

اثر ضخامت نانومتری دی اکسید سیلیسیم روی آبدوستی و فوتوکاتالیستی لایه های نازک دی اکسید

سیلیسیم روی دی اکسید تیتانیم پخت شده در دماهای مختلف

یعقوبی، مریم

دانشگاه پیام نور، تهران

چکیده

لایه های نازک دی اکسید سیلیسیم در ضخامت های مختلف (۱۸ و ۵۰ و ۱۰۰ و ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۶۰۰) درجه پخت شدند. خواص فوتوکاتالیستی لایه زیری دی اکسید تیتانیم تحت تابش نور ماورای بنفش، خواص سطحی با انجام آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی، خواص شیمیایی با استفاده از آنالیز اسپکتروسکوپی اشعه ایکس و آبدوستی نمونه ها مورد مطالعه قرار گرفت.

The thickness effect of SiO₂ nanolayer hydrophilic and photocatalytic properties of SiO₂/TiO₂ thin films annealed at different temperatures

Yaghoobi, Maryam

Payame Noor University, Tehran

Abstract

SiO₂ thin layers in thicknesses (1, 5, 10, 18 nm) on the TiO₂ thin layer in thickness 79 nm deposited by reactive RF sputtering technique. The deposited films were annealed at (200, 300, 400, 500, 600°C). The surface properties of thin films by atomic force microscopy (AFM), surface chemical composition by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photocatalytic TiO₂ underlayer by the UV light irradiation and hydrophilic properties of the films, were studied.

PACS No. 81.15.Ef Vacuum deposition.

گروه های هیدروکسیل به وسیله اکسیژن هوا سطح فوق آبدوست در تاریکی به غیر آبدوست تبدیل می گردد [۱]. درحقیقت، یک سطح به طور دائم نمی تواند در معرض تابش نور قرار داشته باشد. مقالات زیادی گزارش داده اند که افزودن دی اکسید سیلیسیم به دی اکسید تیتانیم باعث افزایش فعالیت فوق آبدوستی و ماندگاری طولانی آن بدون تابش نور می شود [۳]. بر طبق آزمایشات اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس تشکیل پیوندهای Ti-O-Si در فصل مشترک فیلم ها منجر به تغییرات اساسی در ساختار الکترونیکی لایه بیرونی می شود. این تغییرات باعث افزایش خاصیت اسیدی سطح و در نتیجه رغبت بیشتر برای جذب

مقدمه

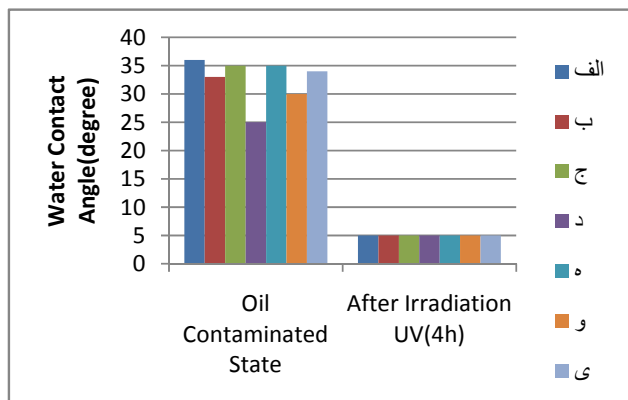
دی اکسید تیتانیم دارای خواص فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی تحت تابش نور ماورا بنفش می باشد. در اثر تابش نور بر روی سطح آن، زوجهای الکترون-حفره تولید شده و واکنش اکسیداسیون- احیا به طریق زیر انجام می شود:

$$2O_2 + 2h^+ \rightarrow O_2 + Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$$

حفره های ایجاد شده در سطح می توانند توسط گروه های هیدروکسیل که به واسطه وجود مولکولهای آب در هوا تولید می گردند، اشغال شوند و در نتیجه خاصیت فوق آبدوستی سطح به وجود آید (تقریباً صفر شدن زاویه تماس آب با سطح) [۱ و ۲]. هرچند، به دلیل جایگزین شدن

ماندگاری خاصیت فوق آبدوستی

نمونه های آبدوست و فوق آبدوست را برای انجام آزمایش فوتوکاتالیستی و ماندگاری انتخاب کرده و سطح آنها را با روغن چرخ خیاطی (بهران) آلوده می کنیم و سپس به مدت ۴ ساعت تحت تابش نورماورای بنفش قرار می دهیم. نتایج این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است.



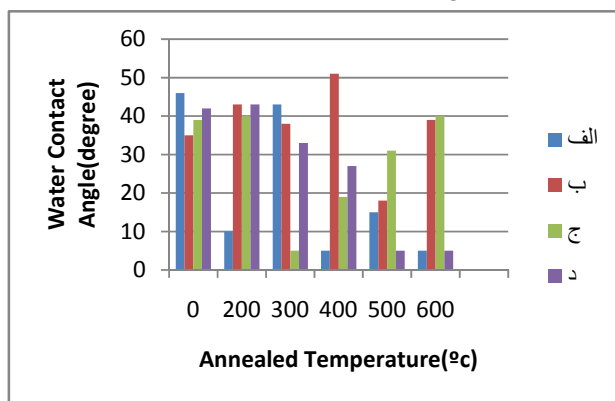
شکل ۲: تغییرات زاویه تماس آب با سطح نمونه های آلوده پس از تابش نور برای نمونه های SiO_2 روی TiO_2 (۷۹nm) در ضخامت های: (الف) 1nm (400°C)، (ب) 1nm (500°C)، (ج) 1nm (600°C)، (د) 5nm (500°C)، (ه) 10nm (300°C)، (و) 10nm (400°C)، (ی) 18nm (500°C)

از نمودارهای بالا این گونه استنباط می شود که آلودگی بر روی سطح نمونه ها نمی تواند مانع از فوق آبدوست شدن آنها پس از تابش نور به مدت زمان کافی شود. به عبارتی، لایه زیری دی اکسید تیتانیم می تواند نقش فوتوکاتالیستی خود را ایفا کند [۶]. سپس نمونه ها را در تاریکی داخل محفظه هایی به دور از تابش نور و آلودگی نگه می داریم و به طور منظم در فواصل زمانی یک هفته آبدوستی آنها را بررسی می کنیم. در شکل ۳ ماندگاری خاصیت فوق آبدوستی در نمونه های مورد نظر نشان داده شده است.

رادیکالهای هیدروکسیل از محیط می شود. به وجود آمدن گروههای هیدروکسیل روی سطح باعث افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی سطح می گردد. در تحقیق حاضر، به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی دی اکسید سیلیسیم نسبت به دی اکسید تیتانیم، فیلم های دو لایه ای با لایه بالایی دی اکسید سیلیسیم بر زمینه شیشه ساخته شدند [۴]. بنا به تحقیقات انجام شده توسط دیگران، تشکیل فصل مشترک که منجر به افزایش آبدوستی سطح می شود به دماهای به اندازه کافی بالا احتیاج دارد [۵]. بنابراین، ما نیز لایه ها را در محدوده دمایی (۲۰۰-۶۰۰) درجه سانتیگراد پخت نمودیم و خواص فوتوکاتالیستی و آبدوستی و نیز زبری و ترکیبات شیمیایی سطح آنها را بررسی کردیم.

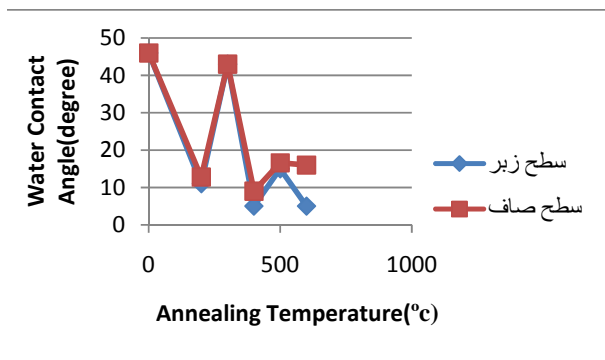
خاصیت فوق آبدوستی بدون تابش نور

پس از مشاهده و اندازه گیریهای خاصیت فوق آبدوستی فیلم های دولایه ای $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ دریافتیم که بعضی نمونه ها در ضخامت ها و دماهای پخت خاصی، آبدوستی بالایی دارند. نتایج مشاهده شده در نمودارهای شکل ۱ آورده شده اند.



شکل ۱: تغییرات زاویه تماس آب با سطح لایه های $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ بدون تابش (UV) در ضخامت TiO_2 و SiO_2 : (الف) 1nm ، (ب) 5nm ، (ج) 10nm ، (د) 18nm

از مقایسه این نتایج به این موضوع پی می بریم که دمای پخت تاثیر بسزایی در پیدایش فوق آبدوستی فیلم های دولایه ای دارد، به طوری که هیچ کدام از نمونه های پخت نشده این خاصیت را نشان نمی دهند.



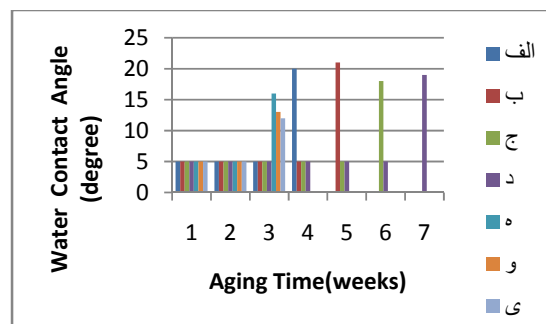
شکل ۴: تغییرات زاویه تماس آب بر سطح لایه نازک $\text{SiO}_2(1\text{nm})/\text{TiO}_2(79\text{nm})$ بر حسب دمای پخت

آنالیز XPS

به منظور بررسی استوکیومتری و یافتن ساختار شیمیایی و درصد عناصر تشکیل دهنده سطح لایه‌ها از آنالیز XPS استفاده کردیم. در این روش، از آند $(\text{AL K}_{\alpha}=1486.6\text{eV})$ و محفظه ای با خلا 10^{-9} Torr استفاده گردید. پس از رسیدن فشار محفظه به حد مطلوب طیف نمونه‌ها در بازه کامل و سپس به صورت دقیق تر در بازه های کوچک اندازه گیری شدند.

بررسی تراز انرژی $\text{O}(1s)$

در اندازه گیری ها، انرژی پیوندی قله کربن $\text{C}(1s)$ معادل با $(285/0\text{ eV})$ در نظر گرفته شده است. برای تعیین درصد عناصر، ابتدا با انتخاب بازه مناسب و حذف اثر زمینه، طیف های اندازه گیری شده بهینه گردید. متعاقبا با انطباق منحنی های گوسی $(90\%$ درصد) بهترین تطبیق با نتایج تجربی حاصل گردید. اندازه گیری های انجام شده با استفاده از نرم افزار (SDP4-1) انجام شد. شکل ۵ طیف XPS لایه‌ها را در محدوده پیک $\text{O}(1s)$ نشان می دهد. چنانچه در شکل مشاهده می شود، هر کدام از این پیک‌ها به سه قله مجزا تفکیک می شوند. قله (A) نمایانگر ترکیب Ti-O-Ti و قله (B) مربوط به ترکیب Si-O-Si می باشد. قله مابین این دو قله (C) بنا به گزارشات قبلی [۸]، به ترکیب Ti-O-Si نسبت داده می شود. از مقایسه طیف‌های دو نمونه در می یابیم که با افزایش دمای پخت، احتمال تشکیل این ترکیب در سطح لایه‌ها افزایش داده می شود.



شکل ۳: تغییرات زاویه تماس آب با سطح نمونه های آلوده بر حسب گذشت زمان پس از قطع تابش نور برای نمونه های SiO_2 روی $\text{TiO}_2(79\text{nm})$ در ضخامت‌های: الف) (400°C) ، ب) (500°C) ، ج) (600°C) ، د) (500°C) ، ه) (300°C) ، و) (400°C) ، ی) (500°C) ، ۱۸ nm

با مشاهده تغییرات زاویه تماس آب با سطح لایه‌ها به این نتیجه می رسیم که نمونه SiO_2 در ضخامت (5nm) لایه نشانی شده روی TiO_2 به ضخامت (79nm) و دمای پخت (500°C) بهترین نمونه از نظر ماندگاری خاصیت فوق آبدوستی به مدت ۵ هفته می باشد. پس از غیر آبدوست شدن این نمونه، آلودگی روی سطح را به وسیله شستشو از بین بردیم و فوق آبدوستی آن را بدون تابش نور ملاحظه کردیم [۸].

آنالیز AFM

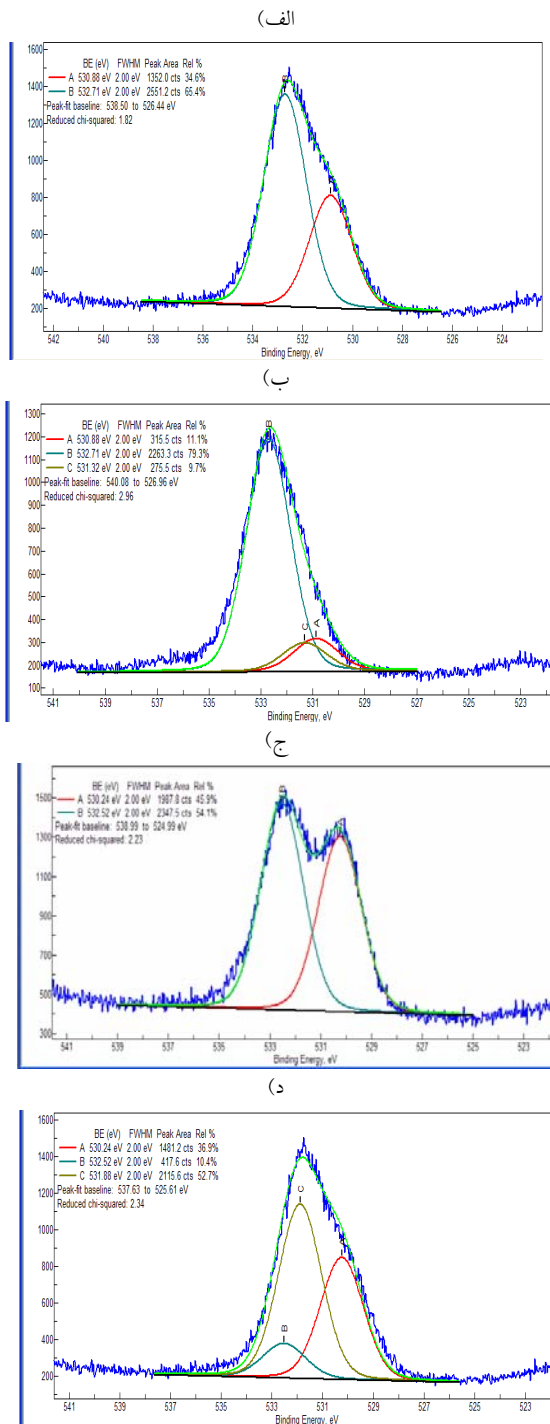
برای یافتن مشخصات سطح لایه‌های نازک در ابعاد نانومتری از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده کردیم. به منظور محاسبه خواص آماری سطح از برنامه (IP(Proscan1.7)) استفاده گردید. برای سنجش میزان تاثیر زبری سطح در آبدوستی لایه‌ها، زوایای تماسی قطره آب بر روی سطح لایه‌ها قبل از حذف زبری و بعد از آن به کمک رابطه وزنل محاسبه گردید و در نمودار شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در نمودار مشاهده می شود، عامل زبری در نمونه های ما به استثنای لایه نازک پخت شده در دمای (600°C) دخالت چندانی در روند پیدایش آبدوستی ندارد و باید در جستجوی عوامل مهم دیگری از جمله تغییرات شیمیایی در ساختار نمونه‌ها باشیم.

نتیجه گیری

پخت لایه‌ها باعث تشکیل پیوند Ti-O-Si در فصل مشترک لایه‌ها می‌شود. بهترین نمونه از لحاظ فوق آبدوستی و ماندگاری طولانی بدون تابش نورماورای بنفش و فقط در اثر پخت لایه‌ها پس از لایه نشانی آنها، نمونه $\text{SiO}_2(5\text{nm}) / \text{TiO}_2(79\text{nm})$ پخت شده در دمای 500°C ارزیابی شد.

مرجع ها

- [۱] K. Hashimoto and H. A. Fujishima; "TiO₂ Photocatalysis, A Historical Overview and Future Prospects"; *Applied Physics* **44**, No.12 (2005) 8269-8285.
- [۲] A. Fujishima and T. A. Tryk; "Titanium Dioxide Photocatalysis"; *Photochemistry and Photobiology* **c**, No.1 (2000) 1-21.
- [۳] K. Guan; "Relationship Between Photocatalytic Activity, Hydrophilicity and Self-Cleaning Effect of TiO₂/SiO₂ Films"; *Surface and Coatings Technology* **191**, (2005) 155-160.
- [۴] M. Nakamura; "Hydrophilic and Photocatalytic Properties of The SiO₂/TiO₂ Double Layers"; *Thin Solid Films* **496**, (2006) 131-135.
- [۵] S. Permpoon and M. M. Langlet; "Natural and Persistent Superhydrophilicity of SiO₂/TiO₂ and TiO₂/SiO₂ Bi-Layer Films"; *Thin Solid Films* **516**, (2008) 957-966.
- [۶] M. Nakamura and M. T. Mochizuka; "Hydrophilic Property of SiO₂/TiO₂ Double Layer Films"; *Thin Solid Films* **502**, (2006) 121-124.
- [۷] M. Houmard and G. M. Langlet; "Enhanced Cleanability of Superhydrophilic TiO₂-SiO₂ Composite Surface Prepared Via a Sol-Gel Rout"; *Surface Science* **605**, (2011) 456-462.
- [۸] S. Permpoon and G. M. Langlet; "Natural Superhydrophilicity of Sol Gel Derived SiO₂-TiO₂ Composite Films"; *Mater Sci* **41**, (2006) 7650-7662.



شکل ۸: طیف XPS لایه‌های نازک در محدوده پیک O(1s) (الف) $\text{SiO}_2(1\text{nm}) / \text{TiO}_2(79\text{nm})$ بدون پخت و (ب) پخت شده در دمای 600°C و (ج) $\text{SiO}_2(5\text{nm}) / \text{TiO}_2(79\text{nm})$ بدون پخت و (د) پخت شده در دمای 500°C