

ساخت و مشخصه یابی نانومیله های NiO رشد یافته توسط اسپاترینگ RF: مطالعه خواص

اپتیکی و آب دوستی

ابراهیمی^۱، مهدی^۱، بیات^۱، امیر^۱؛ موشفغ، علیرضا^۲

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ پژوهشگاه علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش، ابتدا لایه های نازک نیکل به روش RF اسپاترینگ بر سطح زیر لایه لام آزمایشگاهی تشکیل گردید و سپس لایه های اسپاتر شده، در دماهای مختلف در محیط اکسیژن و در فشار اتمسفر پخت شدند. بر اساس تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار لایه های اکسید NiO به صورت نانومیله هایی به قطر ۳۰ تا ۴۰ نانومتر تعیین شد. با بررسی خواص اپتیکی، گاف انرژی لایه های نازک NiO بین ۳/۷-۳/۸ eV بدست آمد؛ همچنین سطح نمونه پخت نشده، با زاویه تماس ۱۱۰° از حالت آب گریزی پس از پخت در دمای ۳۰۰ °C به حالت آب دوستی با زاویه تماس ۳۳° تبدیل یافت.

Fabrication and characterization of NiO nanorods grown by RF sputtering: optical and hydrophilic study

Ebrahimi, Mahdi¹; Bayat, Amir¹ Moshfegh, Alireza²

¹ Physics Department, Sharif University of technology, Tehran, Iran

² Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of technology, Tehran, Iran

Abstract

In this research, at first RF sputtering method was used to grow thin films of nickel on the glass lame substrate and then the films were annealed at different temperatures in pure oxygen at atmospheric pressure. According to images analysis of scanning electron microscopy (SEM), the produced nanostructures have nanorod shape with diameter of about 30 - 40 nm. A band gap energy between 3.7 to 3.8 eV is measures based on optical measurements. In addition, it was also found that Contact Angle of unannealed specimen, was 110° indicating hydrophobic surface and reduce to 33° for the annealed sample at 300° C showing its state hydrophilicity.

کاربردها عبارتند از: تبدیل نور به جریان [۱]، لایه های فرو

مغناطیسی [۲]، سنسورهای گازی [۳]، خازن های

الکتروشیمیایی [۴]، الکتروود مثبت باطری [۵]، لایه های

الکتروکرومیک [۶]، سنسورهای مغناطیسی [۷].

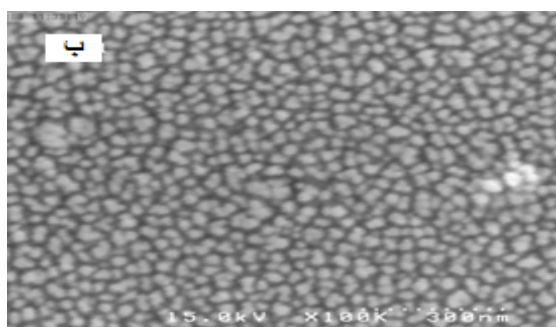
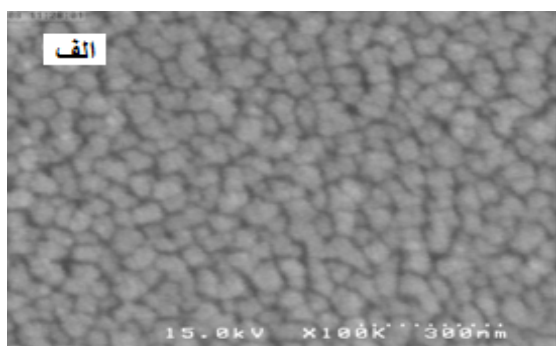
اکسید نیکل یک نیمه رسانای نوع p با ساختار نمک طعام گونه

و نیمه شفاف به رنگ سبز روشن است که گاف انرژی آن در

مقدمه

استفاده از ساختارهای اکسید نیکل به دلیل خواص ویژه آن در سال های اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. از طرف دیگر، با توجه به رشد سریع و پایداری شیمیایی، این لایه در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است؛ برخی از این

ماده هدف، عمل اسپاترینگ اتم های نیکل در اثر برخورد یون های آرگون به سطح ماده هدف شروع می شود. برای جلوگیری از نشستن آلودگی های روی سطح ماده هدف بر روی زیرلایه، عمل اسپاترینگ را به مدت ده دقیقه با پوششی به نام شاتر که جلوی زیرلایه را گرفته است، انجام گردید و سپس با چرخش شاتر عمل لایه نشانی به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. لازم به ذکر است که بازتاب توان اعمالی RF حدود اندازه گیری گردید. پس از اتمام لایه نشانی، نمونه های تهیه شده را در کوره لوله ای در محیط اکسیژن خالص در دماهای مختلف 1000°C و 3000°C و 5000°C به مدت ۴ ساعت پخت گردید؛ شیب دمایی برای رسیدن به دمای مورد نظر حدود برای کلیه نمونه ها استفاده شد، در پایان نمونه های پخت شده به تدریج در دمای اتاق سرد شدند.



شکل ۱: تصویر SEM از نیکل لایه نشانی شده بر سطح زیر لایه لام. الف) قبل از پخت (ب) پس از پخت در دمای 5000°C

نتایج و بحث

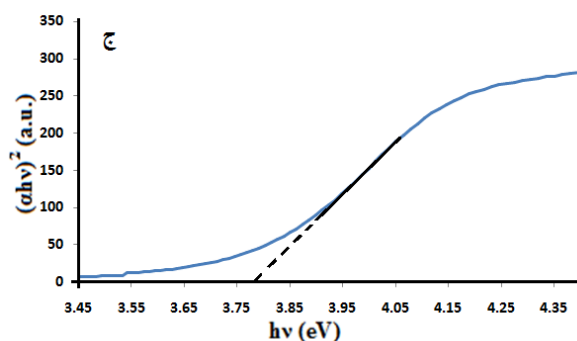
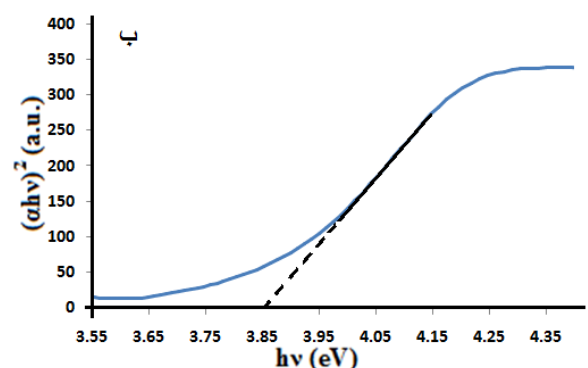
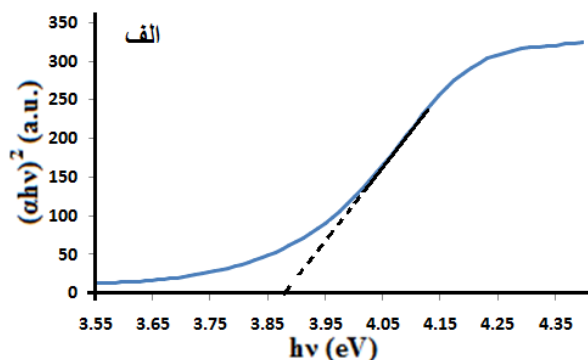
بر اساس تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص گردید که ساختار لایه های نازک پخت شده بصورت

محدوده $4\text{eV}-3/4\text{eV}$ گزارش شده است [۸]، لایه نازک اکسید نیکل را می توان به روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی تهیه نمود. از روش های فیزیکی می توان به موارد اسپاترینگ [۹]، تبخیر حرارتی در خلا [۱۰]، پرتو الکترونی [۱۱] و از روش های شیمیایی می توان به اکسیداسیون حرارتی [۱۲]، تبخیر شیمیایی [۱۳] و سل ژل [۱۴] اشاره کرد. در میان همه این روش ها، روش اسپاترینگ به دلایل نرخ لایه نشانی بالا (کاهش زمان لایه نشانی)، یکنواختی در لایه ایجاد شده در سطح زیرلایه و کنترل دقیق ترکیب شیمیایی لایه، مورد توجه محققین قرار گرفته است. در روش اسپاترینگ، خواص لایه تشکیل شده به پارامترهایی مثل دمای زیرلایه، فشار جزئی اکسیژن، توان تخلیه اسپاترینگ، فشار محیط گاز و همچنین نوع زیرلایه، بستگی دارد.

در این تحقیق، با استفاده از دستگاه اسپاترینگ مغناطیسی رادیوفرکانس RF، ابتدا لایه نازکی از نیکل بر روی زیرلایه لام آزمایشگاهی، لایه نشانی می شود و سپس در محیط اکسیژن پخت می گردد. دما پارامتری است که در انجام این تحقیق مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است، به نحوی که ابتدا نمونه های لایه نشانی شده در شرایط یکسان تهیه گردید و سپس در دماهای مختلف، پخت شدند. در ادامه خواص اپتیکی و آب دوستی این نمونه ها بررسی و مقایسه می گردند.

روش تجربی

ابتدا لام های شیشه ای که قرار است به عنوان زیرلایه برای لایه نشانی به کار رود را با آب و صابون شسته و به ترتیب به مدت ده دقیقه در بشر حاوی استون در دستگاه اولتراسونیک قرار داده و بعد از اتمام این مرحله پانزده دقیقه در بشر حاوی متانول در دستگاه اولتراسونیک قرار می دهیم. لام های تمیز شده را در داخل نگهدارنده زیرلایه قرار داده و در داخل دستگاه اسپاترینگ در فاصله هفت سانتی متری از سطح ماده هدف (دیسک نیکل به قطر ۲ اینچ و ضخامت ۲ میلی متر و با خلوص ۹۹/۹۹٪) قرار می دهیم؛ توسط ترکیب سری دو پمپ روتاری و دیفیوژن، محفظه لایه نشانی تا فشار زمینه 4×10^{-6} Torr تخلیه می شود. سپس این محفظه تا فشار 4×10^{-2} Torr از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ پر می شود. با اعمال توان 180W به سطح



شکل ۲- نمودار تغییرات منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv ، در دماهای مختلف: الف- (ب- ۱۰۰، ج- ۳۰۰، د- ۵۰۰°C)

دمای پخت تا 300°C ، سطح نمونه آب دوست شده و زاویه تماس به حدود 33° کاهش یافت. در نهایت با رسیدن به دمای 500°C همچنان سطح آب دوست باقی می ماند. با استفاده از معادله یانگ (۲) و داشتن نسبت سطح واقعی تماس به سطح ظاهری تماس (r) که توسط آنالیز آماری میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بدست می آید، می توان زاویه تماس را بدست آورد و

نانومیله بوده (شکل ۱) و قطر آنها در حدود 30 تا 40 نانو متر اندازه گیری شد. همچنین هنگامی که لایه ها در دمای 500°C پخت می شود، نانومیله های تشکیل شده یکنواخت تر شده و فاصله بین میله ها به وضوح افزایش یافته است؛ به عبارت دیگر نسبت سطح به حجم نمونه ها زیاد شده است.

برای محاسبه انرژی گاف این نانو میله ها از روش اپتیکی رابطه (۱) استفاده شد [۱۵]:

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

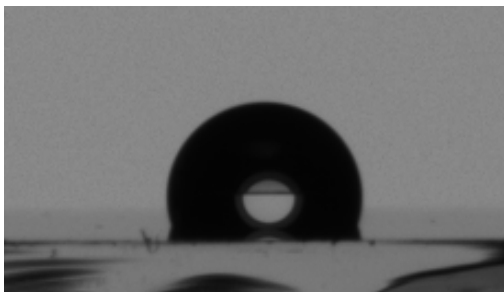
در این رابطه A یک ثابت، E_g انرژی گاف اپتیکی، α ضریب جذب و hv انرژی فوتون فرودی می باشد. مقدار n به نوع انتقال الکترونی که باعث جذب فوتون شده است بستگی دارد. مقدار n برای انتقال مستقیم الکترون گزارش شده است [۱۶].
منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv خطی است. با رسم خط مماس بر این منحنی و بدست آوردن محل تقاطع با محور hv مقدار انرژی گاف را می توان بدست آورد (شکل ۲).

این محاسبات برای سه نمونه که در دماهای 100°C ، 300°C و 500°C پخت شده است صورت گرفت و مقدار انرژی گاف برای این نمونه ها به ترتیب $3.87 \pm 0.01 \text{ eV}$ و $3.85 \pm 0.01 \text{ eV}$ و $3.77 \pm 0.01 \text{ eV}$ بدست آمد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش دمای پخت، انرژی گاف کاهش یافته است.

به منظور بررسی خواص آب دوستی نمونه ها، از روش متداول اندازه گیری زاویه تماس (θ) سطح نمونه با قطره آب استفاده گردید. شکل (۳) منحنی تغییرات زاویه تماس اندازه گیری شده را بر حسب دمای پخت نشان می دهد. لازم به ذکر است در این منحنی نیکل بدون پخت دارای زاویه تماس 110° درجه (آب گریز) در دمای اتاق می باشد.

با بررسی زاویه تماس قطره آب بر روی سطح نمونه پخت شده مشاهده شد که زاویه تماس تا دمای 100°C تقریباً ثابت می ماند و نمونه به صورت سطح آب گریز رفتار می نماید. اما با افزایش

بر طبق نتایج آزمایشات زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه ها مشاهده گردید که سطح آن ها از حالت آب گریزی قبل از پخت به حالت آب دوستی بعد از پخت، تغییر فاز می دهد .



شکل ۴: تصویر قطره آب بر سطح نمونه پخت شده در دمای $100^{\circ}C$ (آب گریز)

مرجع ها

- [۱]. Kamal H, Elmaghraby EK, Ali SA, Abdel-Hady A. *Thin Solid Films*; **483** (2005)330-339.
- [۲]. E. Fujil, A. Tomozawa, H. Toril, R. Takayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L328.
- [۳]. Hotovy I, Huran J, Siciliano P, Capone S, Spiess L, Rehacek V. *Sens Actuators B Chem*, **78** (2001) 126-132.
- [۴]. X. Wang, J. Song, L. Gao, J. Jin, H. Zheng, Z. Zhang, *Nanotechnology*, **16** (2005) 37.
- [۵]. Bogner M, Fuchs A, Scharnagl K, Winter R, Doll T, Eisele I. *Sens Actuators B Chem*, **47** (1998)145-152.
- [۶]. S.H. Lin, F.R. Chen, J.J. Kai, *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2008) 3357.
- [۷]. J. Qi, T. Zhang, and M. Lu, *Chem. Lett.*, **34** (2005) 180
- [۸]. J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn, W. Estada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **37** (1995) 33.
- [۹]. Nishizawa S, Tsurumi T, Hyodo H, Ishibashi Y, Ohashi N, Yamane M, et al. *Thin Solid Films*, **302** (1997)133-139.
- [۱۰]. Sasi B, Gopchandran KG. *Sol Energy Mater Sol Cells* **91**(2000) 1505-1509.
- [۱۱]. T.Seike, J. Nagai, *Sol.Ener gy Mater.*, **22** (1991) 107.
- [۱۲]. Song S, Xiao P. *Mater Sci Eng A*, **323** (2002);:27-31.
- [۱۳]. Yeh WC, Matsumura M., *Jpn J Appl Phys*, **36** (1997);:6884-6887.
- [۱۴]. Wang L, Zhang Z, Cao Y. J, *Ceram Soc Jpn*, **101**(1993) 227-229.
- [۱۵]. Yoldas, B.E.,D.P.Partlow , *Thin Solid Film*, **129** (1982) 1.
- [۱۶]. A. Karpinski, N. Ouldhamadouche, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 5767–5770.

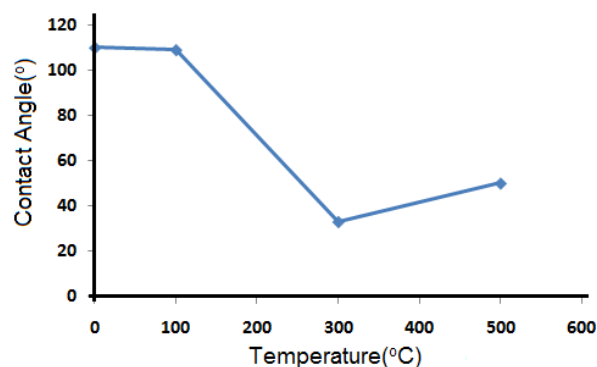
تعیین نمود که سطح از مدل Wenzel. معادله (۳) و یا مدل Cassie-Baxter. معادله (۴) تبعیت می کند.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}\cos\theta \quad (2)$$

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \quad (3)$$

$$\cos\theta_{CB} = \varphi(\cos\theta + 1) - 1 \quad (4)$$

در این روابط γ_{SG} و γ_{LG} و γ_{SL} به ترتیب کشش های سطحی بین جامد و گاز، مایع و گاز، جامد و مایع، φ کسری از سطح جامد که در تماس با مایع است.



شکل ۳: منحنی تغییرات زاویه تماس بر حسب دمای پخت

جدول ۱: مقادیر اندازه گیری شده زاویه تماس برای دما های مختلف

نمونه	دمای پخت (°C)	اندازه گیری اول (°)	اندازه گیری دوم (°)	اندازه گیری سوم (°)	میانگین زاویه (°)
۱	بدون پخت	۱۱۳	۱۰۵	۱۱۲	۱۱۰±۵
۲	۱۰۰	۱۰۸	۱۰۹	۱۱۰	۱۰۹±۱
۳	۳۰۰	۳۲	۳۰	۳۵	۳۳±۳
۴	۵۰۰	۴۷	۵۰	۵۴	۵۰±۴

نتیجه گیری

نانو میله های اکسید نیکل به روش ترکیبی اسپاترینگ RF-اکسیداسیون حرارتی بر روی زیرلایه لام، در دماهای مختلف ساخته و پخت شدند .

با بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، مشخص شد در محدوده دمایی $100^{\circ}C$ تا $500^{\circ}C$ با افزایش دما انرژی گاف کاهش می یابد.