



## فصلنامه علمی ((دفاع هوافضایی))

دوره ۱، شماره ۲، شهریور ۱۴۰۱

عنوان مقالات

### مقاله پژوهشی

## تغییر شکل هندسی نانوذرات در لایه‌های نانوساختار کبالت سلنید با تغییر دما در موج‌برها

نادر قبادی<sup>۱</sup>، سیدعلی حسینی مرادی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ایران،

۲- دانشجوی دکترای فیزیک، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ایران

### چکیده

در این کار نقش دما در تغییر شکل هندسی نانوذرات کبالت سلنید که در معرض امواج الکترومغناطیسی در موج‌برها قرار دارد، بررسی شده است. داده‌های آزمایشگاهی نشان داده است که دما نقش تعیین‌کننده‌ای روی اندازه گاف انرژی نواری و شکل هندسی آن‌ها دارد. روش ساده‌ای برای ساخت لایه‌های نانوساختار کبالت سلنید با روش رسوب‌گیری از محلول شیمیایی به‌کار برده شده است. لایه‌های نازک نانوساختار کبالت سلنید با ابزارهای اندازه‌گیری مانند پراش اشعه ایکس جهت تعیین نوع ساختار، EDX برای آنالیز عنصری، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده ریخت‌شناسی لایه‌ها و اسپکتروسکوپی جذب ناحیه مرئی - فرابنفش برای اندازه‌گیری گاف انرژی نواری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تغییر شکل نانوذرات را تحت تأثیر دما به‌خوبی نشان می‌دهد.

### اطلاعات مقاله

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۱۲

### کلمات کلیدی:

رسوب‌گیری از حمام شیمیایی، دمای رسوب‌گیری، گاف انرژی نوری، تغییر شکل هندسی.



نویسنده مسئول:

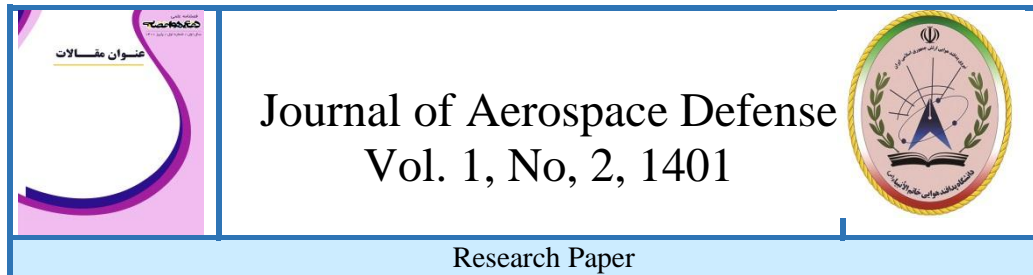
نادر قبادی

ایمیل:

n.ghobadi@malayeru.ac.ir

**استناد به مقاله:** نادر قبادی، سید علی حسینی مرادی، تغییر شکل هندسی نانوذرات در لایه‌های نانوساختار کبالت

سلنید با تغییر دما در موج‌برها، مجله علمی پژوهشی دفاع هوافضایی دوره ۱، شماره ۲، شهریور ۱۴۰۱.



## Nanoparticle Geometrical Shape evolution in Cobalt Selenide nanostructure thin films with temperature changing

Nader Ghobadi, Seyed Ali Hoseini Moradi

1- Assistant Professor, Department of Physics, Malayer University, Iran

2- PhD student in Physics, Department of Physics, Malayer University, Iran

### Article Information

Accepted: 1401/02/23

Received: 1400/07/12

### Keywords:

Shape evolution.  
ChemicalBath  
Deposition, Deposition  
temperature, Energyband gap,  
Geometrical



Corresponding author:

Nader Ghobadi

Email:

[n.ghobadi@malayeru.ac.ir](mailto:n.ghobadi@malayeru.ac.ir)

### Abstract

In this work the temperature role on the evolution of the nanoparticle geometrical shape in CoSe nanoparticle arrays have been investigated. The data showed that temperature can affect the optical band gap, surface morphology and shape but the deposition temperature plays a crucial role in the shape controlling. We present a simple solution processed synthesis route for CoSe nanostructure thin films using chemical bath deposition method. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD) for structure characterization, UV-visible spectroscopy for band gap determination, EDAX technique for elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM). SEM pictures show nanoparticles shape with temperature.

**HOW TO CITE:** Nader Ghobadi, Seyed Ali Hoseini Moradi, Nanoparticle Geometrical Shape evolution in Cobalt Selenide nanostructure thin films with temperature changing, , Vol. 1, No. 2, 1401.

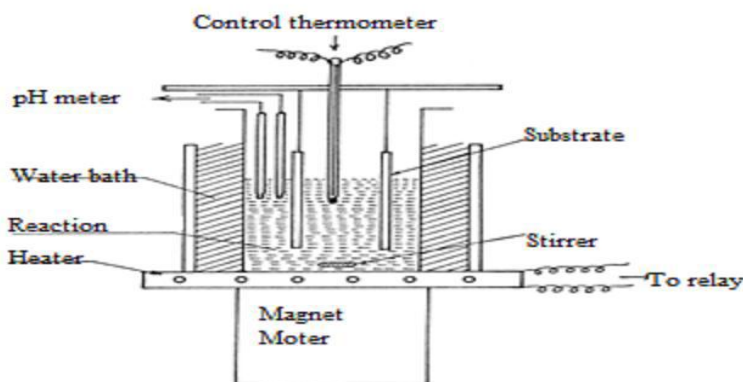
## ۱. مقدمه

کبالت سلنید یک ماده نیمه‌رسانا با گاف انرژی کوچکی بین ۱ تا ۲ الکترون‌ولت است و کاربردهایی در زمینه اپتوالکترونیک و پدیده فتوولتائیک و باتری‌های خورشیدی دارد. چند دهه گذشته نانوبلورهای با اشکال متفاوت ساخته شده‌اند به‌ویژه اشکالی مانند نقاط کوانتومی، نانوسیم‌ها، نانومیله، نانومکعب، نانوکره‌ها و اشکال متقارن و نامتقارن دیگر.

خواص مواد نیمه‌رسانا به‌شدت تحت تأثیر شکل هندسی آن‌ها هستند. بررسی فرآیندهای رشد که نانوساختارها را با اشکال مختلف می‌سازند بسیار حائز اهمیت است. رشد مواد نانوساختار شامل فرآیند ترسیب ماده جامد از فاز محلول است. درک با مفهومی از فرآیند رشد و کنترل پارامترهای تهیه می‌تواند ما را در کنترل شکل و اندازه ذرات یاری کند [۱ و ۲]

دما یکی از پارامترهایی است که نقش مؤثری در کنترل شکل نانوبلورها دارد. فرآیند ترسیب در هر دمایی شکل ویژه‌ای به هر ترکیبی می‌دهد و ترکیب‌های متفاوت ممکن است در یک دمای ثابت شکل‌های متفاوتی به خود بگیرند.

توصیف روش رسوب‌گیری از محلول شیمیایی به‌صورت علمی، اولین بار توسط چوپرا و همکارانش در سال ۱۹۸۲ ارائه شد [۳]. روش رسوب‌گیری از محلول شیمیایی به ابزار پیچیده مانند سیستم خلأ و سایر تجهیزات گران‌قیمت نیاز ندارد. در این روش تجهیزات ساده مانند صفحه گرم با همزن مغناطیسی، مواد شیمیایی که به‌طور معمول ارزان و قابل دسترسی است، مورد نیاز است. اساس این روش به این صورت می‌باشد که محلول‌های به وجود آورنده لایه‌نازک مرکب در داخل ظرف ریخته می‌شوند و بعد زیر لایه به‌طور عمودی در ظرف حاوی محلول فرو برده و ثابت نگه داشته می‌شود. ماده مورد نظر روی زیر لایه به طور یکنواخت می‌نشیند. شکل ۱ ابزارهای آزمایشگاهی مورد نیاز برای روش رسوب‌گیری از محلول شیمیایی را نشان می‌دهد [۴].



شکل ۱: ابزارهای مورد استفاده در روش رسوب‌گیری از محلول شیمیایی

یک کار پژوهشی معروف وجود دارد که در آن رابطه‌ای به اثبات رسیده که نشان می‌دهد هرگاه اندازه ذرات در محدوده نانو کوچک تر شوند، اندازه گاف انرژی نواری افزایش می‌یابد. رابطه زیر این ارتباط را نشان می‌دهد:

$$E_R = E_g + \hbar^2 \pi^2 / 2R^2 [1/m_e + 1/m_h] - 1.8e^2 / \epsilon R \quad (1)$$

$E_g$  گاف انرژی نواری در حالت توده‌ای یا همان مقدار در حالت اندازه مایکروسکوپی است.  $R$  اندازه ذره،  $\epsilon$  ثابت دی‌الکتریک،  $m_e$  و  $m_h$  جرم الکترون و جرم حفره و  $e$  بار الکتریکی است و قسمت سوم رابطه نیروی برهم‌کنش کولنی بین الکترون و حفره است [۵].

## ۲. روش آزمایشگاهی

برای تهیه فیلم‌های نازک CoSe رسوب داده شده بر روی زیرلایه شیشه از ماده استات سرب  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ ، آمونیاک ۲۵٪  $(\text{NH}_4\text{OH})$  و محلول تازه آماده شده سدیم سلنو سولفیت  $(\text{Na}_2\text{SeSo}_3)$  استفاده می‌کنیم. لازم به ذکر است که همه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند. ابتدا زیر لایه‌هایی به ابعاد  $1/06 \times 26 \times 76$  (میلی‌متر) درون یک بشر حاوی الکل (اتانول) و آب مقطر به نسبت ۱ به ۲، قرار می‌دهیم. ظرف حاوی زیرلایه‌ها را درون دستگاه التراسونیک قرار می‌دهیم تا کاملاً تمیز شوند. برای تهیه محلول حاوی کمپلکس تترا آمین روی  $50 \text{ ml}$  از محلول  $0/22$  مول استات کبالت حل شده در آب مقطر شش بار تقطیر را، درون یک بشر  $200 \text{ ml}$  ریخته و بشر حاوی محلول را بر روی هیتر گذاشته و آمونیاک را قطره‌قطره با آن اضافه می‌کنیم تا با مگنت به هم بخورد. در ابتدا محلول ما رنگ قهوه‌ای روشن به خود می‌گیرد و پس از اضافه شدن آمونیاک، رسوب تیره‌رنگی می‌دهد که به خاطر تشکیل ماده  $\text{Co}(\text{OH})_2$  است. در ادامه با اضافه کردن بیشتر آمونیاک به محلول، رسوب تیره‌رنگ حل شده و محلول شفاف می‌شود که حاکی از تشکیل کمپلکس تترا آمین سرب  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+})$  می‌باشد. برای تهیه محلول  $0/15$  مول سدیم سلنو سولفیت  $(\text{Na}_2\text{SeSo}_3)$  ابتدا  $50 \text{ ml}$  از محلول حل شده  $\text{Na}_2\text{So}_3$  را بر روی هیتر گذاشته و اجازه می‌دهیم که با مگنت به هم خورده و کامل حل شود. در ادامه پودر سلنیم را به آن اضافه می‌کنیم و محلول فوق را به مدت ۸ الی ۱۰ ساعت در دمای  $80$  درجه پخت می‌دهیم. سپس محلول تیره‌رنگ را دو بار از کاغذ صافی عبور می‌دهیم تا شفاف شود. در مرحله بعد محلول‌های ساخته شده با pH های دلخواه را درون بشرهایی که زیر لایه‌های شیشه‌ای تحت زاویه  $20$  درجه با دیواره بشر قرار داده شده‌اند می‌ریزیم و اجازه می‌دهیم تا نانوذرات CoSe رشد کنند [۳]. برای کنترل دما هنگام رسوب‌گیری، بشرهای حاوی زیرلایه‌ها را درون آون با دماهای دلخواه قرار می‌دهیم. ضخامت لایه‌ها از روش اختلاف جرم محاسبه می‌شود به این ترتیب که با داشتن جرم لایه اندازه‌گیری شده با ترازوی حساس و مساحت زیرلایه مربوط از رابطه  $t = \frac{m}{\rho A}$  ضخامت با تقریب قابل‌اغماضی قابل‌محاسبه است.  $m$  جرم لایه،  $A$  مساحت لایه و  $\rho$  چگالی ماده موردنظر است که در مورد کبالت سلنید مقدارش  $7/65$  گرم بر سانتی‌متر مکعب است.

روابط شیمیائی حاکم بر تشکیل کبات سلنید از محلول‌ها به شرح زیر است به این صورت که یون‌های با بار مثبت کبات به آرامی از کمپلکس آزاد شده و با یون با بار منفی سلنید ترکیب و ماده کبات سلنید را تشکیل می‌دهند. در ذیل این روابط آورده می‌شود:

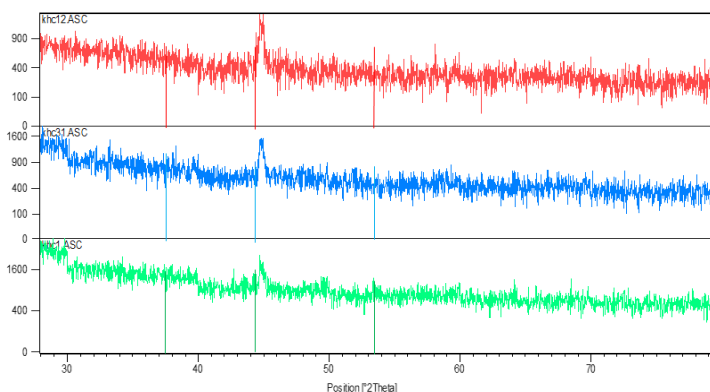


نکته بسیار مهمی که باید به آن توجه شود این است که زمان رسوب‌گیری هنگامی آغاز می‌شود که مقدار حاصل‌ضرب غلظت یون‌های کبات و سلنید، از مقدار حاصل‌ضرب حلالیت کبات سلنید بیشتر شود و این کمیت بسیار مهمی است که می‌توان برای کنترل ضخامت و آرایش لایه‌ها به کار برد.

### ۳. مطالعه ساختاری

#### ۱-۳ پراش اشعه ایکس

شکل ۲ طرح پراش اشعه ایکس لایه‌های نانوساختار سلنید کبات که نشان می‌دهد نمونه‌ها خالص هستند. محصولات دارای پیک‌هایی متناظر با سلنید کبات هگزاگونال (space group: P63/mmc) با ثابت‌های شبکه  $a = b = 3.6315 \text{ \AA}$  که  $c = 5.3011$  با JCPDS 01-00-015-0464 توافق دارد. شدت و تیزی پیک‌ها نشان می‌دهد محصولات به‌خوبی بلورین نشده‌اند.



شکل ۲: طرح پراش اشعه ایکس نمونه‌های با ۱۶ ساعت رسوب‌گیری در دماهای ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلین از بالا به پایین

#### ۲-۳ مطالعات اپتیکی

در نیم‌رساناهای بلوری رابطه زیر برای ضریب جذب با انرژی فوتون نوشته می‌شود [۶]:

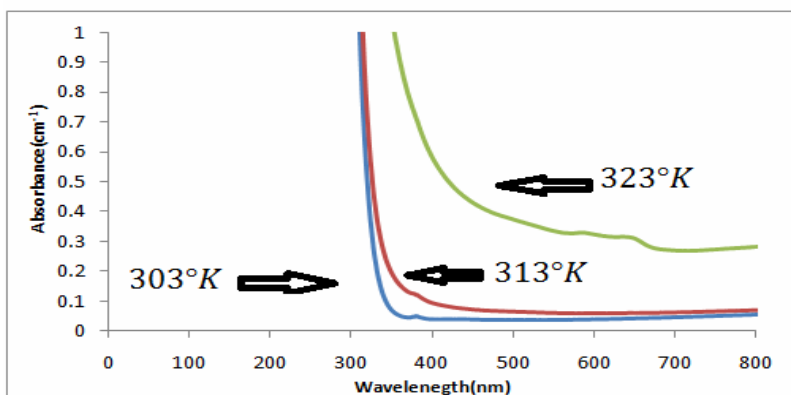
$$\alpha(\nu)h\nu = B(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (6)$$

$E_{\text{gap}}$  گاف نواری و  $B$  یک ثابت است.  $h\nu$  انرژی فوتون و  $\alpha(\nu)$  ضریب جذب است که با قانون بیر-لامبرت به ضخامت  $d$  بستگی دارد.  $n$  نوع گذار در نیمه رساناها را مشخص می کند که  $n=2$  برای نیمه رساناهای گاف انرژی غیرمستقیم و  $n=1/2$  برای نیمه رساناهای گاف انرژی مستقیم است و چندین گذار دیگر که در مرجع [6] به طور کامل بیان شده است.

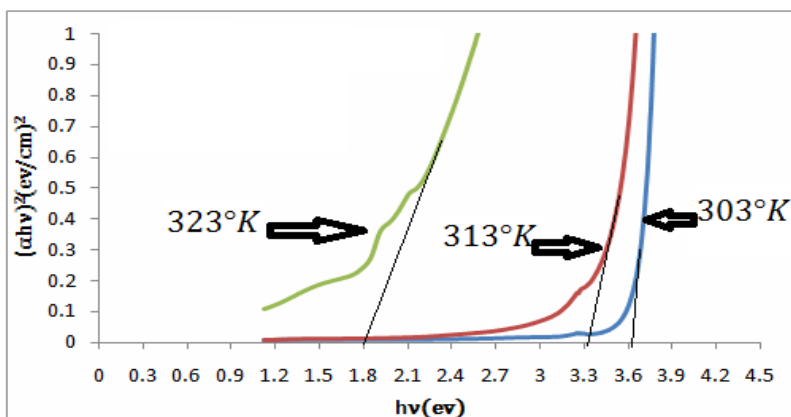
برای تعیین گاف انرژی نواری ذرات کبالت سلنید با استفاده از دستگاه UV-Vis مدل USA-Perkin elmer, Spectro photometer Lambda 25 طیف جذبی نانو ذرات CoSe را اندازه گرفته ایم. شکل ۳ نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب  $(h\nu)$  را نشان می دهد. برای تخمین گاف انرژی نواری کافی است خطی ترین قسمت نمودار را برون یابی نماییم، محل برخورد با محور  $(h\nu)$  مقدار گاف انرژی نواری را به دست می دهد. قبلاً می دانستیم که کبالت سلنید یک نیمه رسانای گاف انرژی مستقیم است و در رابطه ۶،  $n=1/2$  هر چند در بررسی های تجربی باید همه گذارها با  $n$  های متفاوت در نظر گرفته شود و در نهایت خطی ترین نمودار برای محاسبه به کار گرفته شود، برای کبالت سلنید ساخته شده با روش رسوب گیری از محلول شیمیائی  $n=1/2$  است.

نمودار شکل ۳ طیف جذبی برحسب طول موج هر سه نمونه در سه دمای مختلف ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلوین را نمایش می دهد. مشاهده می شود که نمودارها یک جابجایی طول موج را به طرف ناحیه قرمز نمایان است، که ناشی از قرار گرفتن اندازه ذرات در محدوده کوانتومی است به این معنی، پدیده فوق زمانی برای یک ماده رخ می دهد که اندازه ذرات در طیفها تغییر می کند درحالی که اگر ماده به اندازه های میکرو برسد این پدیده رخ نمی دهد و جابجایی در طیف جذبی مشاهده نخواهد شد.

در شکل ۴ نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی (الکترون ولت) برای نمونه ها با دماهای مختلف رسم شده است. وابستگی گاف انرژی نواری به تغییرات دما قابل مشاهده است. هر اندازه دما بالاتر رفته است اندازه گاف انرژی کاهش یافته است و از مقدار  $2/6$  الکترون ولت در دمای ۳۰۳ به  $3/31$  الکترون ولت در دمای ۳۱۳ و  $1/8$  الکترون ولت در دمای ۳۲۳ کلوین رسیده است. لایه های تشکیل شده از نانوذرات نیمه رسانای کبالت سلنید اثر محدودیت کوانتومی را به خوبی نمایش می دهد به این معنی که با کوچک شدن اندازه ذرات، گاف انرژی نواری افزایش یافته و تابعیتی از اندازه ذرات گرفته است زیرا تا قبل از ظهور نانو تکنولوژی کمیت گاف انرژی نوری ثابت فرض می شد.



شکل ۳: نمودار طیف جذبی بر حسب طول موج نمونه‌های با ۱۶ ساعت رسوب‌گیری در دماهای رشد ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلوین



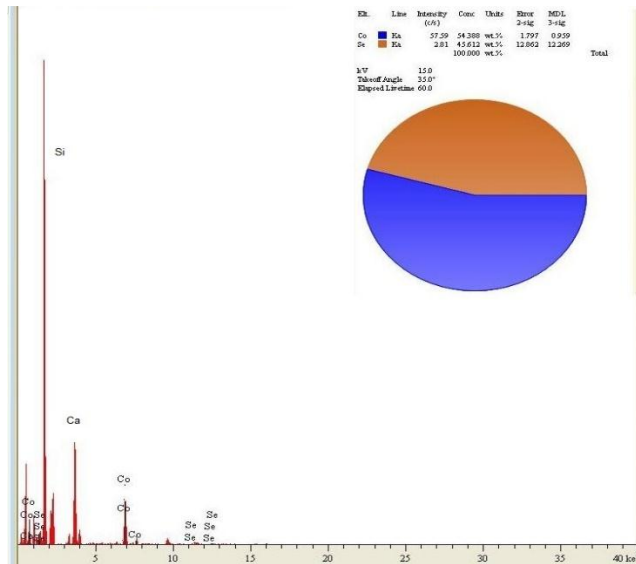
شکل ۴: نمودار طیف جذبی بر حسب طول موج نمونه‌های با ۱۶ ساعت رسوب‌گیری در دماهای رشد ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلوین

مشاهده می‌شود با افزایش دمای رسوب‌گیری گاف انرژی نوری کاهش پیدا کرده است.

### ۳-۳ تعیین عناصر موجود در لایه‌های نازک کبالت سلنید با آنالیز EDX

آنالیز کمی تعیین عناصر موجود در لایه توسط تکنیک EDX در نقطه‌های مختلف جهت تعیین استوکیومتری انجام می‌شود. شکل ۵ طرح EDX یکی از نمونه‌ها را با جزئیات مرتبط با آنالیز برای

لایه نازک نانوساختار کبات سلنید نمایش می دهد. درصد اتمی میانگین لایه کبات سلنید ۵۴/۳۳۸ به ۴۵/۶۱۲ است. پیک های سیلیسیم و کلسیم مربوط به عناصر درون زیر لایه می باشد. درصد اتمی میانگین کلسیم ۷/۹۸۲ از درصد کل اتمی است. آنالیز عنصری همه نمونه ها انجام شد و یکی از بین همه آنالیزها در شکل ۵ نمایش داده شده است. نسبت عناصر با هم برابر نیست ولی با دقت چند درصد با هم اختلاف دارند.



شکل ۵: آنالیز عنصری با EDX

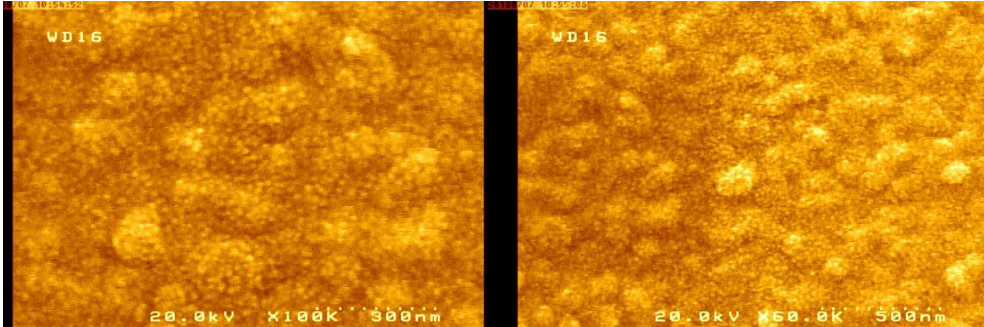
### ۳-۴ توصیف لایه های نازک کبات سلنید با میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی ابزاری بسیار کارآمد در توصیف شکل نانوذرات و نحوه آرایش آنها است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در تصاویر ۶، ۷ و ۸ به خوبی گویای این واقعیت است که تغییر دما هنگام رسوب گیری نقش بسیار مؤثری در تغییر شکل نانوذرات همچین آرایش و چینش آنها دارد. مشاهده می شود در شکل ۶ رسوب گیری در دمای  $303^{\circ}K$  لایه ها از نقاط کوانتومی بسیار ریزی تشکیل یافته اند و گاف انرژی آن  $3/6$  الکترون ولت است و در مقایسه با گاف انرژی توده ای آن  $2/6$  بزرگ تر شده است.

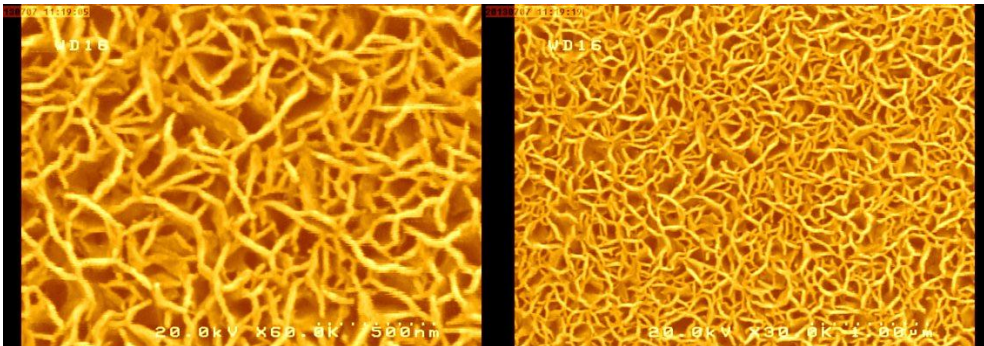


شکل ۷ لایه باکیفیتی است که از نانومیله‌هایی با قطر ۲۵ نانومتر تشکیل شده‌اند، دمای هنگام رسوب‌گیری  $313^{\circ}K$  و گاف انرژی نواری آن  $3/3$  الکترون‌ولت است.

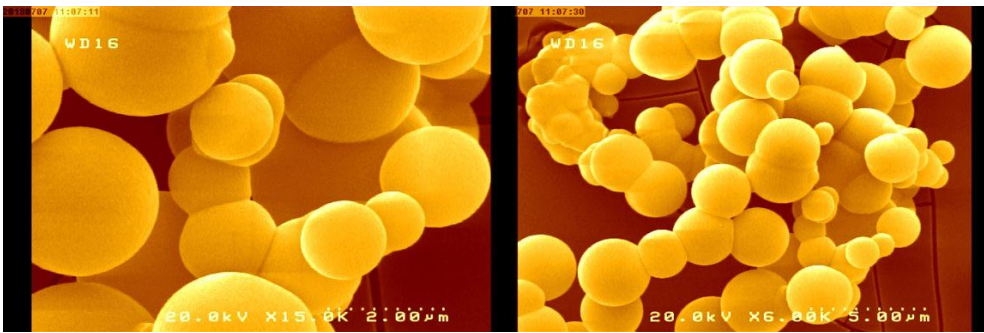
شکل ۸ لایه‌ای است که از نانو کره‌هایی تشکیل یافته‌اند. دمای هنگام رسوب‌گیری  $323^{\circ}K$  و گاف انرژی نواری آن  $1/8$  الکترون‌ولت است.



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱۶ ساعت رسوب‌گیری در دمای  $303$  کلوین.



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱۶ ساعت رسوب‌گیری در دمای  $313$  کلوین.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱۶ ساعت رسوب‌گیری در دمای ۳۲۳ کلوین.

#### ۴. تشکر و قدردانی

از دکتر نادر قبادی که در این پژوهش به در آزمایشگاه حضورداشتند، تشکر و قدردانی می‌نمایم

#### ۵. نتیجه گیری

روش رسوب‌گیری از محلول‌های شیمیایی یکی از کاربردی‌ترین روش‌های ساخت لایه‌های نازک نانو ساختار به شمار می‌آید و کاربردهای بی‌شماری در زمینه ساخت باتری‌های خورشیدی دارد. در این کار اثر دمای رسوب‌گیری روی تغییر شکل آرایه‌های نانو ساختار کبات سلنید گزارش شده است. این آرایه‌ها روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با روش ساده رسوب‌گیری از محلول شیمیایی رشد یافته‌اند. نتایج نشان داده شکل هندسی نانوذرات با دما قابل کنترل است. نمونه‌ها با اسپکتروسکوپی جذب برای تعیین گاف انرژی و میکروسکوپ الکترونی توصیف شده‌اند. روش ما در مقایسه با روش‌های دیگر ساده‌تر و ارزان‌قیمت‌تر است. مهم‌ترین نتیجه این کار روی تغییر شکل نانوذرات با دما تکیه دارد.

#### ۵. منابع

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, Chem. Rev 105( 2005) 1025-1102.
- [2] R.B Kale, C.D Lokhande, Band gap shift, structural characterization and phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on air annealing. Semicond Sci Technol 20 (2005) 1-9.
- [3] K. L. Chopra, Thin film phenomena, Springer (1969).
- [4] R.S.Mane and C.D.Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films Materials Chemistry and Physics 65(2000)1-31.

- [5] L.E. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory  
J. Phys. Chem, 90 (1986) 2555.
- [6] J.Tauc, A. Menth, States in the gap, J Non-Cryst Solids, 569 (1972) 8-10.