

ارتقاء خصوصیات ساختاری و اپتیکی فیلم های نازک TiO_2 سنتز شده به روش حمام شیمیایی

میابادی ، اعظم ؛ میرعباس زاده، کاووس

دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک صنعتی امیرکبیر ، خیابان حافظ ، تهران

چکیده

فیلم های نازک TiO_2 به روش ساده و کم هزینه حمام شیمیایی در دمای اتاق بر روی زیر لایه شیشه لایه گذاری شده است. حمام شیمیایی مورد نیاز با استفاده از محلول $TiCl_3$ و محلول رقیق شده NH_4OH در دمای اتاق تهیه شده است. تاثیر مدت زمان لایه نشانی بر روی خصوصیات ساختاری، ریختی و اپتیکی نمونه ها به دقت مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس در زوایای کوچک، گذار TiO_2 از فاز آمیخته روتایل-آاناتاز به فاز خالص روتایل را نشان می دهد. بررسی های اپتیکی نشان می دهد که فیلم های نازک TiO_2 با تک فاز روتایل دارای باند انرژی مستقیم و ضریب جذب بالا می باشند. با افزایش زمان لایه نشانی گاف انرژی به تدریج از 3.29 eV به 3.07 eV کاهش می یابد. سهولت ساخت این فیلم های نازک TiO_2 با فاز خالص روتایل در دمای اتاق امکان ساخت سنسورهای گازی، سلولهای خورشیدی نقطه کوانتومی، رنگدانه ای و پروسکایتی را با روشی بسیار کم هزینه امکان پذیر می سازد.

Improvement in Structural and Optical Properties of TiO_2 Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique

Mayabadi, Azam; Mirabbasazadeh, Kavous

Department of Energy Engineering and Physics, Amirkabir University of Technology, Tehran

Abstract

Nanocrystalline thin films of TiO_2 were prepared on glass substrates from an aqueous solution of $TiCl_3$ and NH_4OH at room temperature using the simple and cost-effective chemical bath deposition (CBD) method. The influence of deposition time on structural and optical properties was systematically investigated. TiO_2 transition from a mixed anatase-rutile phase to a pure rutile phase was revealed by low-angle XRD analysis. Optical studies showed that rutile thin films had a high absorption coefficient and a direct band gap. The optical band gap decreased slightly ($3.29\text{--}3.07\text{ eV}$) with increasing deposition time. The ease of deposition of rutile thin films at low temperature is useful for the fabrication of dye-sensitized solar cells, and gas sensors.

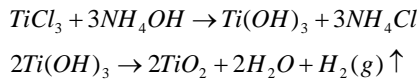
PACS No. (11 Times New Roman, italic)

مقدمه
دی اکسید تیتانیوم یکی از مهمترین نیمه رساناهای کاربردی محسوب می شود. این ماده در سه فاز مختلف روتایل، آاناتاز و بروکایت وجود دارد (۱). در بین این سه فاز روتایل با ساختار کریستالی تتراگونال از لحاظ ترمودینامیکی از دو فاز دیگر پایداری بیشتری دارد. در مقایسه با فیلم نازک دیگر نیمه رساناها چون ZnO , CdS , $ZrTiO_4$ که خصوصیات مشابه TiO_2 نشان می دهند، تیتانیا پایداری شیمیایی و شفافیت بهتری دارد (۲). این ماده کاربردهای بسیاری در زمینه ابرخازن ها (۳)، سلول های خورشیدی رنگدانه ای (۴)، سلول های خورشیدی نقطه کوانتومی (۵) و باتری های لیتیوم (۶) دارند.

مقدمه

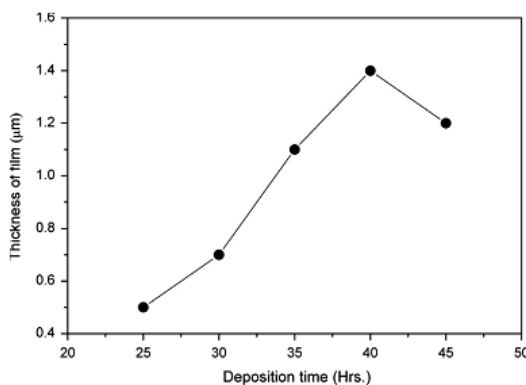
دی اکسید تیتانیوم یکی از مهمترین نیمه رساناهای کاربردی محسوب می شود. این ماده در سه فاز مختلف روتایل، آاناتاز و بروکایت وجود دارد (۱). در بین این سه فاز روتایل با ساختار کریستالی تتراگونال از لحاظ ترمودینامیکی از دو فاز دیگر پایداری بیشتری دارد. در مقایسه با فیلم نازک دیگر نیمه رساناها چون

کلی یون های رسانا کمپلکس شده هستند و یون های کلکوژن به گونه ای انتخاب می شوند که یک واکنش بین یونهای رسانای آزاد شده اتفاق می افتد و منجر به تشکیل لایه نازک می گردد. در مورد پژوهش حاضر واکنش شیمیایی بصورت زیر است (۱۲):



بررسی ضخامت فیلم های نازک TiO_2

شکل ۱ ضخامت فیلم های نازک TiO_2 را به عنوان تابعی از مدت زمان تشکیل آنها نشان میدهد. همانطور که انتظار می رود ضخامت فیلم ها با گذشت زمان افزایش می یابد. این افزایش به دلیل ارتقاء در تشکیل هسته و بهم آمیختگی ذرات است (۱۳).



شکل ۱: تغییرات ضخامت به عنوان تابعی از زمان لایه نشانی

با این حال برای زمان های بیشتر از چهل ساعت کاهش در ضخامت فیلم ها مشهود است که علت آن تشکیل یک لایه متخلخل بیرونی و نیز افزایش استرس در سطح فیلم می باشد. این پدیده منجر به پوسته شدن فیلم و جدا شدن آن از سطح شیشه می شود.

آنالیز پراش پرتو ایکس

پراش زاویه کوچک پرتو ایکس برای فیلم های نازک TiO_2 تهیه شده بر روی زیر لایه شیشه برای چهار زمان مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. پراش پرتو ایکس پودر TiO_2 نیز مشخص

تمام این کاربردها به شدت وابسته به ساختار کریستالی، اندازه ذرات و مورفولوژی ذرات TiO_2 می باشند. روشهای متعددی همچون رسوب بخار شیمیایی (۷)، روش هیدروترمال (۸)، سل-ژل (۹)، الکترورسی (۱۰) و حمام شیمیایی (۱۱) برای آماده کردن نانوساختارهای تیتانیا مورد استفاده قرار می گیرد. هر یک از این روش ها مزایا و محدودیت های خاص خود را دارند. به عنوان مثال روش چند مرحله ای هیدروترمال نیاز به مقدار زیادی حلال غیر ارگانیک دارد که آسیبی برای محیط زیست محسوب می شود. درسالهای اخیر روش حمام شیمیایی به عنوان یک روش جایگزین برای سنتز فیلم های نازک کلکوژن فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این روش لایه های نازکی از کلکوژن های فلزی بصورت واکنش خودبخودی در محلول شکل می گیرد.

روش آزمایش

برای تهیه فیلم های نازک تیتانیا پنج میلی لیتر از محلول $TiCl_3$ با بیست میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق مخلوط می شود. سپس محلول رقیق شده NH_4OH به صورت قطره قطره به محلول اولیه افزوده می شود که منجر به افزایش pH محلول از ۰.۵ به ۱.۵ میشود. این مرحله با همزدن پیوسته محلول همراه است. در این مرحله زیر لایه های شیشه ای که از قبل با محلول متان واستون در حمام التراسونیک شستشو داده ایم را به صورت عمودی داخل محلول قرار می دهیم. پس از گذشت مدت زمان مناسب نمونه ها را از داخل محلول خارج کرده و با آب مقطر شستشو داده سپس خشک می کنیم. مراحل فوق را برای زمان های رسوب دهی مختلف تکرار می کنیم.

نتایج

مکانیزم واکنش:

تشکیل فیلم های نازک TiO_2 بر روی زیر لایه شیشه از طریق هیدرولیز $TiCl_3$ انجام می گیرد. رشد نانو فیلم ها به صورت تراکم یون با یون بر روی سطح شیشه صورت می گیرد که به پارامترهایی چون pH، دما و غلظت محلول بستگی دارد. بطور

پیک می باشد. یک افزایش تدریجی از ۱۶ تا ۲۳ نانومتر در اندازه ذرات با افزایش زمان لایه نشانی قابل مشاهده می باشد که در جدول ۱ نشان داده شده است.

گروه های متعددی گذار از حالت دو فازی آناتز-روتایل به حالت تک فاز روتایل را در دماهای بالا (۱۴) بررسی کرده اند و ذراتی با اندازه ای بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر بدست آورده اند (۱۶, ۱۵).

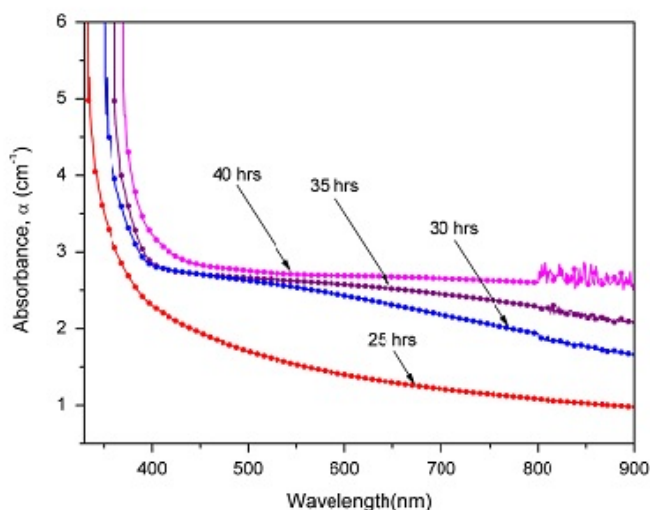
نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که ذراتی با اندازه کریستالی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر با استفاده از روش آسان و کم هزینه حمام شیمیایی در دمای اتاق قابل حصول هستند.

جدول ۱: خصوصیات ساختاری فیلم های نازک TiO₂

Deposition time (h)	Phase	FWHM (°)	d (nm)	Thickness (μm)
25	Rutile-anatase	0.49	16.54	0.5
30	Rutile	0.45	18.90	0.7
35	Rutile	0.42	21.07	1.1
40	Rutile	0.38	23.31	1.4

جذب نوری و گاف انرژی

گاف انرژی ضریب جذب و نوع گذار جذبی با مطالعه طیف جذب نوری نمونه های TiO₂ انجام شده که در شکل ۳ نشان داده شده است.

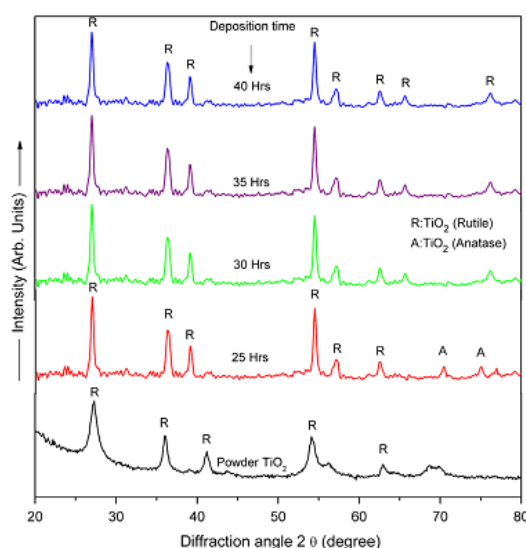


شکل ۳: طیف جذب نوری برای فیلم های نازک تهیه شده برای زمان های لایه نشانی مختلف

شده است. از روی طرح های پراش مشخص می شود که همه فیلم های سنتز شده پلی کریستال می باشند. وجود پیک های نوک تیز و واضح نشان دهنده ی درجه بالایی از کریستالی بودن ماده مورد مطالعه می باشد. قله های پراش برای فیلمی که به مدت ۲۵ ساعت داخل محلول بوده است به صورت

$$2\theta = 27.1^\circ, 36.4^\circ, 39.1^\circ, 54.5^\circ, 57.2^\circ, 62.5^\circ, 70.4^\circ, 75.1^\circ$$

می باشند که به ترتیب متناظر با صفحات کریستالی (110), (101), (111), (211), (220), (204), (220), (215) می باشند. این پیک ها مشخصه ساختار تتراگونال فاز روتایل و آناتز TiO₂ می باشند (JCPDS#78-2485, #78-2486).



شکل ۲: طرح پراش پرتو ایکس برای فیلم های نازک تهیه شده برای زمان های لایه نشانی مختلف.

با افزایش زمان لایه نشانی پیک های مربوط به فاز آناتز ناپدید شده و کلیه ی پیک ها متناظر با ساختار تتراگونال فاز روتایل می باشند. ثابت های شبکه محاسبه شده برای فیلم های نازک TiO₂ برابر $a=0.4661\text{nm}$, $c=0.2907\text{nm}$ در اطلاعات JCPDS همخوانی داشته و قابل مقایسه می باشند. میانگین سایز ذرات (d) با استفاده از فرمول دبای-شرر محاسبه می شود:

$$d = (0.9\lambda) / (\beta \cos \theta_B)$$

که در این فرمول λ طول موج پرتو ایکس، β طول کامل در نیمه بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان و θ_B مکان زاویه ای

در طیف جذبی فیلم های TiO_2 افزایش شدیدی در طول موج های کمتر از ۳۵۰ نانومتر قابل مشاهده است. آنها همچنین ضریب جذب پایینی را در محدوده نور مرئی (۴۰۰-۶۰۰) نانومتر نشان می دهند که یک خصوصیت ذاتی TiO_2 می باشد. بررسی طیف جذبی این نیمرسانا مشخص می کند که این ماده دارای گاف انرژی مستقیم است.

نتیجه گیری

پژوهش حاضر به سنتز و شناسایی نانو فیلم های نازک تیتانیا پرداخته و خواص ساختاری و جذبی آنها را مورد بررسی قرار داده است. در روش آسان و مقرون به صرفه حمام شیمیایی با بهینه کردن مدت زمان لایه نشانی امکان گذار نیمرسانای TiO_2 از حالت دو فازی آناتز-روتایل به حالت تک فاز روتایل امکان پذیر می باشد. بررسی طیف جذبی این نیمرسانا مشخص می کند که این ماده دارای گاف انرژی مستقیم است.

مرجع ها

- [۱] G.J. Wilson, A.S. Matijasevich, D.R.G. Mitchell, J.C. Schulz, G.D. Will Langmuir, 22 (2006), p. 2016
- [۲] A. Mills, S.L. Hunte J. Photochem. Photobiol. A Chem., 108 (1997), p. 1
- [3] S.J. Ramadossa, Kim J. Alloys Compd., 561 (2013), p. 262
- [4] S.S. Mali, R.S. Devan, Y.R. Ma, C.A. Betty, P.N. Bhosale, R.P. Panmand, B.B. Kale, S.R. Jadhkar, P.S. Patil, J.H. Kim, C.K. Hong Electrochim. Acta, 90 (2013), p. 666
- [5] X. Yin, W. Que, D. Fei, H. Xie, Z. He Electrochim. Acta, 99 (2013), p. 204
- [6] B. Han, S.J. Kim, B.M. Hwang, S.B. Kim, K.W. Park J. Power Sources, 222 (2013), p. 225
- [7] S.K. Pradhan, P.J. Reucroft, F. Yang, A. Dozier J. Cryst. Growth, 256 (2003), p. 83
- [8] S.S. Mali, C.A. Betty, P.N. Bhosale, P.S. Patil CrystEngComm., 13 (2011), p. 6349
- [9] M.A. Cameron, I.P. Gartland, J.A. Smith, S.F. Diaz, S.M. George Langmuir, 16 (2000), p. 7435
- [10] K. Onozuka, B. Ding, Y. Tsuge, T. Naka, M. Yamazaki, S. Sugi, S. Ohno, M. Yoshikawa, S. Shiratori Nanotechnology, 17 (2006), p. 1026
- [11] W. Lee, S.B. Ambade, Y.J. Cho, R.S. Mane, V. Shashikala, J. Yadav, R.S. Gaikwad, S.H. Lee, K.D. Jung, S.H. Han, O.S. Joo Nanotechnology, 21 (2010), p. 105603
- [12] M. Pathan, O.S. Joo AIP Conf. Proc., 1451 (2012), p. 227
- [13] P. Dubal, D.S. Dhawale, A.M. More, C.D. Lokhande J. Mater. Sci., 46 (2011), p. 2288
- [14] J. Sabataityte, I. Oja, F. Lenzmann, O. Volobujeva, M. Krunks C. R. Chim., 9 (2006), p. 708
- [15] N. Wetchakum, S. Phanichphant Curr. Appl. Phys., 8 (2008), p. 343
- [16] H.I. Hsiang, S.C. Lin Ceram. Int., 34 (2008), p. 557