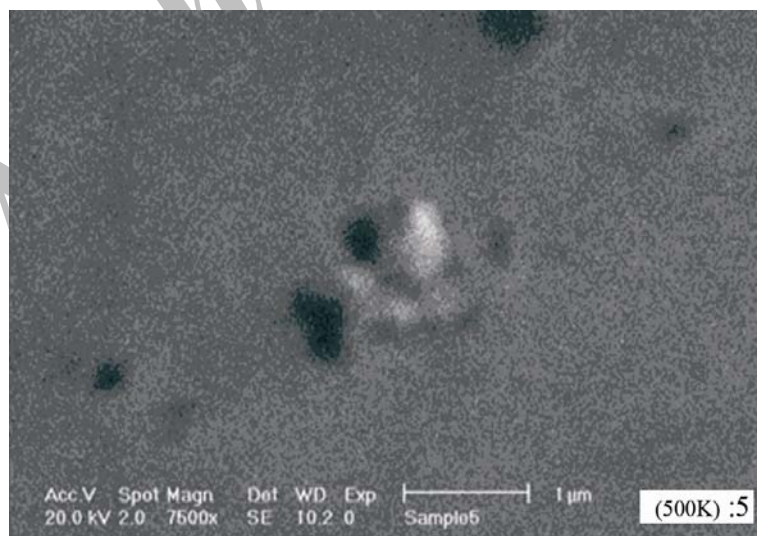
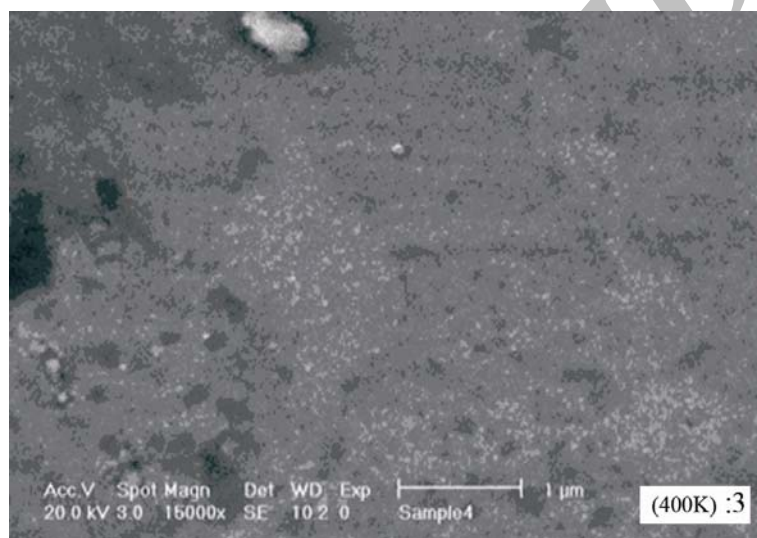
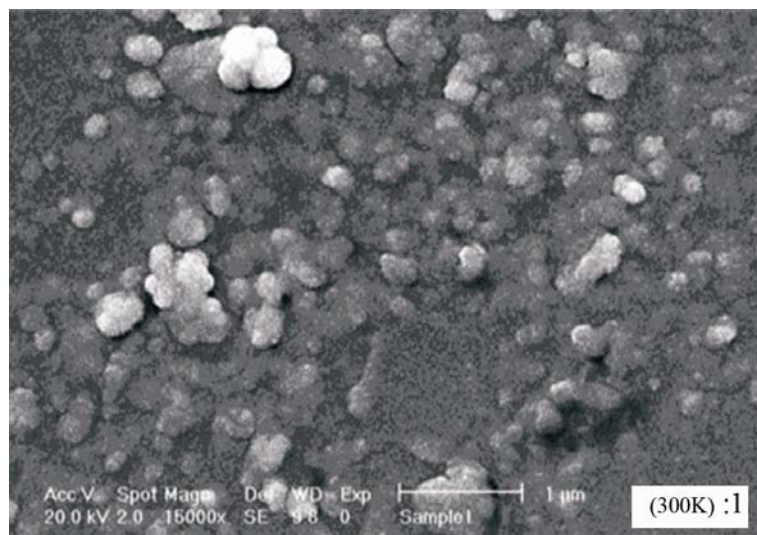
در نهایت با افزایش دمای زیرلایه در این نمونه‌ها رشد ذرات نقره از دمای حدود 350 K ($T_s/T_m = 0,28$) متوقف می‌شود و چگالی نابجایی کاهش می‌یابد و از نتایج XRD و SEM به خوبی مشخص است.

1-Volmer-Weber

۳: منطقه سوم ($T_s/T_m > 0,36$)، مرز بین مناطق Z_1 و Z_2 با منطقه Z_2 است، که پژوهشگران بسیاری در مورد آن بحث کرده‌اند [۹، ۱۰]، افزایش بیشتر دمای زیرلایه موجب فعال شدن بسیاری از پدیده‌ها از جمله نفوذ، کاهش مقدار عیوب، رشد دانه، لایه‌های چگالتر در ساختار لایه نازک و تشکیل دانه‌های ستونی می‌شود. در نتیجه چگالی نابجایی کاهش و رشد دانه با شیب کمتری افزایش می‌یابد. در این نمونه‌ها نیز به همین ترتیب به علت محدود شدن رشد غیرطبیعی ذرات نقره با رشد حرارتی در دماهای بالاتر از 450 K ، تغییرات چگالی نابجایی و رشد ذرات با شدت کمتری اتفاق می‌افتد [۱۰، ۱۱]. در این حالت به علت قفل شدن مرزدانه‌ها در محل تلاقی‌شان با سطح آزاد رشد دانه متوقف می‌شود [۱۰]. به نظر می‌رسد چون ذرات نقره در ابعاد نانومتری می‌باشند و دارای مرزدانه‌های بیشتری هستند اثر چاک حرارتی در دمای کمتری از تحقیقات دیگر رخ داده است. در شکل ۴ نتایج SEM نمونه‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه ۱ که انباشت لایه نقره در دمای زیرلایه پایین ($T_s/T_m < 0,28$) است، ذرات ریز نقره به همراه ذرات آگلومره نقره مشخص هستند. سپس با افزایش دمای زیرلایه در نمونه شماره ۳ ($0,28 < T_s/T_m < 0,36$) اندازه ذرات نقره افزایش می‌یابد و



شکل ۳: تغییرات اندازه دانه و چگالی نابجایی در نانولایه نقره کندوپاشی با افزایش دمای زیرلایه.



شکل ۴: تصاویر SEM لایه نقره کندوپاشی بر روی شیشه سفید در بزرگنمایی $1 \mu\text{m}$ در دماهای زیرلایه متفاوت.

اندازه دانه‌ها و چگالی نابجایی‌ها با افزایش دمای زیرلایه ثابت ماند اما در منطقه دوم با افزایش دما اندازه دانه افزایش و چگالی نابجایی کاهش یافت و در منطقه سوم نیز روندی به همین صورت با افزایش دما رخ داد اما با شدت کمتر و تقریباً ثابت بود و در نهایت این نمونه‌ها وارد منطقه چهارم نشدند. در منطقه سوم چون دمای زیرلایه زیاد و نیز ابعاد نقره نانومتری بود رشد غیرطبیعی نقره با چاک حرارتی محدود شد و باعث کاهش شدت افزایش اندازه دانه و کاهش چگالی نابجایی گردید.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق توسط روش کندوپاش مغناطیسی نانولایه و نانوذرات نقره بر روی شیشه سفید انباشت شد. لایه‌نشانی در دماهای متفاوت زیرلایه، ۳۰۰-۵۰۰ K انجام شد. با انجام آزمون‌های XRD و SEM مشخص شد که اندازه دانه‌های نقره با افزایش دمای زیرلایه رشد می‌کند و چگالی نابجایی کاهش می‌یابد. با پیروی نقره از مدل ساختاری تورنتون تغییرات اندازه دانه و چگالی نابجایی با دمای زیرلایه در این تحقیق به سه ناحیه $T_s/T_m < 0.28$ ، $0.28 < T_s/T_m < 0.36$ و $T_s/T_m > 0.36$ تقسیم شد. در ناحیه اول

۵- مراجع

1. R. Dannenberg, E. A. Stach, J. R. Groza, B.J. Dresser, In-situ TEM observations of abnormal grain growth, coarsening, and substrate de-wetting in nanocrystalline Ag thin Films, *Thin Solid Films*. 370(2000), 54-62.
2. M. Del Re, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot, P. Leclere, R. Lazzaroni, M. Wautelet, M. Hecq, Growth and morphology of magnetron sputter deposited silver films, *Surf. Coat. Tech.* 151-152(2002), 86-90.
3. P. Nostell, Preparation and optical characterisation of antireflection coatings and reflector materials for solar energy systems, PhD Thesis, Uppsala university (2000).
4. B. Karunagaran, R. T. R. Kumar, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, G. M. Rao, Influence of thermal annealing on the composition and structural parameters of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films, *Cryst. Res. Technol.* 37(2002), 1285-1292.
5. H. Savaloni, A. Taherizadeh, A. Zendehtnam, Residual stress and structural characteristics in Ti and Cu sputtered films on glass substrates at different substrate temperatures and film thickness, *Physica B*. 349(2004), 44-55.
6. D. W. Hoffman, J. A. Thornton, Effects of substrate orientation and rotating on internal stresses in sputtered metal films, *J. Vac. Sci. Technol.* 16(1979), 134.
7. V. der Fakultat Fur, Fundamental Processes in Growth of Reactive DC Magnetron Sputtered Thin Film, PhD Thesis, Aachen university (2004).
8. A. F. Jankowski, J. P. Hayes, Sputter Deposition of Metallic Sponges, 48th International symposium on the American vacuum society (2002).
9. D. W. Hoffman, J. A. Thornton, The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures, *Thin Solid Films*. 45(1977), 387.
10. W. W. Mullins, The effect of thermal grooving on grain boundary motion, *Acta. Metall.* 6(1958), 414.