

ساخت نانوالیاف مس خالص با اسپاترینگ محیط فعال برای الکتروود شفاف

سید محمد جواد نیکزاد*^۱، سید محمد مهدوی^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۱

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۳ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده

با ساخت شبکه نانوالیاف مسی، می توان الکتروود شفاف انعطاف پذیر با کیفیت بالا و هزینه ساخت کم تولید کرد. الکتروود شفاف در وسایل الکترواپتیکی مثل نمایشگرها، صفحات لمسی و سلول های خورشیدی کاربرد فراوان دارد. شبکه نانو الیاف فلزی، نسبت به ITO از لحاظ انعطاف پذیری و مواد اولیه کم هزینه و نسبت به گرافن یا نانو لوله کربنی، از لحاظ مقاومت کم بین الیاف متقاطع و نسبت منظر زیاد برتری دارد. فلز مس بسیار ارزان تر از طلا و نقره و دارای رسانایی بسیار خوبی است. اما مشکل اصلی آن، اکسید شدن هنگام لایه نشانی فیزیکی اسپاترینگ است. اصولاً با روش های پر هزینه مثل خلأ زیاد از اکسایش فلز ممانعت می شود. در این پژوهش، با استفاده از اتمسفر احیایی و افزودن هیدروژن به گاز آرگون در محفظه اسپاترینگ، خلوص مس اسپاتر شده، بسیار بهتر شده است. به طوری که رسانایی آن تا ۵ برابر بهبود پیدا کرد.

واژه های کلیدی: الکتروود شفاف انعطاف پذیر، نانو الیاف مس، اسپاترینگ مس خالص.

ایمیل نویسنده مسئول: mjnikzad@gmail.com

۱- مقدمه

الکتروود شفاف (لایه رسانای شفاف)، جزء لازم وسایل الکترواپتیکی به خصوص صفحات نمایشگر، سلول های خورشیدی و صفحات لمسی است. امروزه بیشتر از اکسیدهای نیمه هادی مثل ITO برای این منظور استفاده می شود که دارای مشکلاتی مثل تردی و عدم انعطاف پذیری، گرانی، تخریب محیط زیست به علت داشتن ایندیموم، روش های تولید دمای بالا و نفوذ یونی در نمایشگرهای آلی هستند [۱ و ۲].

ویژگی انعطاف پذیری در الکتروود شفاف، امکان ساخت نمایشگرهای سبک و رول شونده، و سلول های خورشیدی انعطاف پذیر برای پنجره و دیوار، کاغذهای الکترونیکی، وسایل قابل پوشیدن، نمایشگرهای پوستی و روشنایی های منعطف را فراهم می سازد [۳ و ۴]. انواع کارهای پژوهشی پیرامون الکتروود شفاف در سه دسته لایه های اکسیدی نیمه رسانا، لایه های بر پایه بسپار رسانای مزدوج [۵-۷]، و لایه های با استفاده از فناوری نانو ارائه شده است. از میان الکتروودهای شفاف نانو ساختار که شامل لایه های گرافنی [۸-۱۰]، نانولوله کربنی [۱۱ و ۱۲]، نانوجوانه کربنی [۱۳]، ساختارهای هیبریدی [۱۰ و ۱۴] و شبکه نانوالیاف فلزی [۱۵-۱۸] می باشند، گزینه آخر به خاطر کارایی بالا، مواد اولیه ارزان قیمت و انعطاف پذیری زیاد انتخاب شد. فلزات در حالت توده ای در ناحیه طول موج های مرئی کدر هستند، اگر ضخامت یک فیلم فلزی به چند نانومتر (زیر عمق نفوذ نور یا ضخامت پوسته) برسد شفاف می شوند. با استفاده از فناوری نانو این امید است که بتوان بر چالش

ترکیب رسانایی و شفافیت فائق آمد و الکتروودهای شفاف با قابلیت انعطاف پذیری نیز ساخت.

در برخی الیاف فلزی از طلا یا نقره استفاده شده است. فرایند پذیری آسان تر و پایداری آن ها در مقابل اکسید شدن، علت این رویکرد است اما با توجه به قیمت بالای این فلزات، توجه کابردی پیدا نکرده است. از طرفی فلز مس هم بسیار ارزان تر و هم رساناتر از طلا است اما چالش اکسید شدن را به همراه دارد که در این پژوهش به دنبال رفع این چالش هستیم.

بنابراین، هدف در این پژوهش ساخت نانوالیاف مس در چند مرحله شامل تولید قالب بسپاری با الکتروریسی، لایه نشانی فلز با اسپاترینگ (شکل ۱-ا)، حذف بسپار و مشخصه یابی با دستگاه مقاومت سنج ۴ پراب و طیف سنج مرئی، جهت استفاده به عنوان الکتروود شفاف انعطاف پذیر با مواد اولیه ارزان قیمت است.

۲- بخش تجربی

برای ساخت نانو الیاف مس، از دو مرحله عمده الکتروریسی و اسپاترینگ استفاده شد. هدف از الکتروریسی، تهیه قالب برای نانوالیاف فلزی است. با استفاده از بسپار PVA محلول در آب و با غلظت ۱۰ درصد، در فاصله ۱۲ سانتی متری و میدان ۲۰ کیلو ولت، الکتروریسی انجام شد. با نصب چند لام شیشه ای روی کلکتور دوار، الیاف روی لام جمع آوری شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM الیاف در شکل ۱-ب و ۱-ج نشان داده شده است.

پین ها از پوشش طلا برای به حداقل رساندن مقاومت تماسی استفاده شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM از نانو الیاف مس پس از اسپاترینگ و حذف بسیار در شکل ۱-d نشان داده شده است. نسبت منظر (Aspect ratio) زیاد از ویژگی های این روش است. همچنین، برای احیا الیاف مس اسپاتر شده، از کوره لوله ای و محیط هیدروژن و دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد استفاده شد که تصویر SEM آن در شکل ۱-e قابل مشاهده است. انقطاع الیاف در محل های تقاطع منجر به افت رسانایی این روش می شود. بنابراین در این پژوهش، از احیای درجا حین فرایند اسپاترینگ استفاده شد.



شکل ۲: دستگاه اسپاترینگ (سمت چپ) و دستگاه مقاومت سنج ۴ پراب (سمت راست) که در این پروژه استفاده شده است.

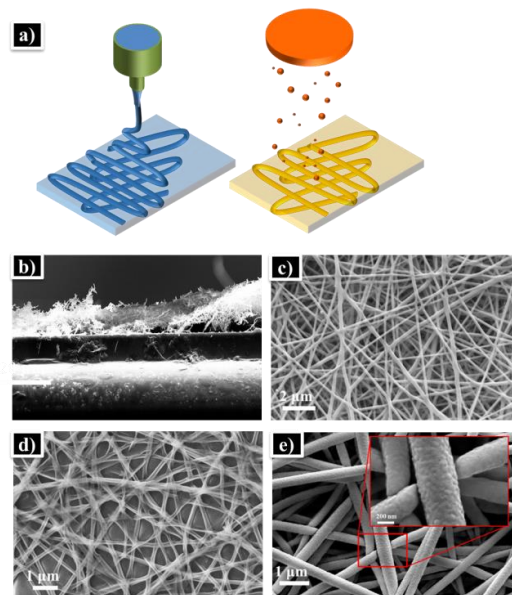
۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- اثر اتمسفر اسپاترینگ

در شرایط عادی، لایه مس اسپاتر شده، اکسید شده می شود و مقاومت سطحی بسیار زیادی را از خود نشان می دهد. احتمال اینکه حین خلأ شدن محفظه اسپاترینگ، هنوز اکسیژنی باقیمانده باشد وجود دارد. برای بررسی اثر اکسیژن باقیمانده در محفظه اسپاترینگ بر اکسید شدن لایه مس، اقدام به خلأ تا 10^{-5} Torr شد. پس از نیم ساعت، محفظه با آرگون خلأ ۹۹/۹۹۹ درصد پر شد و مجدداً به خلأ 10^{-5} Torr رسانده شد. فرایند شستشو سه بار انجام شد تا از حذف اکسیژن باقیمانده در محفظه اطمینان حاصل شود. اما این کار در کاهش اکسید شدن لایه مس تأثیری نداشت. علت این امر نفوذ پیوسته هوای دارای اکسیژن بصورت جریان نشتی از منافذ به داخل محفظه می باشد. یعنی حتی اگر در ابتدا هیچ اکسیژنی وجود نداشته باشد، بتدریج اکسیژن وارد می شود. اینکه مقدار اکسیژن نشتی چقدر است و آیا می تواند عامل اکسید شدن مس باشد در بخش بعدی محاسبه و تحلیل شده است.

برای مشخص کردن منبع اصلی اکسیژن وارد شده به محفظه اسپاترینگ آزمایش هایی انجام شد. در ابتدا دستگاه به خلأ مورد نظر رسانده شد، پس از آن با بستن شیر آرگون در مدت ۶ ثانیه فشار از ۱۹۰ به ۱ میلی تور رسید یعنی سرعت ورود آرگون به محفظه برابر ۳۲ sccm است. همچنین، برای تعیین نشتی با خاموش کردن پمپ خلأ، در مدت ۳۰۰ ثانیه فشار ۱۰۰۰ میلی تور تغییر کرد که معادل ۳،۴ sccm یعنی حدود یک دهم دبی گاز آرگون می باشد. با این شرایط فشار جزئی اکسیژن در محفظه قابل محاسبه می باشد که برابر یک میلی تور بدست آمد. با توجه به نمودار الینگهام، فشار جزئی لازم برای اکسید

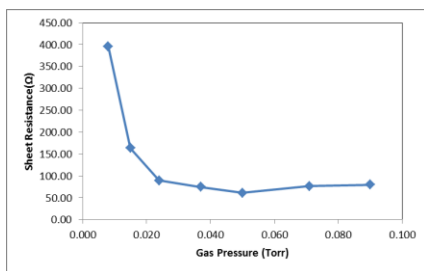
پس از ایجاد قالب الیاف، باید از یک روش لایه نشانی فلز برای تولید نانوالیاف فلزی استفاده کرد. روش کند و پاش یونی یا اسپاترینگ هم فرایند قابل کنترل و بسیار دقیقی است به طوری که ضخامت لایه ها را تا یک نانومتر می توان کنترل کرد و هم به خلأ بسیار بالا نیاز ندارد و در 10^{-2} Torr پلاسمای لازم تشکیل می شود.



شکل ۱: (a) تصویر شماتیک الکتروسی و اسپاترینگ برای تولید نانو الیاف مس. (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از سطح مقطع الیاف الکتروسی شده. (c) تصویر SEM عمودی از الیاف الکتروسی شده از بسیار PVA. (d) تصویر SEM از نانو الیاف مس پس از اسپاترینگ و حذف بسیار. (e) تصویر SEM از نانوالیاف مس پس از عملیات احیا هیدروژنی در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد در دو بزرگنمایی متفاوت.

در این پژوهش از دستگاه ایرانی تولید شرکت نانو ساختار مدل سه کانه مجهز به RF استفاده شد (شکل ۲). مشکل اصلی فرایند اکسید شدن لایه مس نشانده شده بود. تارگت مس با خلوص ۹۹/۹۷ درصد از مس گاززدایی شده بدست آمد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن لایه های مس اسپاتر شده، روی کمیت هایی از قبیل فشار آرگون، گاز احیاکننده، خلأ سازی گاز آرگون، نوع میدان DC یا RF، خلوص تارگت، سرعت لایه نشانی، مقدار ولتاژ و جریان در فرایند اسپاترینگ، چرخش زیرلایه، خلأ چند باره و مقدار آن بررسی صورت پذیرفت.

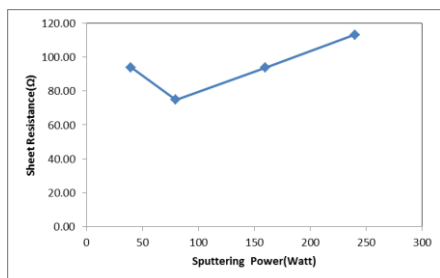
همچنین، برای بررسی کیفیت لایه نشانداده شده، از دستگاه ایرانی مقاومت سنج ۴ پراب ساخت شرکت سفیر ثریا سپاهان استفاده شد (شکل ۲). با توجه به حساسیت بسیار زیاد رسانایی الکتریکی به خلوص ساختار، چنانچه فرایند لایه نشانی مناسبی صورت نپذیرد، مقاومت ویژه نانولایه، بسیار بیشتر از مقاومت ویژه توده ای مس خلأ خواهد بود. چهار پین فنی با نیروی کنترل شده و با سر غیر تیز به قطر ۱/۵ میلی متر به منظور جلوگیری از پارگی الیاف حین تست استفاده شد. همچنین در



شکل ۴: مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب فشار گاز در میدان RF، ضخامت ۱۵ نانومتر، گاز آرگون+۵% هیدروژن و توان ۸۰ وات

۳-۳- اثر مقدار توان

مقدار توان رابطه مستقیم با سرعت لایه نشانی فلز دارد. در شکل ۵، مقاومت سطحی نانولایه مس در توان های متفاوت و شرایط لایه نشانی یکسان نشان داده شده است.



شکل ۵: مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب توان اسپاترینگ، در میدان RF، ضخامت ۱۵ نانومتر، گاز آرگون+۵% هیدروژن با فشار ۳۷ میلی تور

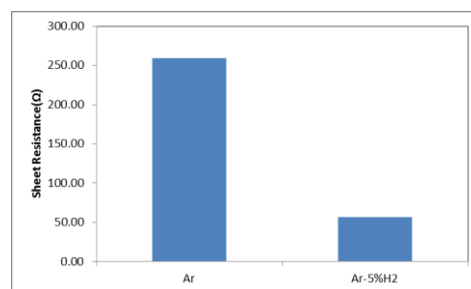
کمترین مقاومت سطحی، در توان ۸۰ وات بدست آمد. بنابراین این توان، بهینه است. به دلیل مشابه قبل، در سرعت لایه نشانی بیشتر ساختار کریستالی لایه معیوب می شود و در سرعت لایه نشانی کمتر، اتم های مس زمان کافی برای مواجهه با اکسیژن داشته و مقدار اتم های اکسایش افزایش می یابد.

۳-۴- اثر نوع میدان (DC یا RF)

میدان اعمالی اسپاترینگ برای غیر فلزات باید RF باشد اما در مورد فلزات هم می تواند DC و هم RF باشد. شکل ۶، اثر نوع میدان را نشان می دهد. دو نوع لایه نشانی با شرایط یکسان، یکبار با میدان DC و یکبار با میدان RF انجام شده و مقاومت سطحی آن ها اندازه گیری شده و در این شکل نشان داده شده است. رسانایی نانولایه مس اسپاتر شده با میدان RF حدود هفت برابر بهتر از میدان DC است. در یک توان مشخص، میدان RF، سرعت لایه نشانی کمتری را در پی دارد که منجر به رشد تعادلی و با کیفیت لایه می شود. همچنین، تغییر جهت میدان و کاهش مقدار تکانه اتم ها، از کنده شدن های خوشه های مس از تارگت جلوگیری کرده و لایه با کیفیت تری را منجر می شود.

کردن مس بسیار کمتر از این مقدار است و با توجه به شرایط سینتیکی مناسب، اکسید شدن اتم های مس در فضای پلاسما بسیار محتمل خواهد بود.

به عنوان راه حل، از گاز هیدروژن برای ایجاد محیط احیایی استفاده شد. البته با توجه به خطرات انفجاری این گاز، محاسبات لازم انجام گرفت که نشان دهنده توان ایجاد شده بسیار کم برای واکنش هیدروژن با اکسیژن در داخل محفظه و در حدود ۰/۳ وات بود. در شکل ۳، مقاومت سطحی نانولایه مس که با دستگاه مقاومت سنج ۴ پراب اندازه گیری شد، بر حسب نوع اتمسفر اسپاترینگ نشان داده شده است. لایه نشانی در میدان RF، توان ۸۰ وات، ضخامت ۱۵ نانومتر و فشار گاز ۳۷ میلی تور انجام شده است. وجود عامل احیا کننده هیدروژن منجر به بهبود نزدیک پنج برابری رسانایی شده است. البته باید توجه داشت که نوع فلز هم مهم است مثلاً اگر فلز نیکل استفاده شود، گاز هیدروژن توان رقابت ترمودینامیکی در جذب اکسیژن را نداشته و باید از احیا کننده دیگری استفاده کرد.

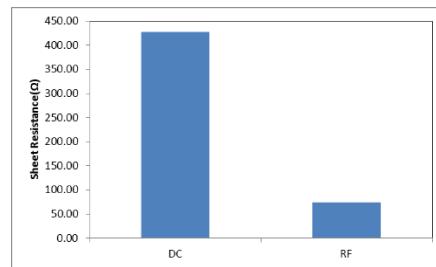


شکل ۶: مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب نوع اتمسفر اسپاترینگ در میدان RF، توان ۸۰ وات، ضخامت ۱۵ نانومتر و فشار گاز ۳۷ میلی تور

۳-۲- اثر فشار آرگون

در فرایند اسپاترینگ، نیاز به تکانه یک اتم خنثی و سنگین به منظور کندن اتم مس و هدایت آن به سمت زیرلایه می باشد که اصولاً از آرگون استفاده می شود. سرعت لایه نشانی حداکثر در یک فشار بهینه ای در گستره چند ده میلی تور اتفاق می افتد. در فشار های کمتر، اتم های انتقال دهنده تکانه کم شده و الکترون های ایجاد کننده پلاسما نیز کاهش می یابند که در نتیجه سرعت لایه نشانی کمتر می شود. در فشار زیادتر، تراکم گاز منجر به برخوردهای کاتوره ای زیاد شده و انتقال جرم مناسبی صورت می گیرد. در شکل ۴، مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب فشار گاز در میدان RF، ضخامت ۱۵ نانومتر، گاز آرگون+۵% هیدروژن و توان ۸۰ وات نشان داده شده است. مشاهده می شود که در فشار ۵۰ میلی تور کمترین مقاومت سطحی بدست آمده و این فشار، بهینه است. در فشار کم تر، سرعت لایه نشانی زیاد شده و کیفیت کریستالی لایه افت می کند. همچنین، در فشار زیادتر، زمان لایه نشانی طولانی شده و احتمال اکسایش اتم ها افزایش می یابد.

- [3] C.J. Zhang, V. Nicolosi, *Energy Storage Materials*, (2018).
- [4] M.A. Shinde, K. Mallikarjuna, J. Noh, H. Kim, *Thin Solid Films*, 660, 447-454, (2018).
- [5] R. Li, K. Parvez, F. Hinkel, X. Feng, et al, *Angew Chem Int Ed Engl*, 52, 5535-5538, (2013).
- [6] X. Zhang, J. Wu, J. Wang, J. Zhang, et al, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144, 143-149, (2016).
- [7] Y. Yang, A. Heeger, *Applied Physics Letters*, 64, 1245-1247, (1994).
- [8] I. Khrapach, F. Withers, T.H. Bointon, D.K. Polyushkin, et al, *Advanced Materials*, 24, 2844-2849, (2012).
- [9] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, et al, *Nature nanotechnology*, 5, 574-578, (2010).
- [10] T. George, I.N. Kholmanov, T. Kim, S.H. Domingues, et al, 8725, 87251V, (2013).
- [11] A. Kaskela, A.G. Nasibulin, M.Y. Timmermans, B. Aitchison, et al, *Nano letters*, 10, 4349-4355, (2010).
- [12] A. Facchetti, T.J. Marks, *Transparent electronics*, Wiley Online Library, 2010.
- [13] A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, D.P. Brown, et al, *Nature nanotechnology*, 2, 156-161, (2007).
- [14] A. Virkar, *Investigating the Nucleation, Growth, and Energy Levels of Organic Semiconductors for High Performance Plastic Electronics*, Springer New York, 2012, p. 115-128.
- [15] H. Wu, D. Kong, Z. Ruan, P.C. Hsu, et al, *Nature nanotechnology*, 8, 421-425, (2013).
- [16] B. Han, K. Pei, Y. Huang, X. Zhang, et al, *Advanced Materials*, 26, 873-877, (2013).
- [17] H. Guo, N. Lin, Y. Chen, Z. Wang, et al, *Scientific reports*, 3, 2323, (2013).
- [18] M.G. Kang, L.J. Guo, *Advanced Materials*, 19, 1391-1396, (2007).



شکل ۶: مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب نوع میدان اسپاترینگ DC یا RF در توان ۸۰ وات، ضخامت ۲۰ نانومتر، گاز آرگون +۵% هیدروژن با فشار ۳۷ میلی تور

۳-۵- اثر خلاء چندباره کردن

برای بررسی اثر اکسیژن باقیمانده در محفظه اسپاترینگ بر روی اکسید شدن لایه مس، اقدام به خلأ تا 10^{-5} Torr انجام شد. پس از نیم ساعت، محفظه با آرگون خالص ۹۹/۹۹ درصد پر شد و دوباره تا خلأ تا مقدار 10^{-5} Torr رسانده شد. این کار سه بار انجام شد تا از حذف اکسیژن باقیمانده در محفظه اطمینان حاصل شود. اما در کاهش اکسید شدن لایه مس تأثیری نداشت. علت این امر نفوذ پیوسته هوای دارای اکسیژن بصورت جریان نشستی از منافذ به داخل محفظه می باشد. یعنی حتی اگر در ابتدا هیچ اکسیژنی وجود نداشته باشد، بتدریج اکسیژن وارد می شود.

۴- نتیجه گیری

با توجه به تأثیر بسیار زیاد ناخالصی و ساختار کریستالی در رسانایی مس، لازم است که لایه نشانی مس برای ایجاد نانو الیاف مسی، با بهترین شرایط انجام شود. کنترل اتمسفر اسپاترینگ نقش کلیدی در جلوگیری از اکسید شدن مس با ایجاد محیط احیایی کنترل شده با گاز هیدروژن دارد. این کار رسانایی لایه مس اسپاتر شده را تا ۵ برابر بهتر کرد. همچنین استفاده از میدان RF به جای DC به علت کنترل بهتر سرعت لایه نشانی و کاهش کند و پاش های خوشه ای، کیفیت ساختار را بسیار بهتر کرده، به طوری که رسانایی نانو لایه مسی را تا ۷ برابر بهتر کرده است. با تنظیم فشار گاز محفظه و مقدار توان اعمالی در فرایند اسپاترینگ به سرعت رشد مناسب می توان دست یافت. در این پژوهش، مقادیر فشار ۵۰ میلی تور و توان ۸۰ وات، به عنوان مقادیر بهینه به دست آمد. در سرعت لایه نشانی بیشتر، کیفیت ساختار کریستالی نانولایه کاهش یافته و در سرعت لایه نشانی کمتر، مقدار اکسایش اتم های مس افزایش می یابد، که هر دو منجر به افزایش مقاومت سطحی و کاهش رسانایی نانولایه مس و در نتیجه کاهش کارایی الکتروود شفاف می شود.

۵- منابع

- [1] A. Kumar, C. Zhou, *ACS nano*, 4, 11-14, (2010).
- [2] A. Schlattmann, D.W. Floet, A. Hilberer, F. Garten, et al, *Applied physics letters*, 69, 1764-1766, (1996).