بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

بررسی اثر بازپخت بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی

صفیه نقدی جیرکل ، حسین عشقی،

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ، شاهرود

چکیده - لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس با استفاده از محلول کلرید مس به روش رسوب‌گذاری حمام شیمیایی بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی، و سپس در بازه های زمانی متفاوت ۱ و ۲ ساعت در حضور گاز آرگون در دمای ۳۰۰ °C بازپخت داده شدند. نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM، طیف‌های XRD و UV-Vis تحت بررسی قرار گرفتند. دریافتیم که لایه ی نانوساختار اولیه به صورت بس بلوری تک فاز (CuO) در ساختار مونوکلینیک و با جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱-) رشد یافته است، اما پس از بازپخت فاز اضافی Cu_2O نیز ظاهر شده است. تحلیل داده های جذب نوری نشان داد که با افزایش زمان بازپخت گاف نواری اپتیکی نمونه کاهش می یابد.

کلید واژه- اکسید مس، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)، بازپخت، نانو ساختار.

A study on the effect of annealing on morphology, structural and optical properties of nanostructured CuO thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method

Safieh Naghdi jirkol , Hosein Eshghi .

Department of Physics, Shahrood University of technology, Shahrood, Iran.

Cupric oxide (CuO) thin films were prepared by chemical bath deposition (CBD) method on glass substrates using copper chloride solutions and then annealed at 300 °C in Argon atmosphere in different time intervals of 1 and 2 h. Samples were characterized by FESEM images, XRD and UV-Vis. spectra. We found that the as-grown nanostructured sample has a single-phase (CuO) monoclinic polycrystalline structure with preferred direction of (-111), but after annealing an addition Cu_2O phase is also appeared. Analysis of the absorbance data showed that with increasing the annealing time the optical band gap of the sample decreases.

Keywords: Copper oxide, Chemical Bath Deposition (CBD), annealing, nanostructure.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-08]

۱- مقدمه

اکسید مس (CuO) یک ماده نیم‌رسانای نوع p با گاف نواری باریک در محدوده ۱/۲-۱/۷ eV [۱ و ۲] و با ساختار بلوری مونوکلینیک است. بنابر گزارشات منتشر شده اکسید مس با موفقیت تحت مورفولوژی‌های متفاوتی مانند نانوسیم‌ها، نانو گل‌ها [۳]، نانو میله‌ها و ... تهیه شده‌اند. لایه‌های نازک نانوساختارهای اکسید مس را می‌توان از طریق روش‌های مختلف نظیر سل-ژل [۴]، رسوب‌گذاری حمام شیمیایی [۵] و رسوب‌گذاری به روش الکتروشیمیایی تهیه کرد [۶]. در بین این روش ها رسوب‌گذاری حمام شیمیایی (CBD) به عنوان روشی ساده، ایمن، دوستدار زیست، دمای پایین و روشی مقرون به صرفه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله ما با استفاده از این روش لایه‌های نازک نانوساختار اکسیدمس را بر روی زیرلایه شیشه‌ای تهیه کرده و اثر زمان بازپخت بر روی خواص فیزیکی آنها را مورد بررسی قرار داده‌ایم.

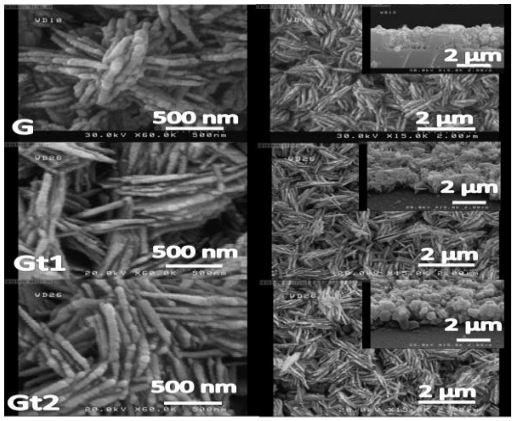
۲- روش انجام آزمایش

به منظور ساخت لایه‌های نازک اکسیدمس، پودر کلرید مس دو آبه را با آب دو بار تقطیر مخلوط کرده تا به محلولی با غلظت ۰/۱ مولار دست یابیم. در راستای تهیه محلول از آمونیاک جهت کنترل pH (حدود ۱۰) استفاده شد. زیر لایه‌های شیشه‌ای از قبل تمیز شده را درون محلول قرار داده و ۱۰ دقیقه پس از جوشیدن محلول، آنها را بیرون آورده و در دمای اتاق خشک شدند. جهت انجام بازپخت، نمونه‌های خشک شده درون کوره ی تیوپی در دمای $300\ ^{o}C$ و به مدت ۱ و ۲ ساعت در محیطی حاوی گاز بی اثر آرگون تحت بازپخت قرار گرفتند. نمونه‌های تازه رشد یافته و بازپختی را به ترتیب با نام‌های G، Gt_1 و Gt_2 نام‌گذاری کردیم.

تحلیل ساختاری نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; broker AXS) با گسیل خط طیفی CuKα (Å ۱,۵۴۰۶) و مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. همچنین خواص اپتیکی لایه‌ها با بررسی طیف عبوری و جذبی و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه nm ۱۱۰۰-۳۰۰ اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی سطح



شکل ۱: تصاویر FESEM از لایه‌های نازک اکسید مس تازه رشد یافته و بازپخت داده شده در زمان‌های ۱ و ۲ ساعت.

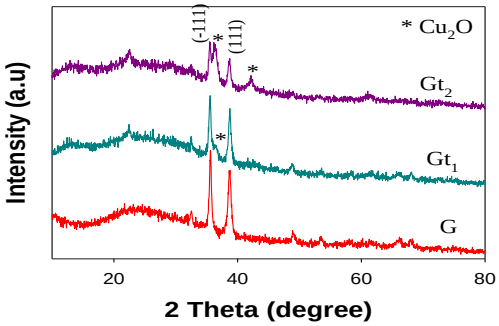
شکل ۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی را در دو مقیاس ۵۰۰nm و ۲m µ را به انضمام تصاویر مقطعی لایه‌ها نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در هر سه نمونه نانوساختارهای رشته مانند و درهم‌تنیده شکل گرفته‌اند به طوری که بر اثر فرایند بازپخت از تراکم آنها تا حدودی کاسته شده است.

۳-۲- خواص ساختاری

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌هارا نشان می دهد. این داده ها در نمونه G موید ساختار بس بلوری اکسید مس (CuO) با ساختار مونوکلینیک و صفحات اصلی (۱۱۱-) و (۱۱۱) واقع در زوایای ۳۵/۶ و ۳۸/۷ درجه می‌باشد. با توجه به داده های مربوط به نمونه های بازپخت شده ملاحظه می‌شود که عمل بازپخت باعث کاهش شدت قله‌های CuO و در مقابل ایجاد قله‌های جدیدی در برخی زوایای دیگر می‌باشد؛ که با علامت ستاره مشخص شده است. قله‌های جدید نمایانگر حضور فاز اضافی Cu_2O در این نمونه هاست که با افزایش زمان بازپخت بر شدت آنها افزوده شده است. این رخداد احتمالا به دلیل واکنش اکسایش_کاهش ایجاد گشته است [۴]

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-08]



شکل ۲: طیف XRD لایه‌های اکسید مس تازه رشد یافته و بازپخت داده شده در دو زمان ۱ و ۲ ساعت.

جهت بررسی بیشتر خواص ساختاری از رابطه زیر (رابطه شرر)، اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ε) را بدست آوردیم [۷]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \operatorname{Cos}\theta \qquad (۱)$$

$$\delta = 1/D^2 \qquad (۲)$$

$$\varepsilon = \lambda / D \operatorname{Sin}\theta - \beta / \tan\theta \qquad (۳)$$

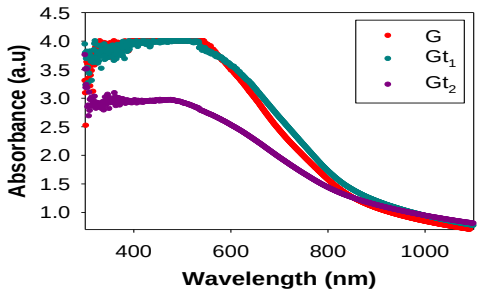
که در آن β نیم پهنا در شدت بیشینه، D اندازه بلورک‌ها، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به این نتایج مشخص می گردد که عمل بازپخت و افزایش زمان آن سبب کاهش اندازه بلورک‌ها گشته است.

جدول ۱: مشخصات ساختاری به ازای قله ترجیحی (۱۱۱-).

صفحه	نمونه	$D\,(nm)$	$\varepsilon(\times10^{-3})$	$\delta(\times10^{-3}nm^{-2})$
(۱۱۱-)	G	۲۰/۹۱	۲/۴۰	۲/۲۸
	Gt_1	۱۹/۷۵	۲/۸۴	۲/۵۶
	Gt_2	۱۹/۵۶	۲/۸۶	۲/۶۱

۳-۳- خواص اپتیکی

طیف جذبی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج نمونه ی Gt_2 دارای کمترین جذب در ناحیه مرئی است که می تواند ناشی از کاهش تراکم نانو رشته های اکسید مس و افزایش خاصیت رسانندگی الکتریکی (بخش ۳-۴) در این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه ها باشد. همچنین چنانچه مشاهده می شود در هر سه نمونه میزان جذب در گستره ی طول موج های ناحیه مرئی کوچکتر از ۷۰۰ nm رو به افزایش گذارده اند. این روند افزایشی می تواند به جذب فوتون های نوری و گذارهای الکترونی در عرض گاف نواری در حد فاصل نوار های ظرفیت و رسانش در این مواد مربوط باشد که در ادامه بدان پرداخته ایم.

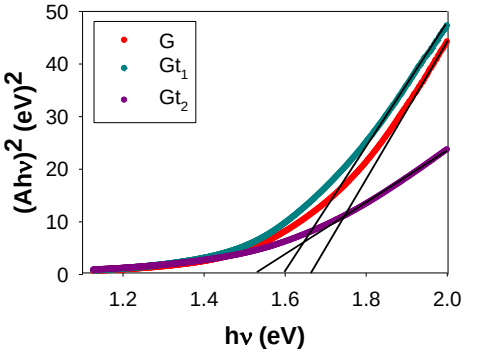


شکل ۳: نمودار طیف جذبی نمونه ها قبل و بعد از بازپخت.

بنابر گزارش‌های منتشر شده اکسید مس نیم رسانایی با گاف نواری (E_g) مستقیم است و ضریب جذب (α) تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) فرودی می باشد [۸]:

$$\alpha = \frac{A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2}}{h\nu} \qquad (۴)$$

در این عبارت A کمیت ثابت است. بدین ترتیب با ترسیم نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای α=0 بزرگی گاف نواری نمونه‌ها تعیین شده است. شکل ۴، نمودار حاصل از انجام این محاسبات را نشان می‌دهد. بررسی‌ها حاکی از آن است که نمونه G دارای بیشترین گاف نواری (۱/۶۷ eV) بوده و بر اثر بازپخت، گاف نواری نمونه ها کاهش یافته و در نمونه های Gt_1 و Gt_2 به ترتیب به ۱/۶۰ و ۱/۵۲ eV رسیده است؛ دقت این مقادیر برای گاف نواری نمونه ها در حدود eV ۰/۰۳± می باشد. این تغییرات در گاف نواری نمونه های پس از بازپخت می تواند ناشی از حضور فاز اضافی Cu_2O در لایه ها باشد.



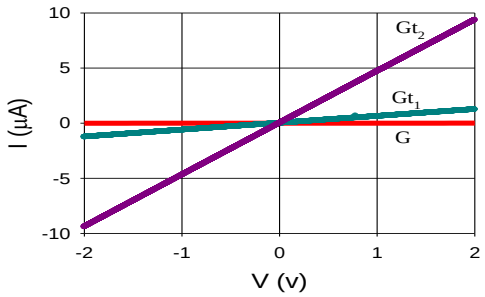
شکل ۴: تحلیل داده‌های طیف جذب لایه‌ها به منظور تعیین گاف نواری نمونه های مورد بررسی.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-08]

۴-۳- خواص الکتریکی

نتایج مربوط بـه مشخصـه جریـان-ولتـاژ نمونـه هـای مـورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه G دارای مقاومت الکتریکی بالایی بوده و در گستره ولتاژ اعمـالی ۲ V ± جریـان بسـیار کوچک از آن عبور می کند. اما در نمونه های بازپخـت شـده رسانندگی الکتریکی لایه ها افزایش یافته و جریـان بیشـتری عبور می کند.



شکل ۵: نمودار I-V نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت در شرایط تاریکی.

همچنین نتایج بدست آمده گویای آن است کـه نمونـه هـای Gt_1 و Gt_2 به ترتیب دارای مقـاومتی برابـر ۱/۶ و ۰/۲ MΩ هستند. کاهش مقاومت در نمونه های بازپخت شده می تواند ناشی از افزایش بلورینگی در این لایه ها و حضور فاز اضـافی Cu_2O علاوه بر فاز CuO در این نمونه هـا باشـد. همانگونـه که در بخش خواص اپتیکی نمونه ها (بخش ۳-۳) اشاره شـد این افزایش رسانندگی در نمونه ی Gt_2 می تواند در جذب و یا پراکندگی نور توسط حامل های آزاد موثر باشد.

۴- نتیجه گیری

لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس به روش رسوب‌گـذاری حمام شیمیایی تهیه شده و سـپس در دمـای ۳۰۰ °C و در زمان‌های ۱ و ۲ ساعت در محیطی حاوی گاز بی اثـر آرگـون تحـت بازپخـت قـرار گرفتنـد. تصـاویر FESEM لایـه هـا، نشان‌دهنده شکل گیری نانو رشته‌های درهم‌تنیده بـرای هـر سه نمونه می باشد. طیف پراش نمونـه‌هـا بیـانگر ایجـاد فـاز جدید Cu_2O است که با افزایش زمان بازپخت، شدت مربوط به این فاز افزایش یافته است. بررسی‌هـای اپتیکـی نمونـه‌هـا نشان می‌دهد که بازپخت و افزایش زمـان آن سـبب کـاهش گاف نواری نمونه شده است که می تواند متاثر از حضـور فـاز اضافی Cu_2O در لایه ها باشد.

۵- مراجع

[1] AS. Zoolfakar, RA. Rani, AJ. Morfa, AP. O'Mullane, KK. Zadeh, "Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications". J Mater Chem C 2 (2014).5247–5270,.

[2] Hee-bong Oh, Hyukhyun Ryu, Won-Jae Lee, "Effects of copper precursor concentration on the growth of cupric oxide nanorods for photoelectrode using a modified chemical bath deposition", Journal of Alloys and Compounds 620 (2015) 55–59.

[3] F. Tenga,,W. Yao, Y. Zheng, Y. Ma, Y. Teng,T. Xu, Sh. Liang, Y. Zhu, "Synthesis of flower-like CuO nanostructures as a sensitive sensorfor catalysis", Sensors and Actuators B 134 (2008) 761–768.

[4] L. Armelao, D. Barreca, M. Bertapelle, G. Bottaro, C. Sadac, E. Tondello, "A sol–gel approach to nanophasic copper oxide thin films", Thin Solid Films 442 (2003) 48–52.

[5] Saadaldin NASSER., M.N. Alsloum, N. Hussain, "Preparing of Copper Oxides Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) for Using in Environmental Application", Energy Procedia 74 (2015) 1459 – 1465.

[6] G. Filipic, U. Cvelbar, "Copper oxide nanowires: a review of growth", Nanotechnology 23 (2012) 194001.

[7] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas; "Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 24 (2013) 1004-1011.

[8] S. Jana, S. Das, N.S. Das, K.K. Chattopadhyay, "CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature" Materials Research Bulletin 45 (2010) 693–698.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-08]