



ساخت لایه نازک نانوساختار دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم و بررسی

ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آن

مهلا اصغری نژاد^۱، اکبر اسحاقی^۲، علی حرب^۳

^۱ اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، گروه فیزیک (کارشناسی ارشد)

^۲ اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی (استادیار)

^۳ اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، گروه فیزیک (استادیار)

چکیده

در این تحقیق، لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاینده شده با وانادیوم (۵/۰٪ وزنی وانادیوم) روی زیرلایه شیشه با استفاده از روش غوطه وری رسوب داده شد. ساختار، مورفولوژی، زبری سطح و ترکیبات سطح لایه نازک به روش های پراش اشعه ی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. خواص اپتیکی و الکتریکی لایه نازک با دستگاه طیف سنج ماورابنفش-مرئی و مقاومت سنج ارزیابی شد. الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم دارای ساختار پلی کریستالی و فاز تشکیل شده آاناتاز است. نتایج اپتیکی و الکتریکی نشان داد که افزودن وانادیوم پهنای باند دی اکسید تیتانیوم را از ۳/۲۶ به ۳/۲۱ الکترون ولت کاهش و همچنین مقاومت ویژه آن را از $۱۶/۷ \times ۱۰^۰$ اهم متر به $۷/۷ \times ۱۰^۰$ اهم متر کاهش داد.

واژه های کلیدی: لایه نازک، نانو ساختار، دی اکسید تیتانیوم، وانادیوم، خواص اپتیکی، مقاومت الکتریکی

¹. M.asgharinezhad69@gmail.com

مقدمه

امروزه به دلیل کاربرد وسیع اکسیدهای شفاف رسانا^۱ علاقه به پژوهش در مورد آنها افزایش یافته است. اکسیدهای شفاف رسانا گروهی از مواد هستند که ویژگی های شفافیت و رسانایی الکتریکی را همزمان دارند. این مواد نیمه رساناهایی هستند که به دلیل داشتن پهنای باند^۲ بزرگ نور مرئی را از خود عبور می دهند [۱]. اکسید شفاف رسانا، لایه نازک آغشته به اکسید فلز است که به طور گسترده به عنوان الکترودهای شفاف در دستگاههای الکترونیک نوری، صفحه نمایشگرها، سلول های خورشیدی، صفحات لمسی، بازتابنده های مادون قرمز و غیره استفاده شده است [۳-۱]. بیشتر اکسیدهای فلزی خالص رسانایی الکتریکی چندان بالایی ندارند. در میان مواد اکسید شفاف رسانا، اکسید ایندیوم آلاییده شده با قلع^۳ با توجه به مقاومت الکتریکی پایین آن و عبور بالا در منطقه مرئی، به طور گسترده ای در دستگاههای الکترونیک نوری استفاده شده است [۴، ۵، ۶]. این ماده پرکاربردترین ماده به عنوان اکسید شفاف رسانا طی سالهای اخیر بوده است. اما هزینه بالا و عرضه کم آن سبب شده است تا تحقیقات وسیعی در زمینه یافتن مواد جایگزین برای آن انجام شود [۱].

دی اکسید تیتانیوم یک اکسید فلزی نیمه رسانای شفاف بسیار مفید است و پهنای باند بزرگی دارد و دارای ویژگی های منحصربفردی از جمله کم هزینه بودن، حمل و نقل آسان، غیر سمی بودن و مقاومت در برابر فرسایش شیمیایی و فوتوشیمیایی، فوتوکاتالیستی، فراوانی و در دسترس بودن است. با این حال، واکنش تخریب فوتوکاتالیستی آن با نرخ بالای بازترکیبی الکترون ها و حفره ها محدود شده است. تلاش بسیاری برای کاهش بازترکیبی، با آلاییدن دی اکسید تیتانیوم و یون های فلزی انجام شده است. دی اکسید تیتانیوم در سلول های خورشیدی، حسگرهای شیمیایی، مدارهای مجتمع، رنگدانه ها، تکامل گاز هیدروژن، سطوح خود تمیز شونده و کاربردهای تصفیه محیط زیستی مورد استفاده قرار می گیرد. [۷-۹] در میان یون های فلزی گذار، یون وانادیوم مورد توجه قرار گرفته است به این دلیل که افزودن وانادیوم طول عمر حامل ها را افزایش می دهد [۱۰].

همچنین با افزودن وانادیوم به دی اکسید تیتانیوم انتظار می رود رسانایی الکتریکی و عبور آن در منطقه مرئی افزایش یابد و پهنای باند نوری آن کاهش پیدا کند.

در این تحقیق لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاییده شده با وانادیوم به روش سل-ژل تهیه شد و سپس ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

برای تهیه سل دی اکسید تیتانیوم، ابتدا ۲۰ میلی لیتر تترا بوتیل اورتوتیتانات ۹۷٪ با ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ مخلوط شد. بعد از ۳۰ دقیقه هم خوردن ۵ میلی لیتر استیک اسید ۹۹٪ اضافه شد و به مدت ۱ ساعت هم خورد. آنگاه ۰/۳ میلی لیتر استیل استون ۹۹/۹۹٪ و ۵ میلی لیتر آب مقطر را به صورت قطره قطره به محلول

^۱ Transparent conductive oxide (TCO)

^۲ Band gap (E_g)

^۳ Indium tin oxide (ITO)

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

اضافه کرده و در نهایت به مدت ۱ ساعت هم خورد. برای تهیه سل دی اکسید تیتانیوم آلائیده شده با وانادیوم بطور جداگانه مقدار مورد نظر نمک آمونیوم متاوانادات را در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به سل دی اکسید تیتانیوم اضافه شد و محلول نهایی ۱۵ دقیقه هم خورد. زیرلایه شیشه ای (۱×۲۵×۴۰ میلی متر) قبل از لایه نشانی با آب مقطر و اتانول شستشو داده شدند و خشک شدند. لایه های نازک روی زیرلایه شیشه رسوب داده شدند و با سرعت ۳ میلی متر بر ثانیه از محلول بیرون کشیده شدند. لایه نشانی در ۵ مرحله انجام شد در هر مرحله، نمونه ها پس از ۱۶ ساعت قرار گرفتن در هوای محیط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد درون آون قرار گرفت تا حلال آن بطور کامل تبخیر و خشک شود. در نهایت لایه های نازک به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد آیل شدند.

خواص ساختاری لایه نازک ها توسط پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس مدل (ASENWARE AW-XDM-300, Cu ka $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ Voltage: 40 kV, Current, 30 mA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل (FE-SEM; Hitachi S4160, Voltage: 30 kV) بررسی شد. مورفولوژی و زبری سطح لایه نازک ها با میکروسکوپ نیروی اتمی مدل (AFM; Dualscop C-26, contact mode) اندازه گیری شد. طیف عبور و جذب لایه ها نیز با دستگاه طیف سنج (UV-VIS-NIR مدل Shimadzu UV-3600) و همچنین مقاومت الکتریکی لایه ها با دستگاه (MEGGER مدل KYORITSU 3126) اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک ها در شکل ۱ نشان داده شده است. الگو نشان می دهد لایه نازک دی اکسید تیتانیوم دارای صفحات (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلائیده شده با وانادیوم دارای صفحات (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۰۴) است که ساختار تتراگونال پلی کریستالی آن را نشان می دهد. همچنین از نتایج الگو، نتیجه می شود که فاز تشکیل شده آنازاست [۱۱].

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلائیده به وانادیوم را نشان می دهد. اندازه متوسط کریستال لایه نازک دی اکسید تیتانیوم با افزودن وانادیوم کاهش می یابد که در جدول ۱ آمده است. طبق نتایج الگوی پراش اشعه ایکس وانادیوم مانع رشد کریستال دی اکسید تیتانیوم می شود. ضخامت متوسط لایه های نازک طبق روش تصویر سطح مقطع میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی اندازه گیری شد. تصویر سطح مقطع لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلائیده به وانادیوم در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که ضخامت لایه نازک بطور تقریبی 10×426 متر بدست آمد.

شکل ۴ طیف عبور و جذب لایه های نازک را نشان می دهد. واضح است که لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلائیده به وانادیوم متوسط عبور بالاتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم خالص در ناحیه ی مرئی دارد. مقادیر عبور

متوسط در ناحیه ی مرئی در جدول ۲ آورده شده است. نمونه ها در ناحیه ی مرئی شفاف هستند و عبور متوسط لایه نازک با افزودن وانادیوم افزایش می یابد.

ضریب جذب پارامتر بسیار مهمی برای کاربردهای نوری محسوب می شود و با رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (1)$$

در اینجا d ضخامت لایه و T عبور است [۳]. پهنای باند نوری (E_g) لایه نازک با مدل تانوک بدست می آید:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

که $h\nu$ انرژی فوتون و A ثابت است [۱۲]. تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون $h\nu$ در منطقه جذب و برون یابی جزء خطی به $\alpha = 0$ ، مقدار E_g را می دهد (جدول ۲). این جدول نشان می دهد که آلاییدن وانادیوم پهنای باند نوری نمونه ها را از $3/26$ به $3/21$ الکترون ولت کاهش می دهد. در نتیجه لبه جذب برای لایه دی اکسید تیتانیوم آلاییده شده با وانادیوم در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم خالص به سمت طول موج بلند تر می رود. این نشان می دهد که انرژی پهنای باند در دی اکسید تیتانیوم آلاییده شده با وانادیوم کمتر از دی اکسید تیتانیوم خالص است.

نتایج مقاومت ویژه اندازه گیری شده برای لایه های نازک در جدول ۲ نشان داده شده است. مقاومت ویژه طبق معادله زیر محاسبه شد [۱۳]:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R \quad (3)$$

در این رابطه ρ مقاومت ویژه (Ωm) و t ضخامت لایه نازک و R مقاومت الکتریکی (Ω) است. با توجه به جدول ۲ مقاومت ویژه لایه نازک دی اکسید تیتانیوم با افزودن وانادیوم کاهش می یابد. این پدیده مربوط به غلظت حامل هاست. غلظت حامل های دی اکسید تیتانیوم با آلاییدن وانادیوم افزایش می یابد [۱۴]. برای حفظ بی اثری الکتریکی تعدادی الکترون ایجاد می شود تا بارهای مثبت اضافی را خنثی کند. از این رو، به دلیل افزایش الکترون مقاومت ویژه آن کاهش می یابد [۱۵].

تست میکروسکوپ نیروی اتمی برای مشخصه یابی مورفولوژی و زبری سطح لایه نازک های دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده به وانادیوم استفاده شد. شکل ۵ تصاویر سه بعدی لایه نازک ها را نشان می دهد. مقادیر زبری سطح نمونه ها در جدول ۱ آمده است. نتایج نشان می دهد زبری سطح لایه ها تحت تأثیر افزودن وانادیوم است. مقادیر زبری دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده به وانادیوم به ترتیب $3/14 \times 10^{-9}$ و $1/71 \times 10^{-9}$ متر است. کاهش زبری می تواند نتیجه کاهش اندازه کریستال، فشردگی بیشتر لایه نازک و یکنواختی مورفولوژی سطح باشد [۱۶].

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

زبری سطح لایه نازک نقش مهمی در کاربردهای اپتیکی و الکتریکی دارد. زبری بالای سطح باعث پراکندگی نور و کاهش عبور می شود [۴].

نتیجه گیری

(۱) الگوی پراش اشعه ی ایکس تأیید می کند که لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم ساختار تتراگونال پلی کریستالی دارد و فاز تشکیل شده آنازاز است.

(۲) خواص اپتیکی نشان می دهد که لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده به وانادیوم در ناحیه مرئی شفاف است و پهنای باند آن حدود $3/21$ الکترون ولت است. نتایج جذب نشان داد که افزودن وانادیوم لبه جذب دی اکسید تیتانیوم را به ناحیه مرئی انتقال می دهد.

(۳) مقاومت ویژه لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده به وانادیوم مقدار $10^9 \times 7/7$ اهم متر اندازه گیری شد.

(۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی نشان می دهد که افزودن وانادیوم باعث کاهش اندازه متوسط کریستال ها در دی اکسید تیتانیوم می شود و از رشد کریستال ها جلوگیری می کند. ضخامت لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم با روش سطح مقطع حدود $10^9 \times 426$ متر بدست آمد.

مراجع

1. I. Luciu, RF plasma synthesis and characterization of thin films for transparent conductors, PH.D. Thesis, Department of physics, Trento University, 2012.
2. R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. OHayre, Solution processing of transparent conductors: from flask to film, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 5406–5441.
3. A. Eshaghi, A. Graeli, Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates "thickness effect", Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 125 (2014) 1478-1481.
4. A. Eshaghi, M. Hajkarimi, Optical and electrical properties of aluminum zinc oxide (AZO) nanostructured thin film deposited on polycarbonate substrate, Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 125 (2014) 5746-5749.
5. M.J. Keum, J.G. Han, Preparation of ITO thin film by using DC magnetron sputtering, J. Korean Phys. Soc. 53 (3) (2008) 1580–1583.
6. J.H. Jung, S.J. Lee, Preparation of in-based transparent conducting oxides, J. Korean Phys. Soc. 53 (1) (2008) 322–326.
7. P. Pookmaneea, S. Phanichphant, Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method. Journal of Ceramic Processing Research. 10 (2009) 167-170.
8. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669.
9. K. Nagaveni, M.S. Hegde, G. Madras, Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}M_xO_{2±δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 20204.

10. M. Gratzel, R.F. Howe, Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids, J. Phys. Chem. 94 (1990) 2566.
11. I. Cimieri, H. Poelman, J. Ryckaer, D. Poelman, Novel sol-gel preparation of V-TiO₂ films for the photocatalytic oxidation of ethanol in air, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 263 (2013) 1–7.
12. R. Doong, P.Y. Chang, C.H. Huang, Microstructural and photocatalytic properties of sol gel-derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 2302–2308.
13. A.I. Ali, C.H. Kim, J.H. Cho, B.G. Kim, Growth and characterization of ZnO:Al thinfilm using RF sputtering for transparent conducting oxide, J. Korean Phys. Soc. 49 (2006) S652–S656.
14. A. Eshaghi, M.J. Hakimi, A. Zali, Fabrication of titanium zinc oxide (TZO) sol-gel derived nanostructured thin film and investigation of its optical and electrical properties, Optik 126 (2015) 5610–5613.
15. R. Sridhar, C. Manoharan, S. Ramalingam, S. Dhanapandian, M. Bououdina, Spectroscopic study and optical and electrical properties of Ti-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, Spectrochim. Acta, A 120 (2014) 297–303.
16. K. Mahmood, S.B. Park, Conductivity enhancement by fluorine doping in boron-doped ZnO thin films deposited by the electro-spraying method, Journal of Crystal Growth, 361 (2012) 30–37.

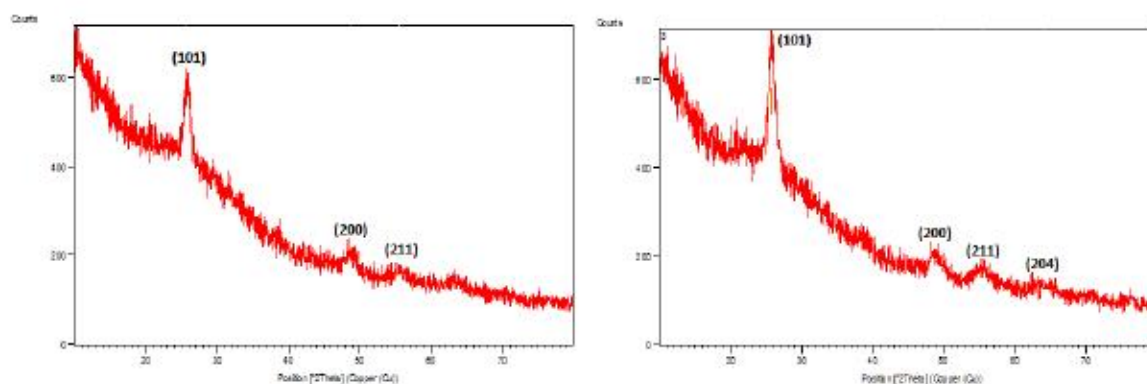
جدول ۱: تأثیر آلاییدن وانادیوم روی اندازه کریستال و زبری سطح لایه نازک دی اکسید تیتانیوم

غلظت وانادیوم (درصد وزنی)	اندازه متوسط کریستال (متر)	زبری سطح (متر)
۰	46×10^{-9}	$3/14 \times 10^{-9}$
۰/۵	38×10^{-9}	$1/71 \times 10^{-9}$

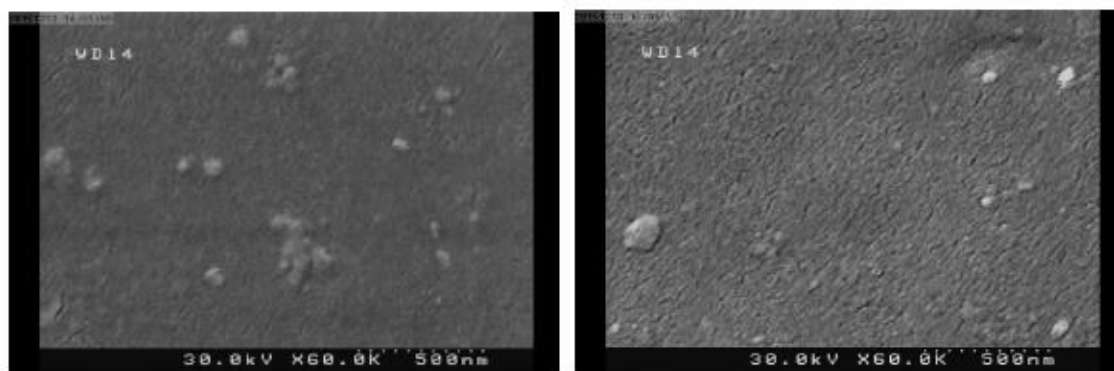
جدول ۲: عبور، پهنای باند نوری و مقاومت ویژه لایه نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده به وانادیوم

غلظت وانادیوم (درصد وزنی)	عبور (%)	پهنای باند E_g (eV)	مقاومت ویژه (Ωm)
۰	۷۶	۳/۲۶	$16/7 \times 10^0$
۰/۵	۸۶	۳/۲۱	$7/7 \times 10^0$

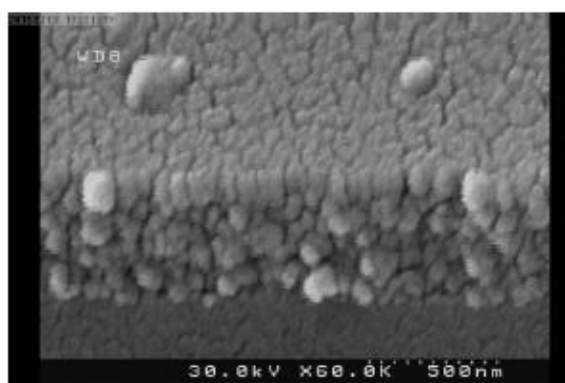
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



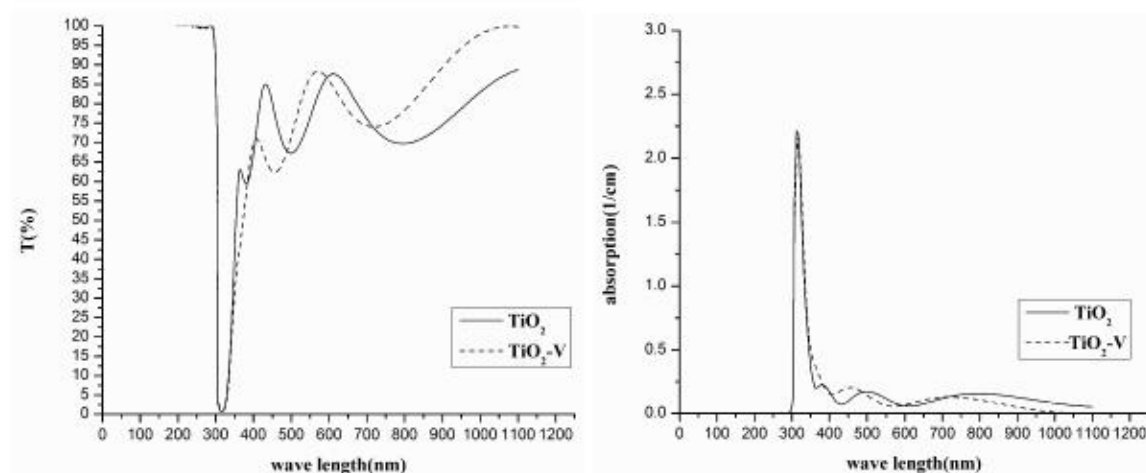
شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس چپ) لایه نازک دی اکسید تیتانیوم راست) لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلایده به وانادیوم



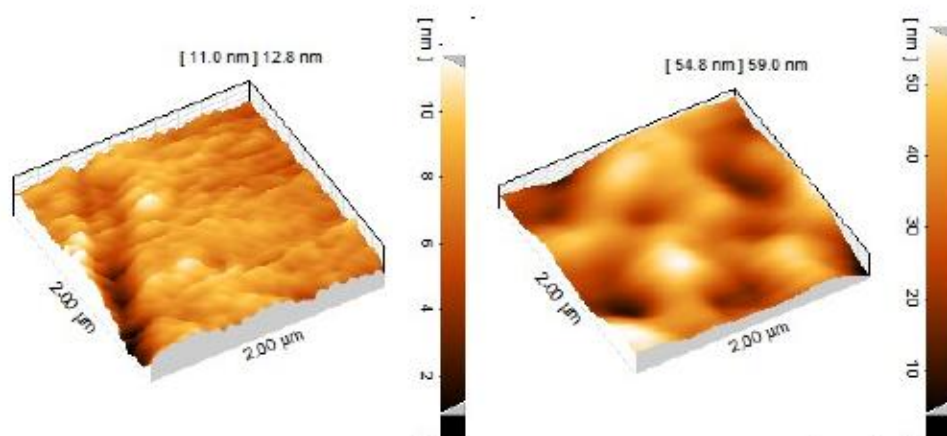
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی چپ) لایه نازک دی اکسید تیتانیوم راست) لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلایده به وانادیوم



شکل ۳: تصویر سطح مقطع لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلایده به وانادیوم



شکل ۴: نمودار عبور و جذب لایه نازک های دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده به وانادیوم



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (چپ) لایه نازک دی اکسید تیتانیوم (راست) لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاییده به وانادیوم