

تأثیر دوره ی پخت لایه های Ti کاندوپاش شده بر خواص اپتیکی و بلورینگی لایه های نازک

TiO₂آستین چپ، بندر¹؛ مرادیان، رستم²؛ غلامی لعل آبادی، کتایون²¹ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج² گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه رازی، کرمانشاه

چکیده

در این تحقیق لایه ی نازک دی اکسید تیتانیم با اکسید کردن گرمایی لایه های Ti لایه نشانی شده روی شیشه به دست آمد (4 دوره در 500 درجه برای 3 ساعت). لایه های تیتانیم به روش کاندوپاش با توان 600 وات در 15 دقیقه لایه نشانی شد. ضخامت لایه های اکسیدی ایجاد شده در هر مرحله از اکسید گرمایی با استفاده از طیف اپتیکی به روش سوانپل اندازه گیری و محاسبه شد. پارامترهای اپتیکی همچون ضریب شکست و گاف انرژی اپتیکی لایه های TiO₂ ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت. بمنظور بررسی پارامترهای اپتیکی از آنالیز UV-Vis استفاده شد. همچنین جهت بررسی ریخت شناسی سطح لایه، میکروسکوپ نیروی اتمی مورد استفاده قرار گرفت و از آن زبری سطح بدست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش مرحله پخت، لایه های اکسیدی در طول موج های مرئی و فرابنفش شفاف تر و ضریب شکست بیشتر شد، درحالیکه در گاف انرژی تغییری مشاهده نشد.

Effect of annealing periods of sputtered Ti layers on optical and crystallinity properties of TiO₂ thin filmsAstinchap, Bandar¹; Moradian, Rostam²; Gholami laelabadi, Katayon²¹ Department of physics, Faculty of sciences, University of kurdistan, Sanandaj² Department of physics, Faculty of science, Razi University, Kermanshah

Abstract

In this study titanium oxide thin films are synthesized by thermal oxidation of deposited Ti layers on glass substrates (4 periods at 500 °C for 3 h). Titanium layers are prepared by sputtering power of 600w at 15 min. Thickness of oxidize layers was measured and calculated by optical spectra and Swanepoel's method. The optical parameters such as refractive index (n) and band gap energy (E_g^{opt}) of TiO₂ thin films are studied. Spectrums of UV-Vis analysis are used to study optical parameters. The surface morphology of layers was investigated by AFM and the roughness is obtained. The results show that transmittance and refractive index increases in visible and infrared regions with increasing annealing step, but band gap energy isn't changed.

PACS No. 70

نازک TiO₂ سبب کاربرد آن در طراحی وسایلی همچون: سلول های خورشیدی [1]، باتری های لیتیومی [1]، لایه های ضد بازتاب [2] و فتوکاتالیست ها [1] می شود. دی اکسید تیتانیم دارای سه فاز بلورینگی آناتاز، روتیل و بروکیت است. فاز آناتاز در لایه نازک معمولاً در دمای زیر 600°C شکل می گیرد و فاز روتیل در

مقدمه

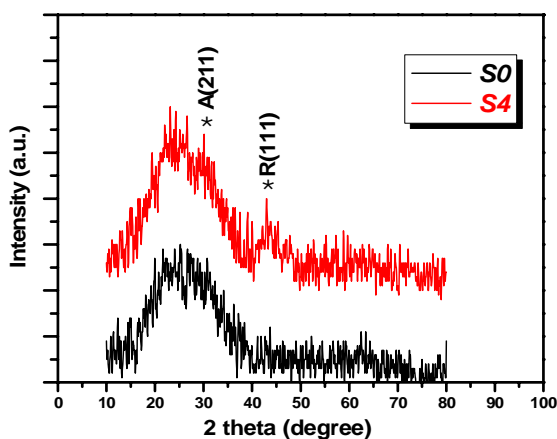
دی اکسید تیتانیم یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی است که لایه نازک آن دارای ضریب شکست بالا (بیشتر از 2)، گاف انرژی اپتیکی پهن و پایداری فوق العاده است که میتواند بعنوان فتوالکتروود بسیار مفید واقع شود. خواص اپتیکی منحصربفرد لایه

یونیزه شستشو و در آن خشک شد. لایه ی تیتانیم انباشت شده (نمونه ی S0) در دمای 500°C و در 4 دوره ی 3 ساعته در کوره با اتمسفر هوا حرارت داده و اکسید شد (دوره های 1 تا 4 بترتیب نمونه های S1 تا S4 هستند).

در این تحقیق تعیین ساختار بلورینگی نمونه ها از آنالیز XRD انجام شد. مطالعات اپتیکی نیز با استفاده از طیف های بدست آمده از دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) ساخت کشور ژاپن صورت گرفت و ریخت شناسی سطوح توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت کشور سوئیس تعیین گردید.

نتایج و بحث

در مشاهدات اولیه پس از پخت نمونه، لایه ی فلزی کدر و براق تیتانیم شفاف شد که این تغییر بیانگر اکسید شدن این لایه و تشکیل ساختار نیم رسانای دی اکسید تیتانیم است. در شکل 1، طیف های XRD لایه تیتانیم (S0) و نمونه ی S4 نشان داده شده است. مشاهده می شود که لایه تیتانیم بصورت آمورف روی شیشه انباشت شده است و با پخت نمونه و اکسید شدن کامل لایه، بلورهای اکسیدی شکل گرفته اند. شکل بلورینگی لایه نازک دی اکسید تیتانیم بصورت تتراگونال است که در فازهای ترکیبی آناتاز و روتیل متبلور شده است. در این روش فاز روتیل در دمای 500°C شکل گرفته است درحالیکه عموماً در دماهای بالاتر از 700°C شکل می گیرد [4].



شکل 1: طیف XRD لایه های نازک دی اکسید تیتانیم.

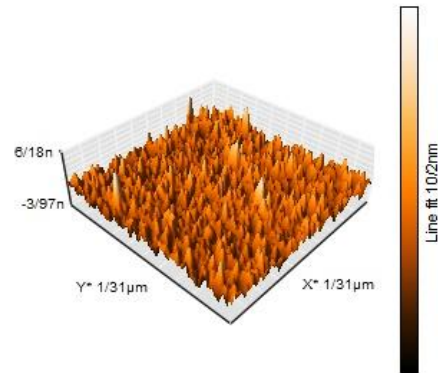
حدود دمای 800°C ایجاد می شود. فاز روتیل نسبت به آناتاز از لحاظ ترمودینامیکی در حدود 1/2-2/8 کیلوکالری بر مول پایدارتر است [1]. فاز بلوری روتیل ضریب شکست بالایی دارد پس توانایی پراکندگی نوری نیز در آن بیشتر است. لایه نازک روتیل، ماده ی مناسبی برای تفکیک سازی خون است و می تواند در زمینه ی پزشکی مفید واقع شود [3]. آناتاز نسبت به روتیل پایدارتری دارد اما فعالیت نوری آن بیشتر است و در زمینه ی حفاظت از محیط زیست کاربرد فراوان دارد [4].

لایه نازک دی اکسید تیتانیم به روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی تهیه می شود [1]. در این تحقیق از طریق اکسید کردن لایه ی نازک Ti فلزی که به روش کندوپاش لایه نشانی شده است، لایه ی نازک دی اکسید تیتانیم تهیه شد. روش کندوپاش بدلیل تشکیل لایه های یکنواخت با ناخالصی کمتر، چگالی بیشتر و چسبندگی بهتر به زیر لایه، یکی از مناسب ترین روش های لایه نشانی است. با توجه به اهمیت و تاثیر ضخامت لایه اکسیدی در ویژگی های اپتیکی TiO₂، با حرارت دادن لایه ی نازک Ti در دمای 500°C در هوا، ضخامت های مختلف از لایه ی نازک TiO₂ بدست آمد و با استفاده از فریزهای تداخلی که در طیف عبور مشاهده شد، محاسبه گردید. علاوه بر این مورفولوژی سطح، شکل گیری ساختار بلوری و پارامترهای اپتیکی همچون ضریب شکست (n) و گاف انرژی اپتیکی (E_g^{opt}) نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

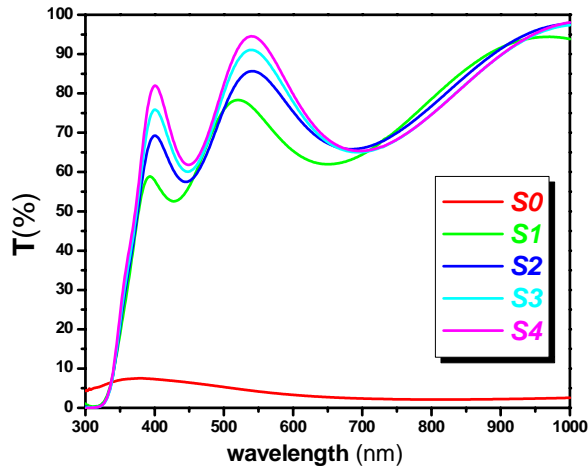
مواد و روش آزمایش

انباشت لایه های تیتانیم روی زیرلایه شیشه ای با استفاده از تارگت تیتانیم با قطر 10 میلی متر و ضخامت 3 میلی متر توسط دستگاه کندوپاش مغناطیسی-امواج رادیویی ساخت کشور فرانسه (دستگاه لایه نشانی VAS) صورت گرفت. لایه ی نازک تیتانیم در توان 600 وات و در مدت 15 دقیقه روی زیرلایه ی شیشه ای به ابعاد 25mm × 5/12mm × 1mm تهیه شد. لایه نشانی در دمای اتاق و تحت گاز آرگون انجام شد و نیز پلاسمای بهینه در فشار ثابت 2/0 میلی بار رخ داد. زیرلایه ی شیشه ای قبل از لایه نشانی ابتدا در محلول هایی از استون و اتانول در 4 مرحله ی 15 دقیقه ای در دستگاه فراصوت تمیز شد. سپس با آب دی

نمونه ی $S1$ ضریب شکست نسبت به بقیه نمونه ها بیشتر است (در محدوده ی $2/4-3/4$) زیرا لایه کاملاً اکسید نشده و لایه نازک با ترکیب فلز-نیمرسانا است. در نمونه های $S2$ ، $S3$ و $S4$ تغییرات ضریب شکست در محدوده ی $2/3$ تا $2/5$ است.



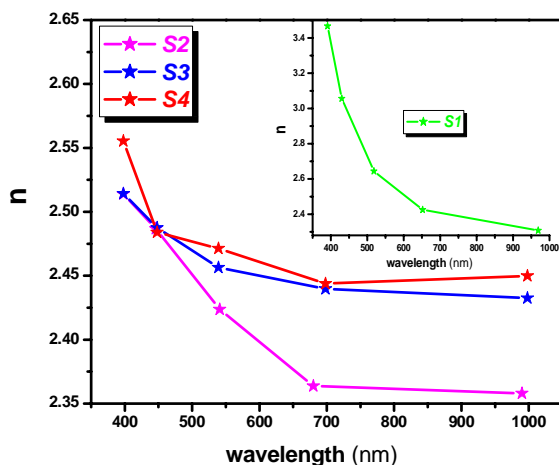
شکل 2: تصویر AFM لایه نازک.



شکل 3: طیف عبور لایه ی نازک تیتانیم در دوره های اکسید شدن.

جدول 1: ضخامت و گاف انرژی اپتیکی لایه نازک تیتانیم در دوره های پخت.

نمونه	$S1$	$S2$	$S3$	$S4$
ضخامت (nm)	155	249	254	255
گاف انرژی اپتیکی (eV)	3/17	3/22	3/22	3/22



شکل 4: ضریب شکست لایه های نازک دی اکسید تیتانیم.

از شکل 2، تصویر مربوط به آنالیز AFM، زبری سطح برای لایه ی نازک $0/78$ نانومتر بدست می آید و از آن یکنواختی سطح بوضوح قابل مشاهده است.

منحنی های عبور برحسب طول موج $T(\lambda)$ برای نمونه ها در شکل 3 نشان داده شده است. همانطور که از طیف های عبور نمایان است لایه ی تیتانیم کندوپاش شده دارای کمترین عبور در نزدیکی صفر است که این ناشی از جذب بالای نور در لایه ی فلزی Ti است. با حرارت دادن و اکسید شدن لایه تیتانیم، لایه های اکسیدی شفاف ایجاد می شوند. همچنین فریزهای تداخلی در ناحیه ی طول موج های مرئی و فروسرخ پدیدار می شوند که با توجه به ضخامت و ضریب شکست بالای آنها قابل انتظار است. مشاهده می شود که تعداد فریزها ثابت اند و دوره ی پخت روی شفافیت لایه اثر دارد و آن را شفاف تر می کند.

در جدول 1 تغییرات ضخامت لایه ی اکسیدی تیتانیم در حین پخت و نفوذ اکسیژن در لایه ی تیتانیم انباشت شده آورده شده است. این ضخامت ها از روی فریزهای تداخلی تشکیل شده در طیف عبور و با روش سوانپل محاسبه شده اند [5]. در ضخامت های محاسبه شده برای نمونه های $S3$ به $S4$ تغییر قابل ملاحظه ای دیده نمی شود یعنی لایه کاملاً اکسید شده است.

در شکل 4 تغییرات ضریب شکست در حین پخت و تشکیل لایه اکسیدی آورده شده است. این طیف ها با استفاده از طیف عبور در ناحیه ی شفاف و به روش سوانپل محاسبه شده اند [5]. برای

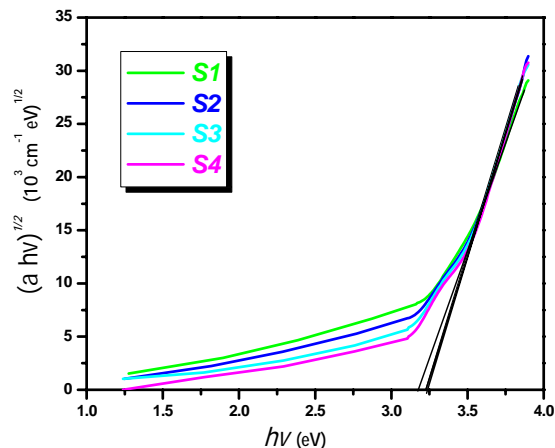
نتیجه گیری

در این مطالعه با پخت لایه ی تیتانیم کندوپاش شده در 4 دوره 3 ساعته و دمای 500°C، لایه هایی از دی اکسید تیتانیم در ضخامت های مختلف تهیه گردید. ضخامت لایه های اکسیدی از طیف عبور و به روش سوانپل بدست آمد. با افزایش مراحل پخت ضخامت لایه ی فلزی تیتانیم کاهش و بر ضخامت لایه ی اکسیدی افزوده شد که نتیجه ی آن افزایش شفافیت لایه بود. لایه تیتانیم بصورت آمورف لایه نشانی شد و با پخت آن، دی اکسید تیتانیم در فازهای بلورینگی آناتاز و روتیل رشد کرد. یکی از پارامترهایی که در ساخت لایه های اپتیکی بسیار اهمیت دارد، ضریب شکست لایه ی نازک است که در اینجا بسته به ضخامت در محدوده ی 2/3 تا 3/4 بدست آمد. گاف انرژی اپتیکی لایه اکسیدی مطابق با فاز بلوری رشد یافته و در حدود گاف فاز آناتاز مشاهده شد. لازم به ذکر است که در این روش بسادگی و بدون نیاز به کپسول اکسیژن یا آرگون+اکسیژن لایه های TiO₂ یکنواخت با ضخامت، گاف انرژی و ضریب شکست دلخواه، با استفاده از تارگت تیتانیم تهیه شد. همچنین این روش امکان تهیه لایه ای ترکیبی از دو لایه ی Ti و TiO₂ را با ضخامت دلخواه و کنترل شده فراهم می آورد.

مرجع ها

- [1] M. Yang; "Band Gap Engineering and Carrier Transport in TiO₂ for Solar Energy Harvesting"; University of Pittsburgh, China, (2012).
- [2] S.Y. Lien and D.S. Wu; "Tri-Layer Antireflection Coatings (SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂) for Silicon Solar Cells Using a Sol-Gel Technique"; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **90**, (2006) 2710-2719.
- [3] F. Zhang and N. Huang; "Blood Compatibility of Titanium-Oxide Prepared by Ion-Beam-Enhanced Deposition"; *Surface & coatings technology* **84**, (1996) 476-479.
- [4] S.C. Jung and B.H. Kim; "Characterization of A TiO₂ Photocatalyst Film Deposited by CVD and Its Photocatalytic Activity"; *Chem. Vap. Deposition* **11**, (2005) 137-141.
- [5] R. Swanepoel; "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon"; *J. Phys. E: Sci. Instrum* **16**, (1983) 1214-1222.
- [6] I. Sta and M. Jlassi; "Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by Spin Coating"; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **72**, (2014) 421-445.
- [7] J. J. Tauc; "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si"; *Material Research Bulletin* **3**, (1968) 37-46.

همچنین با افزایش دوره ای پخت ضریب شکست بیشتر می شود زیرا با نفوذ اکسیژن، ضخامت لایه اکسیدی بیشتر شده و بنابراین شکست نور در آن زیادتر است که چنین رفتاری برای ضریب شکست قبلا نیز مشاهده شده است [6]. در ناحیه جذبی ضریب شکست را نمی توان بدست آورد زیرا مطابق شکل 3، عبوری رخ نمی دهد.



شکل 5: نمودار $(\alpha hv)^{2/1}$ بر حسب hv برای لایه های نازک دی اکسید تیتانیم.

لبه جذب TiO₂ در ناحیه ی طول موج های فرابنفش است و می توان با استفاده از معادله [7] Tauc بصورت معادله 1 و رسم نمودار $(\alpha hv)^{2/1}$ برحسب انرژی فوتون، گاف انرژی اپتیکی را محاسبه کرد. مقدار E_g^{opt} با برون یابی بخش خطی این منحنی در محل قطع محور hv در نقطه ای که $(\alpha hv)^{2/1} = 0$ است، تعیین می شود. این نمودار برای نمونه ها در شکل 5 رسم شده است و مقدار گاف انرژی اپتیکی آنها در جدول 1 آورده شده است.

$$\alpha hv = A(hv - E_g^{opt})^2 \quad (1)$$

از مقادیر گاف انرژی اپتیکی مشاهده می شود که با کامل شدن لایه اکسیدی، محدوده ی انرژی ممنوعه ثابت و برابر 3/22 الکترون ولت است که با طیف XRD نیز مطابقت دارد و به مقدار گاف فاز بلوری آناتاز نزدیک است. از آنجاییکه لبه جذب به طول موج نور فرودی وابسته است، با توجه به شکل 3 آشکار است که در نمونه های S2 تا S4 لبه جذب بدون تغییر و در طول موج حدود 400 نانومتر رخ می دهد.