

دهمین همایش دانشجویی فناوری نانو، ۲۳ تا ۲۵ شهریور ۱۳۹۰
دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران



بررسی نظری اثر مس بر خواص الکترونیکی نانوپودر اکسیدروی

فجرى بدر نرگس؛ حسینی سید محمد*؛ روزبان فاطمه؛ کمپانی احمد

آزمایشگاه الکتروسرامیک گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش نانوپودر ZnO:Cu باروش سل-ژل احتراقی ساخته شد، ساختار نانوپودرها با استفاده از پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرارگرفت و ثابت‌های شبکه محاسبه شد. در ناحیه فرابنفش، گاف نوری با استفاده از طیف جذبی محاسبه شد. سپس با استفاده از داده های تجربی اثر مس بر اکسیدروی به طور نظری با استفاده از کد WIEN2k و تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد مطالعه قرار گرفته و در پایان نتایج تجربی و نظری مقایسه شده است که نشان دهنده کاهش گاف نوری اکسیدروی با ناخالصی مس می‌باشد.

واژه های کلیدی: اکسیدروی، مس، سل-ژل، طیف پراش اشعه ایکس، نظریه تابعی چگالی، چگالی حالت‌ها، ساختار نواری

شاخه تخصصی: نانوفیزیک

مقدمه

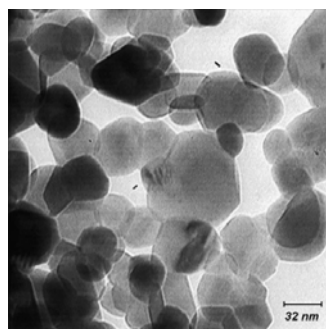
اکسیدروی یک نیم رسانای نوع n با گاف نواری مستقیم ۲/۳eV در دمای اتاق است [۱]. اکسیدروی دارای انرژی فعال سازی اکسیتون حدود ۶۰ میلی ولت است که نشر اکسیتونی موثر در دمای اتاق را مجاز می کند؛ بنابراین برای وسایل الکترواپتیکی مفید می باشد [۲]. اکسیدروی دارای ضریب شکست بالا، رسانش حرارتی، و ویژگی های آنتی باکتریال، محافظ UV و غیره است، بنابراین به عنوان افزودنی در مواد و محصولات متفاوت مورد استفاده قرار می گیرد [۳]. با توجه به نیازهای کاربردی، افزودن ناخالصی مناسب به نانو پودر و لایه نازک اکسیدروی برای کاهش گاف نواری آن اهمیت دارد. اخیرا دانشمندان دریافته اند که عناصر گروه IB نظیر Cu, Ag و Au می تواند بهترین انتخاب برای کاهش گاف نواری آن باشد [۴]، در این میان Cu انتخاب مناسبی است.

مواد و روش ها

در این پژوهش برای ساخت نانوپودر ZnO:Cu به روش سل-ژل، از استات روی دوآبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) و استات مس یک آبه ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) به عنوان واکنشگرها، ایزوپروپانول و آب دو بار تقطیر به عنوان حلالها، اسید اسیتیک و دی اتانول آمین به ترتیب به عنوان کمپلکس ساز و پلیمرساز استفاده شده است. برای مشخصه یابی نمونه ها، طیف پراش پرتو ایکس و تصویر TEM گرفته شده است. سپس مطالعات نظری با استفاده از کد WIEN2k در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT صورت گرفته است.

نتیجه ها و بحث

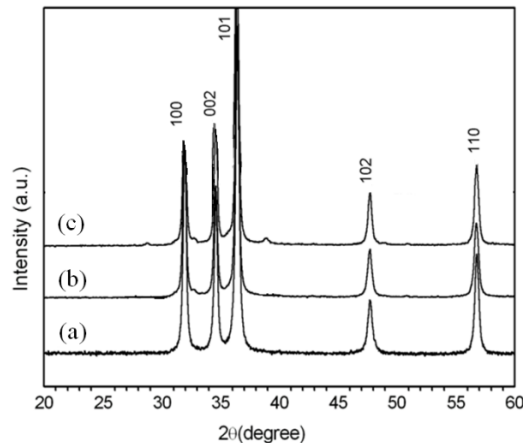
نانوپودرهای تهیه شده به روش سل-ژل احتراقی در دمای $500^\circ C$ تکلیس شدند. برای مطالعه ی خواص میکروسکوپی، از نانوپودر ZnO تکلیس شده در دمای $500^\circ C$ تصویر TEM گرفته شده، شکل (۱) نشان می دهد که اندازه ذرات حدودا $38nm$ و شکل ذرات تقریبا به صورت کروی است.



شکل (۱): تصویر TEM از نانوپودر ZnO در دمای تکلیس $500^\circ C$

برای مطالعه ی خواص ساختاری نانوپودرهای ZnO:Cu، از نمونه ها طیف XRD گرفته شده است. شکل (۲) طرح پراش نانوپودرهای $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0.00, 0.02, 0.04$) تکلیس شده در دمای $500^\circ C$ را نشان می دهد. شدت زیاد قله ها نشان دهنده ی این است که ساختار به خوبی شکل گرفته است. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتوی ایکس در جدول (۱) خلاصه شده است. برای محاسبه گاف اپتیکی E_g از نمونه ها در ناحیه فرابنفش طیف جذبی UV

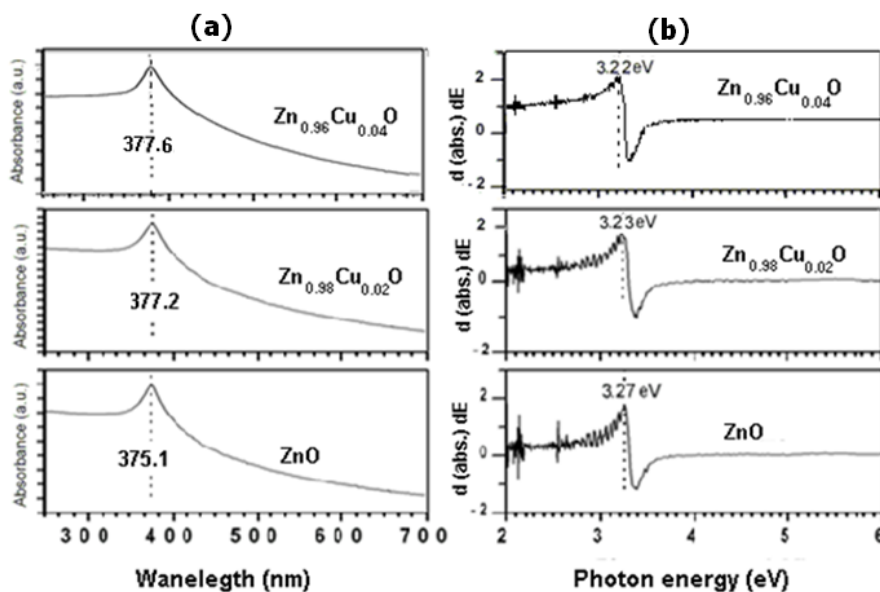
گرفته شده است. برای به دست آوردن گاف، ابتدا از نمودار جذب بر حسب انرژی فوتون، دیفرانسیل گرفته شد. اولین بیشینه‌ی این نمودار در لبه‌ی افت نمودار در انرژیهای پایینتر، نشان‌دهنده‌ی گاف انرژی است [۵]. همانطور که در شکل (۳) مشخص است، گاف نوری با افزایش درصد مس کاهش یافته است.



شکل (۳): طرح پراش نانوپودرهای ZnO:Cu با درصدهای ناخالصی (a) ۰/۰۰، (b) ۰/۰۲ و (c) ۰/۰۴، تکلیس شده در ۵۰۰°C

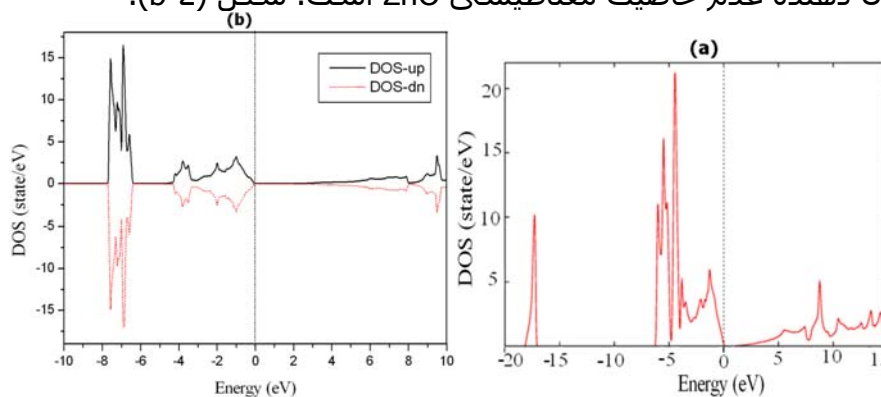
جدول (۱): نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس

نمونه	پهنا در نیم ارتفاع (درجه)	اندازه بلورکها (nm)	ثابت‌های شبکه (Å)
Pure ZnO	0.333	25.11	a=3.20443 c=5.33581
Zn _{0.98} Cu _{0.02} O	0.336	24.89	a=3.2400 c=5.1836
Zn _{0.96} Cu _{0.04} O	0.338	24.74	a=3.2427 c=5.1801



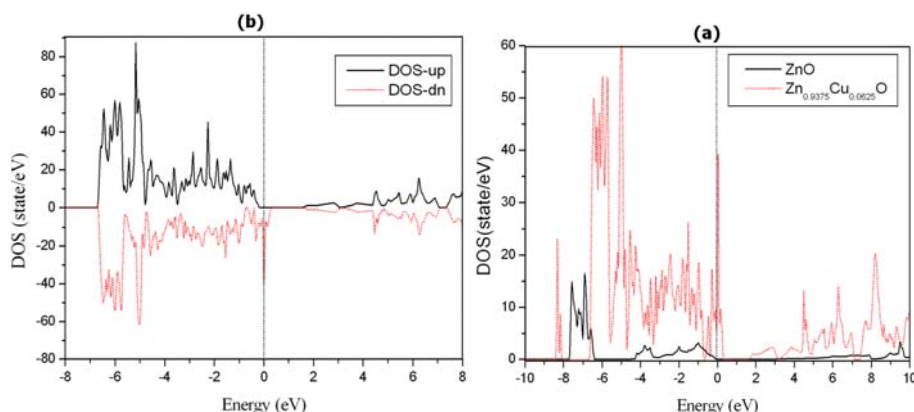
شکل (۲): (a) نمودار جذب بر حسب طول موج (b) نمودار دیفرانسیل اول جذب نسبت به انرژی فوتون، بر حسب انرژی برای نانو پودرهای ZnO:Cu

محاسبات نظری با استفاده از کد WIEN2k در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با روش (FP-LAPW) و با تقریب (GGA) و (GGA+U) انجام شده است [۶،۷،۸]. شعاع کره-های مافین-تین برای اکسیژن، روی و مس به ترتیب $1/7 \text{ a.u}$ ، $1/9 \text{ a.u}$ و $1/8 \text{ a.u}$ و ثابت-های شبکه در فاز وورتسایت را با استفاده از نتایج طیف XRD که در جدول (۱) آورده شده در نظر می گیریم. شکل (a-۴) چگالی حالت های کلی ZnO را با دو تقریب GGA+U و GGA نشان می دهد. در تقریب GGA گاف 0.7 eV اندازه گیری شد که بادر نظر گرفتن پارامتر U گاف افزایش یافته و به گاف تجربی نزدیک می شود. همچنین در نظر گرفتن عمل اسپین پلارایز نشان دهنده عدم خاصیت مغناطیسی ZnO است. شکل (b-۴).

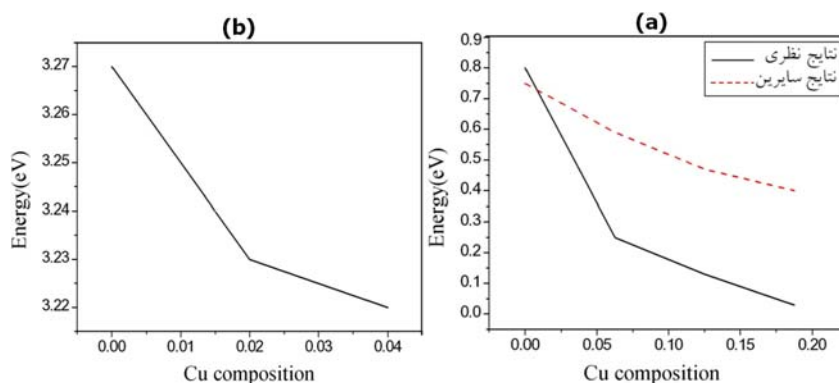


شکل (۴): چگالی حالت های ZnO، (a) با تقریب GGA، (b) با تقریب GGA+U

بین اوربیتال های $2p$ اتم اکسیژن و اوربیتال های $3d$ اتم روی هیبریدشدگی وجود دارد با افزودن ناخالصی مس به اکسیدروی این هیبریدشدگی بین اوربیتال های $2p$ اتم اکسیژن و اوربیتال های $3d$ اتم مس رخ می دهد که از حالت قبل قوی تر می باشد و این امر موجب کاهش گاف می شود و با افزایش درصد مس کاهش گاف بیشتر می شود. همچنین برای نمونه های $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x=0.0625, 0.125, 0.1875$) با در نظر گرفتن پارامتر U و عمل اسپین پلارایز در تقریب GGA+U چگالی حالت ها به دو طیف متفاوت اسپین بالا و اسپین پایین تقسیم می شوند که نشان دهنده این است که افزودن مس به اکسید روی خالص موجب ایجاد خاصیت مغناطیسی شده است. شکل (۵) چگالی حالت های کلی اکسیدروی خالص و ترکیب $Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O$ را با تقریب GGA+U نشان می دهد. در شکل (۶) کاهش گاف انرژی با افزایش درصد به اکسیدروی با نتایج نظری سایرین [۹] و همچنین با کار تجربی صورت گرفته در این پژوهش مقایسه شده است.



شکل (۵): چگالی حالت های (a) ZnO و (b) Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O با تقریب GGA+U



شکل (۶): کاهش گاف با افزایش درصد مس (a) نتایج نظری (b) نتایج تجربی

نتیجه گیری

نتایج تجربی نشان داد که افزودن ناخالصی مس به اکسیدروی خالص موجب کاهش گاف می شود. و این نتیجه با محاسبات و نتایج نظری تایید شد، که علت اصلی کاهش گاف همپوشانی قوی بین اوربیتال های ۲p اتم اکسیژن و اوربیتال های ۳d اتم مس می باشد. همچنین وجود مس موجب پیدایش خاصیت مغناطیسی شد.

مراجع

- [1] Ü. Özgür, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [2] D. C. Look, Mater. Sci. Eng., B 80 (2001) 381.
- [3] G. Hughes and N. R. McLean, "Zinc oxide tape: a useful dressing for the recalcitrant finger-tip and soft-tissue injury.
- [4] Z. Long, L. Peng-Fei, Y. Zhong-Yuan, L. Yu-Min, W. Dong-Lin, Y. Han, " First – principles study of electronic and optical properties in wurtzite Zn_{1-x}Cu_xO", Chin.Phys. B. 19 (2010) 056104.



- [5] A. E. Morales, E. S. Mora and U. Pal, "Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of un-supported Nanostructures", *Revista Mexicana de Fisica* 53 (2007) 18-22.
- [6] J. P. Perdue, J. A. Chivalry, S. H. Vodka, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Violas, "Atoms, Molecules, Solid, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation," *Phys. Rev. B* 46, (1992), pp.6671-6687.
- [7] M. Peterson, F. Wagner, L. Hunger, M. Schaffer, P. Balham and K. Schwarz, "Improving the Efficiency of FL-LAPW Calculations," *Computer Physics Communications*, 126, (2000), pp.294-309.
- [8] P. Blaha and K. Schwarz, WIEN2k. Vienna University of Technology Austria, (2002).
- [9] A. A. Serdobintsev, E. I. Burylin, A. G. Veselov, O. A. Kiryasova, and A. S. Dzhumaliev, "Refractive Index and Lattice Constant of Zinc Oxide Films