

ساخت آرایه‌ای از نانوساختارهای گل کلم-مانند طلا در دستگاه کندوپاش مگنترونی

جریان مستقیم

حمزه نورالهی^۱، محمدآقا بلوری‌زاده^۱، عباس بهجت^{۲،۳}^۱ گروه فیزیک و فوتونیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران^۲ گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران^۳ گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

چکیده

در این تحقیق ما نانو ساختارهای شاخه‌ای شده گل کلم-مانند از طلا را بر روی نانو مخروطهای بال حشره زنجره مو به عنوان قالب زیر لایه رشد دادیم. برای این منظور از منبع انباشت گازی دستگاه کندوپاش مگنترونی جریان مستقیم بدون فیلتر جرم استفاده کردیم. مشاهده شد که شرایط اعمالی دستگاه کندوپاش مگنترونی جریان مستقیم همچون فشار گاز و توان تخلیه در اتاقک انباشت نشست خوشه‌های باردار را کنترل می‌کند. با تغییر شرایط اعمالی ساختارهایی متفاوت رشد داده شد. این نانوساختارهای طلا با هندسه سطحی گل کلم-مانند با آنالیزهای تصویربرداری روبشی الکترونی (SEM)، طیف نگاری پاشندگی-انرژی پرتو-EDX) بررسی شدند. همچنین خواص اپتیکی این آرایه از نانوساختارهای شاخه‌ای شده طلا بررسی شد. کاهش میزان بازتابش نور به علت بدام اندازی نورناشی از اثرات پلاسمونی استفاده از این ساختارها را برای جذب پهن‌باند نور در ادوات فوتولتایی پیشنهاد می‌دهد.

Fabrication of branched gold cauliflower-like nanostructure arrays in dc magnetron sputtering system

Nourolahi H¹, Bolorizadeh MA¹, and Behjat A^{2,3}¹Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran² Photonics Research Group, Engineering Research Centre, Yazd University, Yazd, Iran³ Atomic and Molecular Groups, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd, Iran.

Abstract

In present work the growth of branched gold (Au) cauliflower shaped nanoparticles on Cicada's wing nanocone arrays have been investigated. The gas aggregation dc magnetron sputtering nanocluster source was employed for fabrication of the samples. It was observed that the operating conditions of dc magnetron sputtering such as gas pressure in the aggregation chamber and discharge power controls deposition of charged clusters. By changing the operational conditions different nanocauliflower-like structures were grown on nanocones. This Au nanostructure with cauliflower shaped surface feature was monitored using scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer analysis. The optical properties of this branched gold nanostructure arrays were also studied. A reduction of light reflection and consequent light trapping suggests use of this branched structure for achieving broadband light absorption in Photovoltaic devices, as a result of the plasmonic effects.

مقدمه

اندکی برای سنتز نانوساختارهای شاخه‌دار شده طلا وجود دارد که به طور عمده مبتنی بر گالوانیزاسیون ذرات طلا [۴] هستند. نانوذرات گل کلم-مانند طلا به عنوان ساختارهای شاخه‌دار شده توسط روشهای الکتروشیمیایی در محیط‌های آبی ساخته شده‌اند [۳، ۴]. یک روش "خشک" با استفاده از انباشت گازی در منبع نانوخوشه کندوپاش مگنترونی در مد رادیو-فرکانسی به کار برده شده است تا نانو ذرات نیمه رسانای شاخه‌دار شده سنتز

مواد ساختاریافته نانویی از فلزات نجیب به علت مورفولوژی و خواص ویژه‌شان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و در زمینه‌های مختلف اپتیکی، الکتریکی، کاتالیزوری و زیست-پزشکی استفاده شده‌اند [۱، ۲]. تلاشهای بسیاری صورت گرفته است تا روشهای جدیدی برای ساخت نانوساختارهای طلا با مورفولوژی و اندازه خاص یافت شود [۳]. با این حال هنوز روشهای "شیمیایی-تر"



مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملی خلأ ایران

دانشگاه مازندران

۲۰۲۱ و آبان ۱۳۹۴

آماده‌سازی نمونه‌ها در سیستم انباشت گازی

لایه‌نشانی نانو ذرات طلا بر اساس فرآیند انباشت گازی با استفاده از روش کندوپاش مگنترونی جریان مستقیم توسط دستگاه DSR1, Nanostructured Coating Co. انجام شد. فرآیند لایه‌نشانی در یک اتاقک خلا انجام شد و زیرلایه‌ها در فاصله ۹۰ میلیمتری از مگنترون جریان مستقیم (به قطر تقریبی ۸۰ میلیمتر) وعمود بر محور منبع خوشه ثابت شد. نانو خوشه‌های طلا توسط ورق هدف طلا در دمای اتاق توسط منبع کندوپاش مگنترونی تولید شدند. فشار اولیه در اتاقک لایه‌نشانی 7×10^{-6} میلی‌بار قرار داده شد. در مدت انجام لایه‌نشانی با گاز آرگون فشار اعمالی از ۰/۱۳ تا ۰/۱۷ میلی‌بار متغییر شد. توان تخلیه در این مدت در محدوده ۱۲۰ و ۱۷۵ وات قرار داشت. آهنگ جریان گاز آرگون بین ۴۰ تا ۵۵ استاندارد سانتیمترمکعب بر دقیقه (SCCM) تنظیم شد. نمونه‌های A (شیشه/طلا)، B (شیشه/FTO/طلا)، C1، C2، C3 (بال زنجیره مو/طلا) در شرایط اعمال مختلف پارامترهای فشارگاز و توان مگنترون آماده‌سازی شدند. در حین انجام لایه‌نشانی پارامترهای دیگر شامل فاصله از مگنترون و دمای گاز ثابت بودند.

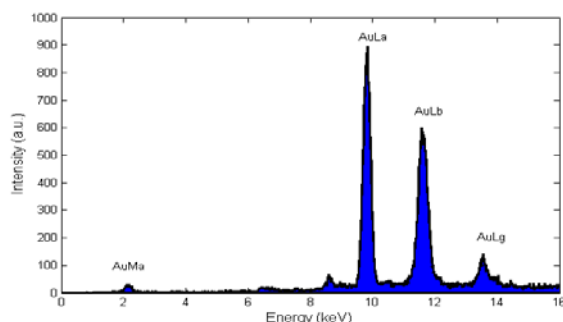
نتایج و بحث

تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های A و B در شکل ۱. نشان داده شده‌اند که ساختار هندسی خاصی در آنها دیده نمی‌شود. همچنین تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های C_1 ، C_2 و C_3 به همراه تصویر زیر لایه (C_0) در شکل ۲ آمده است. شرایط اعمالی جریان گاز و توان تخلیه متفاوت در فرآیند لایه‌نشانی در جدول ۱ ارائه شده است. در نمونه C_3 آرایه از گل کلم‌های رشد داده شده از طلا نمایان شده است. در شکل ۳ آنالیز طیف‌نگاری پاشندگی-انرژی پرتو- X (EDX) ارائه شده است تا ترکیب شیمیایی نانو گل کلم‌های انباشته شده در دستگاه کندوپاش را مشخص نماید. در الگوی EDX قله‌های قوی AuLa، AuLb و AuLg دیده می‌شود که نشئت گرفته از آرایه‌های سطحی طلا نانو ساختار یافته می‌باشند.

شود [۵]. این روش ساخت بسیار شبیه به روش تبخیر لیزری است [۵]. نانو ساختار سازی بر اساس قالب-دهی یک روش امیدبخش در بافت زنی در سلول‌های خورشیدی است [۶]. قالب‌های-زیستی الهام بخش محققان بوده، تا از نانو ساختارهای طبیعی به منظور بررسی و استفاده از خواص ویژه آنها بهره‌برند [۷]. نانو ساختارهای سطحی بال حشره زنجیره مو خواص اپتیکی ویژه ای را نشان می‌دهد که از بافت هندسی آن که شامل آرایه‌ای از نانو مخروط‌های سطحی است ناشی می‌شود [۷]. ما در این مقاله یک روش عملی برای ساخت آرایه‌ای از نانوجل کلم‌های طلا بر روی زیرلایه ازبال حشره زنجیره مو را با استفاده از منبع نانو خوشه انباشت گازی در اتاقک دستگاه کندوپاش مگنترونی جریان مستقیم ارائه داده‌ایم. این آرایه از نانو ساختارهای گل کلم طلا با استفاده از تصویربرداری روبشی الکترونی (SEM)، میکروسکوپ آنالیز پاشندگی-انرژی پرتو- X (EDX) مشخصه‌یابی شدند. خواص اپتیکی این آرایه از نانو ساختارهای شاخه‌ای شده طلا بررسی شد. کاهش میزان بازتابش نور به علت بدام‌اندازی نور ناشی از اثرات پلاسمونی استفاده از این ساختارها را برای جذب پهن‌بند نور در ادوات فوتوولتایی را پیشنهاد می‌دهد.

مواد و روشها

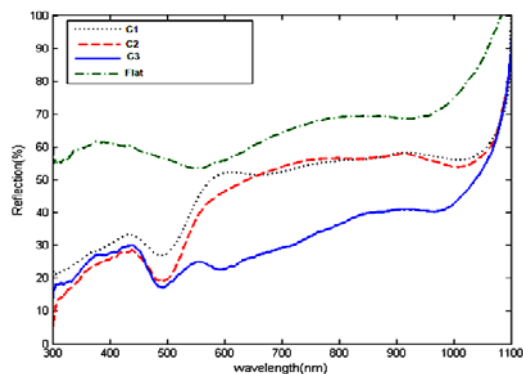
سه زیرلایه مختلف شامل شیشه، شیشه/FTO و بال حشره زنجیره مو (*Cryptympana atrata Fabricius*) که شامل آرایه‌ای از نانو مخروط‌ها بر سطح آن است انتخاب شدند. زیرلایه‌های نمونه در مساحت سطح 7×10 میلی‌مترمربع برش داده شدند و قبل از استفاده کامل استریل شدند. برای پاک‌کردن آلودگی‌های جذب شده به‌طور فیزیکی بر سطح آنها، نمونه‌ها در آب دوبار تقطیر در دستگاه آلتراسونیک و در حدود ۱۰ دقیقه شسته شدند. سپس نمونه‌ها در همین دستگاه به مدت ۳۰ دقیقه در استون شسته شدند تا چربی‌هایی که نانو مخروط‌های روی بال را به هم چسبانده است به‌طور کامل پاک شود و برای برطرف‌کردن باقیمانده استون بر روی نمونه‌ها، آنها را به مدت ۲۰ دقیقه با آب دوبار تقطیر در آلتراسونیک قرار می‌دهیم. در نهایت نمونه‌ها در دمای اتاق خشک شدند.



شکل ۳. الگوی EDX از آرایه نانو گل کلم های طلا.

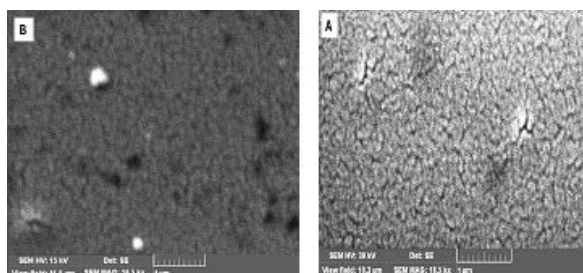
جدول ۱. شرایط اعمالی متفاوت در اتاقک انباشت گازی

	C1	C2	C3
فشار گاز آرگون (mbar)	13×10^{-2}	15×10^{-2}	17×10^{-2}
توان تخلیه (W)	۱۲۰	۱۴۰	۱۷۵

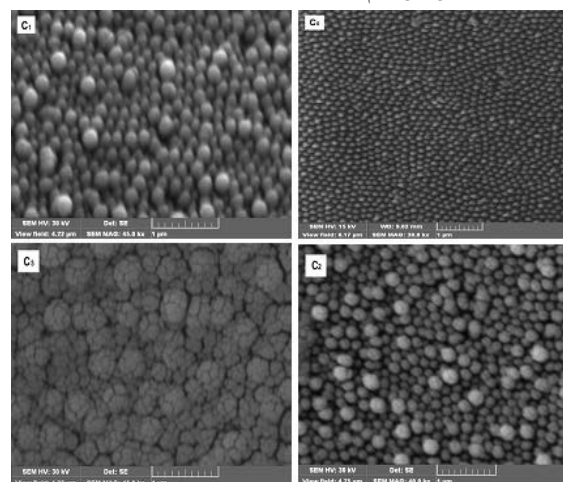


شکل ۵. طیف شدت بازتابش نور از نمونه های نانو ساختار یافته طلا (C1, C2, C3) در مقایسه با نمونه مسطح، بر حسب طول موج نور فرودی.

مدل های نشست-پخش-انباشت (DDA) و پخش انباشت محدود (DLA) توسط بهاتاچاریا ارائه شدند [۸] و بنا بر مدل DLA یک خوشه با اضافه شدن ذرات مجزا به هم تشکیل می شود. تعداد متناهی از این ذرات ابتدا به ناحیه تشکیل ذرات بزرگتر وارد می شوند و با الحاق به یکدیگر در اثر برخوردهای صورت گرفته به هم انباشت می شوند. سه مرحله در تشکیل آرایه نانوذرات شاخه دار شده و از جمله آنها ساختار گل کلم-مانند قابل تشخیص است: (۱) انباشت اتمهای طلا به داخل ذرات کوچک در اتاقک خلا دستگاه کندوپاش، (۲) رشد لایه رسانا فلزی از ذرات طلا بر روی زیرلایه که دارای لبه های سطحی تیز است، (۳) انباشت مورفولوژی گل کلم-مانند شاخه دار شده توسط برخورد ذراتی که متعاقباً فرود



شکل ۱. تصویر SEM طلای لایه نشانی شده بر روی زیرلایه (A) شیشه، و (B) شیشه/FTO در شرایط توان تخلیه ۱۷۵ وات و فشار گاز 17×10^{-2} میلی بار (شرایط تشکیل گل کلم در نمونه C3).



شکل ۲. تصویر SEM مربوط به بال حشره زنجره مو (C0)، و طلای لایه نشانی شده بر روی آن (C1, C2, C3) با شرایط لایه نشانی متفاوت ذکر شده در جدول ۱.

طیف بازتابش شدت نور از سطح نمونه ها و مقایسه آن با نمونه طلای لایه نشانی شده بر سطح شیشه کاملاً مسطح در شکل ۵ آمده است. میزان بازتابش سطحی در نمونه گل کلم به میزان قابل توجهی از نمونه های دیگر پایین تر بوده و بطور میانگین برای محدوده طیفی نور مرئی ۲۵٪ است. اساس عملکرد منبع نانو خوشه مبتنی بر تبخیر ماده خوشه در منابع انباشت گازی در کندوپاش مگنترونی جریان مستقیم است. با وارد شدن جریان یک گاز خنثی همچون گاز آرگون (Ar) به داخل ناحیه انباشت خوشه ها به حالت اشباع کامل می رسند و رشد خوشه های اولیه را موجب می شوند. انباشت خوشه ها بر روی سطح در چارچوب



مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملی خلأ ایران

دانشگاه مازندران

۲۰ و ۲۱ آبان ۱۳۹۴

همچنین سطح مسطح، میزان بدام اندازی نور بیشتر و کاهش میزان بازتابش بیشتری را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

با بررسی انجام‌شده نشان داده شد که شرایط عملی دستگاه کندوپاش مگنترونی جریان مستقیم همچون فشار گاز و توان تخلیه در اتاقک انباشت، نشست خوشه‌های باردار را کنترل می‌کند. به نظر می‌رسد با کنترل شرایط عملی در دستگاه کندوپاش نیروی دافعه کولونی بین ذرات فرودی باردار و لبه‌های نوک تیز سطحی فلزی ناشی از وجود نانومخروط‌های قالب زیر لایه بال حشره به گونه‌ای تنظیم می‌شود که موجب ایجاد شاخه در لایه می‌شود. در نهایت لایه‌نشانی حاصل شده یک مورفولوژی شبیه گل کلم را بوجود می‌آورد.

می‌آیند. ما حدس می‌زنیم در مرحله سوم (فرود ذرات فلزی باردار بر روی لایه فلزی باردار با بار همنام و دارای لبه‌های نوک تیز) حضور یک نیروی دافعه کولونی بین ذرات فرودی و لبه‌های نوک تیز سطحی فلزی، موجب ایجاد شاخه در لایه نشسته شده می‌شود، که در نهایت یک مورفولوژی شبیه گل کلم را به وجود می‌آورد. وجود لبه‌های نوک تیز بر روی لایه فلزی در مرحله دوم ناشی از وجود نانومخروط‌های قالب زیر لایه بال حشره است؛ در نتیجه زیر لایه با هندسه خاصش به همراه شرایط عملی در دستگاه کندوپاش عوامل اصلی تشکیل آرایه گل کلم طلا خواهد بود.

اثر افزایش طول انباشت بر روی اندازه نانوذرات این است که نانوذرات زمان بیشتری و در نتیجه احتمال بیشتر دارند تا به صورت ذرات بزرگتر انباشت کنند [۵]. از طرف دیگر افزایش توان تخلیه معمولاً موجب افزایش انرژی میانگین گاز آرگون در اتاقک انباشت می‌شود و تعداد اتم‌های کندوپاش شده افزایش می‌یابد [۹]. گاز آرگون به عنوان یک گاز بافر برای تشکیل خوشه عمل می‌کند که عامل کندوپاش هم است. افزایش فشار گاز در نتیجه افزایش نرخ جریان آرگون منجر به افزایش اندازه خوشه می‌شود [۱۰].

وجود انبوهی از فضاهای خالی در ساختار شاخه‌دار شده نانوگل کلم-مانند موجب خواص اپتیکی ویژه‌ای از جمله در طیف بازتابش نور از سطح آن می‌شود. این فضاهای خالی سه بعدی در سطح گل کلم می‌تواند عامل کاهش میزان شدت بازتابش در طیف طول موجی پهن‌بند به علت بدام اندازی نور در گپ‌های زیرطول‌موجی می‌شود. با وجود اینکه نسبت ارتفاع به تناوب آنها بالا نیست و در نتیجه می‌تواند ساختارهای کارآمدی جهت استفاده در الکتروود مقابل سلول‌های خورشیدی باشند. به طور فیزیکی، منشأ کاهش بازتابش پهن باند برانگیخته‌شدن پلاسماهای جایگزیده در آرایه نانوگل کلم طلا است که این امر به علت قسمت منفی ثابت دی‌اکتریک طلا است و در نتیجه فرود نور بر روی سطح آن با پلاسماهای سطحی کوپل شده و کاهش میزان بازتابش سطحی را مشاهده می‌کنیم. نانو گل کلم‌ها به علت داشتن نسبت مساحت سطح به حجم بیشتر درمقایسه با سایر نمونه‌ها و

[۱] Gong J., Li G. and Tang Z. "Self-assembly of noble metal nanocrystals: fabrication, optical property, and application.", *NanoToday* 2012; 7: 564-85.

[۲] Li S.Y., Wang M. "Branched metal nanoparticles: a review on wet-chemical synthesis and biomedical applications." *Nano Life*. 2012; 2: 1230002.

[۳] Ren H-X, et al. "A cauliflower-like gold structure for superhydrophobicity". *Journal of colloid and interface science*. 2009; 334: 103-7.

[۴] Wang L., Imura M., Yamauchi Y. "Tailored synthesis of various Au nanoarchitectures with branched shapes". *Crystal Engineering Communication*. 2012; 14: 7594-9.

[۵] Tang W, et al. "Formation and Photoluminescence of "Cauliflower" Silicon Nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015; 119: 11042-7.

[۶] Yang Y., et al., "Nanoimprint of dehydrated PEDOT: PSS for organic photovoltaics," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 485301, 2011.

[۷] Hong S.-H., et al., "Replication of cicada wing's nano-patterns by hot embossing and UV nanoimprinting". *Nanotechnology*, 2009; 20: 385303.

[۸] Bhattacharyya S., et al. "Growth and melting of silicon supported silver nanocluster films". *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009; 42: 035306

[۹] Hippler R., et al. "Characterization of a magnetron plasma for deposition of titanium oxide and titanium nitride films". *Contributions to Plasma Physics*. 2005; 45: 348-57.

[۱۰] Ganeva M., et al. "Mass Spectrometric Investigations of Nano-Size Cluster Ions Produced by High Pressure Magnetron Sputtering". *Contributions to Plasma Physics*. 2012; 52: 881-9.