

ساخت نانو الیاف مس خالص با اسپاترینگ محیط فعال برای الکترود شفاف

سید محمد جواد نیکزاد^۱، سید محمد مهدوی^۲، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۱

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

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

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

چکیده

با ساخت شبکه نانو الیاف مسی، می‌توان الکترود شفاف انعطاف پذیر با کیفیت بالا و هزینه ساخت کم تولید کرد. الکترود شفاف در وسایل الکترواپتیکی مثل نمایشگرهای سلولی و صفحات لمسی و سلول‌های 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 نانولوله کربنی، از لحاظ مقاومت کم بین الیاف متقطع 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 می‌باشد. اصولاً با روش‌های پر هزینه مثل خلاً زیاد از اکسیداسیون فلز ممانعت می‌گردد. در این پژوهش با استفاده از اتمسفر احیایی و افروزن هیدروژن به گاز آرگون در محفظه اسپاترینگ، خلوص مس اسپاتر شده بسیار بهتر شده به طوری که رسانایی آن تا ۵ برابر بهبود پیدا کرد.

واژه‌های کلیدی: الکترود شفاف انعطاف پذیر، نانو الیاف مس، اسپاترینگ، مس خالص

ایمیل نویسنده مسئول: mjnikzad@gmail.com

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

در برخی الیاف فلزی از طلا یا نقره استفاده شده است. فرایند پذیری آسان تر و پایداری آن‌ها در مقابل اکسید شدن، علت این رویکرد است اما با توجه به قیمت بالای این فلزات، توجیه کابردی پیدا نکرده است. از طرفی فلز مس هم بسیار ارزان تر و هم رسانایر 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 نانو الیاف مس در چند مرحله شامل تولید قالب پلیمری با الکتروریسی، لایه نشانی فلز با اسپاترینگ (شکل ۱-a)، حذف پلیمر و مشخصه یابی با دستگاه مقاومت سنج ۴ پرتاب و طیف سنج مرئی، جهت استفاده به عنوان الکترود شفاف انعطاف پذیر با مواد اولیه ارزان قیمت است.

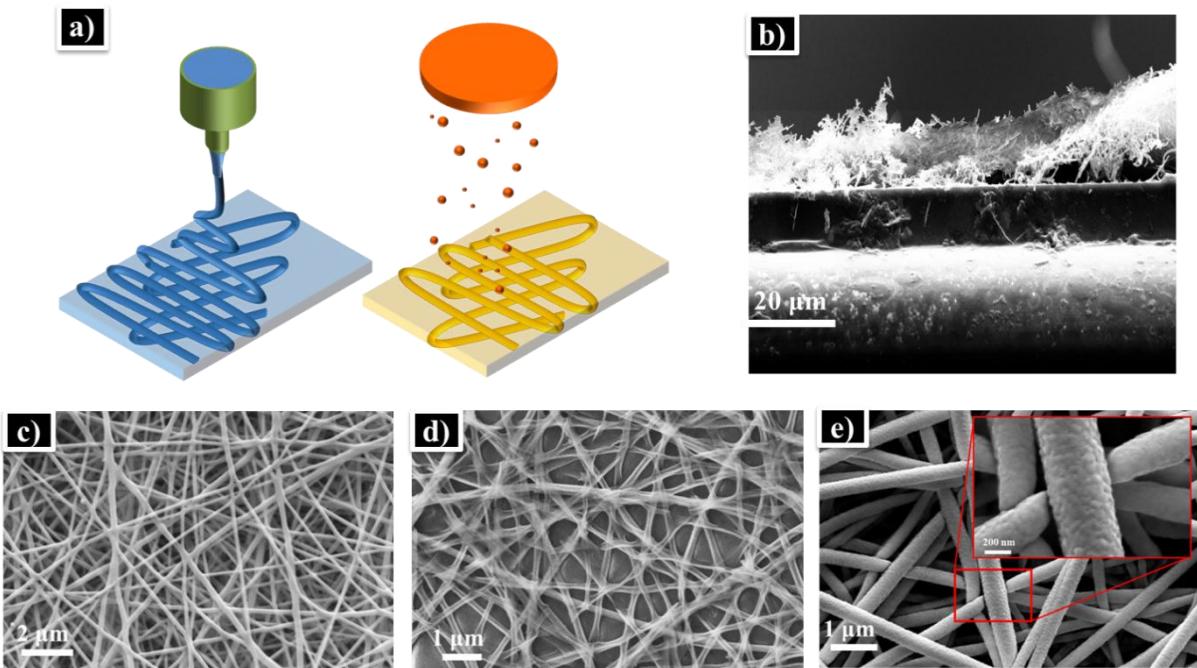
۲- بخش تجربی

برای ساخت نانو الیاف مس، از دو مرحله عمده الکتروریسی و اسپاترینگ استفاده شد. هدف از الکتروریسی، تهیه قالب برای نانو الیاف فلزی است. با استفاده از پلیمر 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 شیشه‌ای روی کلکتور دور، الیاف روی لام جمع آوری شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM الیاف در شکل ۱-b و ۱-c نشان داده شده است.

۱- مقدمه

الکترود شفاف (لایه رسانای شفاف)، جزء لازم وسایل الکترواپتیکی مخصوصاً صفحات نمایشگر، سلول‌های خورشیدی و صفحات لمسی است. امروزه بیشتر از اکسیدهای نیمه هادی مثل ITO برای این منظور استفاده می‌شود که دارای مشکلاتی مثل تردی و عدم انعطاف پذیری، گرانی، تخریب محیط زیست به علت داشتن ایندیوم، روش‌های تولید دمای بالا و نفوذ یونی در نمایشگرهای آلی می‌باشند [۲,۱].

ویژگی انعطاف پذیری در الکترود شفاف، امکان ساخت نمایشگرهای سبک و رول شونده، و سلول‌های خورشیدی انعطاف پذیر برای پنجره و دیوار، کاغذهای الکترونیکی، وسایل قابل پوشیدن، نمایشگرهای پوستی و روشنایی‌های منعطف را فراهم می‌سازد [۳,۴]. انواع کارهای پژوهشی پیرامون الکترود شفاف در سه دسته لایه‌های اکسیدی نیمه رسانا، لایه‌های بر پایه پلیمر رسانای مزدوج [۷-۵]، و لایه‌های با استفاده از فناوری نانو ارائه شده است. از میان الکترودهای شفاف نانوساختار که شامل لایه‌های گرافنی [۱۰-۸]، نانولوله کربنی [۱۲,۱۱]، نانوجوانه کربنی [۱۳]، ساختارهای هیبریدی [۱۴,۱۰] و شبکه نانو الیاف فلزی [۱۸-۱۵] می‌باشند، گرینه آخر به خاطر کارایی بالا، مواد اولیه ارزان قیمت و انعطاف پذیری زیاد انتخاب شد. فلزات در حالت توده ای در ناحیه طول موجهای مرئی کدر هستند، اگر ضخامت یک فیلم فلزی به چند نانو متر (زیر عمق نفوذ نور یا صخامت پوسته) برسد شفاف می‌شوند. با استفاده از فناوری نانو این امید است که بتوان بر چالش



شکل ۱: (a) تصویر شماتیک الکتروریسی و اسپاترینگ برای تولید نانو الیاف مس. (b) تصویر میکروسکوب الکترونی SEM از سطح مقطع الیاف الکتروریسی شده. (c) تصویر SEM عمودی از الیاف الکتروریسی شده از پلیمر .PVA. (d) تصویر SEM از نانو الیاف مس پس از اسپاترینگ و حذف پلیمر. (e) تصویر SEM از نانو الیاف مس پس از عملیات احیا هیدروژنی در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد در دو بزرگنمایی مختلف.

تصاویر میکروسکوب الکترونی SEM از نانو الیاف مس پس از اسپاترینگ و حذف پلیمر در شکل ۱-۱ 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 سانتی گراد استفاده شد که تصویر SEM آن در شکل ۱-۱ قابل مشاهده است. انقطاع الیاف در محل های تقاطع منجر به افت رسانایی این روش می گردد. بنابراین در این پژوهش از احیای درجا هین فرایند اسپاترینگ استفاده شد.



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

۳- تجزیه و تحلیل نتایج ۳-۱- اثر اتمسفر اسپاترینگ

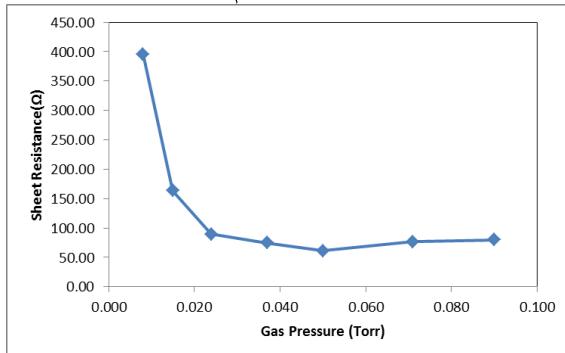
در شرایط عادی، لایه مس اسپاتر شده، اکسید شده میشود و مقاومت سطحی بسیار زیادی را از خود نشان می دهد. احتمال اینکه حين خلاً شدن محفظه اسپاترینگ، هنوز اکسیزن باقیمانده در محفظه اسپاترینگ بر اکسید شدن لایه مس، اقدام به خلاً تا 10^{-5} Torr شد. پس از نیم ساعت، محفظه با آرگون خالص

پس از ایجاد قالب الیاف، باید از یک روش لایه نشانی فلز برای تولید نانو الیاف 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 خلاً بسیار بالا نیاز ندارد و در 10^{-2} Torr پلاسمای لازم تشکیل می گردد. در این پژوهه از دستگاه ایرانی تولید شرکت نانوساختار مدل سه کاتده 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 گازدایی شده بدست آمد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن لایه های مس اسپاتر شده، روی کمیت هایی از قبیل فشار آرگون، گاز احیاکننده، خالص سازی گاز آرگون، نوع میدان DC یا RF، خلوص تارگت، سرعت لایه نشانی، مقدار ولتاژ و جریان در فرایند اسپاترینگ، چرخش زیرلایه، خلاً چند باره و میزان آن بررسی صورت پذیرفت.

همچنین برای بررسی کیفیت لایه نشانده شده، از دستگاه ایرانی مقاومت سنج ۴ پраб ساخت شرکت سفیر ثریا سپاهان استفاده شد (شکل ۲). با توجه به حساسیت بسیار زیاد رسانایی الکترونی به خلوص ساختار، چنانچه فرایند لایه نشانی مناسبی صورت نپذیرد، مقاومت ویژه نانولایه، بسیار بیشتر از مقاومت ویژه توده ای مس خالص خواهد بود. چهار پین فنری با نیروی کنترل شده و با سر غیر تیز به قطر $1/5$ میلی متر به منظور جلوگیری از پارگی الیاف حين تست استفاده شد. همچنین در پین ها از پوشش طلا برای به حداقل رساندن مقاومت تماسی استفاده شد.

۲-۳- اثر فشار آرگون

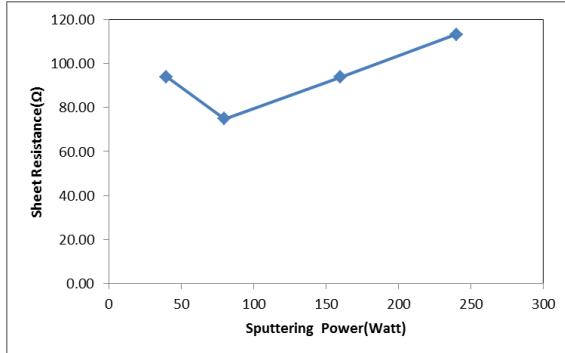
در فرایند اسپاترینگ، نیاز به تکانه یک اتم خنثی و سنگین به منظور کتدن اتم مس و هدایت آن به سمت زیرلایه می باشد که اصولاً از آرگون استفاده می گردد. سرعت لایه نشانی حد اکثر در یک فشار بهینه ای در محدوده چند ۵۰ میلی تور اتفاق می افتد. در فشار های کمتر، اتم های انتقال دهنده تکانه کم شده و الکترون های ایجاد کننده پلاسمای نیز کاهش می یابند که در نتیجه سرعت لایه نشانی کمتر می شود. در فشار زیادتر، تراکم گاز منجر به برخورد های کاتوره ای زیاد شده و انتقال جرم مناسبی صورت نمی 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 است. مشاهده می شود که در فشار ۵۰ میلی تور کمترین مقاومت سطحی بدست آمده و این فشار، بهینه است. در فشار کمتر، سرعت لایه نشانی زیاد شده و کیفیت کریستالی لایه افت می کند. همچنین در فشار زیادتر، زمان لایه نشانی طولانی شده و احتمال اکسید شدن اتم ها افزایش می یابد.



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 مختلف و شرایط لایه نشانی یکسان نشان داده شده است.



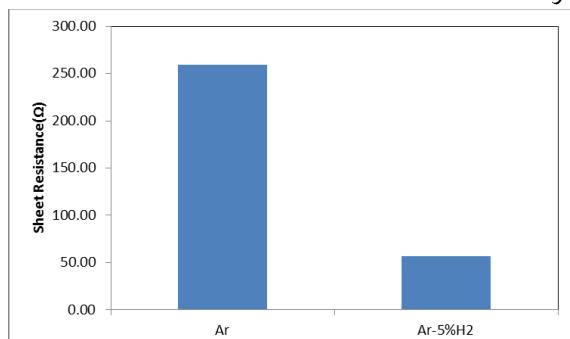
شکل ۵: مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب توان اسپاترینگ، در میدان RF، ضخامت ۱۵ نانومتر، گاز آرگون+۵% هیدروژن با فشار ۳۷ میلی تور

۹۹/۹۹ درصد پرش و مجدداً به خلا^۵ Torr رسانده شد.

فرایند شستشو سه بار انجام گردید تا از حذف اکسیژن باقیمانده در محفظه اطمینان حاصل شود. اما این کار در کاهش اکسید شدن لایه مس تاثیری نداشت. علت این امر نفوذ پیوسته هوای دارای اکسیژن بصورت جریان نشستی از منفذ به داخل محفظه می باشد. یعنی حتی اگر در ابتدا هیچ اکسیژن وجود نداشته باشد، بتدریج اکسیژن وارد می گردد. اینکه مقدار اکسیژن نشستی چقدر است و آیا می تواند عامل اکسید شدن مس باشد در بخش بعدی محاسبه و تحلیل شده است.

برای مشخص کردن منع اصلی اکسیژن وارد شده به محفظه اسپاترینگ آزمایش هایی انجام گردید. در ابتدا دستگاه به خلا^۶ 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 نشستی با خاموش کردن پمپ خلا، 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 اینگاهام، فشار جزئی لازم برای اکسید 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 گردید. 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 0.3^3 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 نمود.



شکل ۳: مقاومت سطحی نانولایه مس بر حسب نوع اتمسفر اسپاترینگ در میدان RF، توان ۸۰ وات، ضخامت ۱۵ نانومتر و فشار ۳۷ میلی تور

اسپاترینگ نقش کلیدی در جلوگیری از اکسید شدن مس با ایجاد محیط احیایی کنترل شده توسط 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 خوش 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 نانو لایه کاهش یافته و در سرعت لایه نشانی کمتر، میزان اکسیداسیون اتم های مس افزایش می یابد، که هر دو منجر به افزایش مقاومت سطحی و کاهش رسانایی نانولایه مس و در نتیجه کاهش کارایی الکترود شفاف می گردد.

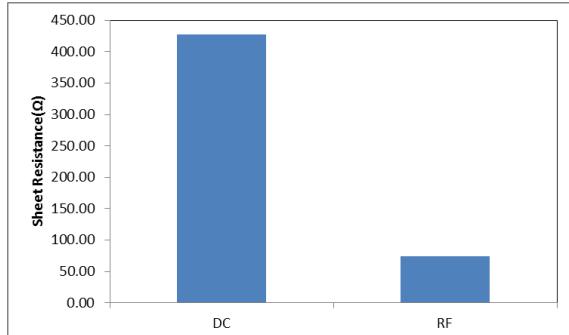
۵- منابع

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

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 اکسیژن داشته و میزان اتم های اکسید شده افزایش می یابد.

۴-۳- اثر نوع میدان (RF یا DC)

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 می باشد. 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 میزان تکانه اتم ها، از کنده شدن های خوش ای مس از تارگت جلوگیری کرده و لایه با کیفیت تری را منجر می شود.



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

۵-۳- اثر خلاء چندباره کردن

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

۴- نتیجه گیری

با توجه به تاثیر بسیار زیاد ناخالصی و ساختار کریستالی در رسانایی مس، لازم است که لایه نشانی مس برای ایجاد نانو الیاف مسی، با بهترین شرایط صورت پذیرد. کنترل اتمسفر

- [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).

Fabrication of Pure Copper Nanofiber with Active Sputtering Environment as Transparent Electrode

M.J. Nikzad^{*1}, S.M. Mahdavi^{1,2}, and S.K. Sadrnezhaad³

¹ Institute for Nanoscience and Nanotechnology (INST), Sharif University of Technology

² Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

³ Department of Physics, Sharif University of Technology

*Corresponding Author: mnikzad@gmail.com

Abstract

By fabricating a copper nano-fiber mesh, a high quality, low cost, and flexible transparent electrode can be produced. The transparent electrodes are widely used in electro-optic devices such as screens, touch screens and solar cells. The metallic nano-fiber mesh is superior to ITO in terms of flexibility and low cost raw material, and superior to graphene or carbon nanotubes in terms of low junction resistance by high aspect ratio. The copper is much cheaper than gold and silver while has a very good conductivity. But the main problem is oxidation of nano-layer in sputtering process. Basically, expensive methods such as high vacuum deposition can prevent the oxidation. But in this study, with the use of the active atmosphere and the addition of hydrogen to argon gas in a sputtering chamber, the purity of sputtered copper is much better, so that its conductivity is improved up to 5 times.

Keywords: flexible transparent electrode, copper nano-fibers, pure copper sputtering