بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

تهیه لایه‌های نازک تیتانیم دی‌اکسید روی اسلاید شیشه‌ای با روش غوطه‌وری و چرخشی

مهدیه رزاقیان‌پور و ناصر هاتفی‌کرگان

گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، کدپستی ۶۷۴- ۹۸۱۳۵

چکیده - در این تحقیق برای تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم به روش غوطه‌وری و چرخشی از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید تهیه شده با روش رسوب از نمک فلزی استفاده شد. برای مشخصه‌یابی ساختاری، مورفولوژی و نوری نانوذرات و لایه‌های تهیه شده از دستگاه‌های XRD، SEM و UV- VIS استفاده شد. طیف XRD تشکیل نانوذرات تیتانیم دی اکسید در فاز روتایل را نشان می‌دهد و تصویر SEM نشان می‌دهد که ذرات کروی شکل بوده و اندازه آن‌ها در حد ۵۸ نانومتر است. در نهایت با استفاده از داده‌های طیف عبوری UV- VIS مقدار گاف نواری مستقیم لایه‌های تهیه شده ۳/۸۴ *eV* بدست آمد.

کلید واژه- سل- ژل, تیتانیم دی‌اکسید, لایه نازک

Deposition of Titanium Dioxide Thin films by Dip and Spin coating Techniques

Mahdieh Razagianpoor and Naser Hatefi Kargan

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan,
P. O. Box: 98135-674

Abstract- In this research for depositing titanium dioxide thin films on glass slides by spin coating and dip coating techniques, titanium dioxide nanoparticles were used which were synthesized by using the metal salt reduction and precipitation technique. For characterizing structural, morphology and optical properties of the nanoparticles and the thin films XRD, SEM and UV-VIS techniques were used.

Keywords: Sol-Gel, Titanium Dioxide, Thin Film

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

۱- مقدمه

لایه‌های نازک تیتانیوم دی‌اکسید دارای ضریب شکست و سختی بالا می‌باشند. این لایه‌ها برای ساخت لایه‌های ضد بازتاب، فیلترهای نوری و سنسورهای گازی به‌کار می‌روند. مقالات منتشره بر این امر اذعان دارند که تهیه لایه‌های نازک تیتانیوم دی‌اکسید با کیفیت خوب که قابل تکرار هم باشند مشکل است. در این پروژه نیز همگام با پیشرفت‌های روز دنیا در زمینه علوم و فناوری نانو با استفاده از ساده‌ترین امکانات و روش‌ها، نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و لایه‌های نازک آن به روش سل- ژل تهیه شده است. تیتانیوم دی‌اکسید با فرمول شیمیایی TiO_2 و نام تجاری تیتانیا به طور طبیعی با اکسید شدن تیتانیوم به وجود می‌آید. در مواردی که از آن به عنوان رنگ‌دانه استفاده می‌شود با نام تیتانیوم سفید مشهور است. تیتانیا یک ماده دی‌الکتریک است که می‌توان آن را یک نیم‌رسانا با گاف پهن به حساب آورد و دارای سه ساختار بلوری روتایل، آناتاز و بروکایت است. به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز بوده و دو فاز دیگر فازهای نیمه‌پایدار این سیستم به شمار می‌روند [۱]. مزیت روتایل نسبت به آناتاز، ضریب شکست، ثابت دی الکتریک، چگالی، پایداری شیمیایی و مقاومت الکتریکی بالاتر است. قابل ذکر است که فاز روتایل از شبکه بلوری متراکم‌تری نسبت به آناتاز برخوردار است. روتایل تیتانیا در رنگ‌دانه، پلاستیک، ساختمان و وسایل آرایشی استفاده می‌شود که این به دلیل اثر پراکننده و بازتابنده‌ی نوری، غیر سمی‌بودن و مقاومت شیمیایی است. تیتانیا در صنعت الکترونیک، به‌دلیل ثابت دی‌الکتریک بالا و مقاومت الکتریکی بالا به کار برده می‌شود و همچنین در خازن‌ها و فیلترها هم استفاده می‌شود [۲]. از أنجاییکه تراز فرمی در فاز آناتاز در حدود eV ۰/۱ بالاتر از فاز روتایل است، ساختار آناتاز فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد[۳].

در این مقاله ابتدا روش تهیه لایه‌های نازک تیتانیوم دی-اکسید بیان می‌شود و سپس به تحلیل نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های انجام شده روی لایه‌های تهیه شده پرداخته می‌شود.

۲- تهیه‌ی لایه‌های نازک تیتانیوم دی‌اکسید در فاز روتایل

در این مقاله با روش رسوب از نمک فلزی نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید تهیه شدند. برای این منظور mL ۲۰ محلول تری کلرید تیتانیوم (٪۱۵) در اسید کلریدریک (٪۱۰) در یک بالون ریخته شد و روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا هم بخورد. سپس mL ۰/۷محلول آمونیاک (٪۲۵) با mL ۵۷/۳ آب دو بار تقطیر رقیق شده و محلول حاصل به عنوان احیاء کننده، آرام آرام به صورت قطره قطره در مدت ۵ ساعت به بالون اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۴۸ ساعت گذاشته شد تا بطور یکنواخت به هم بخورد. در طول این مدت زمان، رنگ محلول تدریجاً به سفیدی تغییر یافت و در در پایان رسوب سفید رنگی بدست آمد. رسوب حاصل سانتریفیوژ شده و چند بار با اتانول شستشو داده شد تا ناخالصی‌ها آن در اتانول حل شوند. رسوب نهایی در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰ در خشک کن الکتریکی خشک شد.

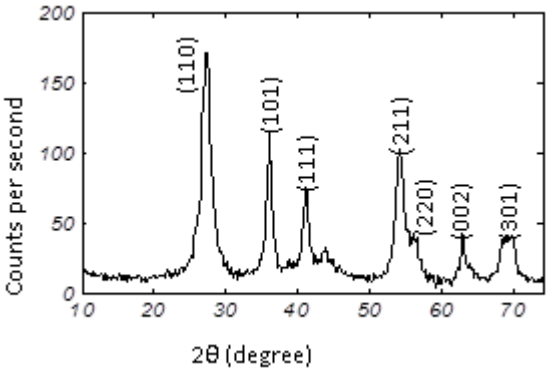
برای تهیه لایه‌های نازک تیتانیوم دی اکسید به روش چرخشی، از دستگاه اسپین کوتینگ استفاده شد. برای این منظور ابتدا نانوذرات تهیه شده را در ۶ میلی لیتر اتانول پخش کردیم و یک قطره از آن را بر روی زیرلایه شیشه‌ای ریخته و آن را در داخل دستگاه اسپین کوتینگ قرار دادیم و سرعت چرخش دستگاه را روی ۱۰۰۰ دور در دقیقه تنظیم کردیم. در این‌جا. با روشن کردن دستگاه، محلول در اثر چرخش بر روی زیرلایه پخش شده و آن را می‌پوشاند که بعد از خشک شدن روی شیشه لایه نازکی حاصل می‌شود. برای تهیه لایه‌ها به روش غوطه‌وری، زیرلایه‌های آماده شده را به صورت عمود در محلول شیری رنگی که ابتدا بدست آمده بود قرار دادیم و به آرامی بطور عمودی بالا کشیدیم تا لایه نازکی حاصل شود. محلولی که روی زیرلایه‌ها قرار گرفته بود در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد تا خشک شود.

۳- تحلیل نتایج

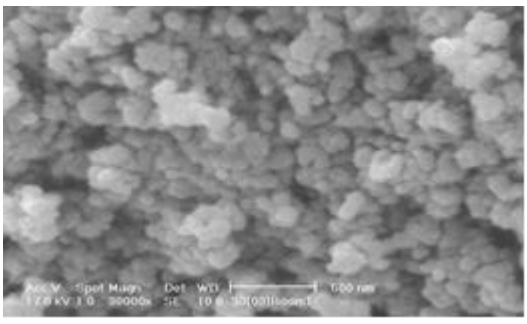
برای مشخصه‌یابی ساختاری، مورفولوژی و نوری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید از دستگاه‌های XRD، SEM و

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

$UV-VIS$ استفاده شد. شکل ۱ طیف XRD نانوذرات را نشان می‌دهد. الگوی پراش XRD نشان می‌دهد که نانوذرات در فاز روتایل هستند. محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی نانوذرات با به کار بردن فرمول شرر، $D=\frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}$، مقدار ۹/۶ nm را برای اندازه دانه‌ها می‌دهد. جهت شناسایی شکل و اندازه نانوذرات تصویر SEM تهیه شد. تصویر SEM، شکل ۲، نشان می‌دهد که ذرات به صورت کروی شکل بوده و اندازه آن‌ها در حد ۵۸ نانومتر است. از آنجاییکه فرمول شرر مقدار ۹/۶ nm را برای اندازه دانه‌ها می‌دهد و تصویر SEM اندازه نانوذرات را ۵۸ نانومتر می‌دهد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات در فاز بس‌بلور هستند.

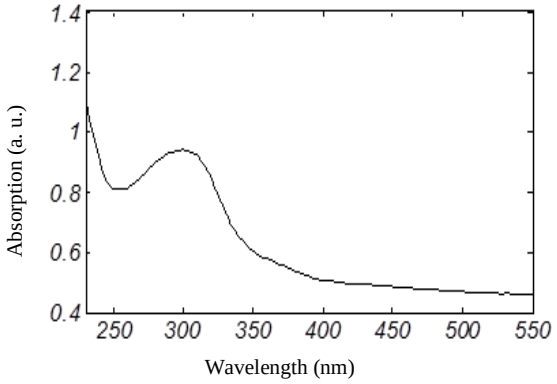


شکل ۱: طیف XRD نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده

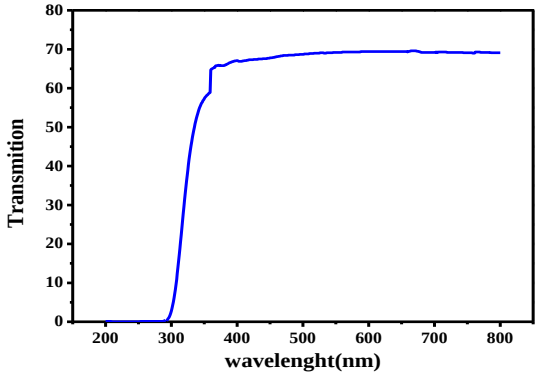


شکل ۲: تصویر SEM نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تهیه شده

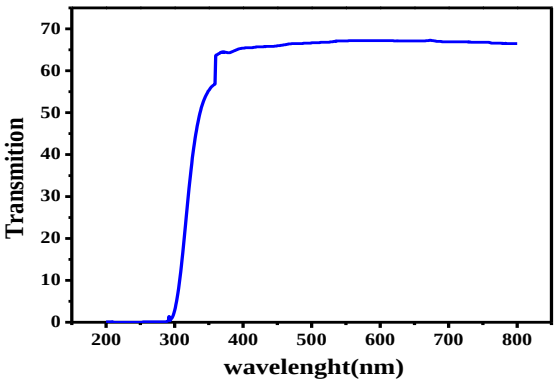
جهت بررسی خواص نوری نانوذرات و لایه‌های نازک تهیه شده، طیف $UV-VIS$ گرفته شد. شکل ۳ طیف $UV-VIS$ نانوذرات تیتانیوم دی اکساید را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود قله‌ی جذب UV برای نانوذرات ۳۰۰ nm است.



شکل ۳: طیف جذب $UV-VIS$ نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تهیه شده



شکل ۴: طیف درصد عبور لایه TiO_2 تهیه شده با روش چرخشی

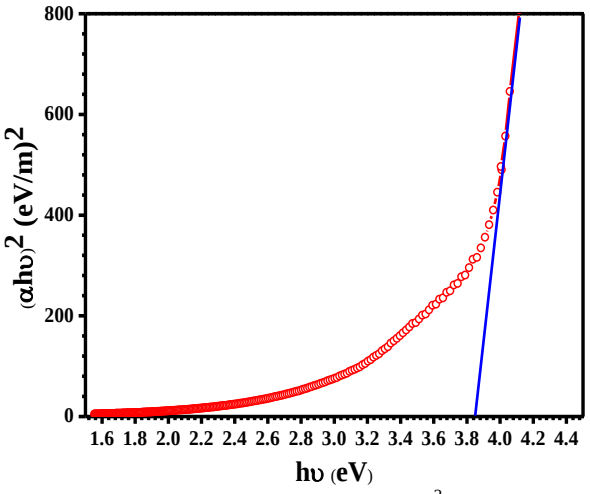


شکل ۵: طیف درصد عبور لایه TiO_2 تهیه شده با روش غوطه‌وری

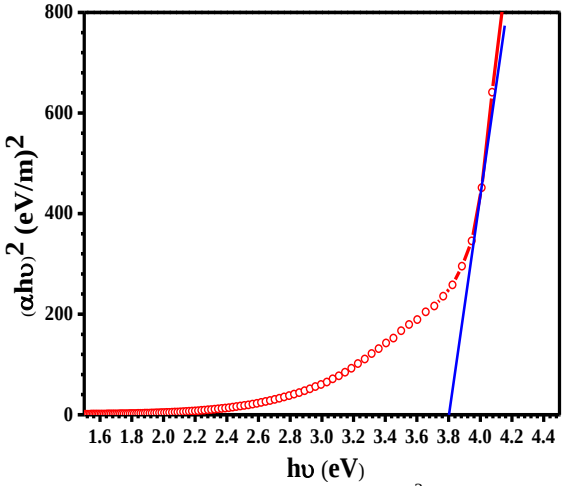
شکل‌های ۴ و ۵ شفافیت نوری لایه‌ها ($\%T$) را نشان می‌دهد که در ناحیه مرئی برای لایه‌های بدست آمده با هر دو روش حدود ۷۰٪ می‌باشد. برای بدست آوردن گاف نواری مطابق شکل‌های ۶ و ۷ معادله معروف تاوک $(\alpha h\nu)^n = c(E_g - h\nu)$ را رسم می‌کنیم و با روش ترسیمی مقدار گاف انرژی را بدست می‌آوریم. در این

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

رابطه برای گذارهای مستقیم مجاز گاف نواری تیتانیوم دی‌اکسید حجمی در فاز روتایل برای گذار مستقیم eV ۳/۰۶ و برای گذار غیرمستقیم eV ۳/۱۰ است [۵]. چون جذب نوری نیم‌رساناهای دارای گاف مستقیم بیشتر است [۶] در این تحقیق گاف نواری مستقیم تیتانیوم دی-اکسید را به‌دست آوردیم. در مقایسه با گاف انرژی حالت حجمی، مقدار گاف انرژی مستقیم برای لایه نازک بدست آمده با روش چرخشی $E_g = 3.84\ eV$ و با روش غوطه‌وری $E_g = 3.80\ eV$ به‌دست آمد. مقادیر گاف نواری در این پروژه در دو روش مذکور با هم در توافق خوبی هستند. علت اختلاف $0.04\ eV$ در تعیین گاف نواری می‌تواند به علت تغییر در دمای اتاق باشد که باعث تغییر در اندازه نانوذرات تهیه شده می‌شود.



شکل ۶: نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای لایه نازک تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده با روش چرخشی



شکل ۷: نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای لایه نازک تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده با روش غوطه‌وری

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به روش شیمیایی تهیه شدند. طیف *XRD* نانوذرات نشان می‌دهد که نانوذرات تهیه شده در فاز روتایل می‌باشند و رابطه شرر اندازه دانه‌ها را ۹/۶ نانومتر می‌دهد. تصویر *SEM* نانوذرات نشان می‌دهد که اندازه ذرات در حدود ۵۸ نانومتر است. تفاوت قابل توجه بین اندازه‌های بدست آمده از روی معادله شرر و تصویر *SEM* بیانگر آن است که نانوذرات به صورت بس‌بلور هستند. در این تحقیق همچنین لایه‌های نازک *TiO2* با روش چرخشی و روش غوطه‌وری تهیه شدند. اندازه‌گیری گاف نواری لایه‌های تهیه شده، با روش ترسیمی تاوک مقدار $E_g = 3.80\ eV$ را می‌دهد.

مراجع

[1] Yang S., Liu Y., Guo Y., Wang Z., *Preparation of Rutile Titania Nanocrystal by Liquid Method at Room Temperature*, **Mater.Chem.Phys.**, Vol. 77, pp. 501-506, 2002.

[2] Lin H., Huang C.P., Ni C., Ismat Shah S., Tseng Y.H., *Size Dependency of Nanocrystalline Titania on its Optical Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-Chlorophenol*, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 68, pp. 1-11, 2006.

[3] Slav A., *Optical Characterization of Titania- Germanium Nanocomposite Films Obtained By Reactive Magentron Sputtering*, **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructurees**, Vol. 6, pp. 915-920, 2011.

[4] Hasan M.M, Haseeb A.S.M.A Haseeb, R. Saidur, Masjuki H.H, *Effects of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase Titania Thin films*, **World Academy of Science Engineering and Technology**,Vol. 40, pp. 221-225, 2008.

[5] Sergio V., Juan M., Gloria R., *Study of the Band gap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol – Gel Method and a Hydrothermal Treatment*, **The Open Material Science Journal**,Vol. 4, pp.9-14, 2010.

[6] Liu S., Cai P., Wan X., *Fabrication and Characteristics of Rutile Titania Nanoparticles Induced by Laser Ablation*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**,Vol. 19, pp. 743-747, 2009.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]