

## ساخت و مشخصه یابی نانومیله های NiO رشدیافته توسط اسپاترینگ RF :

### مطالعه خواص اپتیکی و آب دوستی

مهدی ابراهیمی، امیر بیات و علیرضا مشفق

دانشکده فیزیک- دانشگاه صنعتی شریف تهران

پروانه سنگپور

پژوهشکده مواد وانرژی کرج

( دریافت مقاله : ۹۰/۰۸/۱۲ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۹/۳۰ )

#### چکیده

در این پژوهش، ابتدا لایه های نازک نیکل به روش RF اسپاترینگ بر روی زیرلایه لام آزمایشگاهی تشکیل گردید و سپس لایه های اسپاتر شده، در دماهای مختلف در محیط اکسیژن پخت شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نوع ساختار را به صورت نانومیله های به قطر ۳۵ نانومتر نشان می دهند. با بررسی خواص اپتیکی، محدوده گاف انرژی بین ۳/۷۷-۳/۸۷ eV مشخص شده؛ همچنین زاویه تماس آب با سطح نمونه های پخت نشده، در حدود ۱۱۰° و برای نمونه های پخت شده در دماهای مختلف از حالت آب گریزی به حالت آب دوستی تغییر نمودند. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان می دهد که در دمای ۵۰۰° C، میانگین مربع زبری سطح (RMS)، نمونه پخت شده حدود ۹ nm می باشد.

واژه های کلیدی: اسپاترینگ، آب دوستی، کشش سطحی، انرژی گاف.

## Fabrication and characterization of NiO nanorods grown by RF sputtering: Optical and hydrophylicity studies

M. Ebrahimi, A. Bayat and A. Moshfegh

Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran

P. Sangpour

Karaj Materials and Energy research center

(Received 3 Nov 2011, accepted 21 Dec 2011)

#### Abstract

In this research, first by using RF sputtering method, nickel thin films were deposited on the glass lame substrate and then they annealed at different temperatures in pure oxygen environment. Images of scanning electron microscopy (SEM) showed that nanorod shape structure are formed with average diameter of about 35 nm. The annealed films have had band gap energy in the range 3.77-3.87 eV by using optical measurements. In addition, water contact angle of about 110° was measured before annealing and it changed from hydrophobicity to hydrophylicity state in different temperatures. Images of atomic force microscopy (AFM) showed that RMS surface roughness of these specimen annealed at 500° C is about 9 nm.

**Keywords:** Sputtering, Hydrophilicity, Surface Tension. Band Gap

E-mail of corresponding author: moshfegh@sharif.edu

## 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 مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است؛

برخی از این کاربردها عبارتند از

تبدیل نور به جریان [۱]- لایه های فرو مغناطیسی [۲]- سنسورهای گازی [۳]- خازن های الکتروشیمیایی [۴]- الکترو د باتری [۵]- لایه های الکتروکرومیک [۶]- سنسورهای مغناطیسی [۷]- سنسورهای شیمیایی [۸].

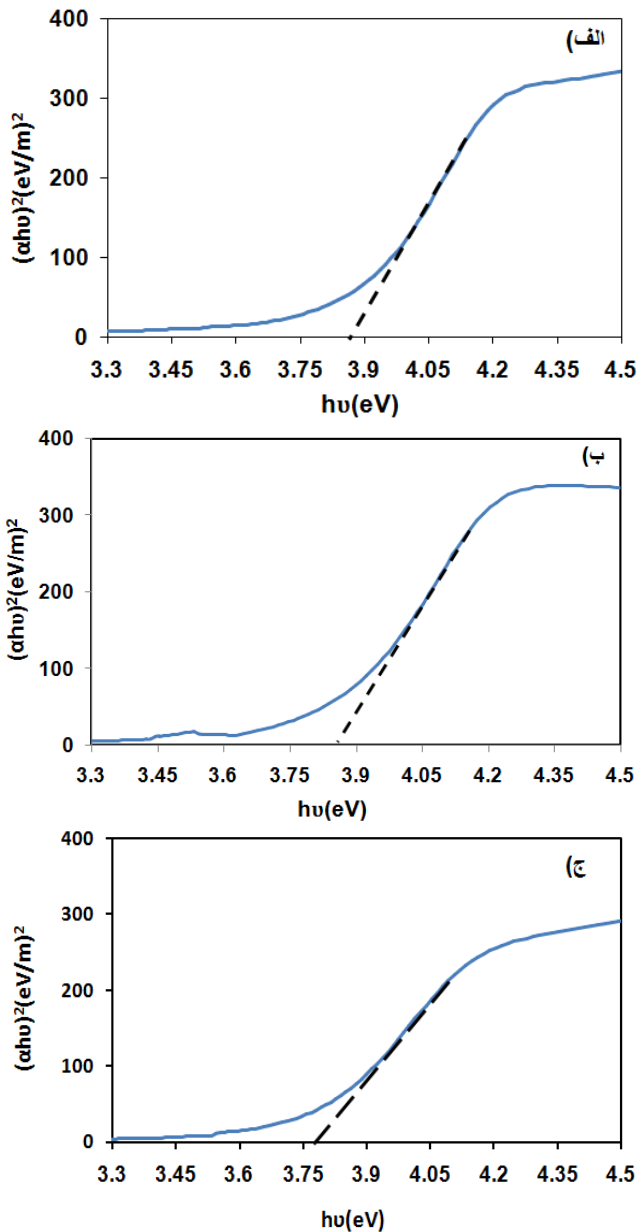
اکسید نیکل یک نیمه رسانای نوع p با ساختار نمک طعام (NaCl) گونه و نیمه شفاف به رنگ سبز روشن است که گاف انرژی آن در محدوده ۳/۴-۴ eV وابسته به شرایط گزارش شده است، لایه نازک اکسید نیکل را می توان به روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی تهیه نمود. از روش های فیزیکی می توان به موارد اسپاترینگ [۹]- تبخیر در خلأ [۱۰]- تبخیر توسط 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، یکنواختی لایه ایجاد شده در سطح زیرلایه و کنترل دقیق ترکیب شیمیایی لایه، مفیدتر واقع می شود. در روش اسپاترینگ، خواص لایه تشکیل شده به پارامترهایی مثل دمای زیرلایه، فشار جزئی اکسیژن، توان اسپاترینگ، فشار محیط گاز و همچنین نوع زیرلایه بستگی دارد.

در این تحقیق، با استفاده از دستگاه اسپاترینگ مغناطیسی رادیوفرکانس RF، لایه نازکی از نیکل بر روی زیرلایه لام آزمایشگاهی، لایه نشانی گردید. 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 خواهد شد.

## روش تجربی

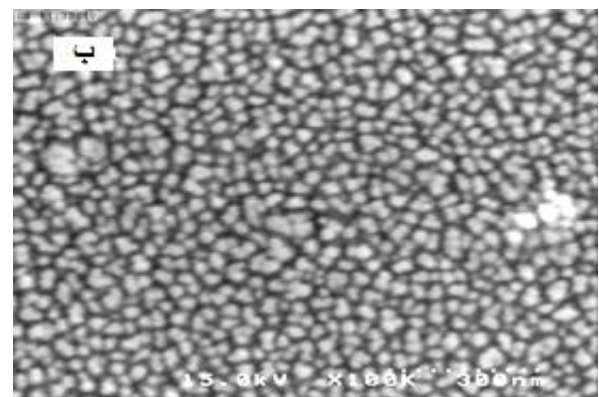
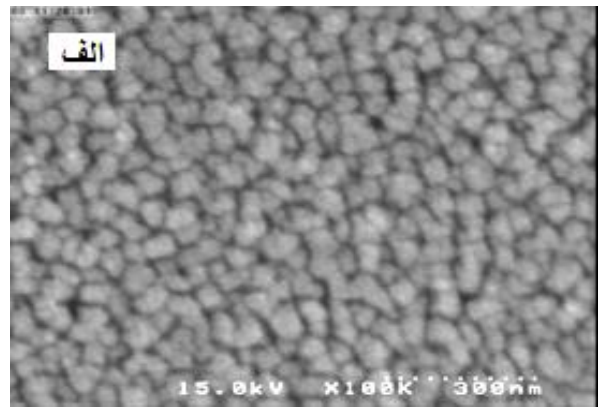
ابتدا لام شیشه ای به عنوان زیرلایه (۱۰mm×۱۰mm) با آب و صابون شسته و به ترتیب به مدت ده دقیقه در بشر حاوی استون در دستگاه اولتراسونیک قرار داده و بعد از اتمام به مدت پانزده دقیقه در بشر حاوی متانول در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. لام های تمیز شده را در داخل نگهدارنده زیرلایه قرار داده و در داخل دستگاه اسپاترینگ در فاصله هفت سانتی متری از ماده هدف (قرص نیکل به قطر ۲ اینچ و ضخامت ۲ میلی متر و با خلوص ۹۹٪) مستقر شدند. به منظور لایه نشانی، ابتدا توسط ترکیب سری دو پمپ روتاری و دیفیوژن، محفظه لایه نشانی تا فشار زمینه  $4 \times 10^{-7}$  Torr تخلیه شد، سپس محفظه تا فشار  $4 \times 10^{-2}$  Torr از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ پر شد. جزئیات دستگاه لایه نشانی مورد استفاده در مرجع [۱۵] تشریح شده است. با اعمال توان ۱۸۰W به ماده هدف، اسپاترینگ اتم های نیکل در اثر برخورد یون های آرگون به تارگت شروع می شود. برای جلوگیری از جذب آلودگی های روی سطح تارگت بر روی زیرلایه، عمل اسپاترینگ را به مدت ده دقیقه با صفحه حائل آلومینیومی به نام شاتر که جلوی زیرلایه را گرفته است انجام می دهیم و سپس با چرخش شاتر عمل لایه نشانی را به مدت ۹۰ دقیقه انجام گردید. لازم به ذکر است که مقدار بازتاب RF از کل توان اعمالی حدود ۲٪ اندازه گیری شد. زیرلایه های لایه نشانی شده را در کوره لوله ای در محیط اکسیژن خالص در دماهای ۱۰۰ و ۳۰۰ و ۵۰۰ °C به مدت ۴ ساعت پخت شدند؛ شیب دمایی برای رسیدن به دمای مورد نظر ۱۶°C/min می باشد، در پایان، نمونه پخت شده به تدریج در دمای اتاق سرد شد.



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

انتقال الکترونی که باعث جذب فوتون شده است بستگی دارد. مقدار  $n$  برای انتقال مستقیم الکترون ۱/۲ گزارش شده است [۱۶].

منحنی تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  خطی می شود. با رسم خط مماس بر این منحنی و تعیین محل تقاطع با محور  $hv$  مقدار انرژی گاف تعیین گردید. این محاسبات برای سه نمونه که در دماهای ۱۰۰ و ۳۰۰ و ۵۰۰°C پخت شده است، انجام گردید و نتایج زیر بدست آمد.



شکل ۱. تصاویر SEM از سطح نیکل لایه نشانی شده بر روی لام (الف) قبل از پخت و (ب) پس از پخت در دمای ۵۰۰°C.

### نتایج و بحث

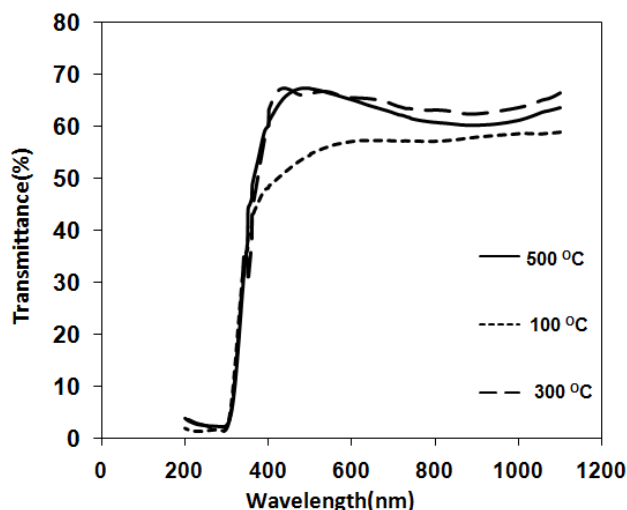
براساس تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص گردید که ساختار نمونه پخت شده نانومیله می باشد و قطر آنها حدود ۳۵ نانومتر اندازه گیری شد. بررسی تصاویر شکل ۱ نشان می دهد هنگامی که لایه در دمای ۵۰۰°C پخت می شود، نانو ساختار تشکیل شده یکنواخت تر و عمق حفره ها به وضوح افزایش یافته است؛ به عبارتی نسبت سطح به حجم زیاد شده است.

به منظور تعیین انرژی گاف نمونه ها از اندازه گیری های اپتیکی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر استفاده گردید. برای این منظور انرژی گاف این نانومیله ها از رابطه زیر بدست آمد: [۹]

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

در این رابطه  $A$  یک ثابت،  $E_g$  انرژی گاف اپتیکی،  $\alpha$  ضریب جذب و  $hv$  انرژی فوتون ورودی می باشد. مقدار  $n$  به نوع

میکروسکوپ نیروی اتمی ارتفاع نانو میله ها را کم نشان می دهد به جهت این است که نوک سوزن آن توانایی فرو رفتن در اعماق را به خوبی ندارد.



شکل ۳. نمودار تغییرات میزان عبور نور بر حسب طول موج در دماهای مختلف.

این آنالیز شکل گیری ناهمواری های را در سطح نشان می دهد به گونه ای که نسبت سطحی (نسبت سطح واقعی به سطح تصویر شده هندسی همان سطح) برابر  $1/0.29$  می باشد. برای بررسی خاصیت آب دوستی یا آب گریزی نمونه ها، مقدار زاویه تماس آب با سطح آنها اندازه گیری شد. زاویه تماس برای قطره ای که روی سطح واقع است، برابر با اندازه زاویه بین سطح و خط مماس بر قطره در نقطه تماس با سطح می باشد.

اگر زاویه تماس بین قطره و سطح کمتر از  $30^\circ$  درجه باشد سطح فوق آب دوست است اگر زاویه بین  $30^\circ$  تا  $90^\circ$  درجه باشد، سطح آب دوست بوده و بین  $90^\circ$  تا  $150^\circ$  درجه سطح نمونه مورد مطالعه آب گریز و اگر زاویه بین  $150^\circ$  تا  $180^\circ$  درجه باشد سطح فوق، آب گریز نامیده می شود.

زاویه تماس نمونه های پخت شده، توسط دستگاه زاویه تماس اندازه گیری شده و تصاویر نتایج حاصل در منحنی شکل ۵ و شکل ۶ آورده شده است. لازم به ذکر است در این منحنی نیکل بدون پخت دارای زاویه تماس  $110^\circ$  درجه در دمای اتاق می باشد.

انرژی گاف برای نمونه های پخت شده در دماهای فوق به ترتیب  $3.87 \pm 0.01$  eV و  $3.85 \pm 0.01$  eV و  $3.77 \pm 0.01$  eV بدست آمد. که نتایج آن در نمودار های شکل ۲ رسم شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش دمای پخت، اندکی انرژی گاف کاهش یافته است. همچنین با توجه به منحنی تغییرات میزان عبور نور بر حسب طول موج، (شکل ۳) مشخص می گردد که در نمونه پخت شده در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، به دلیل پائین بودن دما بخش عمده ای از لایه، اکسید نشده و خاصیت بازتاب فلزی دارد و با عبور حدود  $58\%$  درصد، کمترین میزان عبور برای آن بدست آمد. در نمونه های پخت شده در دماهای  $300^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$ ، با عبور حدود  $66\%$  درصد، میزان عبور نور بیشتری نسبت به نمونه پخت شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  بدست آمد که این نشان می دهد بخش بیشتری از لایه فلزی اکسید شده و نتیجه آن افزایش شفافیت لایه گردید که با نتایج دیگر محققین سازگاری دارد [۱۷].

به منظور مطالعه توپوگرافی سطح نمونه های پخت شده در ابعاد نانومتری از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده گردید. دستگاه AFM مورد استفاده شده از نوع غیر تماسی بوده که در شرایط معمولی در دمای اتاق کار می کند. نوک سوزن آن از جنس سیلیکان با قطر حدود ده نانومتر می باشد. قدرت تفکیک تصاویر گرفته شده  $256 \times 256$  پیکسل انتخاب گردید.

در شکل ۴ الف) و ۴ ب) به ترتیب، تصاویر (AFM) دو بعدی و سه بعدی نمونه پخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  نشان داده شده است.

بر اساس تحلیل تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میانگین اندازه ذرات حدود  $10.3$  نانومتر اندازه گیری شده است. شکل ۴ ج) نمایش میزان فراوانی بر حسب ارتفاع سطح نمونه پخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  را نشان می دهد، بر این اساس، ارتفاع میانگین سطح نمونه حدود  $44\text{nm}$  است به گونه ای که  $20\%$  سطح، ارتفاع حدود  $51\text{nm}$  و  $80\%$  سطح ارتفاع حدود  $37\text{nm}$  دارد. میانگین مربع زبری سطح نمونه پخت شده حدود  $9\text{nm}$  می باشد. دلیل آن که آنالیز

می ماند و رفتار سطح نمونه به صورت آب گریز است، با افزایش دما تا  $300^{\circ}\text{C}$ ، سطح نمونه حالت آبدوست پیدا می کرد. در نهایت با رسیدن به دمای  $500^{\circ}\text{C}$  سطح آب دوست باقی می ماند. با استفاده از معادله یانگ (معادله ۲) که تعادل بین نیروها را برای سطوح هموار ایده آل تعریف می کند و داشتن نسبت سطح واقعی تماس به سطح ظاهری تماس که با آنالیز AFM تعیین گردید. می توان زاویه تماس را بدست آورد مدل سازی مناسب را پیشنهاد نمود. بر این اساس، دو مدل رایج برای نمونه های مختلف استفاده می شود، لذا سطح مورد مطالعه از مدل Wenzel (معادله ۳) و یا اینکه از مدل Cassie-Baxter (معادله ۴) تبعیت می نماید.

در معادله یانگ (۱)  $\gamma_{SG}$ ،  $\gamma_{SL}$  و  $\gamma_{LG}$  به ترتیب کشش سطحی بین جامد-بخار، جامد-مایع و مایع-بخار می باشند. در مدل های Wenzel و Cassie-Baxter پارامترهای  $\theta_w$  و  $\theta_{CB}$  زاویه ای است که قطره بر روی سطوح ناهموار ایجاد می نماید و پارامتر  $\theta$  زاویه ای است که در مدل یانگ قطره بر روی سطح هموار (ایده آل) تشکیل می دهد. همچنین I فاکتور ناهمواری سطح (نسبت سطح واقعی تماس به سطح صاف) و  $\phi$  کسری از جامد که در تماس با مایع می باشد، تعریف می گردد [۱۸]. روابط مذکور به شرح زیر ارائه می گردند:

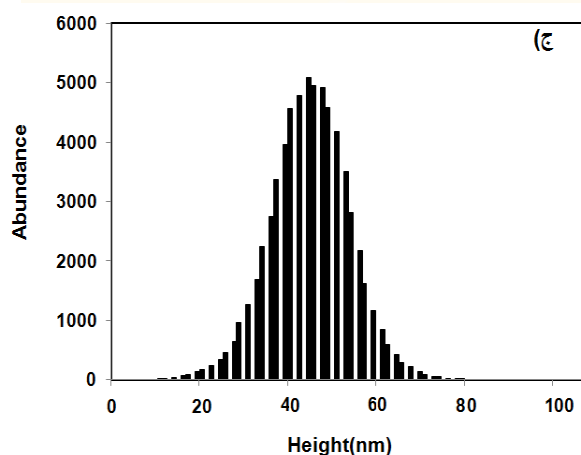
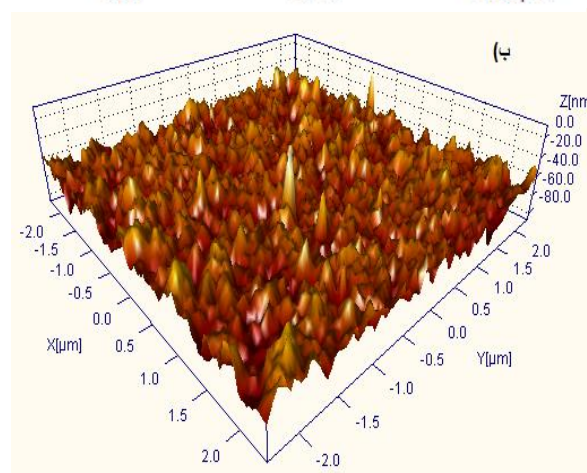
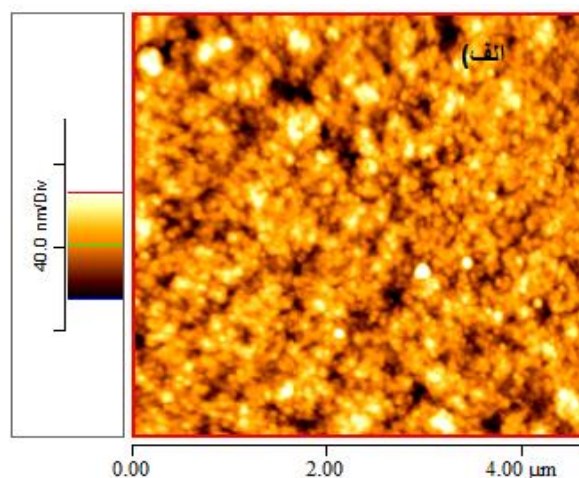
$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2)$$

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

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

### نتیجه گیری

نانو میله های اکسید نیکل به روش اسپاترینگ بر روی زیرلایه لام، دردهماهای مختلف ساخته و پخت شدند. با بررسی خواص اپتیکی، مشخص گردید که در ناحیه دما  $100$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  با افزایش دما انرژی گاف اندکی کاهش پیدا می کند و میزان عبور نور افزایش می یابد. از تحلیل تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مشخص شد که زبری میانگین نمونه پخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  برابر  $7\text{nm}$  و



شکل ۴. الف) تصویر دو بعدی و ب) - سه بعدی، ج) - نمایش فراوانی ارتفاع سطح نمونه پخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ .

به منظور افزایش دقت نتایج، برای هر نمونه سه بار اندازه گیری زاویه تماس انجام گرفت و با میانگین گیری از داده ها، با مشخص شدن خطا، اطلاعات در جدول ۱ ثبت شد. با بررسی زاویه تماس قطره آب بر روی سطح نمونه پخت شده مشاهده شد زاویه تماس تا دمای  $100^{\circ}\text{C}$  تقریباً ثابت

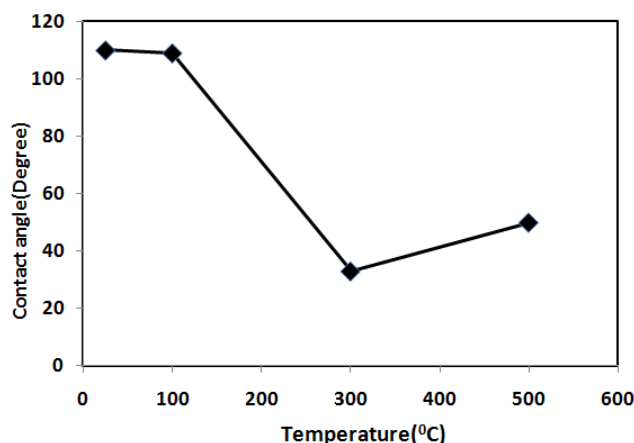
### قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف به خاطر حمایت های مالی از این پروژه سپاسگزاری می نمایند.

### منابع

1. C. M. Liu, C. Chen, Y. C. Tseng, *Core-Shell Ni-NiO nano arrays for UV photodetection without an external bias*, Journal of the Electrochemical Society 159 (2012) K78-K82.
2. S. Liu, J. Jia, J. Wang, S. Liu, X. Wang, *Synthesis of Fe-doped NiO nanofibers using electrospinning method and their ferromagnetic properties*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 2070-2074.
3. L. Wang, Z. Lou, R. Wang, T. Fei, *Ring-like PdO-NiO with lamellar structure for gas sensor application*, Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 12453-12456.
4. S. Makino, Y. Takasu, W. Sugimoto, *Electrochemical capacitor properties of NiO in ionic liquids*, Chemistry Letters 39 (2010) 544-545.
5. M. B. J. G. Freitas, *Nickel hydroxide powder for NiO-OH/Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes of the alkaline batteries*, Journal of Power Sources 93 (2001)163-173.
6. A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, H. P. Deshmukh, P. S. Patil, *Multicoloured electrochromic thin films of NiO/PANI*, Journal of Physics D: Applied Physics 43 (2010) art. no. 315102.
7. P. Sangpour, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, G. R. Jafari, G. Kavei, *Surface modification of exchange-coupled Co/NiOx magnetic bilayer by bias sputtering*, Applied Surface Science 252 (2005) 466-473.
8. K. W Nam, K. B Kimz, *Electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism*, Journal of Electrochem Science 149 (2002)346-354.
9. S. C. Chen, T. Y. Kuo, Y. C. Lin, H. C. Lin, *Electrical and optical properties of nio composite films by radio frequency magnetron sputtering*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (2012) 1196-1200.
10. B. Sasi, Gopchandran KG, *Preparation and characterization of nanostructured NiO thin films by reactive-pulsed laser ablation*

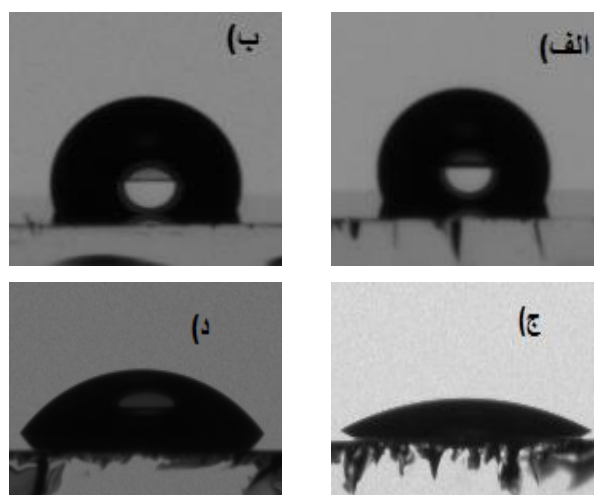
میانگین مربع زبری سطح (RMS) نمونه، حدود ۹ nm می باشد. با بررسی زاویه تماس قطره بر روی نمونه پخت شده مشاهده گردید که سطح از حالت آب گریزی به حالت آب دوستی تغییر فاز می دهد.



شکل ۵. منحنی تغییرات زاویه تماس بر حسب دمای پخت.

جدول ۱. مقادیر اندازه گیری شده زاویه تماس (سه دفعه آزمایش) برای دما های مختلف پخت

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



شکل ۵. تصویر قطره آب بر روی سطح نمونه الف) - قبل از پخت، ب) بعد از پخت در دمای ۱۰۰، ج) - ۳۰۰ و د) - ۵۰۰°C.

- technique*. Sol Energy Mater Sol Cells 91(2007)1505-1509.
11. D. Y. Jiang, J. M. Qin, X. Wang, S. Gao, Q. C. Liang, J. X. Zhao, *Optical properties of NiO thin films fabricated by electron beam evaporation*, Vacuum 86 (2012)1083-1086.
  12. L. Goux, W. Polspoel, J. G. Lisoni, Chen, *Bipolar switching characteristics and scalability in NiO layers made by thermal oxidation of Ni*, Journal of the Electrochemical Society 157 (2010)G187-G192.
  13. W. C. Yeh, M. Matsumura, *Chemical vapor deposition of nickel oxide films from bis-p-cyclopentadienyl-nickel*. Japan Journal of Apply Physic 36 (1997) 6884-5887.
  14. M. Alagiri, S. Ponnusamy, C. Muthamizchelvan, *Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 23 (2012) 728-732.
  15. A. Z. Moshfegh, O. Akhavan, *Retardation of Ta silicidation by bias sputtering in Cu/Ta/Si(111) thin films*, Journal of Physics D: Applied Physics 34 (2001) 2103-2108.
  16. A. Karpinski, N. Ouldhamadouche, A. Ferrec, L. Cattin, M. Richard-Plouet, L. Brohan, Djouadi, *Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering*, Thin Solid Films 519 (2011) 5767-5770.
  17. M. Guziewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, J. Z. Domagala, *Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering*, Optica Applicata 41 (2011) 431-440.
  18. V. Parry, G. Berthomé, J.-C Joud, *Wetting properties of gas diffusion layers: Application of the Cassie-Baxter and Wenzel equations*, Applied Surface Science 258 (2012) 5619-5627.