

تهیه فیلم نانو ساختار TiO_2 به روش لایه نشانی غوطه وری

ساسانی قمصری، مرتضی^۱؛ بهرامیان، علیرضا^{۱،۲}

گروه پژوهشی لیزر حالت جامد، پژوهشکده لیزر و اپتیک، سازمان انرژی اتمی، تهران ۱۱۳۶۵۶-۸۴۸۶
^۲دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران ۴۲۴.

چکیده

هدف از انجام این تحقیق تهیه فیلم های نازک نانوساختار TiO_2 می باشد که از طریق لایه نشانی غوطه وری (*Dip-Coating*) تهیه میشوند. محلول اولیه مورد استفاده جهت لایه نشانی از طریق هیدرولیز محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید (*TTIP*) در pH های مختلف تهیه شد. میزان عبور دهی فیلم به عنوان پارامتر اپتیکی، توسط دستگاه فتواسپکترومتر مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای تعیین فاز ساختاری نمونه از طیف سنجی *FTIR* کمک گرفته شد.

Preparation of the Nanostructured TiO_2 Thin Film with Dip- Coating Method

Sasani Ghamsari, Morteza¹; Bahramian, Alireza^{1,2}

1. Solid State laser department, Institute of Laser and Optic, AEOI, 11365 - 8486, Tehran.

2. Department of Chemical Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran, 424.

Abstract:

In this investigation, nanostructured TiO_2 thin films have been prepared through the Dip-coating method. The deposition solution was obtained through the hydrolysis of titanium iso-propoxide under the different range of pH . The transmission of films as an optical parameter investigated with spectrophotometer. Also the *FTIR* spectra have been used for determination of the structural phase of sample.

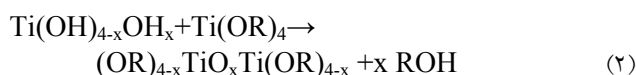
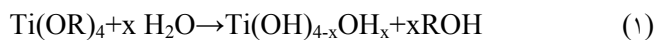
PACS:

مقدمه

فیلم نانوساختار ترکیب اکسید تیتانیوم به دلایل داشتن خواص الکترواپتیکی مناسب امروزه در مواردی نظیر ساخت سنسورهای گازی، لیزرهای نوری، سلول های خورشیدی، ابزار نوری فتوالکترونیک کاربرد فراوانی پیدا کرده است [۱-۷].

روش های مختلفی برای تهیه فیلم های نانوساختار اکسید تیتانیوم وجود دارد که از آنجمله می توان به روش لایه نشانی به طریق سل ژل، کندوکاشت یونی، رسوب دهی از فازبخار (*CVD*) اشاره داشت [۸-۱۲]. در هر یک از روش های مذکور عمدتاً از مواد آغازین متعددی استفاده می شود. بعنوان مثال در روش های *CVD* عمدتاً ترکیب $TiO_2, TiCl_4$ آمورف یا محلول آبی $TiOCl_2$ بکارگرفته می شود. در روش های لایه نشانی سل ژل استفاده از سل تهیه شده

به روش هیدرولیز آلکوکسیدهای تیتانیوم مرسوم می باشد [۱۳، ۱۲]. واکنش هیدرولیز آلکوکسید بصورت شماتیک در زیر نشان داده شده است [۱۴]:



که در اینجا R می تواند اتیل، پروپیل، n -بوتیل و ... باشد. در طی انجام مراحل تشکیل سل ژل، ابتدا واکنش هیدرولیز (واکنش ۱)، تولید یک هیدروکسید آلکوکسید ناپایدار بصورت $Ti(OH)_x(OR)_{4-x}$ کرده و سپس واکنش دوم که به تراکم معروف است، از طریق حذف تدریجی آب یا الکل (*Olation* یا *Oxolation*) منجر به

$$R_s = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2 \quad (۴)$$

رابطه بازتابندگی R_s و تراکسیگختگی (عبور) T بصورت زیر بیان می شود.

(۵)

$$R_s + T = 1$$

طبق رابطه (۵) افزایش R_s با کاهش عبور همراه است.

برای داشتن لایه نانو ساختاری با خواص اپتیکی مناسب، لازم است هم به ماهیت سل تهیه شده و هم به ضخامت فیلم و ساختار آن توجه داشته باشیم. اهمیت داشتن سل مناسب از آن جهت است که در نهایت می تواند تاثیر بسزایی در میزان عبور دهی نمونه نهایی داشته باشد، در حقیقت خواص فیزیکی فیلم (همانند میزان عبور) به ماهیت سل وابستگی شدید دارد. در مقاله حاضر سعی شده است بر اساس نتایج تجربی، اثر تغییرات pH محلول در محدوده اسیدی با pH کمتر از ۳، روی فیلم نانو ساختار TiO_2 مورد بررسی قرار گرفته و تاثیر آن روی میزان عبور دهی فیلم مطالعه شده، که در نهایت با بهینه سازی pH سل تهیه شده می توان بیشترین میزان درصد عبور را بدست آورد.

شرح آزمایشات

در این تحقیق کار عملی در دو مرحله انجام شده که شامل تهیه محلول لایه نشانی و سپس آزمایشات لایه نشانی می باشد.

محلول TiO_2 بوسیله واکنش تیتانیوم ایزوپروپوکسید (TTIP)

(با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شده از Aldrich) در محلول اسیدی حاوی

آب بدون یون که توسط اسید نیتریک (با خلوص ۶۷٪) به عنوان

کاتالیزور عمل می کرد. آزمایشات در محدوده pH بین ۰/۸ تا

۲/۵ انجام شده است. برای این منظور تیتانیوم ایزوپروپوکسید بصورت

قطره قطره به محلول اسیدی که از قبل به pH مورد نظر رسیده بود

تحت شرایط هم خوردن شدید توسط همزن مغناطیسی، اضافه می

شد. ابتدا سوسپانسیون شیری رنگی حاصل می شد که به مرور زمان

رنگ آن به سمت آبی روشن میل می کرد سپس با اعمال عملیات

والختگی، محلول شفاف آبی رنگی حاصل می شد که پس از صاف

کردن بعنوان محلول مورد نظر برای لایه نشانی آماده می شد. برای

حصول اطمینان از تشکیل سل مناسب اکسید تیتانیوم طیف FTIR

ایجاد یک شبکه Ti-O-Ti گسترده می شود. پارامترهای مختلفی از جمله گروه های آلکوکسی موجود در آلکوکسید، غلظت واکنشگرها، pH محلول، دمای هیدرولیز و سایر عوامل می تواند در نهایت روی ساختار فیلم موثر باشد [۱۷-۱۵]. غلظت واکنشگرها و یا نسبت آب به آلکوکسید که معمولاً با w نشان داده می شود، در ساختار فیلم حاصله و به تبع آن خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن موثر است [۱۸، ۱۹].

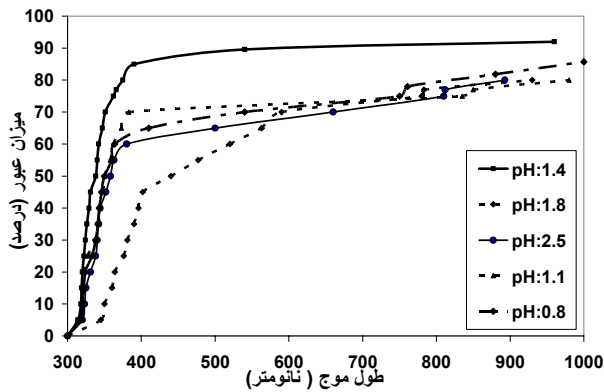
مطالعات نشان داده است برای انجام کامل عمل هیدرولیز یک نسبت ۴ به بالا برای w مورد نیاز است [۲۰]. pH محلول هیدرولیز کننده نیز نقش تعیین کننده ای در سرعت هیدرولیز دارد، تحقیقات نشان داده است که در محلول های اسیدی اندازه ذرات محلول حاصله کوچکتر خواهد بود، در حالیکه محیط قلیایی باعث افزایش سرعت رشد می شود [۲۳-۲۱].

در میان روش های مختلف، برای تهیه فیلم های نانو ساختار، روش لایه نشانی سل ژل از طریق غوطه وری بدلیل سادگی، تنوع و هزینه پائین عمومیت و کاربرد بیشتری دارد. در روش لایه نشانی غوطه وری زیر لایه بطور عمودی درون محلول سل ژل تهیه شده فرو برده شده و سپس طی یک سرعت ثابت بیرون کشیده می شود، بنابراین طی این فرآیند سطح آزاد مایع از دو طرف روی سطح (لایه مرزی) زیر لایه قرار می گیرد. مواد آلی طی فرآیند حرارت دهی از سطح زیر لایه جدا می شوند. وقتی که سرعت و ویسکوزیته مایع پائین است، فیلم بطور یکنواخت و طبیعی روی سطح زیر لایه قرار می گیرد.

معادلات مربوط به تعادل نیروی وزن نمونه، ویسکوزیته و کشش سطحی مایع در رابطه ای که توسط Landau-Levich [۲۴] ارائه شده بیان می گردد. بر این اساس پارامترهایی نظیر ویسکوزیته (η)، سرعت کشش (V)، کشش سطحی مایع (γ)، شتاب ثقل (g) و دانسیته محلول (ρ) روی ضخامت فیلم (h) موثرند.

$$h = 0.94 \frac{(\eta V)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho \cdot g)} \quad (۳)$$

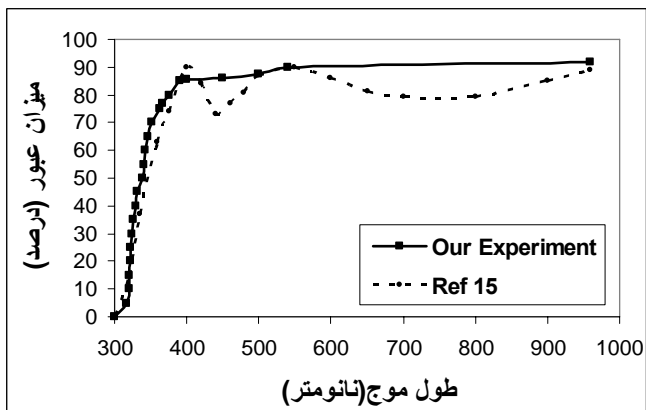
همچنین با افزایش ضخامت فیلم، میزان ضریب شکست (n) کاهش و ضریب بازتاب (R_s) آن افزایش می یابد.



شکل ۲. منحنی میزان عبور دهی در برابر طول موج در pH های مختلف

همانطور که در شکل ۲ مشخص است بیشترین میزان عبور (۹۲٪) مربوط به pH برابر ۱/۴ است. در pH های زیر ۱ بدلیل بالا بودن سرعت هیدرولیز محلول رشد ذرات درون محلول بیشتر و در نتیجه فیلم حاصله از آن نیز کیفیت پائین تری خواهد داشت. این مطلب در شکل ۲ نیز قابل ملاحظه است به گونه ای که طیف مربوط به آن کمترین میزان عبور (۷۸٪) را نشان می دهد.

مقایسه نتایج بدست آمده از آزمایشات با مرجع [۱۵] در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که قابل ملاحظه است میزان عبور دهی فیلم تهیه شده در این تحقیق در مقایسه با مرجع [۱۵] یک افزایش در میزان عبور دهی و بیشترین مقدار عبور دهی در سراسر ناحیه نور مرئی (۳۸۰-۷۵۰ نانومتر) را نشان می دهد. در حالیکه یک عدم پیوستگی در طیف حاصل از این مرجع در ناحیه مرئی ملاحظه می شود.



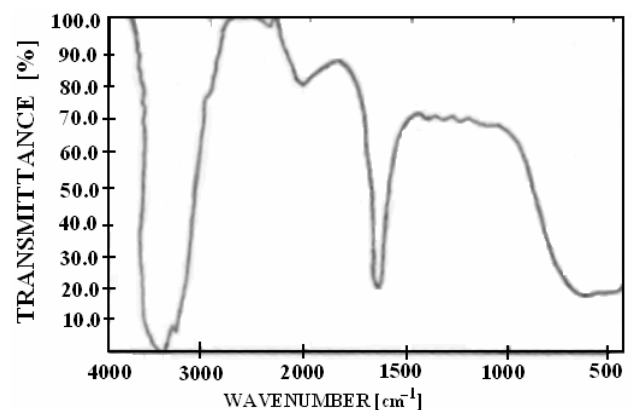
شکل ۳. مقایسه نتایج حاصل از آزمایشات با مرجع [۱۵]

مربوط به محلول؛ تهیه شد. سپس نمونه های لام شیشه ای با ابعاد ۱×۳ برای لایه نشانی انتخاب گردید و به روش غوطه وری تحت شرایط دما و فشار ثابت در طی ۵ مرحله با سرعت کشش کنترل شده ۸ cm/min لایه نشانی گردید.

در هر مرحله؛ نمونه در آن تحت دمای ۱۰۰°C قرار می گرفت تا حلال آن تبخیر شود. در نهایت نمونه ها در دمای ۵۰۰°C به مدت یک ساعت تحت عملیات آنیل قرار گرفت. میزان عبوردهی نانو ساختار TiO₂ بعنوان پارامتر اپتیکی به کمک دستگاه فتواسپکترومتر (UV-VIS مدل Hitachi3410) مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین برای تعیین فاز ساختاری سل، از طیف سنجی FTIR (مدل BRUKER) در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر کمک گرفته شد.

نتایج و بحث

مطالعات طیف FTIR سل تهیه شده بمنظور شناسایی ترکیبات آلی موجود در نمونه، لازم است. شکل ۱ طیف مربوط به سل تهیه شده را نشان می دهد. در طول موج ۶۵۰-۵۵۰ cm⁻¹ می توان پیک مربوط به گروه Ti-O را ملاحظه نمود، همچنین در ناحیه طول موج ۴۳۶ تا ۴۹۵ cm⁻¹ پیک گروه Ti-O-Ti ملاحظه می شود. پیک پهن در ناحیه طول موج ۳۲۰۰-۳۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروه های OH کششی می باشند. پیک تیز در ناحیه ۱۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به حضور گروه های نیترات حاصل از افزایش HNO₃ به محلول است. نتایج طیف سنجی UV-VIS فیلم نانو ساختار TiO₂ در pH با محدوده ۰/۸ تا ۲/۵ در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طیف FTIR نمونه سل TiO₂

18- C.J. Brinker, G.L. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashlet, Thin Solid Films, 201(1991)97.

19- S.W. Schildknecht, M. Henry, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2001)2425.

20- X.Ding, Z.Z. Qi, Y.Z. He, J.Mater.Sci.Lett., 14(1995)21.

۲۱- سارا مهشید، مسعود عسگری، مرتضی ساسانی، نرگس افشار، منصور نوربخش: "بررسی اثر تغییرات pH براندازه ذرات نانومتری اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش هیدرولیز" نهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران ۲۴-۲۵ آبان ۱۳۸۴.

22- B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, Materials Chemistry and Physics, 78(2002)184.

23- J.L. Look, C.F. Zukoski, J. Am. Ceram. Soc. 75(1992)1587

24- L.D. Landau, V.G. Levich., Acta Phys. Chem. URSS 17 (1942)42.

msasani@aeoi.org.ir

نتیجه گیری

در این مقاله فیلم نازک نانوساختار TiO_2 با استفاده از روش هیدرولیز آلکوکسید تیتانیوم ایزوپروپوکسید در pH های اسیدی زیر ۳ از سل حاصل شد. از نتایج بدست آمده می توان استنباط کرد که محلول در pH های کمتر از ۱ تمایل بسیار شدیدی به هیدرولیز دارد. pH بهینه برابر ۱/۴ بدست آمد. نتایج طیف سنجی FTIR حاکی از حضور پیکی های مربوط به پیوند های $Ti-O-Ti$ و $Ti-O$ در محلول می باشد. میزان عبور دهی فیلم تهیه شده در این تحقیق در مقایسه با مرجع [۱۵] یک افزایش در میزان عبور دهی و بیشترین مقدار عبور دهی در سراسر ناحیه نور مرئی (۷۵۰-۳۸۰ نانومتر) را نشان می دهد.

مراجع

1- Y. Yan, S.R. Chaudhuri, A. Sarkar, J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)1061

2- J. Yu, X. Zhao, Mater. Chem. Phys., 69(2001)25.

3- M. Gratzel, Prog. Photovolt. Res. Appl., 8(2000)151.

4- M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, Nanostructured Mater., 7(1996)709.

5- C.J. Barbe, F. Arendse, M. Gratzel, J. Am. Ceram. Soc., 80(1997)3157.

6- L. Brian, V.L. Kolesnichenko, C.J. Oconnor, Chem. Rev., 104(2004)3893.

7- H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Zhang, T. Hu, Langmuir, 19(2003)3001.

8- D. Ricard, P. Roussignol, C. Flytzanis, Opt. Lett., 10(1985)511.

9- J.P. Hsu, A. Nacu, Longmuir, 19(2003)4448.

10- Ricard, P. Roussignol, C., Flytzanis. Opt. Lett. 10(1985)511.

11- E.J. Kim, S.H. Hahn, Mater. Lett., 49(2001)244.

12- B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, Materials Chemistry and Physics, 78(2002)184.

13- J.A. Aylo, A. Figueras, S. Garelik, L. Spirkova, J. Durand, L. Cot, J. Mater. Sci. Lett., 18(1999)1319.

14- J.L. Look, C.F. Zukoski, J. Am. Ceram. Soc., 75(1992)1587.

15- K.J. Dong, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, Materials Letters, 57(2002)355.

16- D. Vorkapic, T. Matsoukas, J. Am. Ceram. Soc., 81(1998)2815.

17- C.J. Brinker, G.W. Scherer (eds.), Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, (1990).