

دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأوكسيد النحاس المحضر بطريقة الطلاء الدوراني (SOL-GEL)

ثرثيا يعرب صبري¹، رياض سامي عنتر¹، علي اسماعيل صالح²، فارس صالح عطا الله¹

¹قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق

²قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة كركوك، كركوك، العراق

الملخص

في هذا البحث تمت دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد النحاس (CuO, Cu₂O) المرسبة على قواعد من الزجاج باستخدام تقنية الطلاء الدوراني (Sol-Gel) وبسرعة (3000 RPM) خلال زمن ترسيب (30sec). حضر المحلول باستخدام مادة خلات النحاس المائية (Cu(C₂H₃O₂)₂.H₂O) كمادة اساس ومادة (C₄H₁₁NO₂) Diethanolamine (DEA) كمادة مثبته وكحول الايثانول (C₂H₆O) كمادة مذيية وحضر المحلول بمولارية 0.2M. تم تلدين الاغشية بدرجات حرارة (250,350,450,550)°C لمدة ساعة واحدة. تم دراسة الخصائص التركيبية من خلال فحوصات (XRD, AFM), وخلال فحص (XRD) تبين ان الاغشية ذات تركيب متعدد التبلور وعند تلدين الغشاء بدرجة حرارة 350°C يتحول كلياً الى تركيب (CuO), ومن خلال فحص (AFM) تبين أن معدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين, اما الخصائص البصرية تم فحصها بواسطة مطيافية الاشعة المرئية فوق البنفسجية ضمن مدى الطول الموجي (300-1100)nm. ويلاحظ ان النفاذية وفجوة الطاقة البصرية للأغشية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين من 4.0 eV الى 3.92 eV.

الكلمات المفتاحية: أوكسيد النحاس، اغشية رقيقة، الخواص التركيبية، الخواص البصرية، الطلاء الدوراني.

المقدمة

إلى حافة القاعدة وفي النهاية تترك ليحجف الغشاء والحصول على سمك الغشاء المطلوب، والخواص الأخرى ستعتمد على طبيعة المحلول (لزوجه، نسبة التخفيف، مقدار المواد الصلبة، الشد السطحي، الخ)[10].

تم تحضير العينات على قواعد من الزجاج المائية المنشأ. لتحضير المحلول المستخدم استخدمت مادة خلات النحاس المائية (Cu(CH₃COO)₂·3H₂O) وهي مادة بشكل مسحوق أزرق اللون ذات وزن مكافئ (199.65g/mol). إذ حضر المحلول بدرجة حرارة (60°C) وبتركيز (0.2M) وذلك بإذابة (1.59g) من المادة في (40ml) من الايثانول وبإضافة المادة المثبتة (0.84g)، وباستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة ساعة واحدة.

وبعد إكمال عملية الإذابة والحصول على المحلول يترك لمدة 24 ساعة لضمان تجانسه قبل الترسيب وثم تقوم بفلتره المحلول للتخلص من العوالق و يرسب على القواعد المحضرة مسبقاً، ويتم الترسيب باستخدام منظومة الترسيب Spin Coating شركة (MTI Corporation) الألمانية المنشأ 1- اسم الجهاز (VTC_100 Vacuum Spin Coater) الموضحة في الشكل (1)
2- قطارة السائل وهي قطارة من البلاستيك تستخدم لتقطير المحلول فوق العينة والتحكم بكمية المحلول.

3- محرك كهربائي لتخلخل الضغط وسحب العينة (Vacuum).

4- مجهز قدرة بفولتية دخول قدرها (220 V) للتحكم بسرعة الدوران عن طريق منظم السرعة.

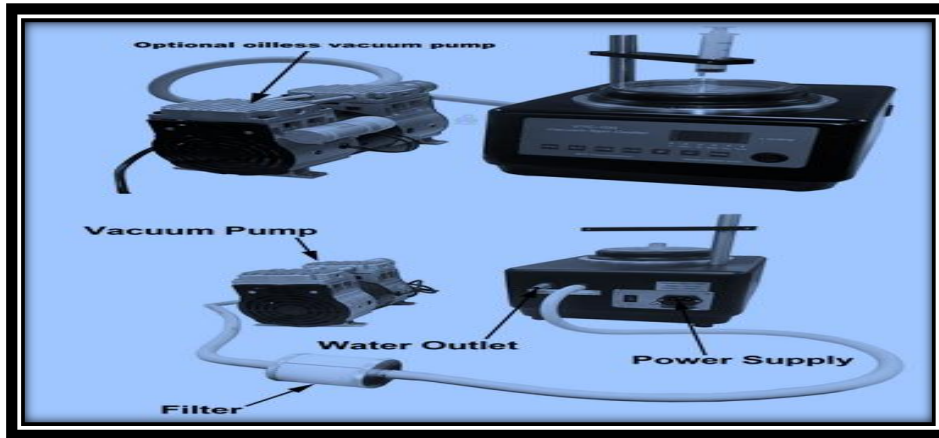
أن تقنية الأغشية الرقيقة أسهمت أسهاماً كبيراً في تطوير ودراسة أشباه الموصلات (Semiconductors)، وأعطت فكرة واضحة عن خصائصها الكيميائية والفيزيائية، وتم استخدامها في العديد من المجالات التقنية والعلمية [1]. تحظى الاغشية الرقيقة متعددة التبلور (أشباه الموصلات) بأهمية بالغة في صناعة النبايط الالكترونية والكهروبصرية بسبب امتصاصها العالي وكلفة تصنيعها الواطئة [2]. ان مادة اوكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة لأنه احد مركبات النحاس الكيميائية، يمكن الحصول عليه من أكسدة النحاس المعدني (metallic copper)، لا يذوب في الماء ولا في القواعد، الأسماء العلمية له (tenorite) و (Cupric)، و يعتبر من اكاسيد النحاس المستقرة (stable oxide)، يتميز بتركيبه البلوري أحادي الميل (monoclinic)، وكذلك هو شبه موصل نوع (p-type) أي إن حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (Holes) [3]. له الكثير من التطبيقات وخصوصاً في المجمعات الضوئية-الحرارية الشمسية حيث تتطلب هذه التطبيقات كفاءة عالية ومدى جيد من الاستقرار، وكذلك تتطلب امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المرئي، بالإضافة الى استخدامه في صناعة الخلايا الشمسية [4-6]. عند تلدين غشاء Cu₂O بدرجة حرارة اعلى من 300°C يتحول الى غشاء [7-9].

الجانب العملي

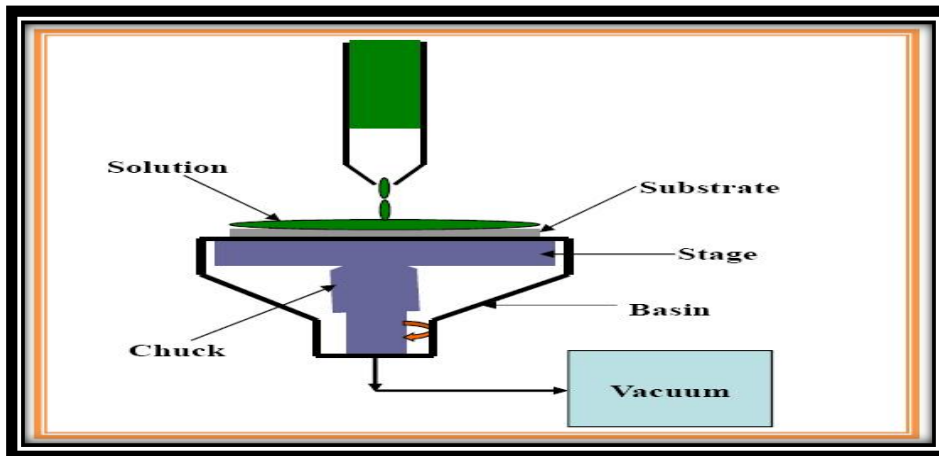
أن عملية الطلاء الدوراني استعملت في تحضير الأغشية الرقيقة، وذلك بالاستفادة من قوة الطرد المركزية. تتضمن عملية الطلاء إيداع قطرات صغيرة من المحلول في مركز القاعدة (الأساس) وبعد ذلك تدور الركيزة بسرعة عالية. التعجيل المركزي سيسبب انتشار المحلول

للحصول على اغشية (CuO, Cu₂O). والمخطط (1) يبين الخطوات المتبعة في تحضير الغشاء.

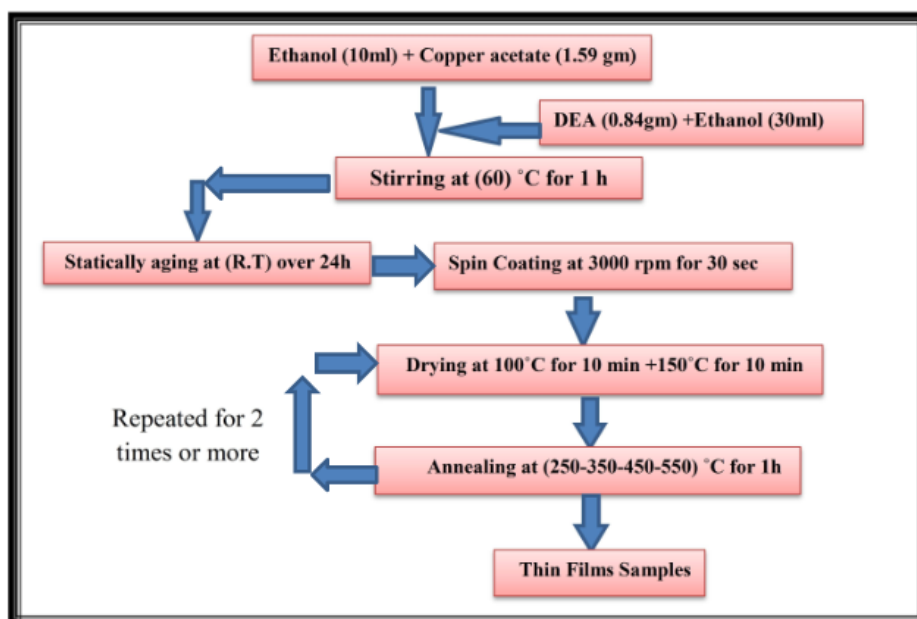
ويتم تجفيف العينات بدرجة حرارة 100°C لمدة (10min) وثم بدرجة 150°C لمدة (10min) , وبعد اكمال عملية ترسيب الطبقات والتجفيف تتم عملية التلدين بدرجات حرارة (250,350,450,550)°C



الشكل (1) يوضح صورة جهاز (Spin_Coating) المستخدم في الترسيب



الشكل (2) اجزاء جهاز منظومة الطلاء الدوراني (Vacuum spin coating).



مخطط (1): يبين الخطوات المتبعة في تحضير الغشاء

النتائج والمناقشة

نتائج حيود الأشعة السينية (XRD)

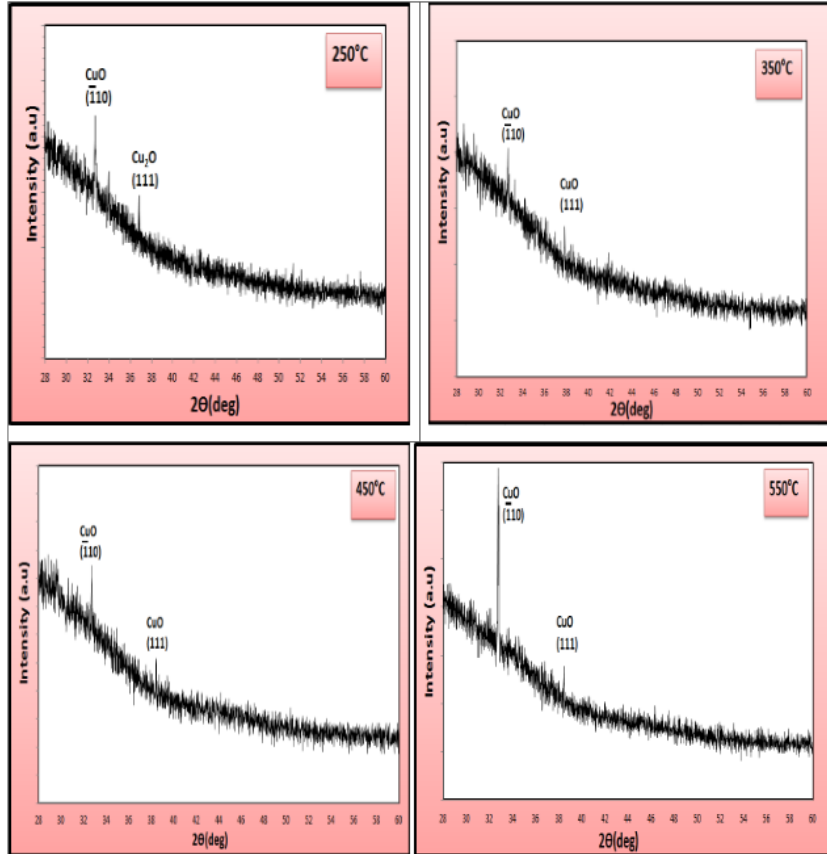
يوضح الشكل (3) نتائج حيود الأشعة السينية لغشاء أكسيد النحاس المحضر بطريقة الطلاء الدوراني والملدن بدرجات حرارة (250,350,450,550°C) لمدة ساعة واحدة، بينت النتائج ان الغشاء ذات تركيب متعدد التبلور (Poly Crystalline). حيث في درجة حرارة (250°C) تظهر قمتين واحدة باتجاهية (-110) عند الزاوية (2θ=32.7°) تعود للطور (CuO) والقمة الاخرى باتجاهية (111) عند الزاوية (2θ=36.8°) تعود للطور (Cu₂O) حسب البطاقة العالمية (05.0667, 45.0937)، اما في درجة حرارة (350°C) فإن الغشاء يتحول الى مادة (CuO)، ففي درجات الحرارة (350,450,550°C) تظهر قمتين باتجاهية (111)، (-110) عند الزاوية (2θ=32.6°, 38.4°)، وهذه النتيجة مطابقة لنتائج البحوث [14-11].

نتائج مجهر القوة الذرية (AFM): استخدم مجهر القوة الذرية (AFM) في دراسة طبوغرافية السطح والتركيب البلوري السطحي

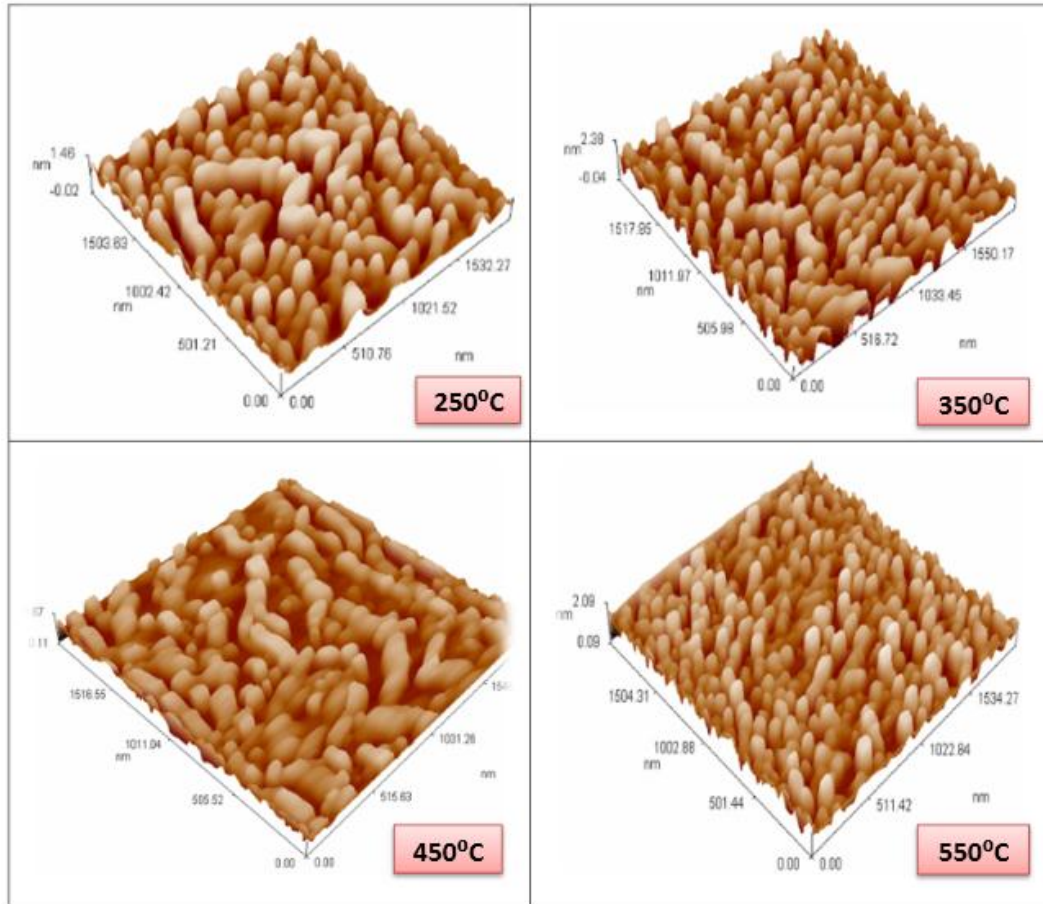
للأغشية المرسبة، ومن خلاله تم حساب الحجم الحبيبي (Grain size)، ومعدل خشونة السطح (Roughness Average)، ومعدل الجذر التربيعي (Root Mean Square). صور مجهر (AFM) لمنطقة القياس كانت بمساحة (2043×2005)nm وقدرة تحليلية (428×428 Pixels) لطبوغرافية طبقة الطلاء المحضرة. الشكل (4) يبين صور (3D) لأغشية أكسيد النحاس الملدنة بدرجات حرارة (250,350,450,550°C) لمدة ساعة واحدة. وتبين أن معدل الحجم الحبيبي ومعدل خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي تزداد قيمها بزيادة درجة حرارة التلدين، وذلك بسبب انتشار وانتقال الذرات تزداد بزيادة درجة الحرارة [13,15]. لكن نلاحظ في درجة حرارة (550°C) ان معدل الحجم الحبيبي وخشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي تقل قيمتها ويعزى ذلك زيادة طاقة السطح عند درجات الحرارة العالية وهذا مايفسر نقصان خشونة السطح والقيم الاخرى [13]. وكما مبين في جدول (1).

الجدول (1) القيم التي تم الحصول عليها من فحص AFM

Annealing temperature °C	Average diameter (nm)	Roughness average (nm)	Root mean square (nm)
250	93.08	0.269	0.314
350	98.36	0.473	0.546
450	110.29	0.9	1.05
550	75.84	0.291	0.35



الشكل (3): يمثل حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية أكسيد النحاس الملدنة بدرجات حرارة (250,350,450,550°C) لمدة ساعة واحدة.

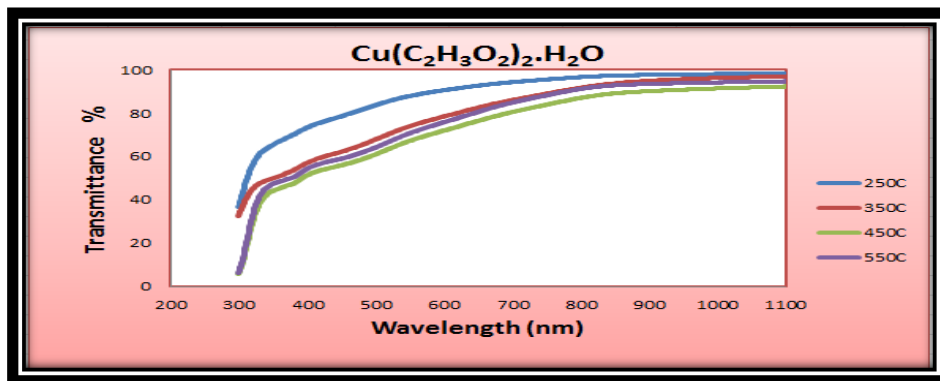


الشكل (4): يبين صور AFM لغشاء اوكسيد النحاس الملدن بدرجات حرارة من $^{\circ}\text{C}$ (250,350,450,550) لمدة ساعة واحدة.

وان اقل قيمة له عند الطول الموجي (300) nm في المنطقة فوق البنفسجية UV , وتم تبدى الزيادة التدريجية لمنحني النفاذية لتصل اعلى قيمة لها عند الطول الموجي (800) nm فما فوق حيث تبدأ نفاذية جميع الأغشية تقريباً بالثبوت. لكن نلاحظ تقل النفاذية بزيادة درجة حرارة التلدين [16,17].

نتائج النفاذية

يبين الشكل (5) طيف النفاذية لأغشية اوكسيد النحاس كدالة للطول الموجي الساقط ضمن المدى (300-1100)nm, ويلاحظ من الشكل السلوك العام لمنحنيات النفاذية للأغشية الملدنة بدرجات حرارة $^{\circ}\text{C}$ (250,350,450,550) ان النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي ,

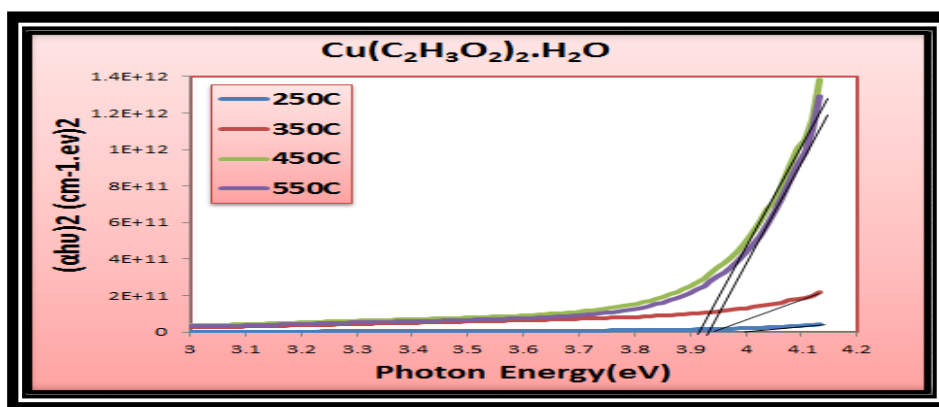


الشكل (5) يبين النفاذية كدالة للطول الموجي

اذا وجد ان قيمة فجوة الطاقة تقل بزيادة درجة حرارة التلدين من 4.0 eV الى 3.92 eV وان قيم الطاقة هذه مطابقة للبحوث [18-20].

نتائج فجوة الطاقة البصرية

بين الشكل (6) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر لأغشية اوكسيد النحاس الملدنة بدرجات حرارة $^{\circ}\text{C}$ (250,350,450,550).



الشكل (6): يبين قيم فجوة الطاقة كدالة لطاقة الفوتون

AFM ان الحجم الحبيبي للاغشية يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ومن الفحوصات البصرية وجد ان نفاذية الاغشية وفجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين من 4.0 eV الى 3.92 eV.

الاستنتاجات

ان الاغشية ذات تركيب متعدد التبلور وان بزيادة درجة حرارة التلدين فأن الاغشية تتحول كلياً الى تركيب (CuO). وتبين من فحوصات

المصادر

- 1-K.L.Chopra,"Thin films phenomena", Mc Graw-Hill, New York,(1969).
- 2- Kuskvosky, I.L.& Tian, C.L. PHY.Rev. vol.29, p.1-8, (2001).
- 3- Z.M. JarZebks., "Oxide Semiconductors", New York,(1974).
- 4- Z.H. Gan ,G. Q. Yu, B.K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao, J. Phys. D:Appl ., Vol.37, P.81,(2004).
- 5- J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Electrochim Acta., Vol.49, p.4589, (2004).
- 6- D. Chauhan, V.R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, Bull. Mater. Sci. ,Vol.29, No.7,P.709, (2006).
- 7- Ming Yin, Chun Kweiwn, Yongbing Lou, articles published on web (2005).
- 8- Yatendra S. Chandhary, International journal of Hydrogen Energy vol.29 p.131-134, (2004).
- 9- P. Stefanov, Applied Surface Science vol.253, p.1046-1050,(2006).
- 10- Spin coating theory; Cost Effective Equipment Private communication.
- 11-Mohd Rafie Johan, Mohd Shahadan Mohd Suan, Nor Liza Hawari1,Hee Ay Ching "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition". Int. J. Electrochem. Sci., 6 , 6094 – 6104 (2011).
- 12- M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. K. Nair, Appl. Surf. Sci., 150 , 143 (1999).
- 13- K.Khojier and A.Behju, " Annealing temperature effect on nanostructure and phase transition of copper oxide thin films" Int.J.Nano Dim. 2(3): 185-190, Winter (2012).
- 14-Kasim. U.Isah, Muhammad. B.M, Umar Ahmadu, Uno. E. Uno, Mohammed. I. Kimpa, Jibrin. A. Yabagi, "Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidised evaporated copper thin films",

IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP) e-ISSN: 2278-4861. Volume 3, Issue 2 , PP 61-66 (2013).

- 15- Hayder. M. Ajeel, Shatha. S. Batros Jamil, Ashwaq A. Jabor and Elham H. Nassir, "The Effect of Annealing on The Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by SILAR Method". J. Baghdad for Sci. Vol.11(2), (2014).
- 16- Muslem. F. Jawad ,Raid .A.Ismail and Khaled. Z.Yahea," Preparation Of nanocrystalline Cu₂O thin film by pulsed laser deposition",Applied Science Department, University of Technology, Baghdad, Iraq. J Mater Sci; Mater Electron (2011) 22:1244-1247.
- 17- Kadhim A. Aadim, Ali A-K. Hussain, Mohammed R. Abdulameer," Effect of annealing temperature and laser pulse energy on the optical properties of CuO films prepared by pulsed laser deposition". Vol.12, No.23, PP. 97-104, Iraqi Journal of Physics, (2014).
- 18-P.Mallick, and S. Sahu, "Structure, Microstructure and optical absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesised by Sol-Gel Route "Nanoscience and Nanotechnology 2(3)pp.71-74, (2012).
- 19- S. G. Ovchinnikov, B. A. Gizhevskii, Y. P. Sukhorukov, A.E. Ermakov, M.A. Uimin, E. A. Kozlov, Y. Kotov and A.A.V. Bagazeev," Specific features of the electronic structure and optical spectra of nanoparticales with strong electron correlations", Phys. Solid State 49,111, (2007).
- 20- Amar. H. Jareeze, " Optical properties, Structure and Morphologh of CuO Grown by Thermal Oxidation of Cu thin film on Glass Substrate " ,Nanotechnology and Advanced Material Research Center, .Physics Vol.6/No.1 (2014).

Study the effect of annealing on the Structural and Optical properties of Copper oxide films prepared by Sol-Gel Spin Coating

Thuraya yarb¹, Riyadh sami¹, Ali saleh², Fares Saleh Atallah¹

¹ Department of Physics , College of Science , Tikrit University , Tikrit , Iraq

² Department of Physics , College of Science , Kirkuk University , Kirkuk , Iraq

Abstract

This research is to study the effect of annealing on the structural and optical properties on the thin films copper oxide (CuO, Cu₂O) was deposited on glass substrate by using technique Spin-Coating (Sol-Gel) with speed (3000 RPM) during the time of the deposition (30 sec). Was the preparation of the solution using a material of copper acetate (Cu(C₂H₃O₂)₂.H₂O) as a basis and Diethanolamine (DEA) (C₄H₁₁NO₂) as installed and Ethanol (C₂H₆O) as a solvent, the solution prepared at a concentration of 0.2M. The annealing at temperatures (250, 350, 450, 550)°C for one hour. We have investigated the Structural characteristics using (XRD and AFM) analyses, from of (XRD) analyses show that the thin films are polycrystalline and annealing the films at 350 °C completely converts these films to tenorite structure with composition of CuO. And from (AFM) analyses show that the grain size increases with increasing annealing temperature. Either optical characteristics by spectroscopy UV in the range of wavelength (300-1100) nm. It is observed that the transmittance and allowed direct optical band gap of the films decreases with the increase of annealing temperature from 4.0 eV to 3.92 eV.

Keywords: thin films Copper oxide, Spin Coating, Sol-Gel, structural properties, optical properties.