



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



طراحی و ساخت نانوساختار فوق آب دوست نابازتابنده در طول موج 1064 nm و بررسی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی آن

سید علیرضا فیروزی‌فر، حسین زابلیان، محمد جان‌نثاری، مهدی مردی‌ها و محمد محمود وریایی

گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده - تحقیقات قبلی نشان داده‌است استفاده از یک لایه نازک SiO_2 بر روی لایه نازک TiO_2 خاصیت فتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. در این تحقیق لایه‌نشانی لایه نازک چهار لایه $\text{substrate/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ به روش تبخیر در خلاء به کمک پرتو الکترونی بر بستره BK7 بگونه‌ای لایه‌نشانی شد که در طول موج 1064 nm کمترین میزان بازتاب را داشته باشد. آزمون‌های اندازه‌گیری زاویه برخورد قطرات آب، FESEM ، EDX ، XPS و $\text{UV-VIS-NIR-SPECTROSCOPY}$ جهت بررسی ریخت‌شناسی و بررسی خواص اپتیکی و آبدوستی سطح لایه نازک انجام گردید. در این آزمایش بهبود خواص فوق آبدوستی در چهار لایه نسبت به تک لایه و نیز کاهش درصد بازتاب چهار لایه در طول موج 1064 nm تا 0.5% پدست آمد.

کلید واژه - لایه نازک، دی‌اکسید تیتانیوم، فوق آب دوستی، خواص اپتیکی.

Design And Fabrication of Super Hydrophilic Nanostructure Anti-Reflection Coating at 1064 nm and Evaluation of Its Optical and structural Properties

S.A.R. FirooziFar, H. Zabolian, M. Jannesari, M. Mardiha and M.M. Varpaei

Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Abstract- It is showed that a thin layer of SiO_2 on the last TiO_2 layer, improves the hydrophilic properties of thin film. In this research, a four layer nanostructured thin films were deposited on BK-7 substrates using an electron beam physical vapor deposition technique so that it have the minimum reflection in 1064 nm . The structural, optical and hydrophilic properties of the thin film were investigated by, FE-SEM, XPS, UV-VIS-NIR spectrophotometer and water contact angle meter (WCAM). In this research we showed that super-hydrophilic properties of thin film improved by using 4 layer coating.

Keywords: Thin film, TiO_2 , Optical Properties, Hydrophilic effect.

۱- مقدمه

خاصیت فوق‌آبدوستی که در اثر تابش نور فرابنفش بر سطح لایه نازک TiO_2 ایجاد می‌گردد، سبب می‌شود که قطرات آب به طور کامل بر روی سطح پخش شود و به جای تشکیل قطرات کوچک در سطح، یک لایه نازک آب ایجاد شود [۱]. در کاربردهای عملی، تابش UV بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم همیشه اتفاق نمی‌افتد. بنابراین مطلوب است که این خاصیت در مکان تاریک برای مدت زمان طولانی حفظ شود. همچنین مطلوب است که بتوان سرعت افزایش زاویه برخورد قطره در تاریکی را کاهش داده و پایداری بیشتر خاصیت فوق‌آبدوستی و ضدمه را به وجود آورد [۱]. نتایج تحقیقات نشان داده است که وجود لایه نازک SiO_2 با ضخامت مناسب روی لایه نازک TiO_2 علاوه بر بهبود خاصیت فوق‌آبدوستی و فتوکاتالیستی، پایداری بیشتر خاصیت فوق‌آبدوستی در تاریکی را سبب می‌شود [۲]. جهت استفاده از این خاصیت در پنجره فاصله‌یاب سامانه‌های اپتیکی که از لیزر 1064nm استفاده می‌کنند، قطعه اپتیکی می‌بایست در این طول موج دارای کمینه بازتاب باشد. در این تحقیق چهار لایه $substrate/TiO_2/SiO_2/TiO_2/SiO_2$ به روش تبخیر در خلاء به کمک پرتو الکترونی بر روی زیرلایه‌ای از جنس BK7 بگونه‌ای طراحی و لایه‌نشانی شد که علاوه بر بهینه بودن ضخامت آخرین آیه SiO_2 در راستای حفظ خواص آبدوستی، کمترین میزان بازتاب در طول موج 1064nm نیز حاصل شود.

۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق از قرص‌های TiO_2 و SiO_2 با خلوص $99/99\%$ ساخت شرکت مرک جهت لایه‌نشانی استفاده شد. همچنین از دو لامپ UV با توان ۱۵ وات جهت تابش به نمونه‌ها برای تست آبدوستی و نیز از نرم‌افزار طراحی لایه‌های نازک اپتیکی جهت طراحی لایه‌نشانی استفاده شد. جهت تمیزکاری بسترها از روش استاندارد تمیزکاری بسترها استفاده شده است. [۳].

| ماده | SiO_2 | TiO_2 | SiO_2 | TiO_2 | BK7 |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----|
| ضخامت (nm) | ۲۰/۰ | ۲۴۰/۰ | ۲۰/۰ | ۲۴/۹ | --- |
| نرخ لایه‌نشانی (nm/s) | ۰/۵ | ۰/۳ | ۰/۵ | ۰/۳ | --- |
| فشار جزئی اکسیژن (10^{-2} mbar) | ۱/۵ | ۱/۶ | ۱/۵ | ۱/۶ | --- |
| دمای لایه‌نشانی C° | ۲۸۰ | ۲۸۰ | ۲۸۰ | ۲۸۰ | --- |

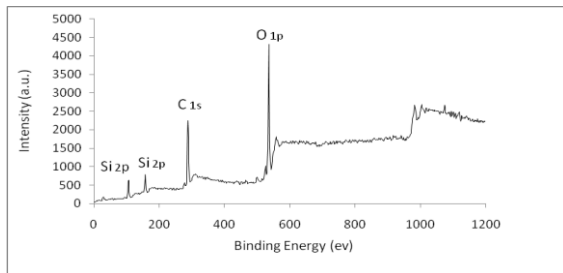
جدول ۱: شرایط لایه‌نشانی چهارلایه T/S/T/S.

لایه‌نشانی به روش تبخیر فیزیکی در خلا با استفاده از تفنگ الکترونی درون محفظه خلا با فشار پایه 1×10^{-5} میلی بار توسط دستگاه BAK760 ساخت شرکت BALSERS انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار لایه‌ها

شکل ۱ طیف XPS چهارلایه T/S/T/S را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طیف گرفته شده پیک مربوط به $Ti\ 2p$ وجود ندارد که پوشیده شدن کامل لایه نازک TiO_2 توسط لایه نازک SiO_2 به ضخامت 20nm را مشخص می‌کند. میاشیتا و همکارانش ثابت کردند که اگر ضخامت لایه نازک SiO_2 بیش از 20nm باشد، پیک مربوط به $Ti\ 2p$ ظاهر نمی‌شود [۱۰].

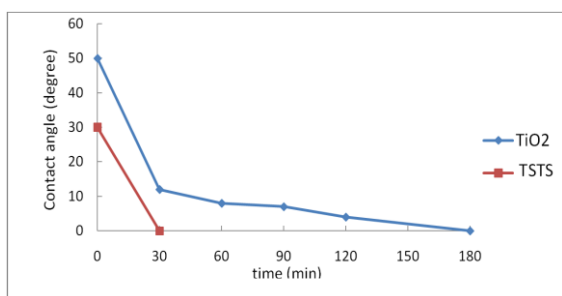


شکل ۱: طیف XPS چهار لایه T/S/T/S.

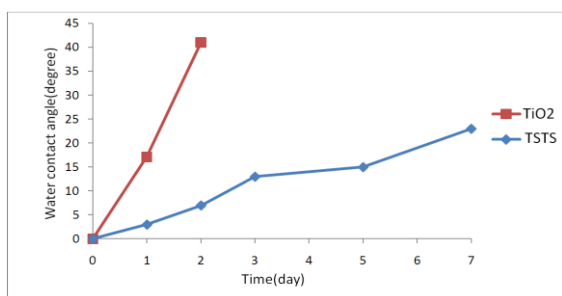
شکل ۲ آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، چهار- لایه T/S/T/S را نشان می‌دهد. این آنالیز عنصری می‌باشد و چون قطر باریکه الکترونی تابانده شده به سطح حدود 500nm است و با توجه به ضخامت لایه‌های ایجاد شده در این تحقیق این آنالیز کیفی محسوب می‌شود و فقط توسط آن حضور عنصری مثل تیتانیوم و اکسیژن در سطح مشخص می‌شود که تشکیل فاز آناتاس در لایه نازک TiO_2 را تایید می‌کند که برای ایجاد خاصیت آبدوستی بسیار مطلوب است. این آنالیز در مکان‌های مختلف نمونه انجام شد و هر بار نتایج یکسانی به دست آمد که یکنواختی لایه‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۳(الف) تصویر FESEM مربوط به تک‌لایه TiO_2 لایه‌نشانی شده با شرایط یکسان نسبت به چهارلایه T/S/T/S و با ضخامت 240nm بر روی بستر BK7 و شکل ۳(ب) تصویر FESEM چهارلایه T/S/T/S را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه طیف‌سنجی XPS، سطح لایه نازک TiO_2 توسط

۳-۳- نتایج ویژگی آب دوستی

زاویه تماس قطره آب قبل و بعد از تابش فرابنفش بر روی نمونه با لایه نازک تک لایه TiO_2 و نیز بر روی نمونه با لایه نازک چهار لایه T/S/T/S در شکل ۵ نشان داده شده است. همچنین زاویه تماس قطره آب بعد از یک و دو روز قرارگرفتن قطعات در تاریکی، بر روی نمونه با لایه نازک تک لایه TiO_2 و نیز بر روی نمونه با لایه نازک چهار لایه T/S/T/S در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵: زاویه تماس قطره آب در طول زمان تابش فرابنفش.

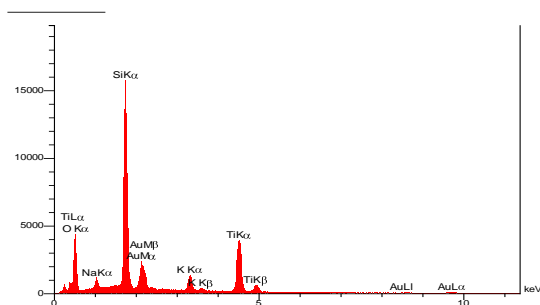


شکل ۶: زاویه تماس آب در طول زمان قرارگرفتن قطعه در تاریکی.

علت وقوع پدیده فوق آب دوستی در لایه نازک چهار- لایه $TiO_2/SiO_2/TiO_2/SiO_2$ نسبت به لایه نازک TiO_2 در زمان های تابش کمتر در زیر بیان می شود:

TiO_2 یک نیم رسانا است، تابش فرابنفش می تواند زوج الکترون-حفره را درون آن ایجاد کند. این زوج الکترون حفره از طریق واکنش هایی که در روابط ۱ و ۲ بیان شده است باعث خروج اتم های اکسیژن از ساختار می شوند و لذا مکان های خالی اکسیژن در سطح ایجاد می شود. مولکول های آب می توانند مکان های خالی اکسیژن را اشغال کنند. جذب شیمیایی و همچنین جذب فیزیکی مولکول های آب از طریق واکنش با TiO_2 و ایجاد پیوندهای $Ti-OH$ ، باعث تشکیل گروه های هیدروکسیل سطحی می شود. لذا نیروهای واندروالس و برهم کنش

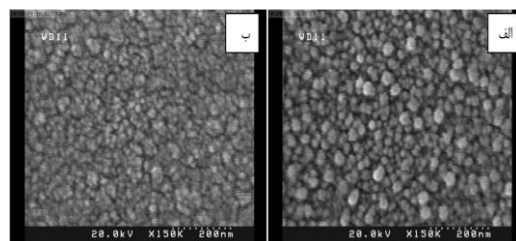
لایه نشانی 20 nm لایه نازک SiO_2 به طور کامل پوشانده می شود لذا تصویر ۳ (ب) مربوط به سطح لایه نازک SiO_2



شکل ۲: طیف EDX چهار لایه T/S/T/S.

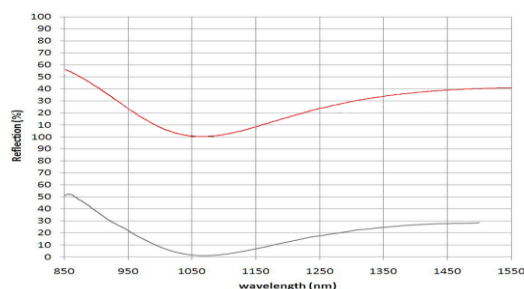
۳-۲- ریخت شناسی و بررسی خواص اپتیکی لایه ها

می باشد و این لایه در شرایط دما و فشار لایه نشانی، آمورف می باشد [۱]. در قسمت (الف) اندازه متوسط کریستال ها در حدود 23 nm بدست آمد.



شکل ۳ تصاویر FESEM در مقیاس 200 nm (الف) لایه نازک TiO_2 (ب) لایه نازک چهار لایه T/S/T/S.

به منظور بررسی ویژگی های اپتیکی لایه ها با استفاده از دستگاه طیف سنج دوپرتویی طیف بازتاب اندازه گیری شد. شکل ۴ بالا طیف بازتاب طراحی شده توسط نرم افزار طراحی لایه نشانی و پایین طیف بازتاب اندازه گیری شده لایه نازک چهار لایه T/S/T/S را نشان می دهد. میزان بازتاب در طول موج 1064 nm برابر 0.51% می باشد که ویژگی ضد بازتاب طراحی انجام شده را تایید می کند.



شکل ۴ طیف بازتاب چهار لایه T/S/T/S.

۴- نتیجه‌گیری

لایه نازک TiO_2 در شرایط دما و فشار تحقیق به صورت ساختار کریستالی آناکس انباشت می‌شود در حالی که SiO_2 به شکل آمورف تشکیل می‌شود. میزان بازتاب چهارلایه T/S/T/S در طول موج 1064nm کمینه است که جهت استفاده به‌عنوان پنجره لیزر فاصله‌یاب مناسب می‌باشد. همچنین چهارلایه T/S/T/S نسبت به لایه نازک TiO_2 از خاصیت فوق‌آب‌دوستی بالاتری برخوردار است. همچنین در چهارلایه نسبت به تک لایه، پایداری خاصیت فوق‌آب‌دوستی بهبود می‌یابد.

۵- مراجع

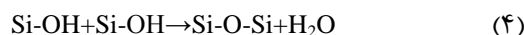
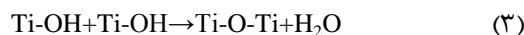
- [1] G. Karshu, X. Hong and L. Baojun, **Hydrophilic property of SiO_2 - TiO_2 overlayer films and TiO_2/SiO_2 mixing films**, The Transactions of Nonferrous Metals Society of China 14 (2004) 251-254.
- [2] K. Miyashita, S. Kuroda, T. Ubukata, T. Ozawa and H. Kubota, **Enhanced effect of vacuum-deposited SiO_2 overlayer on photo-induced hydrophilicity of TiO_2 film**, Journal of Materials Science 36 (2001) 3877 – 3884.
- [3] S.A.R. Firoozifar, A. Behjat, E. Kadivar, S.M.B. Ghorashi, M. Borhani Zarandi, **A study of the optical properties and adhesion of zinc sulfide anti-reflection thinfilm coated on a germanium substrate**, Journal of Applied Surface Science 258 (2011) 818 – 821.
- [4] A. Eshaghi, M. Pakshir and R. Mozaffarinia, **Photoinduced properties of nanocrystalline TiO_2 Sol-Gel derived thin films**, Bulletin of Materials Science 33 (2010) 365–369.
- [5] S. Permpon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthome, B. Baroux, J.C. Joud and M. Langlet, **Natural and persistent superhydrophilicity of SiO_2/TiO_2 and TiO_2/SiO_2 bi-layer films**, Thin Solid Films 516 (2008) 957–966.
- [6] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho and Ji. Zhao, **Light-induced superhydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 thin films**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 331–339.
- [7] M. Yamasaki, S. Tanaka, M. Fukuda, Y. Condo, H. Ogasawara and O. Ochida, **Development of organic-inorganic hybrid superhydrophilic layer**, Fujifilm Research & Development 55 (2010) 29-32.

پیوندهای هیدروژنی میان H_2O و $-OH$ افزایش خواهد یافت و در نتیجه آب به راحتی می‌تواند در سطح پهن شود و خاصیت فوق‌آب‌دوستی ایجاد گردد [۵و۴].



بررسی‌ها نشان داده است که جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون-حفره باعث افزایش خاصیت فوق‌آب‌دوستی می‌شود [۶]. در لایه نازک چهارلایه $TiO_2/SiO_2/TiO_2/SiO_2$ لایه نازک SiO_2 بالایی به عنوان جدا کننده الکترون-حفره عمل می‌کند. در این ترکیب، در اثر تابش نور فرابنفش الکترون و حفره در لایه نازک TiO_2 میانی ایجاد می‌شود. الکترون ایجاد می‌شود در فصل مشترک لایه نازک SiO_2 و TiO_2 باعث تبدیل کاتیون Ti^{4+} به کاتیون Ti^{3+} می‌شود و حفره از طریق لایه نازک SiO_2 به سطح منتقل می‌شود. لایه نازک SiO_2 آمورف باعث عبور آسان حفره‌های تولیدی در لایه نازک TiO_2 به سطح می‌شود. با انتقال حفره تولید شده به سطح لایه نازک SiO_2 ، الکترون و حفره ایجاد می‌شود در لایه نازک TiO_2 میانی از هم دور شده و لذا نرخ بازترکیبی آن‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه بهبود خاصیت فوق‌آب‌دوستی در لایه نازک چهار-لایه نسبت به لایه نازک تک‌لایه TiO_2 را سبب می‌شود [۱].

در اثر قرارگیری در مکان تاریک در سطوح فوق‌آب‌دوست لایه نازک TiO_2 و لایه نازک چهارلایه به ترتیب واکنش‌های ۳ و ۴ اتفاق می‌افتد و خاصیت فوق‌آب‌دوستی که خاصیتی برگشت‌پذیر است از بین رفته و سطوح از حالت فوق‌آب‌دوستی به حالت آب‌گریزی تبدیل می‌شود [۷].



علت اصلی حفظ خاصیت فوق‌آب‌دوستی در مکان تاریک در لایه نازک چهارلایه نسبت به لایه نازک تک‌لایه این است که $Si-OH$ ایجاد می‌شود در لایه نازک چهارلایه با داشتن انرژی پیوند 795 kJ/mol ، نسبت به $Ti-OH$ که دارای انرژی پیوند 668 kJ/mol است، پایداری بیشتری دارد. لذا پایداری خاصیت فوق‌آب‌دوستی در لایه نازک چهارلایه نسبت به لایه نازک تک-لایه TiO_2 بیشتر است [۲].