

اصلاح سطح اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده با استفاده از غلاف پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون

اصغری زاده، سعید^۱؛ حسین زاده، علیرضا^۲؛ خرّم، سیروس^۳؛ ذاکر حمیدی، محمدصادق^۴

^{۱,۲,۳,۴} پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی دانشگاه تبریز

چکیده

امروزه ساختارهای نانو خصوصاً ساختارهای منظم در ابعاد نانو جایگاه ویژه‌ای در پیشرفت‌های فناورانه دارند. در این میان لایه نشانی مواد با نظم خاص در ابعاد نانومتری دارای اهمیت بالایی است. در تحقیق حاضر اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده به روش سل-ژل را داخل پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون قرار داده و به واسطه میدان الکتریکی تشکیل یافته از غلاف پلاسمای ساختارهای منظم، در ابعاد نانو، در سطح اکسید تیتانیوم ایجاد شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) و الگوی پراکندگی اشعه ایکس از لایه نازک اکسید تیتانیوم، تشکیل ساختارهای منظم و بلوری در ابعاد نانو را تایید می‌نماید. روش به کار برده شده در این تحقیق برای تهیه سطحی منظم در مقیاس نانو، به لحاظ صرفه جویی در زمان و انرژی قابل توجه است.

Surface treatment of titanium oxide deposited thin film using plasma sheath electrical discharge of argon gas.

Saeid, Asghari Zadeh¹; Alireza, Hossein Zadeh²; Khorram, Sirous³; Mohammad Sadegh, Zaker Hamidi⁴

^{1,2,3,4} Research Institute of Applied Physics and Astronomy (RIAPA), University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract

Nowadays, Nano-structures, generally, and organized Nano-structures, specially pose an important role in technological advances. Meanwhile, layer deposition with organized nano-scaled structure is of great importance. In the present work, the layer of TiO_2 deposited with sol-jell method is exposed to electrical discharge plasma of argon gas and through the electric field formed in plasma sheath, nano-scaled organized structures of TiO_2 are concluded. The scanning electron microscopy (SEM) image and X-ray diffraction patterns from the samples indicate the formation of such structures. The method used in this work for forming surficial organized nano-scaled structure is remarkable as it saves time and energy.

PACS No. 81.05

روتایل، آنتاز و بروکیت می‌باشد. از بین این سه فاز، فاز روتایل پایدارتر است. به لحاظ بلور شناختی فازهای روتایل و آنتاز تتراگونال بوده و بروکیت اورتورومبیک است [۳]. جذابیت نانو ساختار اکسید تیتانیوم باعث شده است که تحقیقات علمی زیادی در این زمینه انجام شود.

ویکی وانگ و همکارانش برای اصلاح سطح از پلاسمای رادیو فرکانسی با توان ۱۴۰ وات استفاده کرده‌اند. گزارش‌های انجام شده در این کار نشان می‌دهد که اثر پلاسمای فقط بر روی شکل ظاهر و

مقدمه

امروزه عرصه علم شاهد تولید مواد در مقیاس نانو ساختار مانند نانو لوله‌ها، نانو پرزها و ... می‌باشد. تولید نانو ساختارها با اهداف و کاربردهای مختلف نظیر افزایش سطح موثر، افزایش انحلال پذیری و ... صورت می‌پذیرد [۱ و ۲]. در این میان ساختارهای نانوی تولید شده از دی اکسید تیتانیوم که با نام‌های اکسید تیتانیوم IV و یا تیتانیا شناخته می‌شود، از اهمیت زیادی برخوردار است. دی اکسید تیتانیوم دارای سه فاز اصلی (سه فاز کریستالی)

چینش ذرات بوده است [۴].

یوچی و همکارانش توانستند با جت پلاسمای تخلیه پالسی جریان مستقیم، اصلاح سطحی روی اکسید تیتانیوم انجام دهد. با این کار آنان اثراتی روی ساختار ایجاد نمودند ولی قادر به ایجاد نظم خاصی روی چینش ساختار نبوده‌اند [۵].

در مقاله حاضر اکسید تیتانیوم با روش سل - ژل تهیه و روی سطح شیشه لایه نشانی شده است. لایه نشانی انجام شده روی سطح مورد نظر مثل شیشه‌های معمولی، دارای سطحی فاقد نظم خاص و ابعاد نانو می‌باشد. هدف نهایی در این تحقیق تهیه اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده روی یک سطح با نظم خاص در ابعاد نانو همراه با تغییراتی در ساختار اکسید تیتانیوم می‌باشد. برای ایجاد سطحی منظم در مقیاس نانو از نیروی میدان الکتریکی ایجاد شده توسط غلاف پلاسمایی، پلاسمای تخلیه الکتریکی استفاده شده است. اندازه ذرات با استفاده از پراکندگی اشعه ایکس، رابطه دبای-شرر و تصویر برداری میکروسکوپی مقایسه و بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

برای ساخت لایه اکسید تیتانیوم از روش سل - ژل استفاده شده است. برای تهیه محلول، ۲/۵ میلی لیتر تیتانیوم تترا بوتیل در ۲۵ میلی لیتر اتانول با درصد خلوص بالا (۹۹/۹۹۹٪) در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی حل شد. در حین همزدن ۲/۵ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال به محلول اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. بعد از ۲۴ ساعت ۲/۵ میلی لیتر استیل استون و ۲/۵ میلی لیتر آب دیونیزه به محلول اضافه شده است. محلول نهایی به دست آمده، محلول سل - ژل اکسید تیتانیوم می‌باشد که در این تحقیق استفاده شده است [۶]. بعد از تهیه محلول اکسید تیتانیوم و آماده سازی زیر لایه‌ها، زیر لایه‌ها در داخل دستگاه غوطه‌وری (Dip coating) قرار داده می‌شود تا عمل لایه نشانی اکسید تیتانیوم انجام شود، نمونه آماده شده در داخل کوره در دمای ۳۸۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان یک ساعت حرارت داده می‌شود تا لایه نهشته شده کاملاً پخته و مواد آلی اضافه از آن خارج شود.

بعد از رسیدن دمای نمونه لایه نشانی شده به دمای اتاق، برای بررسی اثر پلاسمای تخلیه الکتریکی، نمونه در داخل پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون قرار داده می‌شود.

پلاسمای گاز شبه خنثی از ذرات باردار است که رفتار جمعی از خود نشان می‌دهد [۷]. منظور از رفتار جمعی، حرکاتی است که نه تنها به شرایط موضعی، بلکه به حالت پلاسمای در مناطق دور نیز بستگی دارد. همچنین درون محیط پلاسمایی چگالی الکترون‌ها و یون‌ها به طور میانگین برابر است. به همین دلیل است که از دید ماکروسکوپیکی پلاسمای از نظر الکتریکی خنثی می‌باشد. در پلاسمایی که تعداد یون‌های مثبت و الکترون‌ها با هم برابر است، الکترون‌ها به مراتب تحرک بیشتری نسبت به یون‌ها دارند. در اینجا سرعت میانگین الکترون‌ها و یون‌ها نسبت به هم خیلی متفاوت است پس شرایطی که در نزدیکی دیواره در تماس با محیط پلاسمایی است یکسان نخواهد بود. وجود این اختلاف سرعت علت اصلی پیدایش غلاف پلاسمایی می‌باشد [۸ و ۹].

در غلاف پلاسمایی الکترون‌ها به دلیل سرعت گرمایی بالاتری که نسبت به یون‌ها دارند، زود تر به سطح رسیده و پلاسمای مثبت خالی از الکترون‌ها در اطراف سطح باقی می‌ماند. نتیجه این کار ایجاد یک میدان الکتریکی است که باعث تاخیر الکترون‌ها و شتاب یون‌ها می‌شود و تا زمانی که جریان ناشی از یون‌ها، جریان ناشی از الکترون‌ها را متعادل کند، این میدان برقرار خواهد بود. سرعت حرکت الکترون‌ها در پلاسمای مستقیماً روی ایجاد غلاف پلاسمایی در تماس پلاسمای با سطح جامد تاثیر خواهد داشت. یون‌های مثبت، توسط پتانسیل غلاف به سمت دیواره‌ها جذب می‌شوند. اما شارش یون‌ها افزایش پیدا نمی‌کند، چرا که نرخ یون‌های رسیده به لبه غلاف توسط توزیع گرمایی انرژی یون‌ها کنترل می‌شود. رابطه افت پتانسیل غلاف بین پلاسمای و دیواره به صورت زیر داده می‌شود:

$$V = T_e \ln \left(\frac{M}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

که در آن V پتانسیل دیواره نسبت به لبه غلاف - پیش غلاف، T_e دمای الکترون‌ها، m جرم الکترون و M جرم اتم گاز پلاسمای است. اندازه طول دبای از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

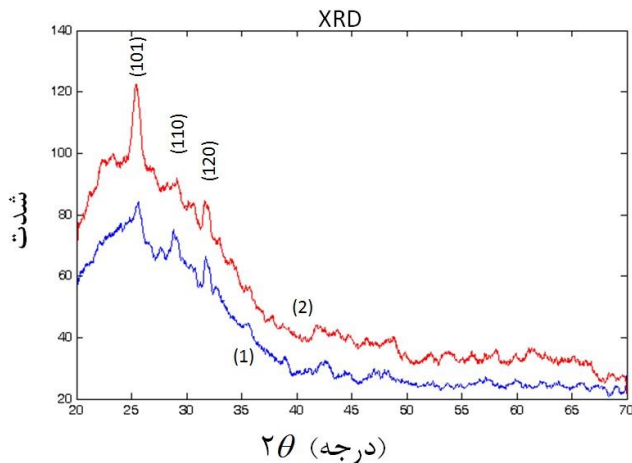
نتایج و بحث

اعمال میدان الکتریکی حاصل از غلاف منجر به اصلاح سطح یا به طور دقیق‌تر ایجاد سطحی منظم در ابعاد نانو شده است. با توجه به روابط (۱)، (۳)، (۴) میدان الکتریکی به صورت تقریبی برای گاز آرگون با دمای الکترون، ۲ ولت و چگالی الکترون 6×10^9 بر سانتی متر مکعب محاسبه شده است.

$$E \approx 72000 \text{ (V/m)}$$

افزایش ۴۰ درصدی شدت نسبی اشعه ایکس پراکنده شده از نمونه، نشان دهنده افزایش فاز آناتاز (۱۰۱) در نمونه بعد از اعمال پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون است. برای محاسبه اندازه دانه بندی از رابطه (۵) استفاده شده است. با جایگذاری اعداد ثابت و پهنای پرتو، ۰/۲۵ رادیان که از روی داده‌های XRD بدست آورده شده است، اندازه تقریبی دانه‌های نانو ساختار تقریباً ۳۵ نانومتر برآورد می‌شود که نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی همخوانی دارد.

تصویر الگوهای پراش اشعه ایکس :



شکل ۱: نمودار (۱) حالت بدون پلازما و (۲) حالت بعد از اثر پلازما تخلیه الکتریکی گاز آرگون را نشان می‌دهد.

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس لایه اکسید تیتانیوم (شکل ۱)، سه پیک مربوط به صفحات (۱۰۱) آناتاز، (۱۱۰) روتایل، (۱۲۰) بروکیت را نشان می‌دهد. با توجه به طرح پراش اشعه ایکس

$$\lambda_{De} = \left(\frac{\epsilon_0 K T_e}{n e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\lambda_{De} \text{ (cm)} \approx 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (3)$$

در رابطه بالا n چگالی مشترک است که چگالی پلازما می‌گویند. از طرفی kT انرژی حرارتی ذرات است و پتانسیل‌هایی در حدود kT/e می‌تواند به داخل پلازما نشت کرده و سبب ایجاد میدان-های الکتریکی معینی در آن شوند [۷ و ۱۰]. در نتیجه با تقسیم پتانسیل بدست آمده بر طول دمای λ_{De} ، میدان متناظر با پتانسیل بصورت تقریبی از رابطه ۴ بدست می‌آید:

$$E = \frac{V}{\lambda_{De}} \text{ (V/m)} \quad (4)$$

با استفاده از پروب لانگمیر دما و چگالی الکترون تخمین زده می‌شود. فشار، چگالی الکترون‌ها و حتی انرژی طوری تنظیم شده است که این میدان الکتریکی در ناحیه مناسب اعمال شود. در این مقاله از پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون با توان ۲۰ وات، در فشار ۰/۶ تور، به مدت ۵ دقیقه استفاده شده است.

با استفاده از رابطه دمای-شیر وابستگی اندازه ذرات به گستردگی و پهن شدن خطوط پراش را به صورت رابطه زیر نشان می‌دهد.

$$d = \frac{k \lambda}{D \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (5)$$

k ثابت شیر برابر با مقدار ۰/۹، λ طول موج پرتو ایکس و برابر با ۱/۵۴ آنگستروم، θ زاویه براگ (۲۵ درجه)، D پهنای پرتو در نصف شدت پرتو افکنی ماکزیمم برحسب رادیان و d اندازه نانو ذرات برحسب نانومتر می‌باشد [۱۱].

برای داشتن الگوهای پراش اشعه ایکس از دستگاه D500 ساخت کشور آلمان با طول موج $\lambda=1/54$ آنگستروم استفاده شد. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM توسط دستگاه MIRA3 TESCAN صورت گرفته است.

نتیجه گیری

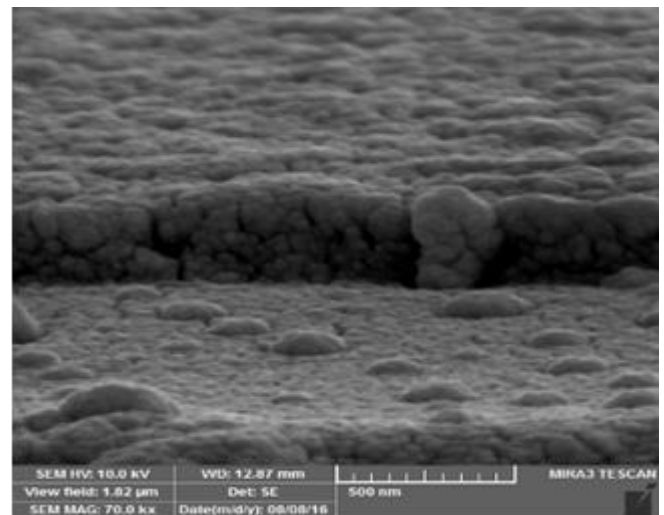
با توجه به افزایش نسبی شدت طیف پراش اشعه ایکس (XRD) لایه اکسید تیتانیوم، (۴۰ درصدی) می‌توان نتیجه گرفت که فاز آناتاز پس از اعمال پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون به شدت رشد نموده است. با داشتن ساختار منظم در ابعاد نانو به عنوان انتخاب مناسبی جهت استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی رنگ حساس پیشنهاد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نظم خاص نانو ذرات اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده را تایید می‌کند و از نظر اندازه نسبتاً یکنواخت می‌باشد.

مرجع‌ها

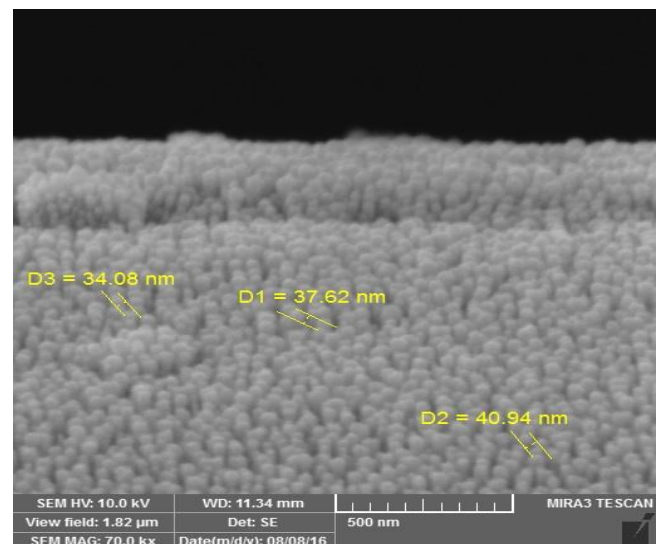
- [۱] H.A. Wahab, A.A. Salama, A.A. El-Saeid, O. Nur, M. Willander, I.K. Battisha, Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nanorod thin films for biosensor applications using sol gel technique, Results Phys. 3 (2013) 46–51. doi:10.1016/j.rinp.2013.01.005.
- [۲] P.D. Batista, M. Mulato, ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.2084319.
- [۳] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route, Cent. Eur. J. Chem. 10 (2012) 279–294. doi:10.2478/s11532-011-0155-y.
- [۴] W. Wang, J. Chen, J. Luo, Y. Zhang, L. Gao, Y. Liu, J. Sun, Effects of low pressure plasma treatments on DSSCs based on rutile TiO₂ array photoanodes, Appl. Surf. Sci. 324 (2015) 143–151. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.099.
- [۵] T. Yuji, H. Akatsuka, N. Mungkung, B.W. Park, Y.M. Sung, Surface treatment of TiO₂ films for dye-sensitized solar cells using atmospheric-pressure non-equilibrium DC pulse discharge plasma jet, 83 (2009) 124–127. doi:10.1016/j.vacuum.2008.03.100.
- [۶] I. Karabay, S.A. Yüksel, F. Ongül, S. Öztürk, M. Asli, Structural and Optical Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol – Gel Process, 121 (2012) 265–267.
- [۷] F.F. Chen, Introduction to plasma physics and controlled fusion, 1984. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [۸] K.S. Sree Harsha, Principles of Vapor Deposition of Thin Films, 2006. doi:10.1016/B978-008044699-8/50012-7.
- [۹] S.A. Ermolaeva, E. V. Sysolyatina, N.I. Kolkova, P. Bortsov, A.I. Tuhvatulin, M.M. Vasiliev, A.Y. Mukhachev, O.F. Petrov, S. Tetsuji, B.S. Naroditsky, G.E. Morfill, V.E. Fortov, A.I. Grigoriev, N.A. Zigangirova, A.L. Gintsburg, Non-thermal argon plasma is bactericidal for the intracellular bacterial pathogen Chlamydia trachomatis, J. Med. Microbiol. 61 (2012) 793–799. doi:10.1099/jmm.0.038117-0.
- [۱۰] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition, 2005. doi:10.1002/0471724254.
- [۱۱] B.E. Warren, X-ray diffraction, 1990.

ملاحظه می‌شود که عمده تاثیرات مداوای سطحی توسط پلاسما تنها روی فاز آناتاز موثر خواهد بود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی :



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه اکسید تیتانیوم بدون اثر پلاسما تخلیه الکتریکی



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه اکسید تیتانیوم بعد از اثر پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون

شکل ۳، نظم و اندازه ذرات اکسید تیتانیوم، بعد از اعمال پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون را نشان می‌دهد.