بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید مس با ناخالصی آهن تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز

حسینی مشهدطرقی ،آسیه سادات [۱،۲]*؛ شاه طهماسبی، ناصر [۱،۲]؛ رضایی رکن آبادی ،محمود[۱]؛ باقری محققی ،محمد مهدی[۳]؛ *آژیر ،الهه* [۱،۲]؛ *مداحی، پری سادات* [۱،۲]

[۱] گروه فیزیک ، دانشکده علوم پایه ، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد
[۲] مرکز پژوهشی علوم فناوری نانو، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد
[۳] دانشکده فیزیک ، دانشگاه علوم پایه دامغان ، دامغان
A_hoseini25@yahoo.com

چکیده

لایه های نازک نانوساختار اکسید مس با درصدهای متفاوت ناخالصی آهن $Cu_{1-x}Fe_xO$ (x=0,0.05,0.10,0.15) توسط روش شیمیایی اسپری پایرولیزیز با اندازه متوسط ۳۷ نانومتر در دمای ۴۰۰°C تهیه شدند. آنالیز ساختاری و ریخت شناسی از نانوساختارهای به‌دست آمده به‌ترتیب توسط طرح پراش اشعه X و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. مطالعات اپتیکی و بررسی طیف جذبی لایه های نازک سنتز شده با استفاده از طیف سنج(UV-Vis) نشان می‌دهد که گاف انرژی اپتیکی نانوساختارها، با افزایش درصد ناخالصی افزایش می یابد. در این تحقیق تاثیر افزودن ناخالصی آهن در ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نمونه ها مطالعه شد.

واژه‌های کلیدی: **لایه های نازک نانوساختار ، اسپری پایرولیزیز، اکسید مس، گاف انرژی اپتیکی**

۱- مقدمه

دو شکل معمول اکسید مس، کوپروس اکساید (Cu_2O) و کوپریک اکساید (CuO) هستند [۱]. کوپریک اکساید یک نیم رسانا ی نوع P با ساختار شبکه تک میلی(monoclinic) دارای باند انرژی ۱/۲-۱/۷ eV در دمای اتاق و با پارامترهای شبکه a=۴/۶۸۳۷ Å , b=۳/۴۲۲۶Å , c =۱/۱۲۸۸Å و °۵۴ / ۹۹=β است [۲] در حالی که کوپروس اکساید یک نیم رسانای نوع p با ساختار شبکه مکعبی با گاف انرژی مستقیم ۲/۰eV است [۳, ۲]. ویژگی های بسیار خوب CuO موجب شده تا از آن در کاربرد های مختلفی هم‌چون کاتالیست‌های غیرمتجانس، حسگرهای گازی، سویچ های نوری،

سلول های خورشیدی، رسانه های ذخیره مغناطیسی، الکترود های لیتیوم-یون، ابزار نشر میدان و غیره استفاده گردد[۸-۴]. نانومواد اکسید فلزی هم‌چون (CuO,Cu_2O)، اکسید آهن (Fe_2O_3,FeO,Fe_3O_4) و اکسید روی (ZnO) دارای ویژگی های فیزیکی-شیمیایی منحصربه‌فردی هستند که ناشی از تاثیر اندازه کوانتومی وسطح موثر وسیع می‌باشد به طوری که با حالت توده(Bulk) آنها متفاوت است[۹]. سنتز لایه های نازک اکسید مس تاکنون توسط روش های مختلفی مانند لایه نشانی بخار شیمیایی(CVD) [۱۰]، سل- ژل؛ غوطه وری و چرخشی [۱۱,۱۲] ، الکتروشیمیایی [۱۳] و روش اسپری پایرولیزیز [۱۴] انجام شده است. تاکنون گزارشی مبنی بر تاثیر افزودن اکسید آهن (Fe_2O_3) در اکسید مس به عنوان ناخالصی و به منظور بررسی خاصیت ساختاری و اپتیکی مشاهده نشده است.

در این تحقیق سنتز نانوساختارهای لایه نازک اکسید مس با درصد های مختلف آهن (CuO:Fe) توسط روش اسپری پایرولیزیز با موفقیت انجام شد و علاوه بر ویژگی های ساختاری، خواص اپتیکی آن‌ها نیز بررسی شد.

۲- روش کار:

لایه نشانی لایه های نازک اکسیدمس با درصدهای مختلفی از ناخالصی آهن با روش شیمیایی اسپری پایرولیزیز در دمای ۴۰۰°C و روی بستر شیشه ای انجام شد که یک روش آسان، مقرون به صرفه و قابل کنترل است. برای تهیه لایه‌های نازک اکسیدمس به روش اسپری پایرولیزیز از استات مس یک آبه $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ به عنوان منبع حاوی مس با غلظت M ۰/۰۵ استفاده شد و در ۱۰۰cc آب مقطر حل شد. دلیل استفاده از استات مس در اینجا حلالیت بسیار خوب آن در آب مقطر بدون نیاز به هیچ‌گونه ماده افزودنی و تولید سریع رادیکال‌های Cu-O در محلول است. از نیترات آهن ۶ آبه $Fe(No_3)_3.6H_2O$ به عنوان منبع حاوی آهن برای تهیه نسبت مولی Fe/Cu در درصد های مختلف (۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵) استفاده شد. محلول به مدت تقریبی نیم ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد تا محلول کاملا شفاف و همگن جهت انجام لایه نشانی به‌دست آید. با افزودن یون‌های آهن به محلول، رنگ آن به سبز تغییر می‌کند و هرچه درصد ناخالصی آهن اضافه شده افزایش یابد محلول تیره‌تر خواهد شد.

۲-۲ مشخصه یابی:

مشخصه یابی ساختاری نمونه ها توسط طیف‌سنج پراش پرتو X مدل (D8 Adnance Bruker) در طول موج ۰/۱۵۴ nm (CuK_α) و در محدوده $۲۰° \leq 2\theta \leq ۸۰°$ با گام ۰/۰۴ ° انجام شد. با استفاده از فرمول شرر، اندازه متوسط بلورک‌ها ۳۷nm تخمین زده شد.

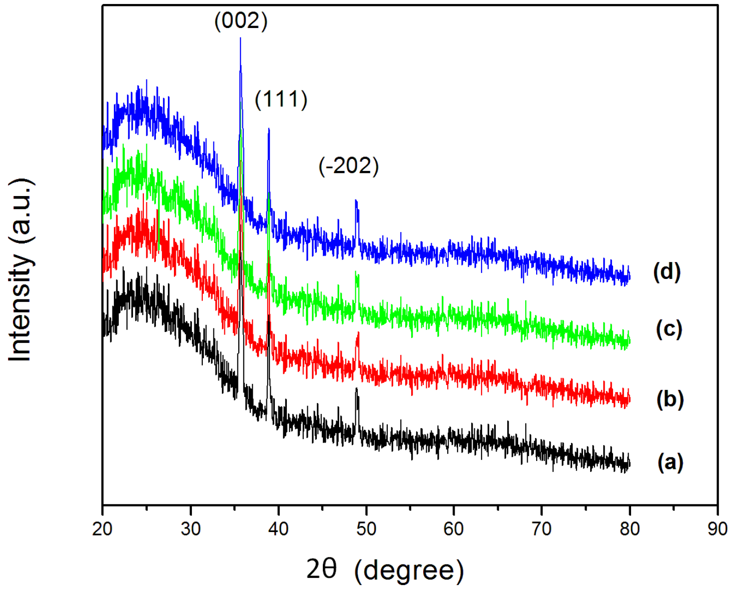
برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های بدست آمده از طیف سنج UV-Vis مدل (UVD 2950) در محدوده طول موج ۳۰۰-۱۰۰۰nm استفاده شد. برای مشاهده دانه‌بندی نمونه‌ها و بررسی

مورفولوژی لایه‌ها از روش‌های تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل Leo1450VP با قدرت تفکیک ۲nm استفاده شد.

۲-۳ نتایج و بحث:

۲-۳-۱ مطالعه ساختاری

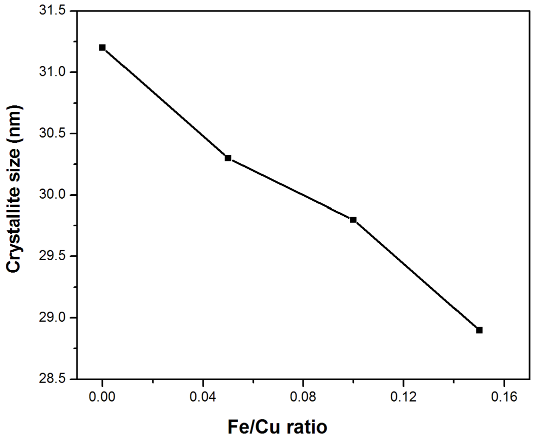
شکل .۱ طرح XRD نمونه های تهیه شده در دمای $400\ ^{o}C$ را نشان می دهد. مطابق با طرح پراش قله ارجح در زاویه۳۶٫۱ =2θ مربوط به صفحه (۰۲۲) ساختار تک‌میلی اکسید مس (II) است که حاکی از حضور فاز اکسید مس(ساختارتک میلی) با گروه فضایی C2/c می باشد. علاوه بر آن دو قله دیگر فاز CuO مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۲-) در زوایای ۳۸٫۸ =2θو ۴۸٫۹ =2θ دیده می‌شود. زمینه آمورف طرح پراش که در شکل دیده می‌شود مربوط به بستر شیشه ای می‌باشد که در لایه-نشانی از آن استفاده شده است. به دلیل نزدیکی شعاع یونی اتم مس (۰/۷۳Å) و اتم آهن (۰/۶۴Å)، فاز مربوط به ناخالصی آهن Fe^{+3} در طرح پراش دیده نمی‌شود و این امر نشان دهنده جایگزین شدن یون Fe^{+3} در ساختار Cu^{+2} و افزایش بی نظمی است. با افزایش میزان ناخالصی آهن در ساختار مس، اندازه نانوبلورک‌ها روند کاهشی از خود نشان می‌دهد. شکل ۲. نمودار تغییرات اندازه متوسط نانوبلورک‌ها بر حسب افزایش میزان ناخالصی آهن را نشان می‌دهد.



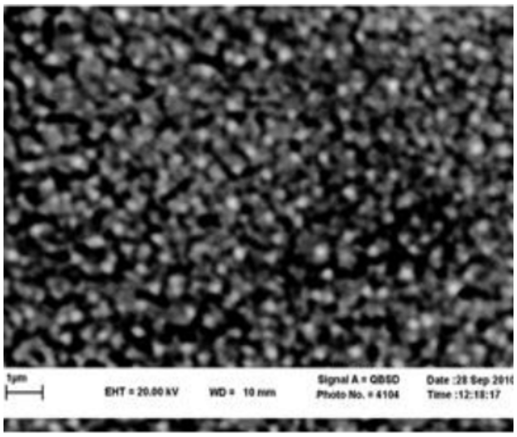
شکل ۱. طرح XRD نانوساختارهای لایه نازک اکسید مس با a)CuO ، b) 5% ، c) 10% و d) 15% ناخالصی آهن

شکل ۳. تصویر SEM لایه‌های نازک تهیه شده اکسید مس (الف) و اکسید مس با ۱۰٪ (ب) و ۱۵٪ (ج) ناخالصی آهن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر به دست آمده دیده می‌شود، با

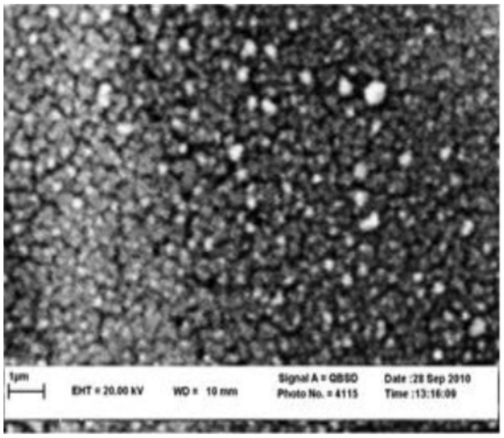
افزایش میزان ناخالصی آهن در ساختار شبکه اکسید مس لایه‌هایی با سطح یکنواخت تری به‌دست آمده است، به‌طوری با افزایش آهن از ۵٪ تا ۱۵٪ اندازه دانه‌ها نیز به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است.



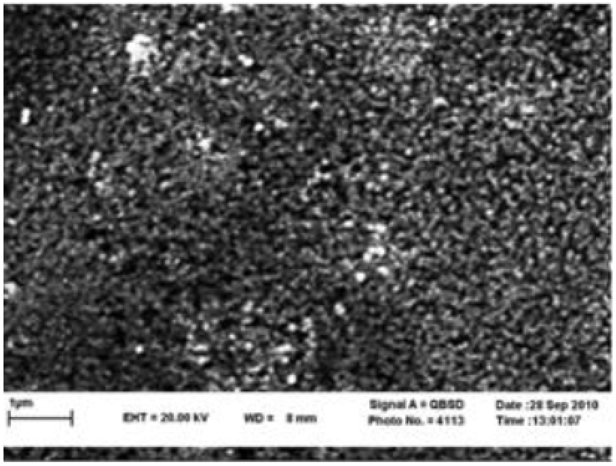
شکل ۲. نمودار تغییرات اندازه متوسط نانو بلورک‌ها بر حسب افزایش میزان ناخالصی آهن



الف)



ب)



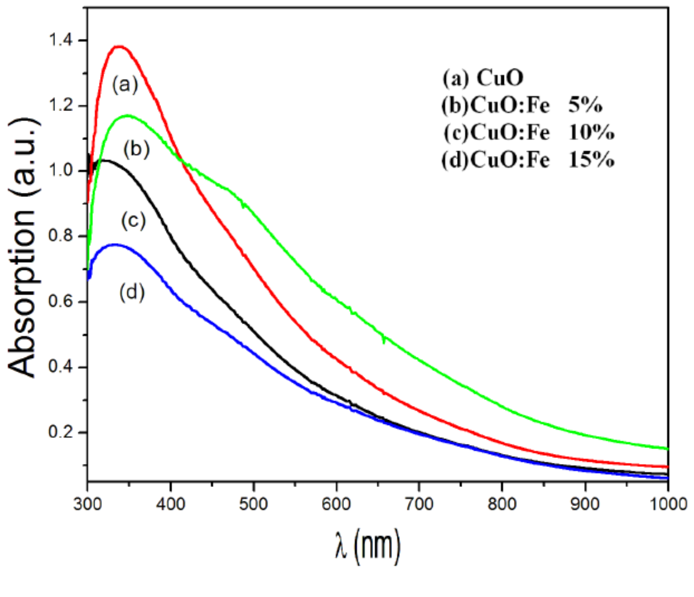
ج)

شکل ۳. تصاویر SEM تهیه شده از لایه‌های نازک CuO:Fe به روش اسپری پایرولیزیز
الف) نمونه CuO خالص، ب) ۱۰٪ و ج) ۱۵٪ ناخالصی آهن

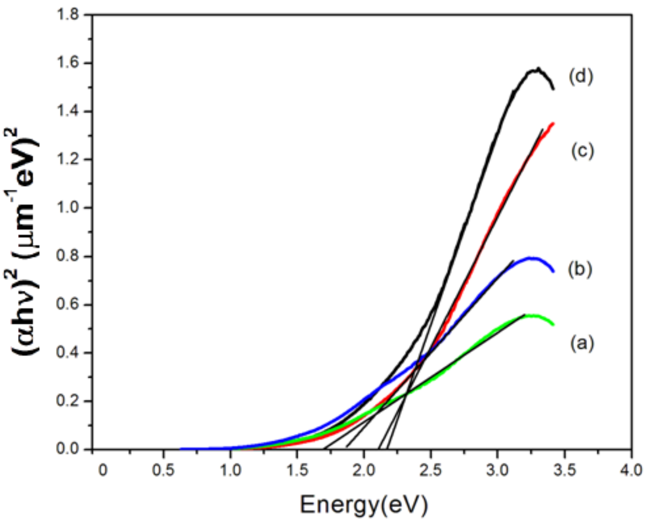
۲-۳-۲ مطالعه اپتیکی:

شکل ۴. جذب اپتیکی نمونه ها را در دمای اتاق در محدوده طول موج nm ۱۰۰۰-۳۰۰ نشان می‌دهد. گاف انرژی اپتیکی لایه های نازک با استفاده از رابطه تاوک (Tauc) $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)^n$ محاسبه شد. در این رابطه α همان ضریب جذب اپتیکی ، hν انرژی فوتون فرودی، A یک ثابت و E_g گاف انرژی است. با استفاده از طیف UV-Vis نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب hν رسم کرده، E_g گاف انرژی به دست می آید. گاف اپتیکی لایه های نازک اکسید مس نسبت به حالت توده (bulk ;۱/۲ev) آن بزرگتر است و این به دلیل محدودیت های کوانتومی ناشی از اندازه ذرات است. طبق شکل ۴. یک لبه جذب اپتیکی با افزایش میزان ناخالصی آهن در ساختار اکسید مس به آرامی تغییر کرده و به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. به طوری که از طول‌موج nm ۳۲۷ مربوط به طیف اکسید مس خالص به طول موج nm ۳۴۱ مربوط به نمونه با ۱۵٪ ناخالصی رسیده است، و دلیل کاهش جذبی که در قله طیف‌ها مشاده می‌شود را می‌توان افزایش مشارکت آهن در ساختار مس دانست.

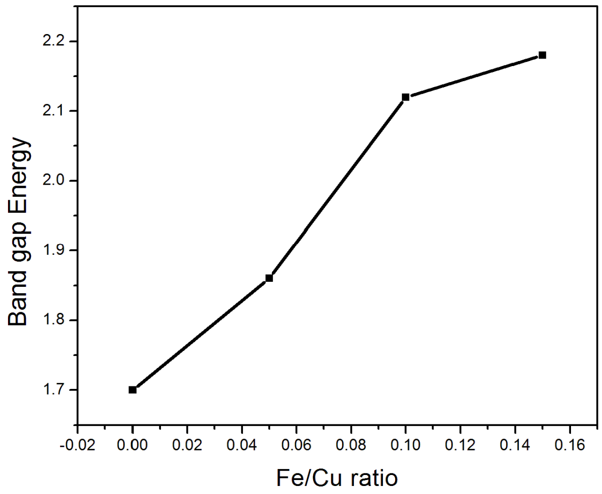
برای تعیین گاف انرژی مستقیم لایه‌ها، نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب (hν) را رسم کرده و محل تقاطع اولین تغییر شدید (که به صورت افزایشی است) با محور hν، گاف انرژی(E_g) لایه‌ها را خواهد داد. شکل ۵. نمودار گاف انرژی لایه‌ها را نشان می‌دهد. دلیل افزایش گاف انرژی با افزایش میزان ناخالصی را می‌توان کاهش اندازه نانو ساختارها دانست. این جابجایی گاف انرژی که به سمت انرژی-های بالاتر و طول موج‌های کوتاه‌تر است؛ به افزایش نظم بلوری، کاهش پراکندگی و افزایش چگالی الکترون‌ها در نانو ساختارهای لایه نازک منجر می‌شود (اثر برشتین - موس) شکل ۶. تاثیر افزایش میزان ناخالصی آهن را در افزایش گاف انرژی لایه‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۴. منحنی جذب اپتیکی لایه های نازک تهیه شده



شکل ۵. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی ، a) اکسید مس خالص، اکسید مس با b) ۵٪، c) ۱۰٪ و d) ۱۵٪ آهن



شکل ۶. تغییرات گاف انرژی با افزایش ناخالصی آهن

۳- نتیجه گیری:

لایه های نازک CuO:Fe با گستره اندازه (۶۰nm-۳۰) با موفقیت توسط روش اسپری پایرولیزیز در دمای ۴۰۰°C تهیه شدند. تاثیر افزودن ناخالصی آهن در ویژگی های ساختاری و اپتیکی نمونه ها بررسی شد. طرح پراش پرتو x نمونه های تهیه شده با درصدهای مختلف ناخالصی آهن نشان می‌دهد که فاز اکسیدمس (II) با ساختار تک‌میلی با قله ارجح (۰۰۲) در لایه‌های نازک تشکیل شده است و با افزایش میزان ناخالصی آهن، اندازه نانوبلورک‌ها (که با فرمول شرر محاسبه شد) کاهش می‌یابد. به

طوری که مطابق با نتایج حاصل، اندازه لایه‌های نازک از ۳۱٫۴ nm تا ۲۷ کاهش یافتند که دلیل این امر اضافه شدن آهن در ساختار مس است که حجم سلول شبکه اکسید مس را نیز کاهش می‌دهد.

مطالعات اپتیکی لایه های نازک نشان می‌دهد که با افزایش میزان ناخالصی، کاهش جذب اپتیکی و افزایش در گاف انرژی نانوساختارها را شاهد هستیم و از ۱٫۷ eV مربوط به نمونه اکسید مس خالص (CuO) به ۲٫۲ eV نمونه با ۱۵٪ ناخالصی آهن افزایش می‌یابد که این جابجایی در گاف که به سمت انرژی‌های بالاتر است به جابجایی آبی مشهور است. از تصویربرداری به روش SEM برای برای مشاهده دانه‌بندی نمونه‌ها و بررسی مورفولوژی لایه‌ها استفاده شد. نتایج SEM نشان می‌دهدکه با افزایش میزان ناخالصی آهن در ساختار شبکه اکسید مس لایه‌هایی با سطح یکنواخت‌تری به‌دست آمده است، به‌طوری با افزایش آهن تا ۱۵٪ اندازه دانه‌ها نیز به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است.

مراجع:

[1] *E. M. Alkoy and P. J. Kelly, Vacuum ,**79**, 221 (2005).*
[2] *lidia Armelao et al, Thin Solid Films **442** (2003) 48-52.*
[3] *F. Marabelli, G.B. Parraviciny, F.S. Drioli, Phys. Rev. B 52 (1995). 1433.*
[4] *J.A. Switzer, et a., Nature 425 (2003) 490*
[5] *A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. Kumar, S. Mozumdar, P.K. Patanjali, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 1180.*
[6] *X.P. Gao, et al, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5547*
[7] *C.T. Hsieh, J.M. Chen,et al, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3383.*
[8] *J. Chen, S. Deng, N. Xu, W. Zhang, X.S. Yang, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 746*
[10] *Morones JR, et al. [9] Zhanhu Guo et al, Composites Science and Technology **67** (2007) 2036– 2044. Nanotechnology, **16:** 23 2005; 46– [11] Kumar RV, Diamant Y, Gedanken A. Chem Mater 2000;12:2301*
[12] *Kumar RV, Elgamiel R, Diamant Y, Gedanken A, Norwig J. Langmuir 2000;17:140*
[13] *Xu JF, Ji W, Shen ZX, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, et al. J Solid State Chem 2000;147:516.*
[14] *Borgohain K, et al, Phys Rev 2000;61:11093*