

تأثیر افزودن مس بر روی نانو ساختار اکسید روی

فاطمه روزبان^۱، نرگس فجری بردر^۱، سید محمد حسینی^۱، مجید ابراهیمی زاده ابریشمی^۱^۱ گروه فیزیک (آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک) دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

اثر افزودنی مس بر روی خواص نانو پودرهای اکسید روی تهیه شده به روش سل-ژل با ترکیب $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0.00, 0.02, 0.05$) مورد مطالعه قرار گرفته است. در دمای تکلیس $500^\circ C$ نمونه های $Zn_{1-x}Cu_xO$ به ازاء ($x=0.00, 0.02$) دارای ساختار ورتسایت هستند ولی در نانو پودر $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ فاز ثانویه منوکلینیک مشاهده شد. ساختار نانو پودرها با استفاده از پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصه‌یابی نوری با استفاده از طیف سنجی فرسرخ انجام گردید. و تأثیر مس بر طیف بازتابش در محدوده‌ی فرسرخ میانی مورد تحلیل قرار گرفت. در ناحیه ی فرابنفش نیز، گاف نوری با استفاده از طیف جذب محاسبه شد که شاهد کاهش گاف نوری با افزایش درصد مس بودیم.

The effect of doping Cu on ZnO nanostructures

Roosban, Fateme¹; Ghajari Bardar, Narges¹;
Hosseini, Seyed Mohammad¹; Ebrahimizadeh Abrishami, Majid¹

¹ Department of Physics (Material and Electroceramic Laboratory), Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

In this work, the effect of Cu on properties of Zn nanopowder prepared by sol-gel technique with composition of $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0.00, 0.02, 0.05$) have been studied. The results indicated that when the sample $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0.00, 0.02$) calcinated at $500^\circ C$ the structure is wurtzite, but secondary monoclinic phase were observed in sample $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$. The structure of nanopowders was studied by X-ray diffraction. Optical characterization was performed by IR spectroscopy and the effect of Cu on reflectance spectrum in mid-IR region was investigated. In UV region the optical gap decrease with increasing Cu content.

PACS No. 61

مقدمه

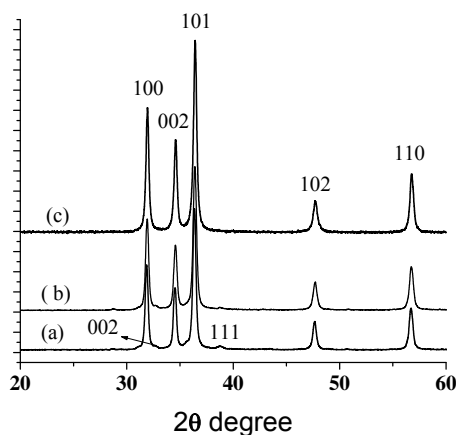
چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، مقاومت کافی در مقابل پرتوی ماورای بنفش، داشتن ثابت دی الکتریک متوسط و ضریب شکست بالای آن است. به‌عنوان نمونه کاربردهای فراوانی در ساخت قطعاتی مانند گسیلنده‌های نوری فرابنفش، وریستورها، اقطعات لکترونیک شفاف با توان بالا، مبدل‌های پیزوالکتریک، حسگرهای گازی، پنجره‌های هوشمند، سلولهای خورشیدی، استفاده در صنعت چاپ (فتوکپی) و صنایع رنگرزی دارد.

نانو ساختارهای ZnO در طول سالهای اخیر به‌خاطر خصوصیات قابل توجه آنها برای کاربردهای الکتریکی و فتوالکتریکی توجه خیلی زیادی را به خود جلب کرده اند.

اکسید روی ماده‌ای است به‌رنگ سفید که در شرایط محیطی و تعادل ترمودینامیکی دارای ساختار ورتسایت می‌باشد. این ساختار دارای سلول واحد هگزاگونال با پارامترهای شبکه a و c با نسبت تقریباً $c/a = \sqrt{8/3}$ می‌باشد [۱]. اکسید روی یک نیمرسانای شفاف نوع n یکی از مهمترین نیمرسانای ترکیبات II-VI است که دارای گاف انرژی مستقیم در حدود 3.3 الکترون ولت است.

مصارف زیاد اکسید روی مربوط به‌عایق بودن آن در مقابل جریان الکتریسیته و هدایت ظرفیت حرارتی زیاد خاصیت

در شکل ۱، طیف پراش پرتوی X برای نانوپودرهای $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0/00, 0/02, 0/05$) که در دمای $500^\circ C$ تکلیس شده بودند، آورده شده است. ساختار بلوری نمونه‌ها با درصد ناخالصی ($x=0/00, 0/02$) ورتسایت، به صورت تک فاز و بیشترین شدت پراش مربوط به صفحه‌ی [۱۰۱] است، ولی در نانوپودر $Zn_{0/95}Cu_{0/05}O$ فاز ثانویه منو کلینیک ظاهر می‌گردد. این فاز مربوط به افزودنی CuO می‌باشد و در نمودار شکل ۱ الف مشخص شده است. برای رسیدن به یک نمونه تک فاز با این درصد مس بایستی دمای تکلیس را بالا ببریم. از طرف دیگر افزودنی مس باعث افزایش ثابت‌های شبکه (c) می‌شود. زیرا در ساختار ورتسایت، یون Cu^{+2} با شعاع یونی ($0/057=nm$) به جای یون Zn^{+2} با شعاع یونی ($0/060=nm$) جایگزین می‌شود [۳]. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش درصد مس عرض نیم پهنای (FWHM) قله‌ها افزایش می‌یابد، که محاسبه اندازه میانگین نانو ذرات از رابطه شرر تاییدی بر این امر است (مشاهده می‌شود که با افزایش درصد مس اندازه نانو ذرات کاهش می‌یابد).



شکل ۱: طرح پراش پرتو X از نانوپودرهای تهیه شده در دمای تکلیس $500^\circ C$ و با درصدهای متفاوت مس، (a) $0/05$ ، (b) $0/02$ ، (c) $0/00$

در جدول ۱ ثابت‌های شبکه و میانگین اندازه ذرات برای نمونه‌های $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0/00, 0/02, 0/05$) نشان داده شده است. ثابت شبکه با افزایش مقدار مس افزایش می‌یابد.

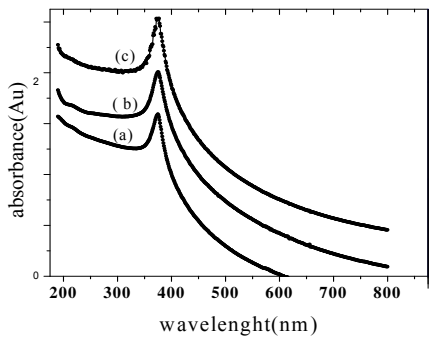
افزودن آلاینده‌های مناسب می‌تواند سبب تغییر اندازه گاف انرژی و ویژگی‌های فیزیکی آن شود، با توجه به کاربرد وسیع نانو پودر ZnO ، بررسی اثر ناخالصی‌های مختلف بر روی خواص آن از جمله Cu می‌تواند مفید باشد. بهر حال در این پژوهش، نانوپودر $ZnO:Cu$ که با روش سل-ژل ساخته شده و اثرات ناخالصی مس بر ویژگی‌های ساختاری ZnO مورد مطالعه قرار گرفته است.

روش ساخت نمونه‌ها

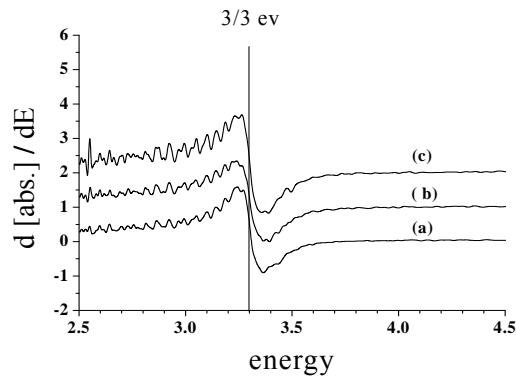
برای ساخت نانو پودر اکسید روی با افزودنی مس به روش سل-ژل با فرمول $Zn_{1-x}Cu_xO$ به ازای ($x=0/00, 0/02, 0/05$) حلال‌ها ایزوپروپانل و آب دو بار تقطیر (به نسبت مولی ۲/۱: [آب]/[ایزوپروپانول]) را با هم حل می‌کنیم [۲]. استات روی $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ و استات مس $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ را در دمای $40^\circ C$ به محلول اولیه اضافه کرده و حدود ۳۰ دقیقه در همان دما با همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. دی اتانول آمین (پلیمر ساز) و اسید استیک (کمپلکس ساز) را جداگانه با هم حل می‌کنیم و به محلول اولیه اضافه می‌کنیم. بعد گذشت ۲۰ دقیقه به یک سل شفاف خواهیم رسید. در مرحله بعدی سل حاصل را در دمای $110^\circ C$ به مدت ۲ ساعت رفلکس می‌کنیم. سپس برای ۱۴ ساعت در دمای $90^\circ C$ سل را در حمام روغن قرار می‌دهیم تا حلال‌های آن تبخیر شود. ژل بدست آمده را مستقیماً در حرارت $140^\circ C$ قرار می‌دهیم و با افزودن مقدار کمی اسید نیتریک عمل سوختن را انجام می‌گیریم. پودر حاصل را آسیاب نموده و در دمای $500^\circ C$ تکلیس می‌کنیم.

نتایج

تعیین ساختار و اندازه ذرات - طرح‌های پراش پرتوی X -
برای نانو پودرهای حاصل از روش سل-ژل توسط دستگاه XRD با مشخصات لامپ $CuK\alpha$ ($\lambda=0/15406nm$) مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۳: نمودار جذب بر حسب طول موج برای نانو پودرها با درصد ناخالصی ۰/۰۵ (a)، ۰/۰۲ (b)، ۰/۰۰ (c)



شکل ۴: نمودار دیفرانسیل اول جذب نسبت به انرژی فوتون، بر حسب انرژی با درصد ناخالصی های (a) ۰/۰۵، (b) ۰/۰۲، (c) ۰/۰۰

جدول ۲: گاف نوری نانو ساختارهای Zn_{1-x}Cu_xO

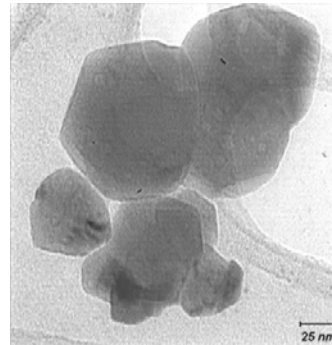
درصد مس	۰/۰۰	۰/۰۵	۰/۰۲
مکان قله جذب (eV)	۳/۳۱۰	۳/۲۹۵	۳/۳۰۳
گاف نوری (eV)	۳/۲۹	۳/۲۷	۳/۲۸

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) اطلاعاتی در مورد ساختمان شیمیایی یک نمونه در اختیار ما می‌گذارد و همچنین برای شناسایی گروه های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. طیف FTIR معمولاً از نمونه هایی به شکل فیلم به دست می‌آید، برای تهیه فیلم مناسب می‌توان مواد را به صورت بسیار ریز آسیاب کرده و سپس آن را با پودر KBr کاملاً مخلوط و توسط دستگاه

جدول ۱: ثابت شبکه و اندازه میانگین نانوپودر اکسید روی با افزودنی مس

درصد مس	۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۵
مکان قله [۱۰۱] (درجه)	۳۶/۴۲۲	۳۶/۳۹۴	۳۶/۳۵۲
پهنا در نیم ارتفاع (درجه)	۰/۳۳۳	۰/۳۳۶	۰/۳۳۹
ثابت های شبکه (Å)	a=۳/۲۴۶۶ c=۵/۱۹۸۱	a=۳/۲۴۹۸۲ c=۵/۲۰۰۰۰	a=۳/۲۴۹۸۲ c=۵/۲۰۶۶۱
اندازه میانگین ذرات (nm)	۲۹/۶۶	۲۹/۳۸	۲۹/۱۱

تصویر TEM از نانو ذرات اکسید روی در شکل ۲ نشان داده شده است. اندازه ذرات تقریباً ۳۰ nm و شکل ذرات تقریباً به صورت کروی هستند.

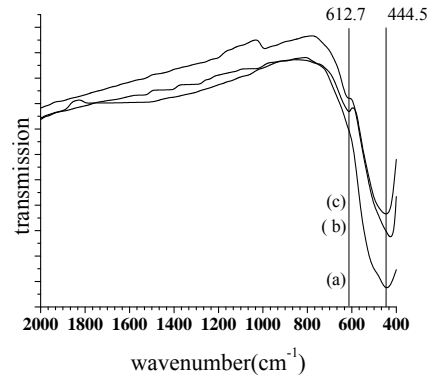


شکل ۲: عکس TEM از نانو پودر ZnO در دمای تکلیس ۵۰۰ °C

خواص اپتیکی - برای بررسی اثر درصد ناخالصی مس بر ویژگیهای اپتیکی نانو ذرات به ویژه گاف انرژی نانو ذرات، از نمونه‌ها طیف جذب اپتیکی در محدوده طول موج مرئی (۸۰۰-۲۰۰ nm) گرفته شده است. با افزایش درصد مس قله جذب به سمت طول موجهای بزرگتر جابجا می‌شود، که در شکل ۳ مشاهده می‌شود. برای تعیین گاف اپتیکی E_g ابتدا از نمودار جذب بر حسب انرژی فوتون، دیفرانسیل می‌گیریم و نتایج در شکل ۴ رسم شده است. اولین بیشینه این نمودار در لبه افت نمودار در انرژی‌های پایین‌تر، نشان دهنده گاف انرژی است [۴]. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود انرژی گاف با افزایش درصد مس کاهش می‌یابد.

پرس مخصوص به قرص مناسب برای گرفتن طیف FTIR تبدیل کرد.

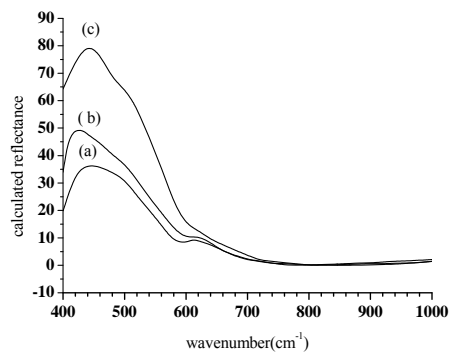
این طیف برای نانو پودرهای حاصل ($x = 0.0, 0.2, 0.5$) که در دمای 500°C تکلیس شده اند در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵: طیف FTIR عبوری برحسب عدد موج برای نانو پودرهای $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.5$

در طیف FTIR یک نوار جذبی قوی حول 444cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به پیوند Zn-O است. با حضور ناخالصی مس علاوه بر این، یک نوار جذبی دیگر در 612cm^{-1} مشاهده می‌شود.

با استفاده از طیف عبوری، طیف بازتاب را بدست می‌آوریم و در شکل ۶ رسم شده است. فرورفتگی در طیف بازتاب متناظر با قله ای در جذب است.



شکل ۶: طیف بازتابی محاسبه شده از طیف عبوری طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بر حسب عدد موج بین محدوده $400-1000\text{cm}^{-1}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.5$

نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش ساخت سل-ژل نانو پودرهایی با فرمول $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ به ازای ($x = 0.0, 0.2, 0.5$) تهیه گردید. در این روش پودرهای بسیار ریز باهمگنی بسیار بالا در کنار مراحل ساخت کمتر و همچنین به دلیل عدم لزوم آسیاب کاریهای طولانی تولید می‌شود. از مزایای دیگر این روش پایین بودن دمای تکلیس آن است. نمونه‌ها در دمای 500°C تکلیس شدند. نتایج مشخصه‌یابی نشان می‌دهد که نانو پودر با ترکیب $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ دارای یک فاز ثانویه می‌باشد. باید برای افزایش حلالیت مس در ZnO لازم است دمای تکلیس را افزایش داد.

مرجع‌ها

- [1] U. Qzgur, "A comprehensive review of ZnO materials and devices" J. Appl. Phys. 98. 041301 (2005).
- [2] K Das, S Ray, S Chaudhuri & A B Maity, "Structural and luminescence properties of sol-gel derived Cu doped ZnO films" Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 47, (2009) 377-382
- [3] G. Z. Xing, J. G. Tao, G. P. Li, Z. Zhang, L. M. Wong, S. J. Wang, C. H. A. Huan and T. Wu, "Doping Cu into ZnO Nanostructures" Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 47, (2009) 378-379
- [4] A. E. Morales, E. S. Mora and U. Pall, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructure" Revista Mexicana de F'isicas, Vol. 53 (2007) 18-22.