تغییر ترشوندگی لایه‌های نازک Cu_2O ساخته شده به روش حمام شیمیایی با تغییر ضخامت

اکبری، راضیه[۱]؛ محمدی زاده، محمدرضا[۱]؛ خواجه امینیان، محسن[۲]

[۱] آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده

در این پژوهش با الهام از گل نیلوفر به روشی ساده و سریع لایه نازک آب‌گریز ساختیم. لایه های نازک اکسید مس یک (Cu_2O) بر روی زیرلایه شیشه، به روش حمام شیمیایی (CBD[1]) با پیش ماده سولفات مس، ساخته شدند. ما ۵ لایه با ضخامت های مختلف را به منظور بررسی خاصیت آب گریزی لایه های اکسید مس تهیه کردیم. به منظور مطالعهمورفولوژی و ترکیب شیمیایی این سطوح از میکروسکوپ نیروی اتمی، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی فرابنفش- مرئی، دستگاه تعیین زاویه تماس چیده شده در آزمایشگاه و پروفایلومتری استفاده کردیم. بالاترین زاویه تماس مربوط به نمونه با ضخامت تقریبی ۲۲۰ نانومتر بدون بهبود دهی ثانویه با بازپخت و اسیدهای چرب برابر ۳±۱۱۲ درجه است.

Wetting behavior of Cu_2O thin films prepared by chemical bath deposition method with different thicknesses

Akbari, Raziyeh[1], Mohammadzadeh, Mohammad Reza[1], Khajeh Aminian, Mohsen[2]

[1] Superconductivity Research Laboratory (SRL), Department of Physics, University of Tehran, North Karegar, Tehran

[2] Departments of Physics, Yazd University, Yazd

Abstract

Inspired by the lotus we fabricated hydrophobic surfaces by a fast and simple method. The copper oxide layers on glass slides were coated by chemical bath deposition method (CBD) using copper sulfate as precursor. We prepared various layers with different numbers of coating cycles to examine wetting properties of copper oxides. The morphologies and chemical composition and optical absorption of the copper oxide layers were characterized by Atomic Force microscopy (AFM), X-ray Diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, Water Contact Angle measurement (WCA) and Profilometer..The WCA of Cu_2O layers was measured to be as high as 112 degrees , without sintering and fatty acid modifications.

PACS No.

[1] Chemical Bath Deposition

مقدمه

توجه به سطوح با ترشوندگی ویژه در زمینه کاربرد در صنعت از جمله روکش‌کاری سطوح ساختمان‌ها، هواپیماها و شیشه‌هایی که در معرض آلودگی محیطی قرار دارند، محققان را بر آن داشته است که تحقیقات در این حوزه را گسترش ویژه‌ای دهند[۱و۲]. در بین این سطوح، سطوح فوق آب‌گریز به‌علت عدم تمایل به برقراری تماس با آب، مزیت بالاتری در کاهش اتلاف ماده و انرژی دارند. از جمله مواد فوق آب‌گریزی که اخیراً مورد بررسی قرار گرفته‌اند اکسیدهای فلزی و به‌ویژه اکسید مس است. خانواده اکسیدهای مس (Cu_xO) به‌علت خواص ویژه نوری، الکتریکی، گرمایی و مغناطیسی بسیار مورد توجه هستند. ساختار نانومتری این مواد سبب بهبود خواص آن‌ها شده و ویژگی‌های یکتایی از خود نسبت به حالت کپه‌ای نشان داده است. سه فاز مستقل اکسید مس CuO، Cu_2O و Cu_4O_3 هستند که می‌توانند به روش‌های مختلفی به‌طور شیمیایی یا فیزیکی لایه‌نشانی شوند[۳]. در این تحقیق ما به روشی جدید و سریع لایه اکسید مس یک (Cu_2O) را که دارای ساختار مکعبی است ساخته و خواص ترشوندگی آن با تغییر ضخامت را بررسی کردیم. تحقیقات نظری محققان بر روی ساختار انواع مختلف اکسیدهای مس به کمک نظریه تابعی چگالی نشان از آن دارد که اکسید مس یک انرژی سطحی پایین‌تر و در نتیجه آب‌گریزی بهتری دارد. این ماده به رنگ قرمز است.

جزئیات تجربی

ابتدا با ترکیب یک به پنج محلول آبی سولفات مس در محلول آبی سدیم تیوسولفات، تیوسولفات مس تولید می کنیم. سپس محلول آبی سدیم هیدروکسید را تحت دمای ۷۵ درجه سانتیگراد تهیه می کنیم. به منظور لایه نشانی ابتدا شیشه را به مدت ۲۰ ثانیه در محلول گرم سدیم هیدروکسید قرار می دهیم تا یون‌های هیدروکسید (آنیون) به سطح شیشه بچسبد. سپس شیشه را به مدت ۲۰ ثانیه در محلول تیوسولفات مس قرار می دهیم تا یون‌های مس(کاتیون) در سطح شیشه با آنیون‌ها ترکیب شده و لایه Cu_2O (کوپریت[۲]) بر روی شیشه تشکیل شود. سپس نمونه را به مدت ۱۰ ثانیه در آب دو بار تقطیر قرار می‌دهیم تا آنیون های واکنش نداده؛ شسته شوند. این پایان یک بار لایه نشانی است[۴]. پس از سه بار لایه نشانی، لایه بسیار نازک و شفاف زرد رنگ برروی شیشه ایجاد می‌شود. با افزایش تعداد لایه‌ها به غلظت رنگ لایه افزوده می‌شود. واکنش‌های صورت گرفته به طور خلاصه به صورت زیر است[۵]:

$$1M\ CuSO_4.5H_2O + 5M\ Na_2S_2O_3.5H_2O \rightarrow Cu_2S_2O_3(aq) \quad (۱)$$

$$Cu_2S_2O_3(aq) + 1M\ NaOH\ (75°C) \rightarrow Cu_2O \quad (۲)$$

و یا به صورت یونی می توان نوشت[۶]:

$$2Cu^{2+} + 4S_2O_2^{3-} \leftrightarrow 2\ [Cu(S_2O_3)]^- + [S_4O_6]^{2-} \quad (۳)$$

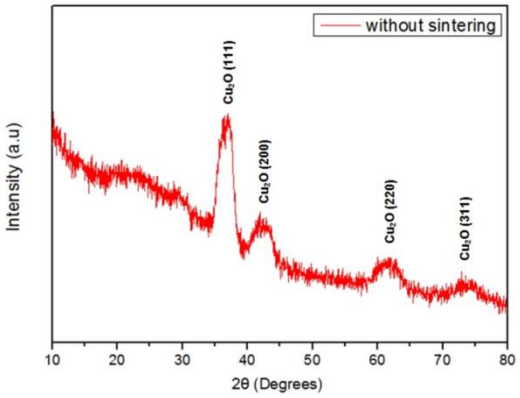
$$[Cu(S_2O_3)]^- \leftrightarrow Cu^+ + S_2O_3^{2-} \quad (۴)$$

$$2Cu^+ + 2\ OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O \quad (۵)$$

به منظور بررسی این نمونه‌ها از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی، دستگاه تعیین زاویه تماس، پروفایلومتری و طیف سنجی فرابنفش–مرئی استفاده کردیم.

نتایج و بحث

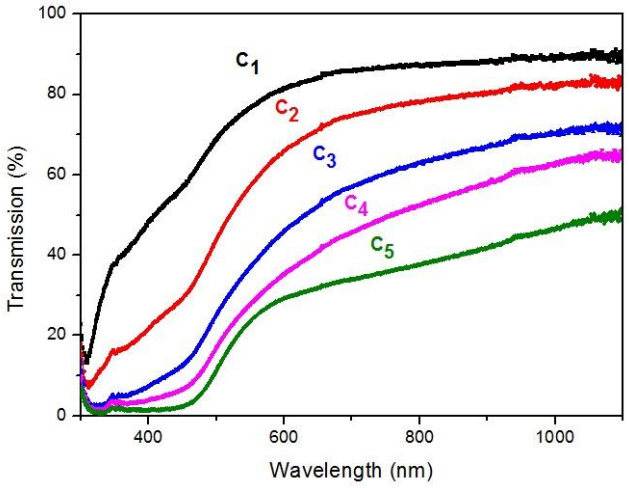
به‌منظور تعیین تعداد لایه مناسب جهت داشتن خاصیت آب‌گریزی، نمونه‌هایی با ۴، ۷، ۱۰، ۱۳و ۱۶ لایه به‌ترتیب با ضخامت‌های متوسط ۹۴، ۱۳۴، ۲۲۰، ۳۲۵ و ۳۴۷ نانومتر، به روش پروفایلومتر سوزنی با خطای متوسط ±۱۰ نانومتر، با نام‌های C1 تا C5 ساختیم. که طیف پراش پرتو ایکس نشان داده شده در شکل۱ به‌خوبی نشان دهنده تشکیل لایه کوپریت برروی سطح است.



شکل ۱: طیف پراش پرتو ایکس C5 نشان دهنده تشکیل لایه کوپریت بر روی شیشه است.(کارت JCPDS 05-0667). به علت نازکی دیگر لایه‌ها، در طیف گرفته شده تنها طیف شیشه مشاهده شد؛ اما به علت کم بودن ضخامت لایه‌ها و طبق شکل‌های ۲ و ۳ می‌توان گفت با تغییر ضخامت، لایه همچنان کوپریت باقی می‌ماند[۷].

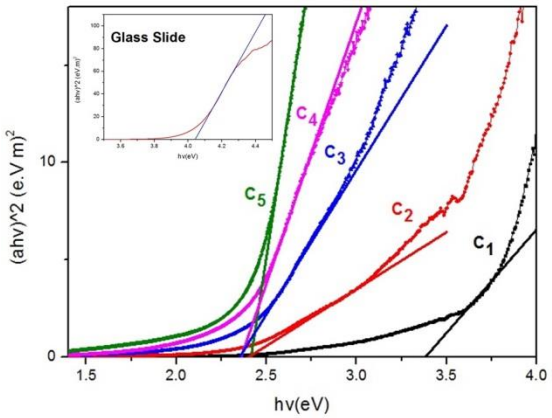
[2] Cuprite

همچنین نتیجه بررسی طیف عبوری نور فرابنفش- مرئی از نمونه‌ها در شکل ۲ قابل مشاهده است.



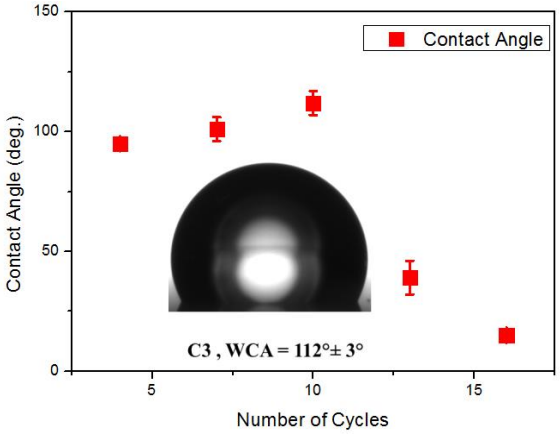
شکل ۲: طیف عبور نور مرئی از نمونه‌های با ضخامت‌های مختلف. شدت عبور نشان داده شده ناشی از عبور نور از دو لایه کوپریت و همچنین شیشه است.

به منظور تعیین برآیندی از مقدار گاف اپتیکی ماده از روش تاک استفاده شده است[۷]. طبق شکل ۳ در نمونه با ۴ لایه به علت ساختار ناپیوسته و بسیار نازک، گاف نمونه به گاف زیرلایه (≈ 4eV) نزدیک است. اما در لایه‌های ضخیم‌تر گاف با تغییر ضخامت تقریباً ثابت مانده و برابر 2.4 eV و در بازه گاف گزارش شده برای کوپریت در مقالات است[۸]. همان‌طور که در مقاله نیکام هم مشاهده می‌شود گاف لایه ساخته شده به این روش در ضخامت های کمتر از ۷۰۰ نانومتر، تغییر محسوسی از مقدار 2.4eV ندارد[۸].



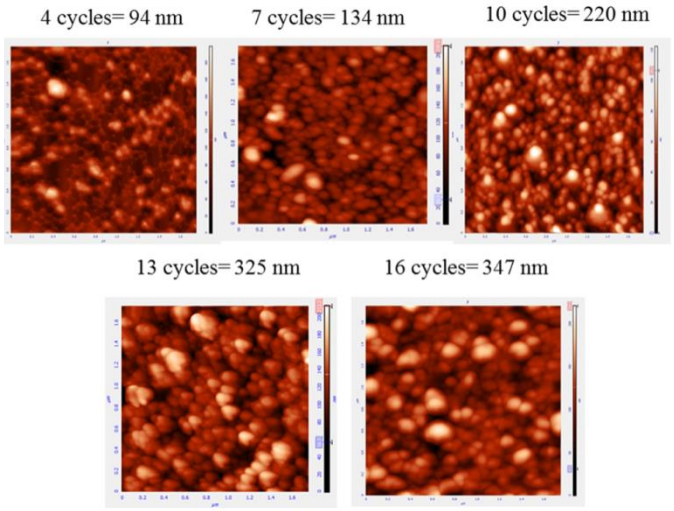
شکل ۳: گاف انرژی در نمونه های با ضخامت های مختلف. کوپریت دارای ساختار مکعبی و گاف مستقیم است. در نتیجه به منظور تعیین گاف انرژی باید منحنی α^2 بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شود.

بررسی خاصیت ترشوندگی سطح نشان دهنده افزایش آب‌گریزی با افزایش تعداد لایه‌ها تا ۱۰ لایه و سپس کاهش سریع زاویه تماس قطره آب در تعداد لایه بیشتر است (شکل ۴).



شکل ٤: نتیجه بررسی ترشوندگی سطوح کوپریت با ضخامت های مختلف. بالاترین زاویه تماس مربوط به نمونه ۱۰ لایه و برابر ۳±۱۱۲ درجه است.

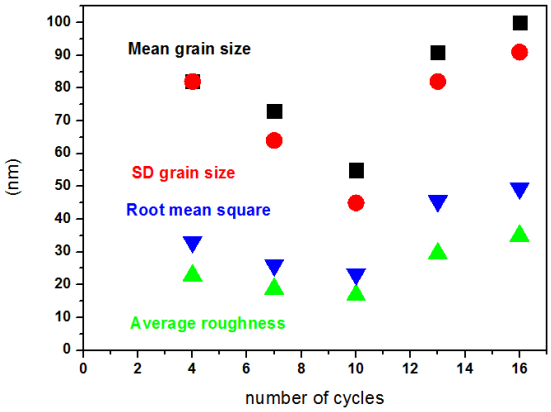
به منظور بررسی علت این پدیده از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی بهره بردیم (شکل ۵). در C1 لایه پیوستگی نداشته و ساختار دانه‌ای مشاهده نمی‌شود، می‌توان گفت دارای ساختار سبدی است و بین دانه‌های مجزا اتصالاتی به منظور تشکیل لایه‌های بعدی ایجاد شده است. اما در C2 ساختار دانه‌ای کامل شده است. با افزایش تعداد لایه‌ها اندازه دانه تغییر محسوسی می‌کند.



شکل ۵: مورفولوژی سطح نمونه های مختلف به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی در پنجره های 1.76 ×1.76 میکرومتری.

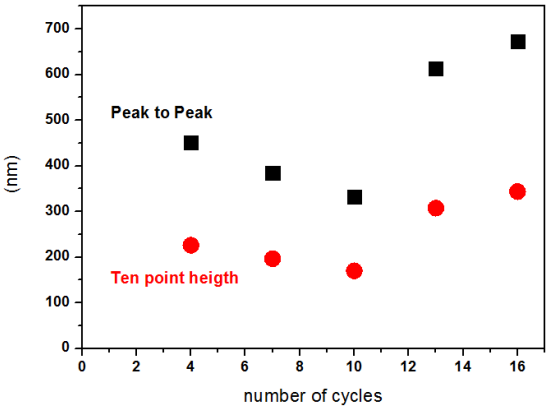
با استفاده از نرم افزار NOVA ورژن ۱۲۴۰ به بررسی آماری تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی پرداختیم که نتیجه این بررسی

را در شکل ۶ مشاهده می‌کنید. همان‌طور که در این شکل مشخص است با افزایش تعداد لایه‌ها به ۱۰ لایه اندازه دانه و زبری اندکی کاهش یافته اما پس از آن به سرعت افزایش پیدا می‌کنند.



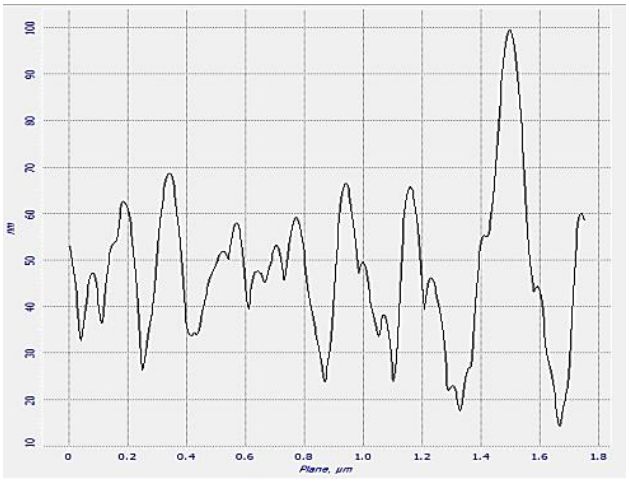
شکل ٦: نتیجه محاسبه اندازه دانه و زبری متوسط بر روی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نمونه های با ضخامت‌های مختلف نشان دهنده رفتاری یکسان با تغییر ضخامت نمونه است.

این موضوع همچنین در پهنا و ارتفاع متوسط دره ها بر روی سطح نیز قابل مشاهده است (شکل ۷) که تعداد ۱۰ لایه دارای اندازه دانه، زبری و مشخصات دره بهینه‌ای جهت ایجاد خاصیت آب‌گریزی و تشکیل فاز کاسی – باکستر (Cassie-Baxter) و گیراندازی هوا در دره‌ها است.



شکل ۷: نتیجه تعیین مشخصات متوسط دره‌ها بر روی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نمونه‌های با ضخامت‌های مختلف.

همچنین افزایش شدید این مشخصات در تعداد لایه‌های بالاتر نشان از تمایل سطح به تشکیل فاز ونزل (Wenzel) و خاصیت آب‌دوستی دارد.



شکل ۸: پروفایل متوسط نمونه ۱۰ لایه در پنجره 1.76×1.76 میکرومتری.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به روشی ساده و سریع تلاش شد نمونه‌های آب‌گریز بدون بهبوددهی ثانویه ساخته شده و اثر تعداد لایه‌ها بر ترشوندگی آن‌ها بررسی شود. طبق نتایج بالا به‌منظور داشتن آب‌گریزی بهتر، تعداد ۱۰ لایه با ضخامت تقریبی ۲۲۰ نانومتر برای این فرآیند ساخت، مناسب است. در ادامه به بررسی دیگر شرایط ساخت از جمله تاثیر بازپخت ثانویه پرداخته شد که مجال ارائه آن در این گزارش نیست.

سپاسگزاری

بخشی از هزینه‌های این طرح از محل اعتبارات معاونت پژوهشی دانشگاه تهران تأمین شده است. همچنین نویسندگان بر خود فرض می دانند که از حمایت های ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و پارک علم و فناوری دانشگاه تهران تشکر کنند.

مرجع‌ها

[1] P. Zhang, Energy, Volume 82, 2015.
[2] X. Liu, Soft Matter, 2012.
[3] A. S. Zoolfakar, J. Mater. Chem.C,2014.
[4] Ristov, Thin solid films, 1985.
[5] M.T.S. Nair, Applied Surface Science, 1999.
[6] Ravichandran, International Journal of Information Research and Review, 2014.
[7] J. Tauc, Materials Research Bulletin, 1968.
[8] Nikam, J Mater Sci : Mater Electron, 2015.