بررسی پارامترهای رشد لایههای اکسید مس ساخته شده به روش انباشت بخار مرطوب فراصوت و ایجاد لایههای فوق آبدوست

بهنوش آبورز دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

چکیدہ

در این پژوهش لایهنشانی اکسید مس به روش جدید و آسان انباشت بخار مرطوب فراصوت (UMVD) انجام شد. این روش که نسبت به روش اسپری پایرولیز^۲ از مزایای منحصر بفردی بهرمند است، به راحتی و بصورت تکرارپذیر میتواند لایههای مختلف اکسید مس را روی سطح شیشه لایهنشانی کند. پارامترهای منحتلفی از قبیل دمای زیر لایه، فاصله نازل و زاویه نازل با زیر لایه مورد بررسی قرار گرفت. لایههای ساخته شده به منظور تغییر خواص ترشوندگی درون اسید استثاریک قرار گرفتند که بصورت محسوسی زاویه تماس آب را کاهش دادند. ویژگیهای نوری، ریختشناسی، زبری سطح و آبدوستی این لایهها مورد بررسی قرار گرفتند که بصورت محسوسی زاویه تماس آب را کاهش دادند. ویژگیهای نوری، ریختشناسی، شده است. از طرفی با بررسی ریختشناسی مشخص شد که با افزایش دما و اقزایش فاصله نازل با زیر لایه و کاهش زاویه مقدار زبری سطح نیز متعاقبا شده است. از طرفی با بررسی ریختشناسی مشخص شد که با افزایش دما و اقزایش فاصله نازل با زیر لایه و کاهش زاویه مقدار زبری سطح نیز متعاقبا در ماست. از طرفی با بررسی ریختشناسی مشخص شد که با افزایش دما و اقزایش فاصله نازل با زیر لایه و کاهش زاویه مقدار زبری سطح نیز متعاقبا در دمای زیرلایه °C * ۲۰۰ مینار داشتن لایهای فوق آب دوست، لایهها درون اسید استئاریک قرار گرفتند که بعد از بیرون آوردند لایه ی ساخته شده در دمای زیرلایه ^{°C} * ۳۰ فاصلهی نازل تا زیرلایه mar ۷ و زاویه زیر لایه ^{°C} دارای زاویه تماس زیر ^{°C} بود که این نتیجه در کاربردهای پوشش های ضد بخار یا حسگرهای لایهنازک بسیار مفید است.

Abstract

In this research, copper oxide thin film was deposited on the glass substrate using a new and easy ultrasonic mist vapor deposition (UMVD) technique. Various parameters such as substrate temperature (T), nozzle distance (S) and nozzle angle with the substrate (A) were investigated systematically. The deposited layers were immersed in stearic acid solution to change the wettability properties, which significantly reduced the water contact angle (CA). The optical characteristics, morphology, surface roughness and wettability of these layers were explored by UV-Vis transmission spectroscopy, scanning electron microscope, confocal microscope and CA measurement, respectively. The transmission spectrum showed that less copper oxide material was deposited when the substrate temperature (T) increased. On the other hand, by examining the morphology, it was found that the surface roughness value decreased for higher temperature and nozzle distance and smaller nozzle angle with the substrate. Finally, the layers were immersed in stearic acid in order to have a super hydrophilic layer. The CA = 0° was obtained for the layer deposited with T =330 °C, S = 7 cm and an A = 25 °. Such super hydrophilic surface obtained via a facile deposition method is an excellent layer to be used in sensor devices and anti-fog coatings.

Key words: copper oxide, stearic acid, ultrasonic mist vapor deposition (UMVD), surface morphology.

E-mail of Corresponding author: behnoooshabvarz@gmail.com

² Spray pyrolysis

¹ Ultrasonic mist vapor deposition

مقدمه

به پوششهایی که قطرات آب روی سطح آنها زاویه تماس کمتر از ^۵۵ در مدت زمان زیر ۵. ثانیه را دارد پوشش فوق آبدوست می گویند. خاصیت فوق آبدوستی در یک سری از مواد بدلیل تابش نور و در یک سری دیگر به صورت ذاتی است [۱]. فوق آبدوستی کاربردهای ویژه ای دارد از جمله : خاصیت ضد مه گرفتگی و خاصیت خودتمیز شوندگی [۲ و ۳].

اکسید مس یک ترکیب شیمیایی معدنی با بلورهای سبز تیره است و بشکل (CuO وCu₂O) میباشد. از نظر محیطی آسیبی به اطراف خود وارد نمیکند، غیر سمی، پایدار، در دسترس و ارزان قیمت است. اکسید مس دو ظرفیتی یک نیمه هادی نوع q با شکاف انرژی ۷۹ ۲/۲ تا در سلولهای خورشیدی PV، تجهیزات الکتریکی، نوری، در سلولهای خورشیدی PV، تجهیزات الکتریکی، نوری، کاتالیزورها، محیطهای مغناطیس قوی، حسگرهای گازی، الکترودهای لیتیم_یون، مواد آنتی باکتریال دارد [۶–۱۱]. روشهای متنوعی برای ساخت نانوساختارهای اکسید مس گذارد [۱۲ و ۱۳].

ژو^۱ و همکاران [۱۴]. با استفاده از یک پیش ماده (CuO و Cu₂O) موفق شدند که در غیاب هرگونه الگو و مواد فعال سطحی بتوانند استون، بنزن، متانول، آمونیاک واتانول را با حساسیت بالا پیدا کند.

کوساگی^۲ و همکاران [۱۵]. یک کار کم هزینه را انجام دادند که لایهنازک Cu₂O را با روش اسپری پایرولیز تهیه کردند. در پی این تحقیق ضخامت لایه ۵۰۰ nm، و Cu₂O بهعنوان جاذب در سلولهای خورشیدی استفاده شد. اما به

 1 Zhou

³ Sun

دلیل خواص الکترونی ضعیف و خواص ساختاری، راندمان تبدیل توان بسیار زیاد است.

سان^۳ و همکارن [۱۶]. نانوذرات اکسید مس با روش کلوئید حرارتی را سنتز و خواص نوری و الکتریکی آن را بررسی کردند. به منظور مطالعه خواص الکتریکی نانوذرات اکسید مس اندازه گیری طیفسنجی فوتوالکترون پراش اشعه ایکس (XPS) انجام گرفت. جهت بررسی خواص نوری اندازه گیری جذب و فتولومینسانس (PL) انجام گرفت که نتایج، نشان دهنده اختلاف انرژی نانوذرات اکسید مس در بعاد اکسید مس دامنه تغییرات طیفی تا مشاهده رنگ آبی رسیده است. در طیف PL نانوذرات الا اوج انتشار در منطقه آبی رنگ مشاهده و FWHM از طیف LP بسیار کوچک است که نشان دهنده کیفیت بلوری در نانوذرات اکسید مس است.

ژان^{*} و همکاران [۱۷]. لایه پلی ایمیدی^۵ بر روی سطوح بالایی و زیرین اکسید مس قرار دادند. واکنش تبادل یونی بین K^+ و L^{2} از طریق هیدرولیز بازی KOH انجام گرفت. پایداری حرارتی و خصلت چسبندگی تهیه شده کامپوزیت CuO-polyimide نسبت به پلیآمید بدون پوشش بهتر بوده است. نانو ذرات اکسید مس بوسیله روش سل-ژل سنتز، و از اتیلندیآمین تترا استیک اسید² در نقش پوشش دهنده بر روی سطح آن و جهت کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات CuO استفاده شد. براساس نتایج حاصل از طیف سنجی نانو ذرات Ou پوشش داده با اتیلن دیآمین تترا استیک اسید، خواص نوری بهتری نسبت به CuO از خود نشان داده است [۸۸]. علاوه بر کاربردهای نزکر شده گاها خواص ترشوندگی لایههای اکسید مس نیز مورد بررسی قرار می گیرید. وو^۷ و همکارانش با استفاده از

- ⁶ EDTA
- ¹Wo

² Kosugi

⁴ Zhan

⁵ Polyimide

نانومخروطهای مس و حرارت دهی، لایههای اکسید مسی را ساختند و خواص ترشوندگی آنها را نیز مورد مطالعه قرار دادند [۱۹].

هدف از لایهنشانی اکسید مس به روش UMVD به شرح زیر است:

لایههای اکسید مس به روشهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی لایهنشانی میشود که در این پژوهش از روش UMVD استفاده شده که روشی جدید برای لایههای اکسید مس میباشد و حجم محلول استفاده شده در این روش لایهنشانی بسیار کم است. لایهها کاملا یکنواخت، هزینه کم و تکرارپذیری فوق العاده بالایی نسبت به

دستگاههای مشابه دارد و به دلیل این نیمه شفاف بودن، مقاومت بالا در مقابل اسید و قیمت مناسب و تولید لایههای فوق آبدوست از اکسید مس استفاده شد.

روش اسپری UMVD که در شکل ۱ آمده مانند روش اسپری پایرولیز یا همان لایهنشانی از طریق تجزیه در اثر حرارت میباشد. با این تفاوت که در این روش گاز حامل با فشار بالا استفاده نمیشود و به کمک یک پمپ ذرات به سمت زیر لایه هدایت میشود. و لایههای نازک اکسید مس بهروش UMVD لایهنشانی شدهاند و میزان آبدوستی آن بررسی شد.



شکل ۱- شماتیک و تصویر دستگاه UMVD [۲۰].

مواد و روش تحقیق

مواد اوليه و تجهيزات مورد استفاده

در این تحقیق از مواد CH3Coo)2Cu*H2O) (شرکت مرک آلمانی)، (شرکت مرک) Stearic acid ،اتیل الکل(96.5%)، اسید کلرید، متانول، آب مقطر بعنوان حلال و بستر شیشهای به عنوان زیر لایه استفاده می شود.

و همچنین از میکروسکوپ نوری کانفوکال نانوفوکوس برای بررسی ساختار سطح در اندازه ماکروسکوپیک استفاده میشود. از دستگاه طیفسنج عبوری UV-Vis، (DLAB (SP-UV1100)) برای بررسی خواص نوری لایهها؛ از آنالیز زاویه تماس (دوربین دست ساز) برای میزان آبدوستی سطح لایهها و از دستگاه SEM برای مورفولوژی سطح نمونه استفاده شد.

روش تحقيق

تهیه محلول اکسید مس برای لایهنشانی و ساخت لایهنازک اکسید مس به روش UMVD محلولی به حجم ۲۵۳۸ (۳/۹۹g، مس استات در ۸۰۰ mL م مقطر) تهیه شد. سپس محلول ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق همزدهشد و ۱۳ ۱۶ اسید کلرید اضافهشده تا محلول کاملا شفاف و سبز رنگ شود. زیر لایههای شیشهای با آب و مایع ظرفشویی و سپس با آب مقطر و اتانول کاملا شسته می شوند و روی سطوح لایه-

در ابتدا پارامترهای فاصله نازل با زیر لایه v cm ، زاویه نازل به زیر لایه ۲۵[°] ثابت نگه داشته شد و دماهای مختلف زیر لایه برای لایهنشانی ۳۰۰, ۳۱۵, ۳۳۰, ۳۵۰, ۴۷۵ و °C ۴۵۰ در نظر گرفته شد که دماهای زیر °C ۳۰۰ لایه غیر یکنواخت می شد و در دما بالای ℃ ۴۵۰ برای جلوگیری از آسیب به دستگاه و اینکه لایهای روی سطح شیشه نمی نشست انجام نشد. سپس دما در °C ۳۵۰ و زاویه در ۲۵° ثابت نگه داشته شد زیرا لایه یکنواختتر است، فاصله نازل با زیرلایه مقادیر مختلف ۵, ۷ ، ۹ و ۱۱ cm در نظر گرفته شد. سیس دما در [°]C ۳۵۰ و فاصله در ۷cm ثابت در نظر گرفته شد به دلیل یکنواختی نمونه در این فاصله و مقادیر مختلف زاویه نازل به زیر لایه ۰, ۲۵و ۴۵° انتخاب شد که در ۲۵° نمونه از یکنواختی بیشتری بهرهمند است. برای عدم تغییر در زمان و بررسی آهنگ لايەنشانى زمان لايەنشانى براي تمامى نمونەھا ١۵ دقيقە در نظر گرفته شد.

نتايج و بحث

طيف عبور بدست آمده در Error! Reference source not found. قسمت (الف) مربوط به نمونه های رشد یافته اکسید مس روی بستر شیشه با دماهای مختلف است. همانطور که دیده می شود با افزایش دما میزان عبور لايهها بيش تر مي شود و در نتيجه نمونه شفاف تر مي-باشد، بدین معنی که هرچه دما کمتر میباشد اکسید مس بیشتری روی سطح مینشیند در نتیجه میزان عبور کمتر و شفافیت نمونه کمتر می شود. قسمت (الف) نشان میدهد که در نمونه اکسید مس در دمای C° ۴۵۰ لایه بسیار کمی روی سطح نشسته است طوری که در طیف UV نشان داده نشده و شکاف انرژی اندازهگیری شده E_g شیشه است. و با توجه به جذب در محدوده شکاف انرژی در دماهای پايين شروع افت نزديکتر است پس انتظار ميرود شکاف انرژی کوچکتر باشد و با افزایش دما شکاف انرژی نیز بیشتر میشود. در قسمت (ب) منحنیهای تاک' شکاف انرژی نشان داده شد و میزان E_{q} مشخص است در دمای ۴۵۰°C لایه کمی روی سطح نشسته است.

UMVD شکل ۳ تصاویر SEM نمونه تهیه شده به روش UMVD با میله مقیاس μm ۱ را نشان می دهد که از دمای ۳۰۰ تا با میله مقیاس μm ۱ را نشان می دهد که از دمای ۴۵۰ تا رشد ک⁰ ۴۵۰ چیده شده و ساختار نمونه ها به صورت دانه ای رشد یافته است. با توجه به شکل در دمای $2^{\circ} \cdot 10^{\circ}$ کاملا مشهود است که لایه یکنواخت نمی باشد و با افزایش دما دانه ها به هم نزدیک تر شده و در دمای $2^{\circ} \cdot 10^{\circ}$ به هم نمایشد و در دمای $2^{\circ} \cdot 10^{\circ}$ به هم نمایشد و در دمای منابع می دانه می دانه ای می دمای می دانه ما به می نزدیک تر شده و در دمای $2^{\circ} \cdot 10^{\circ}$ به ما نزدیک تر شده و در دمای $2^{\circ} \cdot 10^{\circ}$ به ما نزدیک تر شده و در دمای متخلخل کروی نمایش داده می شود که پیش تر گفته شد در این دما تقریبا نمایش نزدیک می شود.



شکل ۲- (الف) طیف عبور نمونه های تهیه شده اکسید مس به روش UMVD در دماهای ۳۰۰ تا ۲°۴۵۰، (ب) منحنی تاک برای نمونه ها .



شکل ۳- تصاویر SEM نمونههای تهیه شده اکسید مس به روش UMVD در دماهای مختلف ۳۰۰ تا °۴۵۰.

شده و باعث می شود در این فاصله و زاویه مقدار پیش ماده با فاز محلولی کمتری به زیرلایه برسد که در نتیجه ضخامت کم ماده و در نتیجه زبری کمتری را به همراه خواهد داشت. با توجه به شکل، لایه نازک اکسید مس در سرتاسر سطح مشاهده می شود و دارای ماکرومور فولوژی سوزنی با نرخ توزیع بسیار یکنواخت هستند. این نتایج با تصاویر SEM مربوط به لایه ها همخوانی دارد. عکسهای میکروسکوپی کانفوکال برای نشان دادن زبری سطح و ریختشناسی سطحی نمونه در ابعاد ماکرو استفاده میشود. عکس کانفوکال بدست آمده برای نمونه اکسید مس در دمای ۳۰۰ تا 2°۴۵۰ در شکل ۴ با ابعاد سطحی می ۲۵۷ μm ۲۵۷ در سطح با افزایش دما در نمونه (الف) تا (د) از ۱۰۹ به ۱۲ nm کاهش مییابد. افزایش دما باعث تبخیر بیشتر محلول پیشماده



شکل ۴– عکسهای مختلف کانفوکال نمونهی اکسید مس تهیه شده به روش UMVD که دما و زبری هر نمونه روی تصاویر مشخص شده است.

از شکاف انرژی و قانون بیر-لامبرت^۱، لبه جذب در طول موج تقریبا ۶۰۰-۶۵۰nm است که با افزایش دما، جذب کاهش مییابد و ضخامت کمتر می شود. با توجه به شکل ۵ در تصویر کانفوکال نمونه با دمای ℃ ۳۰۰ بخشی از نمونه لایهای ننشسته است و بخشی دیگر لایه مشاهده می شود که نشان می دهد ضخامت لایه تقریبا ۳۳۰nm بدست آمد و از طیف عبور در شکل ۲ و با استفاده

² Beer-Lambert law



شکل ۵– عکس کانفوکال نمونهی اکسید مس برای اندازهگیری ضخامت نمونه.

است. با توجه به تصاویر SEM ریخت شناسی لایههای رشد یافته شده در فاصله کم به علت تجمع بیشتر پیش مادهها روی سطح، دارای ساختار منسجم تر و زبر تری بنظر می رسد. با توجه به شکل با افزایش فاصله دانهها ریز تر شده و پیش تر گفته شد که در فاصله M ۱۱ با توجه به میزان عبور و تصویر SEM نمونه، لایه کمی روی سطح میزان عبور و تصویر SEM نمونه، لایه کمی روی سطح نشسته است. در قسمت (ج) عکسهای کانفوکال برای نشان دادن زبری سطح و مورفولوژی نمونه در ابعاد ماکرو استفاده شده است. عکس کانفوکال بدست آمده برای نمونه استفاده شده است. عکس کانفوکال بدست آمده برای نمونه استفاده شده است. عکس کانفوکال بدست آمده برای نمونه نشان دادن زبری سطح و مورفولوژی نمونه در ابعاد ماکرو افزایش فاصله در نمونه زبری سطح کاهشی می باشد. با توجه به شکل، لایهنازک اکسید مس در سرتاسر سطح مشاهده می شود و دارای ماکرومورفولوژی سوزنی با نرخ توزیع بسیار یکنواخت هستند.

ساختار نمونه ها به صورت دانه ای رشد یافته است. اندازه دانه ها برای نمونه رشد یافته در زوایه ⁶۵۷ بیشتر است که می توان به ضخامت بیشتر آن ربطش داد. در ضخامت بیشتر، اتم های برای رشد یافتن بر روی همان داده های قبلی می نشنیند و باعث بزرگ شدن سایز دانه ها می شوند. با توجه به شکل با کاهش زاویه پاشش دانه ها ریزتر شده و پیش تر گفته شد که در زاویه پاشش ^٥ لایه کمی روی سطح می نشیند. عکس های کانفو کال که برای نشان دادن زبری سطح و مورفولوژی نمونه در ابعاد ماکرو استفاده می شود در قسمت (ج) نشان می دهد با افزایش زاویه زبری در قسمت بعدی نتایج مربوط به اثر تغییرات فاصله نازل با زیرلایه بررسی میشود. با توجه به شکل ۶ در طیف عبور با افزایش فاصله از ۵ تا ۱۲ مبور بیشتر میشود و در فاصله ۱۱cm تقریبا هیچ لایه ای روی سطح قرار نگرفته و با افزایش فاصله از ۵ به ۹۲ لایه شفاف تر میباشد، هرچه فاصله کمتر میشود لایه بیش تری روی سطح مینشیند در نتیجه میزان عبور کمتر میشود. با افزایش فاصله مقدار بخار کمتری به سطح زیر لایه میرسد که باعث ضخامت کم و افزایش عبور نور میشود. با توجه به جذب در محدوده شکاف انرژی، شروع افت در فاصله ۵ بیشتر از ۲۰۳ می ۹ cm ۱۰ است. در قسمت (ب) تصاویر که از فاصله ۵ تا ۱۱ چیده شده و ساختار نمونهها به که از فاصله ۵ تا ۱۱ میده بزرگنمایی این تصاویر ۱ µm

با توجه به شکل ۷ قسمت (الف) با افزایش زاویه نازل با زیرلایه ^٥ تا ⁶۵[°] زوایای برخورد ذرات محلول در پیش ماده با شدت و تکانهی بیشتری به سطح زیرلایه برخورد میکنند که منجر به افزایش آهنگ لایهنشانی میشود. به این دلیل در مدت ۱۵ دقیقه میزان عبور لایهها در نمونه رشد یافته در زاویه ⁶۵[°] نسبت به زوایای دیگر بیشتر است و با توجه به مقالات اخیر گروه، با افزایش زاویه، برخورد ذرات محلول به سطح شدت مییابد [11]. در قسمت (ب) نشان میدهد که با زاویه پاشش⁶، ⁶۵[°] و⁶۵[°] چیده شده و



شکل ۶- (الف)طیف عبور درطول موجهای ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm (ب) تصاویر SEM و (ج) میکروسکوپ کانفوکال برای نمونههای رشد یافته شده در فواصل ۵، ۷، ۹ و ۱۱ cm.



شکل ۷_ (الف) طیف عبور درطول موجهای ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm (ب) تصاویر SEM و (ج) میکروسکوپ کانفوکال برای نمونههای رشد یافته شده در زوایای °۰، °۲۵ و °۴۵ که نازل با زیر لایه میسازد.

بیشتر می شود طوری که زبری ۳۵ nm برای زوایای ۴۵° منظور بررسی خواص تر شوندگی و کاربردی کردن و ۲۵° و زبری ۱۹ nm برای زوایه °۰ بدست آمد. به ۷۰ لایههای ساخته شده، زوایای سطح تماس لایههای رشد داخل اسید بین ^۵۳۸–^۵۶۵ است که با توجه به تعریف لایههایی آب دوست در نظر گرفته می شوند اما به محض اینکه این لایه به مدت ۲ ساعت درون اسید استئاریک قرار می گیرند بصورت ویژهای آبدوست می شوند، آنچنان که لایههای رشد یافته در دماهای ۲[°] ۳۱۵ تا ۲[°] ۳۵۰ دارای خواص فوق آبدوست می شوند. این ویژگی منحصر بفرد بشدت در کاربری های حسگری و احتمالا ضد بخار محبوبیت دارد. یافته شده در دماهای مختلف با آب قبل و بعد از فرورفتن در اسید استئاریک اندازه گیری شد. اسید استئاریک به دلیل دارای بودن یک سر آب دوست و سر آبگریز می تواند خواصی ویژهای به سطح لایهها بدهد. !Error خواصی ویژهای به سطح لایهها بدهد. گرفته شده قطرات آب روی سطوح ۷ لایه مختلف که شامل دماهای رشد مختلف، قبل (ردیف بالا) و بعد (ردیف پایین) از غوطه ور شدن در اسید استئاریک نشان می دهد. زوایای اندازه گیری شده برای نمونهها قبل از فرو رفتن



شکل ۸- عکسهای زاویه تماس نمونههای اکسید مس با تغییرات دما تهیه شده بهروش UMVD که در ردیف اول تغییرات دما قبل از قرار گرفتن در اسید استئاریک میباشد و ردیف دوم بعد از قرار گرفتن در اسید استئاریک.



شكل ۹− الف) طيف عبور نمونه اكسيد مس (دماي ℃۳۵۰، فاصله cm ۷، زاويه °۲۵) .

شکل ۹ طیف عبوری یک لایه اکسید مس قبل و بعد از فرورفتن در اسید استئاریک را نشان میدهد. با توجه به این طیف می توان نتیجه گرفت که این اسید تاثیرات مخربی در

تخریب نکرد و لایهها در مقابل این اسید مقاوم بودند، باعث بوجود آمدن سطوح فوق آبدوست شد.

عبور لايهها و احتمالا ريختشناسي لايه به جا نمي گذارد

و لایه اکسید مس در برابر اسید استئاریک مقاوم و لایهها

مراجع:

فوق آبگريز مي باشد.

- [1] Otitoju, T. A., A. L. Ahmad, and B. S. Ooi. "Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application." *Journal of industrial and engineering chemistry* 47 (2017): 19-40.
- [2] Wang, R., et al., Light-induced amphiphilic surfaces. Nature, 1997. 388(6641): p. 431-432.
- [3] Zhang, J. and S.J. Severtson, Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014. 28(8-9): p. 751-768.

در این پژوهش لایهنشانی اکسید مس به روش انباشت بخار مرطوب فراصوت (UMVD) انجام شد. و برای بهینه سازی متغیرها ابتدا دمای زیر لایه از (۳۰۰ – 0° ۴۵۰) و سپس فاصله نازل با زیر لایه از (۵ – ۱۱cm) و در نهایت زاویه نازل با زیر لایه از (۰ – ۴۵[°]) تغییر داده شد. با افزایش دما و فاصله نازل با زیر لایه و کاهش زاویه نازل با زیر لایه، میزان عبور از لایهها بیشتر شد و لایه کمتری روی سطح مینشیند و همچنین زبری سطح کاهش یافته است در نتیجه زاویه تماس نیز کمتر شد. و در دمای ۳۱۵ – bath. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. **817**: p. 36-47.

- [14] Zhou, L.-J., et al., Facile synthesis of highly stable and porous Cu2O/CuO cubes with enhanced gas sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. 188: p. 533-539.
- [15] Kosugi, T. and S. Kaneko, Novel spraypyrolysis deposition of cuprous oxide thin films. Journal of the American Ceramic Society, 1998. 81(12): p. 3117-3124.
- [16] Son, D.I., C.H. You, and T.W. Kim, Structural, optical, and electronic properties of colloidal CuO nanoparticles formed by using a colloid-thermal synthesis process. Applied surface science, 2009. 255(21): p. 8794-8797.
- [17] Zhan, J., et al., Fabrication and mechanism study of CuO layers on double surfaces of polyimide substrate using surface modification. Composites science and technology, 2012. 72(9): p. 1020-1026.
- [18] Jayaprakash, J., N. Srinivasan, and P. Chandrasekaran, Surface modifications of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol–gel routine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. 123: p. 363-368.
- [19] Wu, Yunwen, et al. "Thermal oxidation fabricated copper oxide nanotip arrays with tunable wettability and robust stability: implications for microfluidic devices and oil/water separation." ACS Applied Nano Materials 4.5 (2021): 4713-4720.
- [20] H. Alehdaghi, M. Zirak, Facile preparation of various ZnO nanostructures via ultrasonic mist vapor deposition: a systematic investigation about the effects of growth parameters, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30 (2019) 2706-2715.
- [21] H. Alehdaghi, M. Kazemi, M. Zirak, Facile preparation of ZnO nanostructured thin films via oblique angle ultrasonic mist vapor deposition (OA-UMVD): a systematic investigation, Appl. Phys. A 126

- [4] Balamurugan, B. and B. Mehta, Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. Thin solid films, 2001. **396**(1-2): p. 90-96.
- [5] Chandra, R., P. Taneja, and P. Ayyub, Optical properties of transparent nanocrystalline Cu2O thin films synthesized by high pressure gas sputtering. Nanostructured Materials, 1999. 11(4): p. 505-512.
- [6] Chen, C., et al., Rapid synthesis of threedimensional network structure CuO as binder-free anode for high-rate sodium ion battery. Journal of Power Sources, 2016. **320**: p. 20-27.
- [7] Arslan, B., et al., Formation and characterization of infrared absorbing copper oxide surfaces. Applied Surface Science, 2017. 402: p. 218-224.
- [8] Wang, X., et al., Ultra-low reflection CuO nanowire array in-situ grown on copper sheet. Materials & Design, 2017. 113: p. 2.⁴V-^r.⁴.
- [9] Mishra, A.K., et al., Microwave-assisted solvothermal synthesis of cupric oxide nanostructures for high-performance supercapacitor. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(21): p. 11249-11261.
- [10] Zhang, Z. and P. Wang, Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(6): p. 2456-2464.
- [11] Akl, A.A., et al., Improving microstructural properties and minimizing crystal imperfections of nanocrystalline Cu2O thin films of different solution molarities for solar cell applications. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018. 74: p. 183-192.
- [12] Ali, S.A.M.H.M. and S.A. Makki, The thickness effects characterization properties of copper oxide thin films prepared by thermal evaporation technique. Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies, 2016. 2: p. 532-535.
- [13] Mezine, Z., et al., Electrodeposition of copper oxides (CuxOy) from acetate

(2020) 103, https://doi.org/10.1007/s00339- 020-3295-0.