



نشریه علوم و مهندسی سطح



انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

بررسی آبدوستی لایه‌های ترکیبی اکسید مس-اکسید قلع به روش انباشت بخار مرطوب فراصوت: بررسی مدون پارامترهای رشد

بهنوش آبورز، حسن الهداغی* و محمد زیرک

گروه علوم پایه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، ایران

چکیده

واژگان کلیدی:

در این پژوهش لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ به روش انباشت بخار مرطوب فراصوت (UMVD) روی بستر شیشه‌ای ایجاد شدند. مهم‌ترین پارامترهای رشد از قبیل دمای زیرلایه (T)، فاصله نازل (D)، زاویه نازل (θ) با زیرلایه و مقادیر مختلف پیش‌ماده مس مورد بررسی قرار گرفت. طیف عبور اپتیکی لایه‌های به دست آمده نشان داد که تغییرات دما تأثیر زیادی روی خواص نوری لایه‌ها ندارد. با بررسی تصاویر میکروسکوپی کانفوکال مشخص گردید که با افزایش دما، کاهش فاصله نازل با زیرلایه و کاهش زاویه، مقدار زبری سطح نیز متعاقباً افزایش پیدا می‌کند. نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری زاویه تماس قطرات آب (WCA) برای لایه‌ها $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ نشان داد که با افزایش مقدار ناخالصی مس زاویه تماس کاهش پیدا می‌کند طوری که در دمای رشد 400°C ، فاصله‌ی 7 cm ، زاویه نازل 25° و ناخالصی بیش از 1% وزنی مس، لایه‌هایی با خاصیت فوق آب‌دوست بدست آمد. لایه‌های ساخته شده می‌تواند در کاربردهای پوشش‌های ضدمه یا ادوات حسگری بکار گرفته شود.

اکسید مس

اکسید قلع

لایه نشانی

انباشت بخار مرطوب

فراصوت (UMVD)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۲۲

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2054100.1641

Hydrophilicity of copper oxide-tin oxide composite layers by ultrasonic wet vapor deposition: A systematic review of growth parameters

Abstract

Here, $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ thin films were grown on glass substrates via the ultrasonic wet vapor deposition (UMVD) technique. The most important UMVD parameters, including substrate temperature (T), nozzle-substrate distance (D) and the angle between the nozzle and substrate (θ) were systematically investigated. The transmittance spectrum of the layers showed that the optical properties did not change at different substrate temperatures. The confocal microscopy results indicated that the surface roughness increased with rising temperature, decreasing distance between the nozzle and substrate and decreasing angle of nozzle to the substrate. The measurements of water contact angles (WCA) of the grown $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ thin films showed that WCA decreased as Cu doping increased so that at 400°C , angle of 25° , distance of 7 cm and Cu doping more than $1\% \text{ w}$, the layers exhibited super hydrophilic properties. The fabricated thin films can be applied in anti-fog glasses and sensor devices.

Keywords: Copper oxide, tin oxide, deposition, ultrasonic wet vapor deposition, UMVD.

* Corresponding author E-mail: hasan.aldaghi@gmail.com

۱- مقدمه

در ساختار سرامیک، می‌تواند برخی از خواص مکانیکی مانند مقاومت به خوردگی، استحکام و زیبایی سطح را تحت تأثیر قرار دهد [۱۶].

روش‌های مختلفی مانند سل-ژل [۱۷]، کندوپاش [۱۸]، افشانه آذرکافت^۵ [۱۹]، رسوب بخار شیمیایی [۲۰]، رسوب لیزر پالسی (PLD) [۲۱] و روش انباشت بخار مرطوب مافوق صوت (UMVD) [۲۲] برای ساخت لایه‌های نازک SnO₂ گزارش شده‌است. در این میان روش UMVD به دلیل تجهیزات ساده و ارزان قیمت و همچنین قابلیت کنترل آسان پارامترهای لایه‌نشانی به شدت مورد توجه قرار گرفته است. رویکرد UMVD مانند روش آذرکافت یا همان لایه-نشانی از طریق تجزیه در اثر حرارت می‌باشد. با این تفاوت که در این روش نیاز به گاز حامل فشار بالا ندارد و تنها به کمک یک پمپ، ذرات به سمت بستر هدایت می‌شوند [۲۲]. در این روش امکان ساخت لایه‌های ترکیبی نیز به راحتی وجود دارد که می‌تواند منجر به تغییرات گسترده‌ای در خواص لایه‌های ایجاد شده، به منظور دستیابی به ویژگی‌های مطلوب، گردد. برای دست‌یابی به ویژگی‌های مختلف می‌بایست اثر پارامترهای مهم روش UMVD بر خواص مختلف فیزیکی و سطحی لایه‌های بدست‌آمده به طور دقیق و مدون بررسی گردد. ترکیب کردن SnO₂ با دیگر اکسیدهای فلزی و تهیه لایه‌نازک آن به روش UMVD و بررسی مدون پارامترهای تأثیرگذار بر خواص لایه‌ها تا کنون گزارش نشده‌است. در کار دیگری لایه‌های اکسید قلع آبدوست با استفاده از همین روش ساخته شده‌است ولی با توجه به رسانایی کم آن‌ها، قابلیت استفاده در بعضی از ادوات اپتوالکترونیکی را ندارد [۲۳].

در این پژوهش لایه‌های نازک SnO₂ با استفاده از روش UMVD ساخته شده و با توجه به اینکه SnO₂ یک نیم‌رسانای شفاف و مقاوم در مقابل خراش و خوردگی در

ترشوندگی سطوح، یکی از مشخصه‌های کیفیت سطح در لایه‌های مختلف می‌باشد [۱]. مهم‌ترین مشخصه برای سنجش این ویژگی اندازه‌گیری زاویه تماس است [۲] که عبارتست از زاویه خط مماس بر منحنی قطره مایع در نقطه سه فازی: سطح، مایع و سیال احاطه‌کننده. زمانی که از قطره آب در محیط هوا برای سنجش ترشوندگی سطح استفاده شود، با نام زاویه تماس قطره آب (WCA^۱) شناخته می‌شود [۳]. برای WCA بیش‌تر از ۹۰ درجه، سطح با ترشوندگی ضعیف و خواص آبریز مشخص شده و برای WCA کم-تر از ۹۰ درجه، سطح مرطوب و به عنوان آبدوست توصیف می‌شود [۴]. مطالعات ترشوندگی در توسعه سطوح در تماس با مایعات به منظور بهبود خواص ضدخوردگی [۵]، خودتمیزشوندگی [۶]، پوشش [۷]، روانکاری [۸] یا خواص انتقال حرارت [۹] ضروری است. اکسید قلع (SnO₂) یک نیم‌رسانای مستقیم با شکاف نواری ۳/۶ eV است که در دمای اتاق دارای ساختار کریستالی چهارگوش روتایل است [۱۰] و [۱۱]. SnO₂ یک نیم‌رسانای نوع n است که دارای مقاومت الکتریکی پایین و شفافیت اپتیکی بالایی می‌باشد. به همین دلیل، از اکسید قلع در ساخت سلول‌های خورشیدی، دیودهای گسیلنده‌ی نور، الکترودهای رسانای شفاف جهت تهیه نمایشگرهای صفحه‌تخت [۱۲] و [۱۳]، سنسورهای گازی و ترانزیستورهای لایه‌نازک فروالکتریک^۲ استفاده می‌شود [۱۴]. اکسید قلع وقتی با آلاینده‌هایی از قبیل فلونور ترکیب می‌شود تبدیل به اکسید شفاف رسانا (TCO)^۳ نیز می‌شود. این ترکیب در ناحیه مرئی شفاف و در ناحیه فروسرخ دارای بازتابندگی بالایی است [۱۳]. به عنوان مثال شفافیت لایه‌های نازک SnO₂ که به وسیله انباشت بخار مرطوب فراصوت (UMVD^۴) لایه-نشانی شده، در ناحیه طول‌موج مرئی (۸۰۰-۴۲۰ nm) بالای ۷۰ درصد می‌باشد [۱۵]. همچنین اکسید قلع با تغییر

^۲ Transparent Conducting Oxides

^۴ Ultrasonic Mist Vapor Deposition

^۵ Spray pyrolysis

^۱ Water Contact Angle

^۲ Ferroelectric transparent thin-film transistors

خلوص ۹۹ از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. از اتیل الکل (۹۶٫۵٪)، اسید کلرید، متانول و آب مقطر به‌عنوان حلال و از شیشه‌های لام آزمایشگاهی به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. از دستگاه طیف‌سنج عبوری UV-Vis، (DLAB (SP-UV1100)) برای بررسی خواص نوری لایه-ها، از میکروسکوپ نوری کانفوکال با نام تجاری نانوفوکوس برای بررسی ساختار سطح در مقیاس میکروسکوپی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور ثبت تصاویر میکروسکوپی سطح و از آنالیز WCA (دوربین دست‌ساز) برای تعیین میزان ترشوندگی سطح لایه‌ها استفاده گردید.

۲-۲- تهیه لایه‌های نازک SnO₂: Cu

برای ساخت لایه‌نازک SnO₂ یک محلول (۵۰ mM) (۹/۰۲g) SnO₂ در ۸۰۰ mL آب مقطر) تهیه و در مخزن دستگاه لایه‌نشانی قرار گرفت. زیرلایه‌ها بعد از شستشو توسط مایع ظرفشویی، آب مقطر و اتانول روی صفحه داغ قرار گرفتند. به‌ازای دماهای مختلف زیرلایه، فاصله‌های مختلف نازل با زیرلایه و شیب زیرلایه با نازل، لایه‌نشانی به‌روش UMVD به مدت ۱۵ دقیقه صورت گرفت. در این روش محلول در مجاورت سلول‌های پیزوالکتریک‌ها قرار گرفته و توسط تابش امواج فراصوت به ذرات ریز میکرونی و بخار مرطوب تبدیل می‌شود، سپس توسط پمپ هوای آکواریومی این بخارها به‌سمت زیرلایه از پیش گرم شده هدایت می‌شود. لایه‌های نازک SnO₂ با دماهای مختلف ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C، با فواصل متفاوت ۵، ۷، ۹، ۱۱ cm و زوایای ۰، ۲۵ و ۴۵° لایه‌نشانی شدند. بعد از بهینه سازی پارامترهای رشد، سپس Cu به‌عنوان ناخالصی در ساخت لایه SnO₂: Cu با درصد‌های وزنی مختلف ۰٪، ۰٫۵٪، ۱٪، ۳٪، ۱۰٪، ۳۰٪ و ۱۰۰٪ اضافه شد. بعد از اتمام لایه‌نشانی، نمونه‌ها در محلول ۸ mM اسیداستناریک با حلال اتیل‌الکل به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. در پایان نمونه‌ها با دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۰ دقیقه روی صفحه داغ

اسید است، از آنها به‌عنوان لایه پایه استفاده گردید. ادامه و با همین روش ناخالصی مس به لایه‌ی پایه اضافه شده و اثرات آن بر خواص فیزیکی و سطحی آنها (لایه‌های SnO₂:Cu) مورد بررسی دقیق قرار گرفت.. مس ماده نه‌چندان گران قیمت و سرامیک ساخته شده آن با SnO₂ نیز بسیار مقاوم است. به‌منظور رسیدن به یک لایه آبدوست و تا حدودی رسانای جریان الکتریکی، ساخت این ترکیب (SnO₂:Cu) انتخاب شد که در مقایسه با لایه-های اکسید مس، که نسبتاً نارسانا هستند [۲۳]، رسانایی بیشتری داشته و خاصیت فوق‌آبدوستی از خود نشان دادند. چنین لایه‌هایی که دارای آبدوستی مناسب به همراه رسانندگی مطلوب باشند به منظور استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی مانند دیودهای نورتاب و سلول‌های خورشیدی و قطعات حسگری می‌توانند بسیار مورد توجه قرار گیرند. به ویژه که این ویژگی‌ها با یک روش اقتصادی و آسان به نام UMVD بدست آمده و پارامترهای آن به راحتی قابل تنظیم و کنترل هستند.

زبری و مشخصات نوری نمونه‌ها به ازای پارامترهای مختلف رشد از قبیل دمای زیرلایه، فاصله نازل به زیرلایه، زاویه زیرلایه با نازل و مقادیر مختلف پیش‌ماده Cu برای لایه‌نشانی SnO₂:Cu به‌طور مدون بررسی شد. علاوه بر آن مشخصات آبدوستی و آبگریزی لایه‌ها، بعد و قبل از عملیات سطحی غوطه‌وری در اسیداستناریک به‌کمک اندازه‌گیری زاویه WCA مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های این پژوهش نقشه راه ارزشمندی را برای دست‌یابی به لایه‌ی SnO₂ آلاینده شده با مس به روش UMVD با خواص آبدوستی و یا آبگریزی دلخواه ارائه می‌دهد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌های مشخصه‌یابی

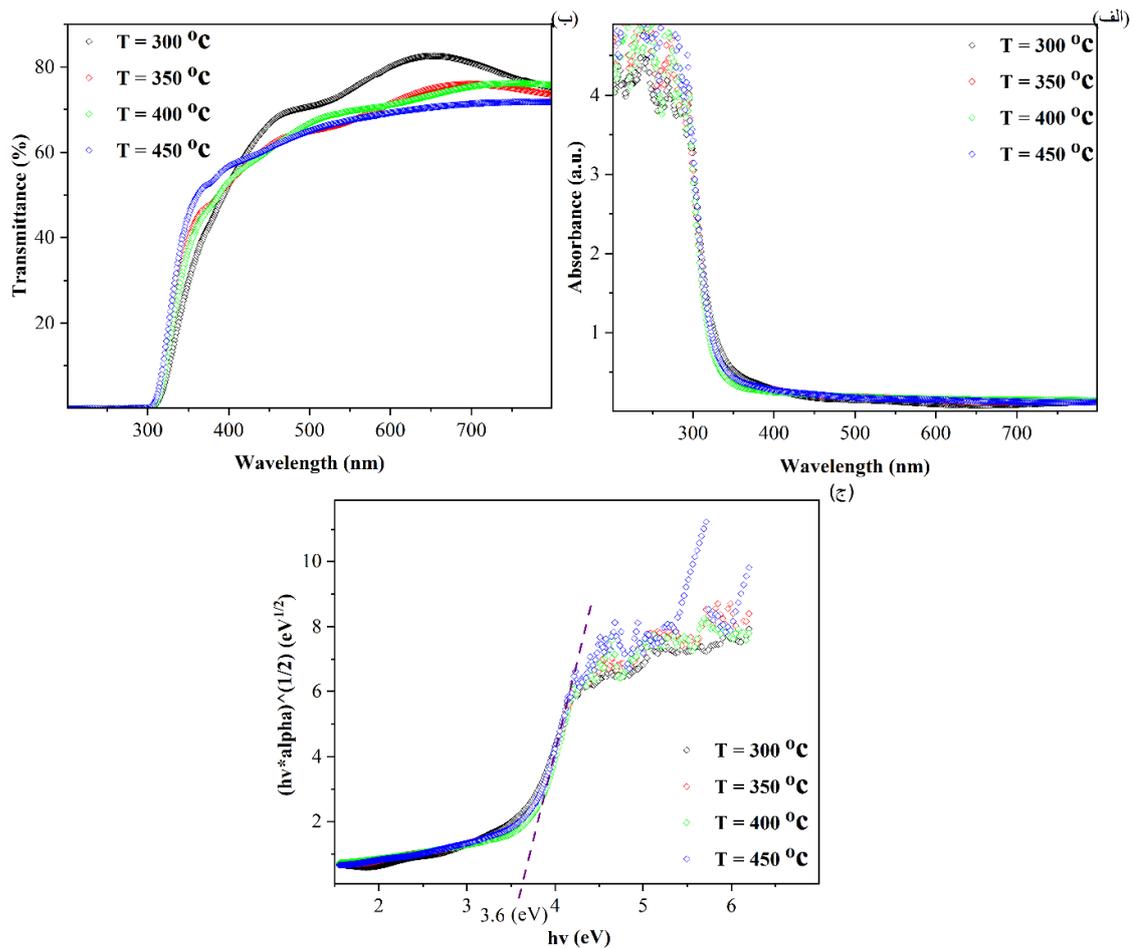
در این پژوهش Cl₂Sn*2H₂O با خلوص ۹۹٪، (CH₃Coo)₂Cu*H₂O با خلوص ۹۹٪ و Stearic acid

خشک شدند و مورد آنالیزهای طیف‌سنجی نوری، میکروسکوپی WCA قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

به‌عنوان اولین مشخصه‌یابی، طیف‌سنجی عبوری از نمونه‌های رشد یافته در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C انجام شد که در دمای کم‌تر از ۳۰۰°C لایه روی سطح تشکیل نمی‌شد و به‌علت آسیب ندیدن دستگاه حداکثر دما ۴۵۰°C انتخاب شد. طیف‌جذب این نمونه‌ها (روی شیشه) در شکل ۱ قسمت الف نمایش داده شده‌است. همان‌طور که مشخص است، جذب این لایه‌ها روی شیشه تقریباً یکسان می‌باشد. در قسمت ب تشکیل شدن قله‌های مکرر در طیف‌عبوری نشان از یکنواختی لایه‌نشانی SnO₂ دارد [۲۴] و در قسمت ج منحنی‌های تاک^۱ (نمودار $(ah\nu)^2$) بر حسب انرژی فوتون فرودی) برای تعیین شکاف انرژی این نمونه‌ها ترسیم شده‌است. شکاف انرژی برای تمامی دماها حدود $E_g = 3.76$ eV می‌باشد که نشان می‌دهد در این بازه دمایی، لایه‌های SnO₂ تشکیل شده‌است و شکاف انرژی مستقل از دمای زیرلایه است. لازم به ذکر است در کار قبلی گروه نشان داده شده است که لایه‌های اکسید قلع تهیه شده به روش UMVD دارای ساختار تراگونال SnO₂ هستند [۲۵]. از میکروسکوپ کانفوکال برای نشان دادن زبری سطح و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها در ابعاد ماکرو استفاده می‌شود. این میکروسکوپ قادر به شناسایی پستی و بلندی‌های نانومتری در ارتفاع و شناسایی میکرومتری در راستای سطح است. به‌همین دلیل از واژه ماکرو در شناسایی ریخت‌شناسی سطحی لایه‌ها استفاده می‌شود. در ادامه برای دماهای مختلف این بررسی‌ها نشان داده شده است. تصاویر دو بعدی شبیه‌سازی شده توسط

میکروسکوپ کانفوکال برای لایه‌های SnO₂ رشد یافته در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰°C در شکل ۲ الف نشان داده شده‌است. زبری هر نمونه نیز در پایین تصویر ذکر شده‌است طوری که این داده‌ها نشان می‌دهد با بالا رفتن دما، زبری سطح از ۷۳ nm برای نمونه تهیه شده در دمای ۳۰۰°C به ۳۳ nm برای نمونه تهیه شده در دمای ۴۵۰°C می‌رسد. با توجه به تصاویر میکروسکوپی کانفوکال، لایه‌های نازک SnO₂ دارای ماکرومورفولوژی سوزنی با نرخ توزیع بسیار یکنواخت در سرتاسر سطح است که این قله‌ها احتمالاً بخاطر قطراتی باشد که روی بستر خشک شده و لایه را تشکیل داده‌اند. با افزایش دما زبری سطحی نمونه‌ها و تعداد حفره‌ها روی سطح افزایش یافته‌است. افزایش زبری و غیر یکنواختی منجر به افزایش پراکندگی نوری از سطح لایه و در نتیجه کم شدن مقدار عبور اپتیکی می‌شود [۲۳] که شکل ۱ نیز این موضوع را تایید می‌کند. شکل ۱ نشان می‌دهد که مقدار عبور اپتیکی نمونه‌ها در طول موج‌های بالای ۴۰۰ nm، با افزایش دما کم‌تر شده است. در شکل ۲ ب تأثیر دمای زیرلایه بر میزان ترشوندگی لایه‌ها نشان داده شده است. تصاویر بالای خط منحنی نمودار مربوط به نمونه‌های رشد یافته SnO₂ در دمای ۳۰۰ تا ۴۵۰°C، قبل از عملیات سطحی غوطه‌وری در اسیداستئاریک و پایین نمودار مربوط به بعد از عملیات سطحی است. در واقع به منظور بررسی اینکه آیا این امکان وجود دارد که WCA برای این لایه‌ها افزایش پیدا کند، آنها در اسیداستئاریک غوطه‌ور شدند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش دما، WCA برای لایه‌ها قبل از غوطه‌وری کم‌تر و احتمالاً انرژی سطحی نمونه بیش‌تر می‌شود، در حالیکه WCA برای لایه‌های بعد از عملیات غوطه‌وری افزایش پیدا می‌کند.



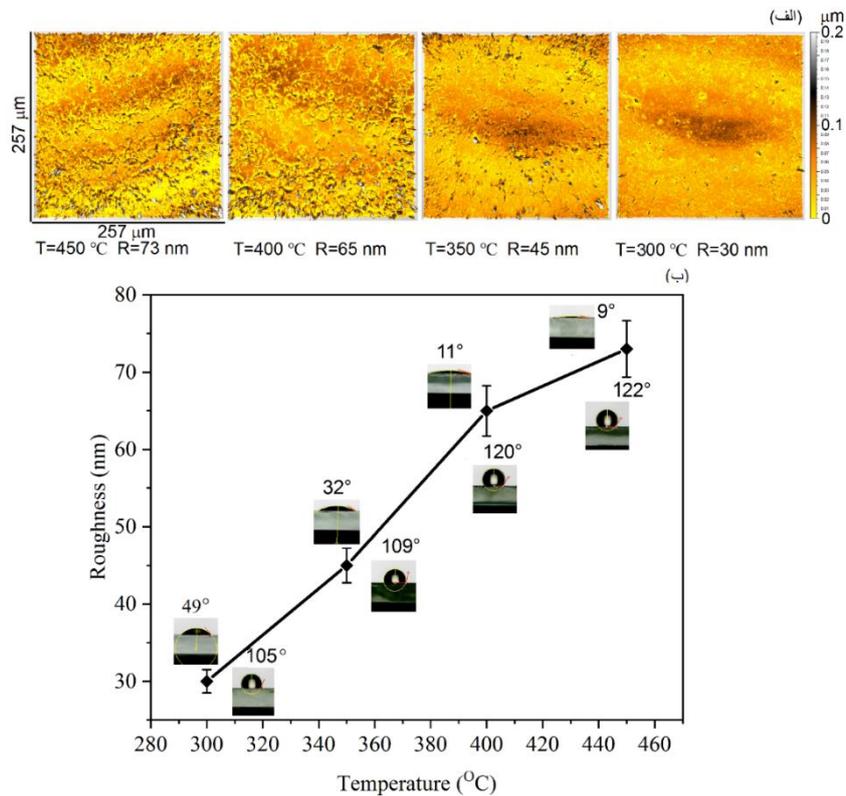
شکل ۱.

الف) طیف جذب، ب) طیف عبور اپتیکی در ناحیه مرئی- فرابنفش و ج) منحنی تاک برای تعیین اندازه شکاف انرژی به دست آمده برای لایه‌ها SnO_2 تهیه شده به روش UMVD تحت دماهای مختلف زیرلایه.

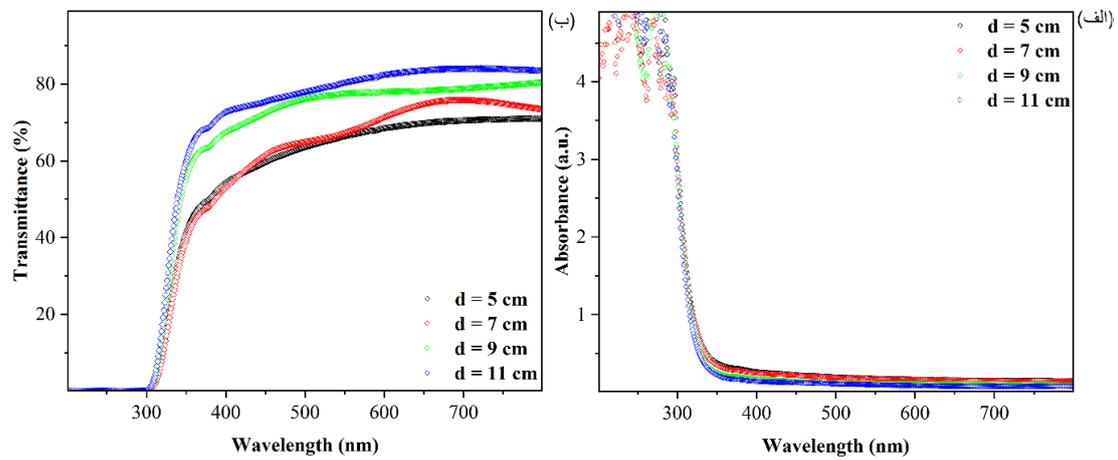
لایه‌ها، فواصل ۵، ۷، ۹، و ۱۱ cm در دمای 400°C مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب به دست آمده در

شکل ۳ قسمت الف نشان می‌دهد که با افزایش فاصله نازل با زیرلایه مقدار جذب لایه‌ها کم‌تر می‌شود. در قسمت ب در فاصله ۵ cm طیف عبور دارای قله و دره نمی‌باشد که نشان می‌دهد، یکنواختی و فشردگی نمونه کم‌تر است. با توجه به اینکه هرچه فاصله بیش‌تر باشد تعداد قطرات کم‌تری به سطح می‌رسند، می‌توان این نتیجه را گرفت که ضخامت لایه‌ها با افزایش فاصله کم‌تر شده‌است. از طرفی با توجه به لبه جذب نمونه‌ها، نتیجه می‌شود که فاصله تأثیری بر شکاف انرژی ندارد.

اسید استتاریک به دلیل دارای بودن یک سر آبدوست و یک سر آبگریز می‌تواند خواصی ویژه‌ای از قبیل آبگریزی به سطح لایه‌ها اضافه کند. WCA برای این لایه‌ها با افزایش دمای زیرلایه از عدد 105° به 122° می‌رسد. با توجه به نزدیکی WCA در دو لایه رشد یافته شده در دما 450°C و 400°C (بعد از عملیات سطحی) و به دلیل عدم آسیب دیدن دستگاه در دمای بالا و شفافیت کم‌تر نمونه با دمای بیش‌تر، دمای 400°C به عنوان دمای بهینه از نقطه نظر آبگریزی (بعد از غوطه‌وری در اسید) و آبدوستی (قبل از غوطه‌وری در اسید) انتخاب شد. به منظور بررسی اثر فاصله نازل با سطح زیرلایه در این روش و تأثیر آن بر مشخصات



شکل ۲. الف) تصاویر میکروسکوپی کانفوکال برای نمونه‌های SnO_2 رشد یافته شده در دما ۳۰۰ تا ۴۵۰°. زبری سطح هر نمونه (R) در زیر تصویر نوشته شده است. ب) نمودار زبری سطح لایه‌ها برحسب دما به همراه تصاویر WCA قبل (بالای خط نمودار) و بعد (پایین خط نمودار) از عملیات سطحی.



شکل ۳. الف) طیف جذب، ب) عبور اپتیکی در ناحیه مرئی-فرابنفش برای لایه‌ها SnO_2 تهیه شده به روش UMVD تحت فاصله‌های مختلف زیرلایه.

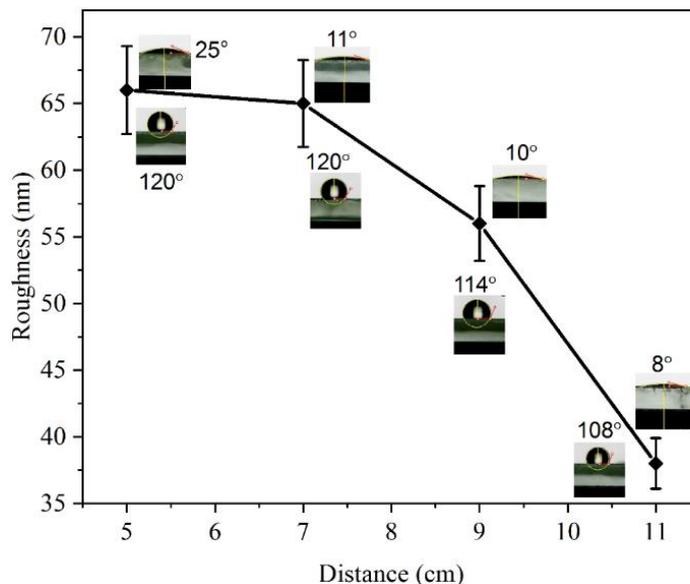
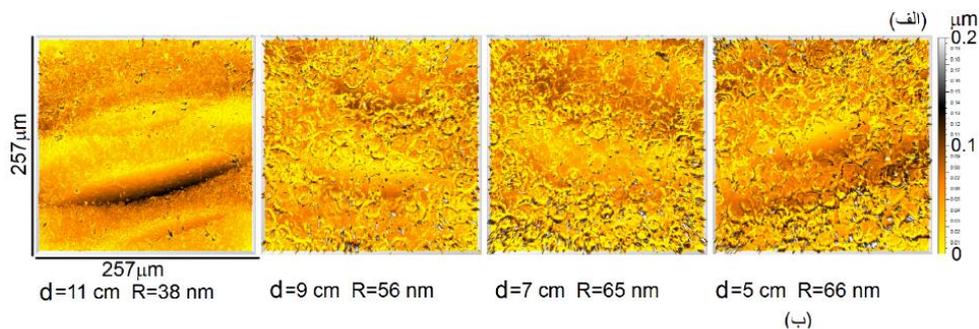
حدودی برای نمونه رشد یافته شده در فاصله ۱۱ cm کم شده است، طوری که از مقدار ۶۶ nm به مقدار ۳۸ nm

تصاویر کانفوکال ثبت شده به همراه زبری مرتبط از این لایه‌ها در شکل ۴ الف نشان داده شده است. زبری تا

WCA بیشتر می‌شود که در نتیجه WCA از 120° برای فاصله ۵ cm به مقدار 108° برای فاصله ۱۱ cm می‌رسد. این کاهش WCA را می‌توان به کم شدن ضخامت لایه SnO_2 و یا کاهش زبری سطح، با توجه به کاهش اثرات مربوط به قطرات خشک شده، ربط داد. هرچه فاصله نازل با لایه بیشتر شود در زمان ثابت لایه‌نشانی میزان ماده کم‌تری روی سطح قرار می‌گیرد و WCA کم‌تر می‌شود [۲۶].

رسیده‌است. می‌توان کاهش را ناشی از همان کم بودن ضخامت و عدم تشکیل شدن اثرات قطره‌های بخار، به دلیل دور بودن و تبخیر شدن آنها، دانست.

تصاویر WCA در بالای منحنی شکل ۴ ب (قبل از عملیات سطحی) نشان می‌دهد که با افزایش فاصله از ۵ تا ۱۱ cm در SnO_2 زاویه تماس کم‌تر و احتمالاً انرژی سطحی نمونه بیشتر شده و بعد از قرار گرفتن نمونه در اسید- استتاریک (تصاویر پایین خط نمودار) با افزایش فاصله نازل



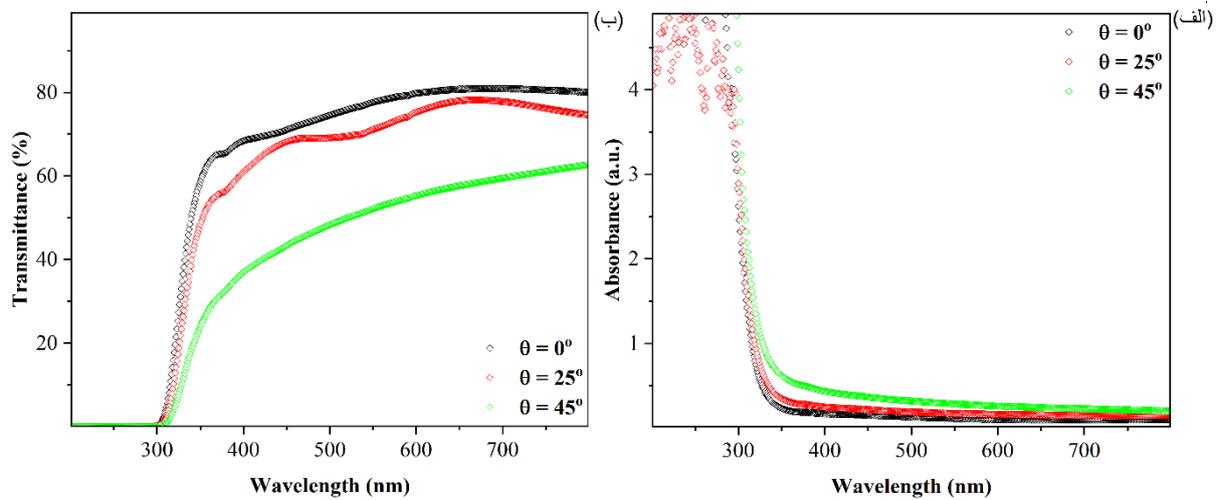
شکل ۴. الف) تصاویر میکروسکوپی کانفوکال برای نمونه‌های SnO_2 رشد یافته شده در فاصله ۵ تا ۱۱ cm. زبری سطح هر نمونه (R) در زیر تصویر نوشته شده‌است. ب) نمودار زبری سطح لایه‌ها برحسب فاصله به‌مراه تصاویر WCA قبل (بالای خط نمودار) و بعد (پایین خط نمودار) از عملیات سطحی.

یافته در زوایای 25° و 45° در شکل ۵ نشان داده شده‌است. همانطور که مشخص است، با افزایش زاویه نازل با زیرلایه، مقدار جذب لایه‌ها بیشتر، و در قسمت ب طیف عبور

یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار در رشد لایه‌ها توسط این روش، زاویه زیرلایه با نازل است، تأثیر این پارامتر نیز بررسی شد. طیف جذب عبور به‌دست‌آمده از لایه رشد

احتمالاً می‌توان ناشی از برخورد شدیدتر قطرات با زیرلایه دانست که فرصت تبخیر حلال را از دست می‌دهند [۲۲].

دیگر شامل قله و دره نیست که به نوعی نشان دهنده این است که یک‌نواختی و فشردگی نمونه کم‌تر می‌شود،

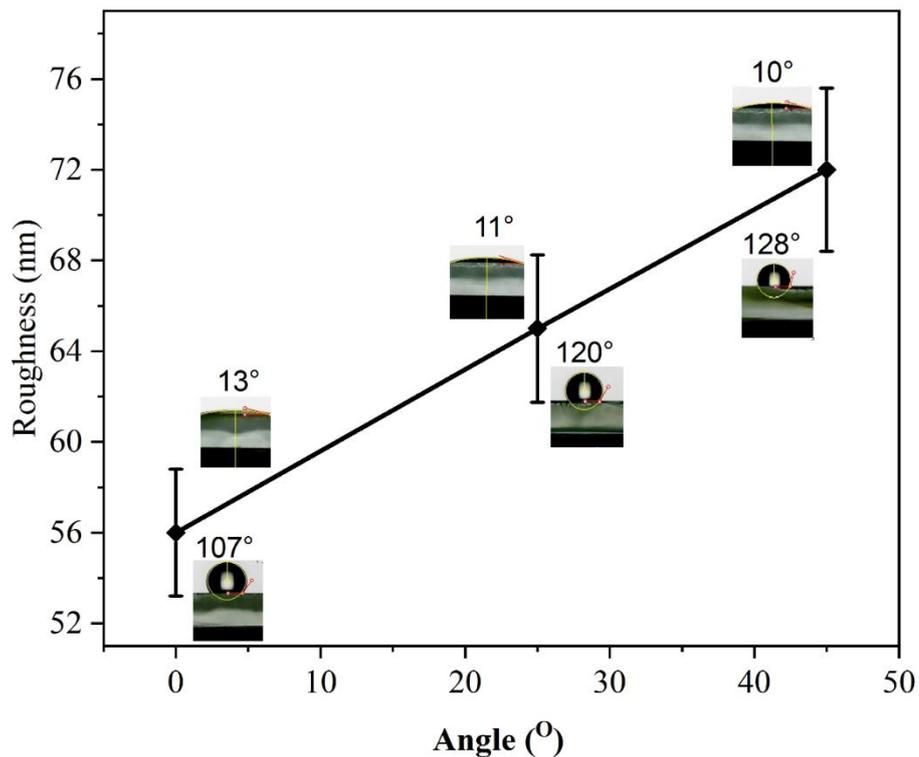
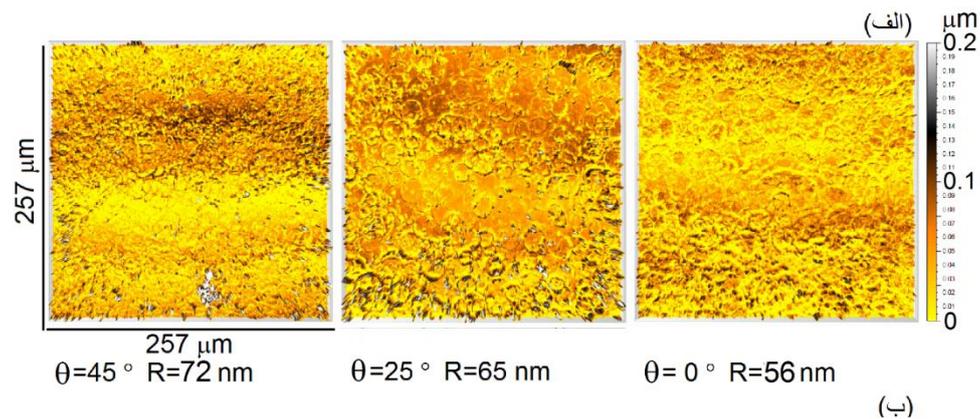


شکل ۵. الف) طیف جذب، ب) عبور اپتیکی در ناحیه مرئی- فرابنفش برای لایه‌ها SnO₂ تهیه شده به روش UMVD تحت زاویه‌های مختلف زیرلایه.

در ۴۵° SnO₂ زاویه تماس کم‌تر و احتمالاً انرژی سطحی نمونه بیش‌تر می‌شود و بعد از قرار گرفتن نمونه در اسید- استتاریک (تصاویر پایین خط نمودار) با افزایش زاویه نازل WCA بیش‌تر می‌شود، این افزایش WCA را می‌توان به بیش‌تر شدن ضخامت لایه SnO₂ و افزایش زبری سطح ربط داد. احتمالاً شاخه‌های هیدروکربنی موجود در اسید- استتاریک در سطوح زبر راحت‌تر به سطح می‌چسبند که در نتیجه آن لایه آبگریزتری ایجاد می‌کنند.

در شکل ۶ تصاویر کانفوکال لایه‌های ساخته شده در زوایای مختلف نازل نشان داده شده است. این شکل مشخص می‌کند با افزایش زاویه نازل، مقدار پستی-بلندی سطحی افزایش پیدا می‌کند، طوری که مقدار زبری در زاویه نزدیک به صفر، ۵۶ nm در حالیکه برای زاویه ۴۵ این عدد به ۷۲ nm می‌رسد. این افزایش زبری با افزایش ضخامت در توافق می‌تواند باشد.

تصاویر WCA در بالای منحنی شکل ۶ ب (قبل از عملیات سطحی) نشان می‌دهد که با افزایش زاویه از ۰ تا



شکل ۶. الف) تصاویر میکروسکوپی کانفوکال برای نمونه‌های SnO_2 رشد یافته شده در زاویه ۰ تا 45° . زبری سطح هر نمونه (R) در زیر تصویر نوشته شده است. ب) نمودار زبری سطح لایه‌ها برحسب زاویه به همراه تصاویر WCA قبل (بالای خط نمودار) و بعد (پایین خط نمودار) از عملیات سطحی.

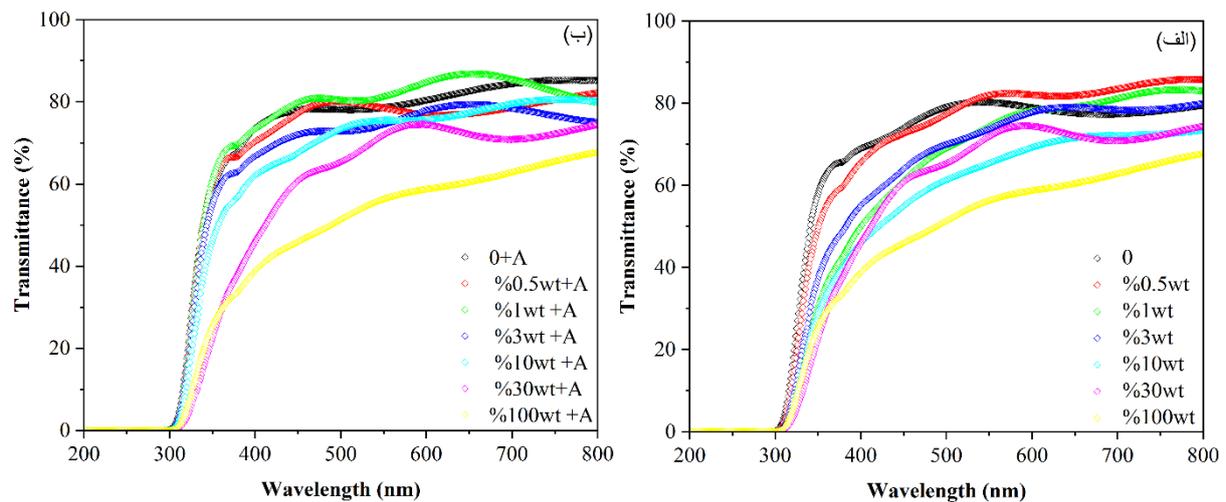
SnO_2 افزوده شد. طیف عبور به دست آمده در شکل ۷ نشان می‌دهد که در نمونه SnO_2 آلاینده شده با Cu با درصدهای وزنی (۰، ۵، ۱۰، ۳۰، ۱۰۰٪) هرچه غلظت کم‌تر باشد عبور بیش‌تر و در نتیجه نمونه شفاف‌تر می‌باشد. با افزایش میزان Cu در محلول میزان عبور کاهش می‌یابد که می‌توان احتمالاً به دلیل تشکیل یک سری نقاط پراکنده روی سطح (تصاویر SEM)، وارد شدن Cu به صورت فلزی

اثر افزودن پیش‌ماده Cu به عنوان ناخالصی در SnO_2 :

بعد از پیدا کردن مشخصات بهینه، پیش‌ماده Cu به ساختار SnO_2 به صورت محلول اضافه شد. در این قسمت برای هر نمونه محلول ۵۰ mM (۲/۲۵g) SnO_2 در ۲۰۰mL آب مقطر آماده شد و پیش‌ماده Cu با درصدهای وزنی (نسبت به پیش‌ماده SnO_2) ۰، ۵، ۱، ۳، ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ به محلول

به شکل نمودار در نمونه‌هایی که دارای شکل موجی مانند استو با توجه به روش اسوان پل^۱ این نتیجه را می‌شود گرفت که این لایه‌ها دارای پوششی یکنواخت و یکدست هستند. در روش اسوان پل، برای دو لایه با ضخامت یکسان هرچه سطح لایه صاف‌تر و یکنواخت‌تر باشد، شکل نمودار عبور دارای ساختار قله و دره بیش‌تری خواهد بود [۲۸].

روی سطح و یا احتمالاً تشکیل CuO که دارای شکاف انرژی کوچکی است و باعث جذب بیش‌تر نور و کاهش عبور می‌شود [۲۷]. با توجه به لبه جذب هرچهار نمودار که تقریباً شروع افت همه شبیه است می‌توان این نتیجه را گرفت که غلظت، تأثیری بر لبه جذب و شکاف انرژی نداشته و تغییرات اندک آن قابل چشم‌پوشی است. با توجه



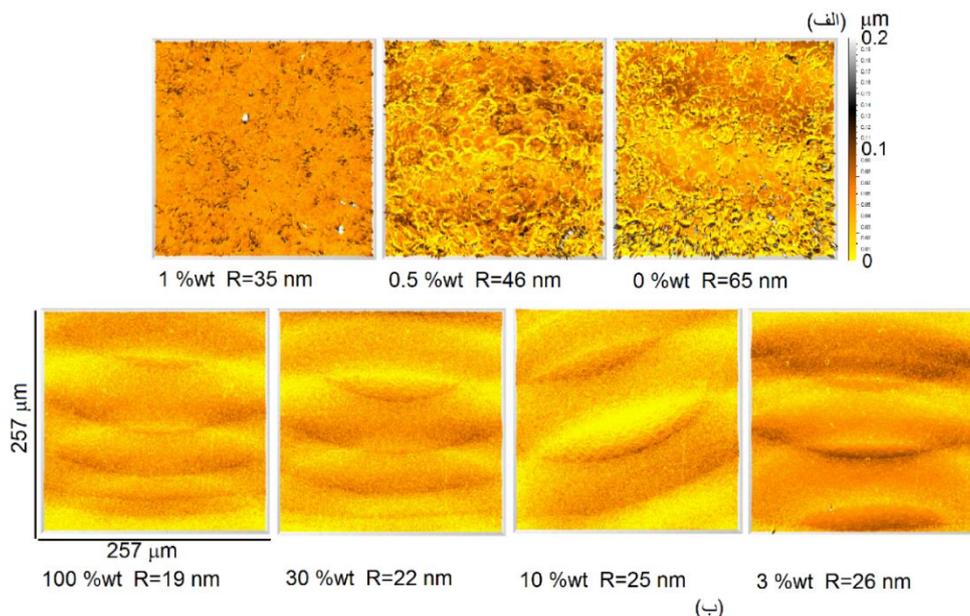
شکل ۷. طیف عبور اپتیکی لایه‌های SnO₂ ترکیب شده با مقادیر مختلف Cu در ناحیه مرئی - فرابنفش (الف) قبل از عملیات سطحی (ب) بعد از عملیات سطحی.

وزنی ۰ تا ۱۰۰٪ نشان داده شده است که زاویه تماس‌ها تقریباً نزدیک به صفر و فوق‌آبدوست است.

بعد از قرار گرفتن نمونه در اسیداستناریک (پایین خط نمودار) هرچه درصد Cu در نمونه بیش‌تر شده WCA کم‌تر شد و در ۱۰۰٪ ناخالصی Cu لایه آبدوست است. کاهش زبری این لایه‌ها احتمالاً پارامتری می‌تواند باشد که در چسبیدن مولکول‌های اسید استناریک مهم است. شاید بتوان این‌طور بیان کرد که با کاهش زبری، سطح موثر لایه‌ها کاهش می‌یابد، در نتیجه مولکول‌های اسیداستناریک مراکز کم‌تری برای چسبیدن به سطح نمونه پیدا می‌کنند و در نتیجه با کاهش WCA مواجه خواهیم شد.

در شکل ۸ تصاویر کانفوکال به‌دست‌آمده برای نمونه SnO₂:Cu با (۰، ۰٫۵، ۱، ۳، ۱۰، ۳۰، ۱۰۰٪) و (۰، ۰٫۵، ۱، ۳، ۱۰، ۳۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۶۰، ۳۵۰، ۶۵۰، ۲۵۰۰ و ۱۹ نانومتر. نکته‌ی دیگری که از تصاویر میکروسکوپی کانفوکال مشهود است این است که با افزایش مقدار Cu بیش از ۱٪ وزنی، لایه‌ها بشدت یکنواخت و عاری از هرگونه حفره و ماکرومورفولوژی‌های سوزنی می‌شوند. در شکل ۸ ب میزان WCA لایه‌های SnO₂:Cu با درصد‌های

^۱ Sawanepoel

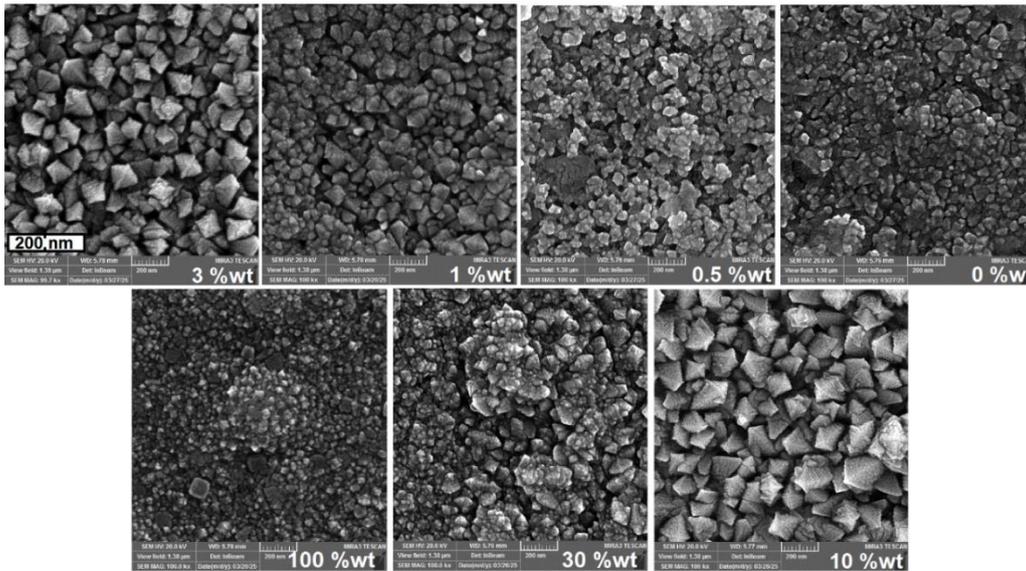


شکل ۸. الف) تصاویر میکروسکوپی کانفوکال برای نمونه‌های SnO₂:Cu رشد یافته شده با درصد وزنی ۰ تا ۱۰۰٪. زبری سطح هر نمونه (R) در زیر تصویر نوشته شده است. ب) نمودار زبری سطح لایه‌ها با افزایش درصد Cu در محلول، به همراه تصاویر WCA قبل (بالای خط نمودار) و بعد (پایین خط نمودار) از عملیات سطحی.

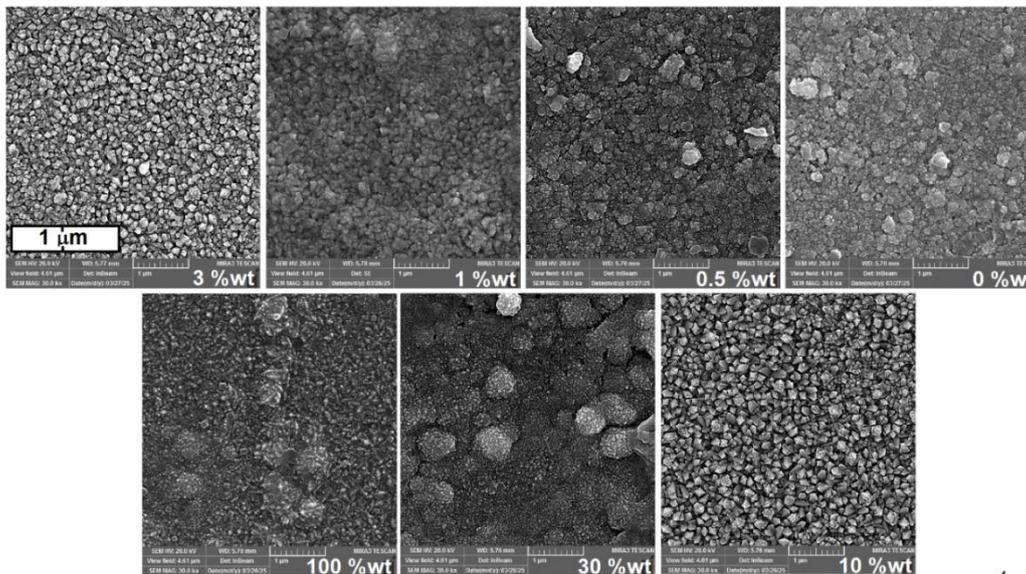
تجمعات ماده به صورت کروی در حال شکل‌گیری بوده- است. در قسمت (ج) تصاویر مربوط به نمودارهای EDS و داده‌های مستخرج شده از آن برای نمونه SnO₂:Cu با ۱٪، ۱۰٪ و ۱۰۰٪ ناخالصی Cu نشان‌داده شده است. مقدار ناخالصی Cu وارده شده به ساختار SnO₂ به ترتیب برای ۱٪، ۱۰٪ و ۱۰۰٪ وزنی محلول اولیه، ۰/۲۵٪، ۰/۸۲٪ و ۳/۰۵٪ است. معمولاً مقادیر اتمی وارد شده به ساختار پایه (SnO₂) کم‌تر از مقداری است که به صورت اولیه و محلول در ساخت استفاده می‌شود [۲۹].

در شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به دست آمده برای لایه‌های SnO₂:Cu با مقادیر مختلف ناخالصی Cu ۰٪، ۵٪، ۱۰٪، ۳۰٪، ۱۰۰٪ و ۳۰٪ و ۱۰۰٪ دو بزرگنمایی الف) ۲۰۰ nm و ب) ۱ μm نشان‌داده شده است. در این تصاویر به وضوح دیده می‌شود، با افزایش مقدار ناخالصی Cu از ۰٪ تا ۱۰٪ که ساختار لایه‌ها نمونه به- صورت دانه‌ای رشد یافته و اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شود در صورتیکه برای مقادیر ناخالصی ۳۰٪ تا ۱۰۰٪ اندازه دانه‌ها کوچک‌تر می‌شود. در قسمت ب تصویر مشاهده می‌شود که در میزان ناخالصی ۳۰٪ و ۱۰۰٪ یک‌سری

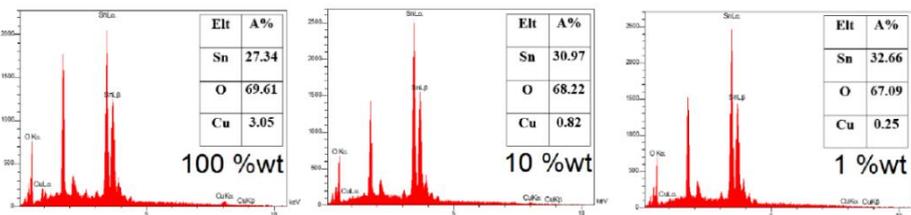
(الف)



(ب)



(ج)



شکل ۹. تصاویر SEM نمونه‌های SnO₂:Cu رشد یافته شده با درصد وزنی ۰ تا ۱۰۰٪. (الف) با بزرگنمایی ۲۰۰ nm (ب) بزرگنمایی ۱ μm (ج) تصاویر EDS و مقادیر کمی نمونه‌های SnO₂:Cu رشد یافته شده با درصد وزنی ۰ تا ۱۰۰٪.

این جدول لایه SnO₂:Cu با ناخالصی ۱٪ وزنی Cu را به- عنوان یک لایه فوق‌آبدوست رسانا معرفی می‌شود که می‌تواند نامزد خوبی در زمینه کاربری سنسورهای شیمیایی و گازی و یا شیشه‌های ضدمه باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از روش انباشت بخار مرطوب مافوق صوت (UMVD) لایه‌های SnO₂ روی بستر شیشه‌ای لایه‌نشانی شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه و زاویه نازل، زبری سطح افزایش در حالی که با افزایش فاصله نازل، زبری کاهش پیدا می‌کند. نتایج مربوط اندازه‌گیری زاویه تماس آب (WCA) قبل و بعد از غوطه‌وری در اسید- استتاریک و دمای بهینه رشد نشان‌داد بهینه‌ترین دما، دمای ۴۰۰ °C است. بعد از انتخاب بررسی زاویه و فاصله نازل با بستر، مقادیر ناخالصی متفاوت Cu از ۰ تا ۱۰۰ درصد وزنی به محلول اولیه اضافه شد. تصاویر SEM نشان‌داد اندازه دانه‌های رشد یافته روی سطح برای مقادیر ناخالصی از ۰ تا ۳۰٪ افزایش و از ۳۰٪ تا ۱۰۰٪ کاهش می‌یابد. نتایج مربوط به اندازه‌گیری WCA و مقاومت سطحی نشان داد که با افزایش مقدار ناخالصی Cu میزان WCA کاهش و مقاومت سطحی افزایش می‌یابد. در این پژوهش برای اولین بار به روش UMVD ناخالصی مس به لایه اکسید قلع اضافه شده و با بررسی بدون اثر غطت‌های مختلف مس بر خواص سطحی و اپتیکی این لایه‌ها مشخص گردید که با ۱٪ وزنی ناخالصی مس در لایه امتزاجی SnO₂:Cu، لایه‌ای با خاصیت فوق-آبدوستی و نسبتاً رسانا بدست می‌آید که می‌توان از آن در ساخت سنسورهای مختلف با پوشش‌های ضدمه استفاده کرد.

۵- مراجع

[1] Moosavi, S.S., R. Norouzbeigi, and E. Velayi, Fabrication of flower-like micro/nano dual scale structured copper

به‌منظور بررسی ویژگی رسانندگی لایه‌ها در اثر اضافه کردن ناخالصی Cu، مقاومت‌های سطحی لایه‌ها به کمک روش پروب ۴ نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. مقادیر $M\Omega/\square$ ۰/۰۰۹، ۰/۰۱۸، ۰/۰۵، ۱، ۱۰، ۱۰۰، ۱۵۰ به ترتیب برای ناخالصی‌های ۰، ۰/۵، ۱، ۳ و ۱۰ درصد وزنی Cu به‌دست آمد. مقدار مقاومت برای درصد ناخالصی‌های بیش از ۱۰٪ آنقدر زیاد بود که از حد نهایی اندازه‌گیری دستگاه ($200 M\Omega/\square$) بیش‌تر بود. این افزایش مقاومت در کارهای دیگران نیز دیده شده‌است [۳۰]. در اینجا می‌توان این افزایش مقاومت را احتمالاً به‌نوع مورفولوژی سطحی لایه‌ها مربوط دانست، طوری که با توجه به تصاویر SEM، لایه‌ی مربوط به SnO₂ بدون ناخالصی، دارای سطح یکنواخت با دانه‌های ریزی است که راحت‌تر می‌تواند حامل‌بار را روی سطح جابجا کند.

جدول ۱، زاویه‌تماس قبل (WCA-a) و بعد از عملیات- سطحی (WCA-b)، مقاومت‌های سطحی و زبری سطح برای لایه‌های SnO₂:Cu از ۰ تا ۱۰۰٪ وزنی Cu به‌صورت خلاصه آورده شده‌است.

جدول ۱. خلاصه‌ای از اطلاعات برای نمونه‌های SnO₂:Cu رشد یافته شده با درصد وزنی ۰ تا ۱۰۰٪

زبری (nm)	مقاومت ($M\Omega/\square$)	WCA-b	WCA-a	Cu (%)
۶۵	۰/۰۰۹	۱۱°	۱۲۰°	۰
۴۶	۰/۰۱۸	۷°	۱۱۹°	۰/۵
۳۵	۹	۰°	۱۰۹°	۱
۲۶	۱۰۰	۰°	۹۷°	۳
۲۵	۱۵۰	۰°	۹۴°	۱۰
۲۲	—	۰°	۷۷°	۳۰
۱۹	—	۰°	۶۳°	۱۰۰

در این جدول روند کاهش زوایای تماس، زبری سطح با افزایش مقدار ناخالصی Cu به‌وضوح دیده می‌شود. از نتایج

- [12] Yamashita, T. and P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied surface science*, 2008. 254(8): p. 2441-2449.
- [13] Batzill, M. and U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 2005. 79(2-4): p. 47-154.
- [14] Liu, X., et al., Synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt-doped tin dioxide thin films. *Thin Solid Films*, 2007. 515(17): p. 6744-6748.
- [15] Bagheri-Mohagheghi, M.-M. and M. Shokooh-Saremi, The electrical, optical, structural and thermoelectrical characterization of n-and p-type cobalt-doped SnO₂ transparent semiconducting films prepared by spray pyrolysis technique. *Physica B: Condensed Matter*, 2010. 405(19): p. 4205-4210.
- [16] Jarzebski, Z. and J. Morton, Physical properties of SnO₂ materials: III. Optical properties. *Journal of the electrochemical Society*, 1976. 123(10): p. 333C.
- [17] Aydın Ünal, F., Synthesis and characterization of the doped/co-doped SnO₂ nanoparticles by the sol-gel method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2025. 22(1): p. e14916.
- [18] Sajdeh, N., et al., Dependence of RF Sputtering Power on Structural and Electrical Properties of SnO₂ Thin Films. *Microscopy Research and Technique*, 2025.
- [19] Alsulami, A. and A. Alsalme, Enhancement of the structural, optical, and optoelectrical properties of nebulizer spray pyrolyzed SnO₂ thin films by strontium doping. *Physica B: Condensed Matter*, 2025. 699: p. 416783.
- [20] Huda, M.N. and G. Hashmi, Fabrication, characterization and performance analysis of sol-gel dip coated SnO₂ thin film. *Discover Materials*, 2025. 5(1): p. 10.
- [21] Kim, G.W., et al., Effect of trivalent element doping on structural and optical properties of SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition technique. *Current Applied Physics*, 2012. 12: p. S21-S24.
- [22] Alehdaghi, H. and M. Zirak, Facile preparation of various ZnO nanostructures oxide surfaces: Optimization of self-cleaning properties via Taguchi design. *Applied Surface Science*, 2017. 422: p. 787-797.
- [2] Rbihi, S., et al., Contact angle measurements of cellulose based thin film composites: wettability, surface free energy and surface hardness. *Surfaces and Interfaces*, 2020. 21: p. 100708.
- [3] Young, T.J., et al., Tribological behavior and wettability of spray-coated superhydrophobic coatings on aluminum. *Wear*, 2017. 376: p. 1713-1719.
- [4] Yoshimitsu, Z., et al., Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, 2002. 18(15): p. 5818-5822.
- [5] Chen, Z., et al., A high-efficiency preparation method of super wear-resistant superhydrophobic surface with hierarchical structure using wire electrical discharge machining. *Surface and Coatings Technology*, 2022. 444: p. 128673.
- [6] Shen, D., et al., Progress in non-traditional processing for fabricating superhydrophobic surfaces. *Micromachines*, 2021. 12(9): p. 1003.
- [7] Pogorzelski, S., et al., Wettability of metal surfaces affected by paint layer covering. *Materials*, 2022. 15(5): p. 1830.
- [8] Peta, K., et al., Scale-dependent wetting behavior of bioinspired lubricants on electrical discharge machined Ti6Al4V surfaces. *Tribology International*, 2024. 194: p. 109562.
- [9] Ye, X., et al., Effect of contact angle hysteresis on evaporation dynamics of a sessile drop on a heated surface. *Journal of Applied Fluid Mechanics*, 2022. 15(5): p. 1361-1376.
- [10] Akgul, F.A., et al., Structural and electronic properties of SnO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 579: p. 50-56.
- [11] Gracia, L., A. Beltrán, and J. Andrés, Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO₂. A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007. 111(23): p. 6479-6485.

properties change. materials Chemistry and Physics, 2013. 142(1): p. 124-131.

via ultrasonic mist vapor deposition: a systematic investigation about the effects of growth parameters. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. 30: p. 2706-2715.

[۲۳] آب‌ورز، ب. و همکاران، بررسی پارامترهای رشد لایه‌های اکسید مس ساخته شده به روش انباشت بخار مرطوب فراصوت و ایجاد لایه های فوق آبدوست. نشریه علوم و مهندسی سطح، ۲۰۲۴. ۱۹(۵۸): ص ۴۶-۵۸.

[24] Alehdaghi, H., et al., Influence of cathode roughness on the performance of F8BT based organic-inorganic light emitting diodes. Organic Electronics, 2015. 16: p. 87-94.

[25] Abvarz, B., H. Alehdaghi, and M. Zirak, Preparation of Al-doped SnO₂ thin films via ultrasonic mist vapor deposition method: optimization the growth parameters towards a superhydrophobic layer. Physica B: Condensed Matter, 2025: p. 417240.

[26] Alehdaghi, H., M. Kazemi, and M. Zirak, Facile preparation of ZnO nanostructured thin films via oblique angle ultrasonic mist vapor deposition (OA-UMVD): A systematic investigation. Applied Physics A ,2020 . (2):126 p. 103.

[27] Roy, S. and J. Podder, Synthesis and optical characterization of pure and Cu doped SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. Journal of optoelectronics and advanced materials, 2010. 12(7): p. 1479.

[28] Aly, K.A., Swanepoel method for estimating the film thickness and complex index of refraction by using only the lower envelope: special case. Materials Chemistry and Physics, 2023. 310: p. 128458.

[29] Alehdaghi, H., et al., Facile synthesis of gradient alloyed ZnxCd_{1-x}S nanocrystals using a microwave-assisted method. Journal of alloys and compounds, 2014. 586: p. 380-384.

[30] Korotcenkov, G., I. Boris, and B. Cho, SnO₂: Cu films doped during spray pyrolysis deposition: The reasons of the gas sensing