

# Badanie właściwości optycznych warstw ditlenku tytanu otrzymanych metodą zol-żel

KATARZYNA TOKARCZYK

*Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków, Polska*

## Streszczenie

Artykuł dotyczy właściwości optycznych warstw ditlenku tytanu wytworzonych metodą zol-żel i techniką dip-coating. Jako podłoże zastosowano szkła sodowo-wapniowe.

W części badań własnych przedstawiono opis syntezy dwóch zoli, różniących się ilością dodanego surfaktantu niejonowego Pluronic F127, z których następnie wytworzono cienkie warstwy. Przedstawiono charakterystyki technologiczne dla warstw referencyjnych i warstw domieszkowanych surfaktantem oraz charakterystyki transmisyjne dla przykładowych warstw z każdej serii wykorzystując spektrofotometr UV-VIS-NIR. Na końcu zaprezentowano zależność wpływu grubości warstw na wartości szerokości przerw zabronionych dla przejść skośnych i prostych. Dokonano analizy uzyskanych wyników i oceniono wpływ surfaktantu na właściwości optyczne warstw.

**Słowa kluczowe:** metoda zol-żel, dip-coating, warstwy ditlenku tytanu, surfaktant Pluronic F127, elipsometria, spektrofotometria

## 1. Wstęp

Intensywny postęp w wielu obszarach technologii, szczególnie usiłowanie znalezienia nowoczesnych udoskonaleni sprawia, że naukowcy skupiają się m.in. na znalezieniu nowych materiałów o pożądanych właściwościach. Technologia cienkich warstw jest jednym z tych obszarów. Jest to dziedzina inżynierii materiałowej, skupiająca się na metodach nanoszenia cienkich powłok na różne podłoża.

Aktualnie struktury cienkowarstwowe znajdują zastosowania w wielu gałęziach przemysłu [1]. Ich ważną cechą jest możliwość kształtowania właściwości poprzez dobór procesów technologicznych. Nanoszenie cienkich warstw na powierzchnie ma na celu nadawanie nowych właściwości chemicznych, fizycznych czy mechanicznych, a także nadanie nowych określonych funkcji. Stosowanie cienkich warstw pozwala także na zminiaturyzowanie urządzeń przy jednoczesnym zachowaniu parametrów związanych z ich użytecznością, np. układy scalone, urządzenia optoelektroniczne czy ogniwa paliwowe. Struktury cienkowarstwowe otrzymuje się za pomocą różnych metod chemicznych oraz fizycznych. Jedną z takich metod jest osadzanie chemiczne z fazy gazowej, zwane CVD (Chemical Vapour Deposition). Obejmuje ona procesy, w których substraty transportowane są w postaci lotnych związków do podłoża, na którym zachodzi reakcja chemiczna z uzyskaniem powłoki [2]. Metody CVD pozwalają na przygotowanie warstw o charakterystycznych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych, których nie da się uzyskać konwencjonalnymi metodami [3].

Inną techniką nanoszenia cienkich warstw jest metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej – PVD (Physical Vapour Deposition). Jest ona dobrze rozwinięta teoretycznie i eksperymentalnie, jeśli chodzi o otrzymywanie warstw metalicznych i półprzewodnikowych.

Aktualnie znanych jest kilkadziesiąt odmian metody PVD, których punktem wspólnym jest wykorzystanie urozmaiconych zjawisk fizycznych zachodzących przy obniżonym ciśnieniu m.in. zalicza się do nich:

- naporowanie,
- rozpylanie,

- epitaksje z fazy gazowej,
- epitaksje z wiązek jonowych.

Cienkie warstwy można otrzymać także metodami próżniowymi oraz metodą zol-żel. Wytwarzanie materiałów zol-żelowych to złożony proces, polegający na przekształceniu prekursorów na drodze reakcji hydrolizy oraz kondensacji w roztwór koloidalny. W tej technologii można wyróżnić kilka etapów: wymieszanie składników, proces hydrolizy prowadzący do powstania zolu, proces polimeryzacji prowadzący do powstania żelu, proces suszenia i odparowania rozpuszczalników, prowadzący do powstania kserożelu lub aerożelu [4]. Metoda zol-żel pozwala również na tworzenie materiałów szklano-ceramicznych w wyniku procesu obróbki cieplnej [5].

Optyczne cienkie warstwy mogą być powłokami aktywnymi, pasywnymi, przewodzącymi prąd elektryczny albo półprzewodnikowymi [6]. Obecnie duże zainteresowanie warstwami dielektrycznymi ujawnia przemysł elektroniczny. Z drugiej strony w technologii światłowodowej czy urządzeniach optoelektronicznych wykorzystywane są warstwy transparentne. Jedną z najciekawszych cech optycznych struktur cienkowarstwowych jest możliwość kontrolowania przerwy energetycznej, wykorzystywanej w budowaniu diod laserowych czy w ogniwach słonecznych [3]. Warstwy półprzewodnikowe (nieorganiczne lub organiczne) stanowią części składowe komórek fotowoltaicznych, które są układami wielowarstwowymi [7].

W ostatnim czasie prowadzone są intensywne badania w dziedzinie inżynierii materiałowej, związane z odkryciem nowych właściwości materiałów oraz miniaturyzacją urządzeń, które z powodzeniem badane są pod kątem zastosowania w nowoczesnych urządzeniach m.in. fotowoltaicznych [8].

Takim materiałem jest ditlenek tytanu. Ze względu na swoje różnorodne właściwości  $\text{TiO}_2$  wykorzystuje się w różnych gałęziach przemysłu np. elektronice, optoelektronice czy czujnikach gazu [9,10]. Ditlenek tytanu ma szerokie zastosowanie m.in. jako anoda w ogniwach fotowoltaicznych do produkcji energii elektrycznej oraz jako czujnik do wykrywania gazu. Może też mieć zastosowanie jako składnik powłok samoczyszczących, dzięki efektowi fotochemicznemu. Umożliwia on generowanie metalicznych nanostruktur na powierzchni. Pozwala to na zwiększenie efektywności fotorozkładu związków oraz eliminację bakterii. Dodatkowo stosowany jest w fotooptyce, fotochromach czy powłokach przeciwdziałających osadzaniu się pary wodnej, oraz powłokach antyrefleksyjnych [11].

Celem było wytworzenie, zbadanie i porównanie właściwości optycznych dwóch rodzajów cienkich warstw ditlenku tytanu wytworzonych metodą zol-żel i techniką dip-coating.

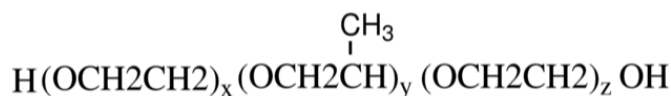
## 2. Metodyka

Część eksperymentalna polegała na przygotowaniu dwóch zoli ditlenku tytanu. Otrzymane zole zostały użyte do naniesienia cienkich warstw techniką powlekania zanurzeniowego. Warstwy zostały wyprodukowane z różnymi szybkościami wynurzenia się podłoża z zoli, w wyniku czego powstały warstwy o różnej grubości. Do badania warstw wykorzystano metodę elipsometryczną, która umożliwia pomiar i wyznaczenie parametrów optycznych m.in. współczynnik załamania  $n$ , współczynnik absorpcyjny ekstynkcji  $k$ , a także zależność kątów  $\Delta$  i  $\Psi$  w funkcji długości fali padającej. Przeprowadzono badania spektrofotometryczne, które umożliwiają rejestrację sygnałów optycznych, odbitych od danego ośrodka lub przechodzących przez niego. Grubość i współczynniki załamania warstw wyznaczono za pomocą elipsometru monochromatycznego Sentech SE 400. Transmitancję uzyskanych struktur zbadano przy użyciu spektrofotometru światłowodowego AvantesSensLineAvaSpec-ULS-TEC. W oparciu o wykonane pomiary transmisyjne i elipsometryczne określono szerokości optycznych przerw wzbronionych.

## 3. Przygotowanie zolu

Wytworzone zostały dwa rodzaje zoli  $\text{TiO}_2$ . W obu przypadkach zastosowano tetra-izopropanolan tytanu (TIPT) jako prekursor, etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) jako rozpuszczalnik oraz acetyloaceton (AcAc) jako związek chelatujący. Hydroliza katalizowana była kwasem solnym (HCl). Do jednego z zoli dodano surfaktant Pluronic F127 (Rys. 1). Pluronic F127 należy do surfaktantów niejonowych. Jego masa cząsteczkowa wynosi 11,500 Da. Lepiej rozpuszcza się w zimniej wodzie niż w gorącej ze względu na obecność wiązań wodorowych i związane z tym zjawisko solwatacji. Najczęstsze zastosowanie Pluronic F127 związane jest z właściwościami powierzchniowo czynnymi. Przykładowo może być stosowany w płynach do czyszczenia

soczewek kontaktowych, gdzie jest używany do usuwania tłustych osadów z powierzchni soczewek [12]. W metodzie zol-żel używa się go jako związek zmieniający napięcie powierzchniowe.



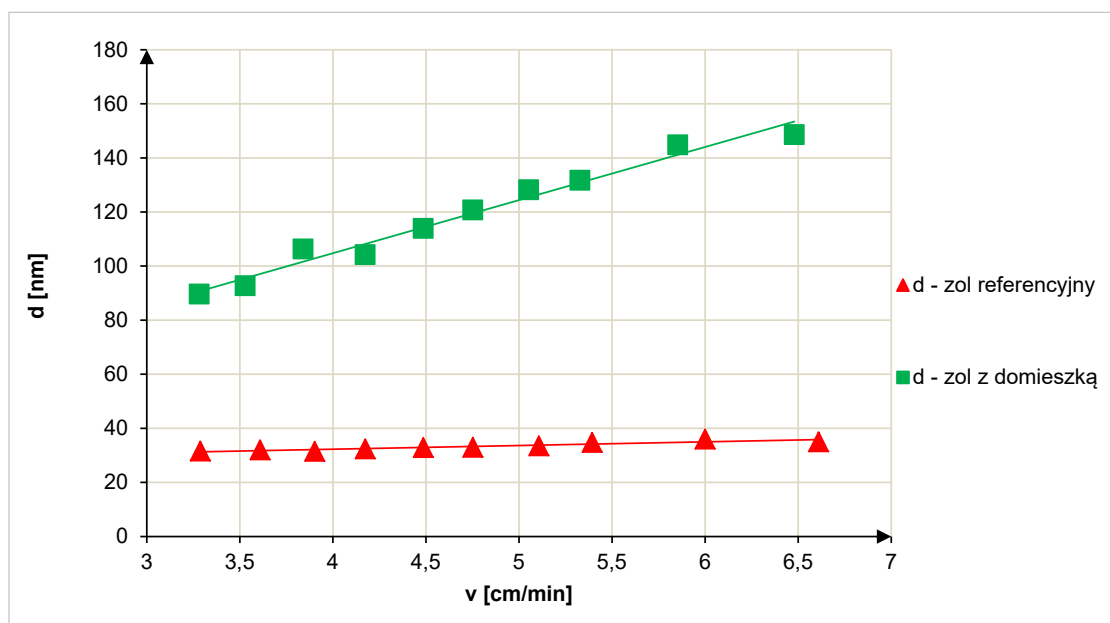
Rys. 1. Wzór strukturalny Pluronic F127 [14]

Syntezę zoli prowadzono przez 3 godziny w temperaturze około 50°C. Po tym czasie zole przefiltrowano do zlewek przez filtry strzykawkowe PTFE 0,2 μm. Uzyskano klarowne zole o barwie żółtej. Zole pozostawiono na 24 godziny w celu stabilizacji.

#### 4. Wyniki badań

Z obu przygotowanych zoli wykonano serie warstw na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego. Zole nanoszono metodą zanurzeniową. Warstwy różniły się grubością, przez stosowanie różnych szybkości wynurzania podłoża z zolu. Szybkości te mieściły się w zakresach między 3,26 cm/min, a 6,61 cm/min. Utworzono warstwy ditlenku tytanu niedomieszkowanego (warstwy referencyjne) oraz z zolu domieszkowanego surfaktantem Pluronic F127 (warstwy domieszkowane). Warstwy wygrzewano w temperaturze 475°C przez 60 min.

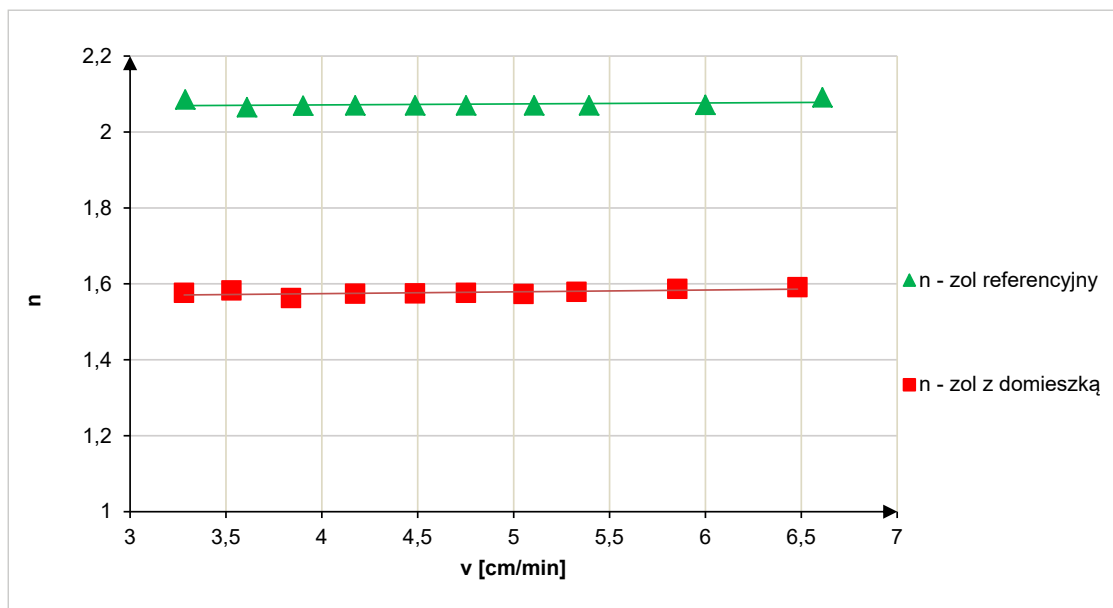
Rysunki 2 i 3 przedstawiają porównanie charakterystyk technologicznych uzyskanych dla warstw wytworzonych z zolu referencyjnego i domieszkowanego surfaktantem, odpowiednio grubości warstw  $d(v)$  oraz współczynniki załamania  $n(v)$  od szybkości wynurzania podłoża z zolu.



Rys. 2. Wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu referencyjnego i domieszkowanego Pluronic F127 na grubość uzyskanych warstw  $\text{TiO}_2$

Jak widać na Rysunku 2 warstwy uzyskane z zolu domieszkowanego mają większe grubości warstw  $d$  niż warstwy z zolu referencyjnego otrzymane w tych samych warunkach. Grubości warstw zolu domieszkowanego surfaktantem Pluronic F127 mieszczą się między 89 nm a 149 nm, natomiast dla zolu bez domieszki między 31 nm a 36 nm.

Punkty eksperymentalne aproksymowano funkcjami liniowymi. Na podstawie tych danych możemy wnioskować, że dodanie zolu surfaktantu prowadzi do wzrostu lepkości zolu, a w konsekwencji dla podobnych szybkości  $v$ , uzyskano grubsze warstwy niż z zolu referencyjnego.



Rys. 3. Wpływ szybkości wynurzenia podłoża z zolu referencyjnego i domieszkowanego Pluronic F127 na współczynnik załamania warstwy  $\text{TiO}_2$

Na podstawie wyników przedstawionych na Rysunku 3 można stwierdzić, że dodanie surfaktantu Pluronic F127 do kompozycji zolu wpływa na zmniejszenie współczynnika załamania. Można więc wnioskować, że otrzymane warstwy z domieszką są bardziej porowate. Współczynnik załamania dla zolu niedomieszkowanego wynosił około 2,07, natomiast dla zolu domieszkowanego Pluronic F127 wynosił około 1,57.

Korzystając z wyznaczonych eksperymentalnie współczynników załamania oraz z modelu Lorentz-Lorentz, wyliczono porowatość materiału warstw:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \left(1 - \frac{P}{100\%}\right) \frac{n_d^2 - 1}{n_d^2 + 2} \quad (1)$$

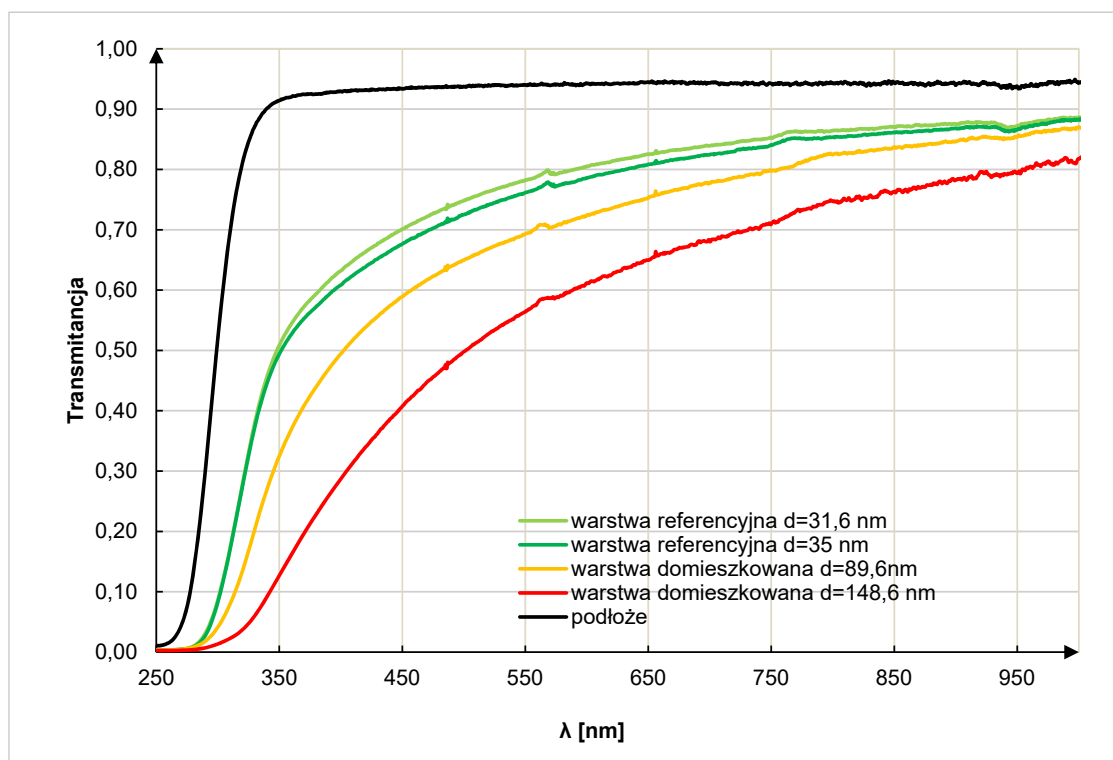
gdzie  $n_d$  to współczynnik załamania dla anatazu  $n_d = 2,52$ . Dla warstw uzyskanych z zolu referencyjnego porowatość wyniosła  $P \approx 18\%$  natomiast dla warstw domieszkowanych surfaktantem  $P \approx 48\%$ .

#### 4.1. Charakteryzacja optyczna warstw

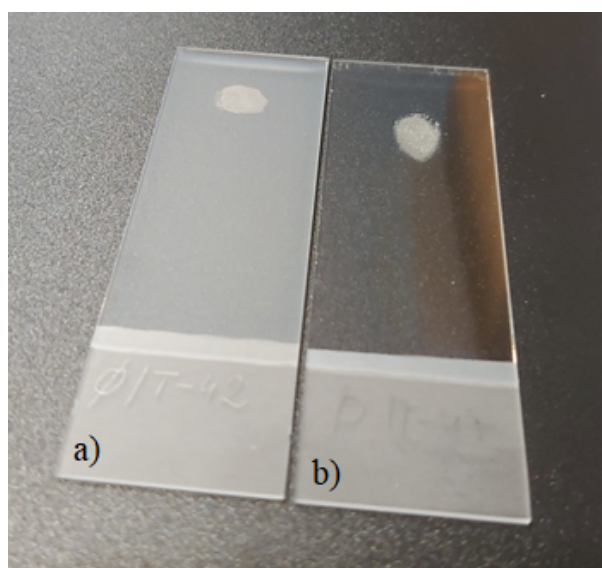
W trakcie przeprowadzonych badań zarejestrowano charakterystyki spektralne dla serii warstw utworzonych z zolu referencyjnego  $\text{TiO}_2$  oraz dla serii warstw otrzymanych z zolu domieszkowanego Pluronic F127. Na podstawie wyników badań spektrofotometrycznych wyznaczono szerokość przerwy energetycznej tzw. metodą Tauca [13].

Charakterystyki transmitancji dla przykładowych warstw zolu referencyjnego oraz zolu domieszkowanego na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego przedstawiono na Rysunku 4.

Z uzyskanych charakterystyk transmisyjnych warstw z zolu referencyjnego (jasno zielona i ciemno zielona linia) widać niedużą różnicę między nimi, co związane jest z niewielkimi różnicami w grubościach między pierwszą i ostatnią warstwą w serii. Nie obserwuje się maksimów ani minimów interferencyjnych, prawdopodobnie z powodu uzyskania bardzo cienkich warstw (w zakresie 31,5-36,0 nm). Warstwy wykazują przezroczystość powyżej 60% w zakresie długości fali powyżej 390 nm. Z kolei z charakterystyk transmisyjnych warstw uzyskanych z zolu z dodatkiem surfaktantu, transmitancja znacznie się obniżyła (pomarańczowa i czerwona linia). Widocznie jest silne przesunięcie w obszarze krawędzi absorpcji w stosunku do charakterystyk warstw referencyjnych. Dla warstw domieszkowanych surfaktantem również nie obserwuje się maksimów ani minimów interferencyjnych – mimo znacznych grubości (89,6-148,6 nm). Biorąc pod uwagę, że warstwy są nieprzezroczyste (Rys. 5), w tym przypadku prawdopodobnie związane to jest z efektem dekoherencji i depolaryzacji światła.



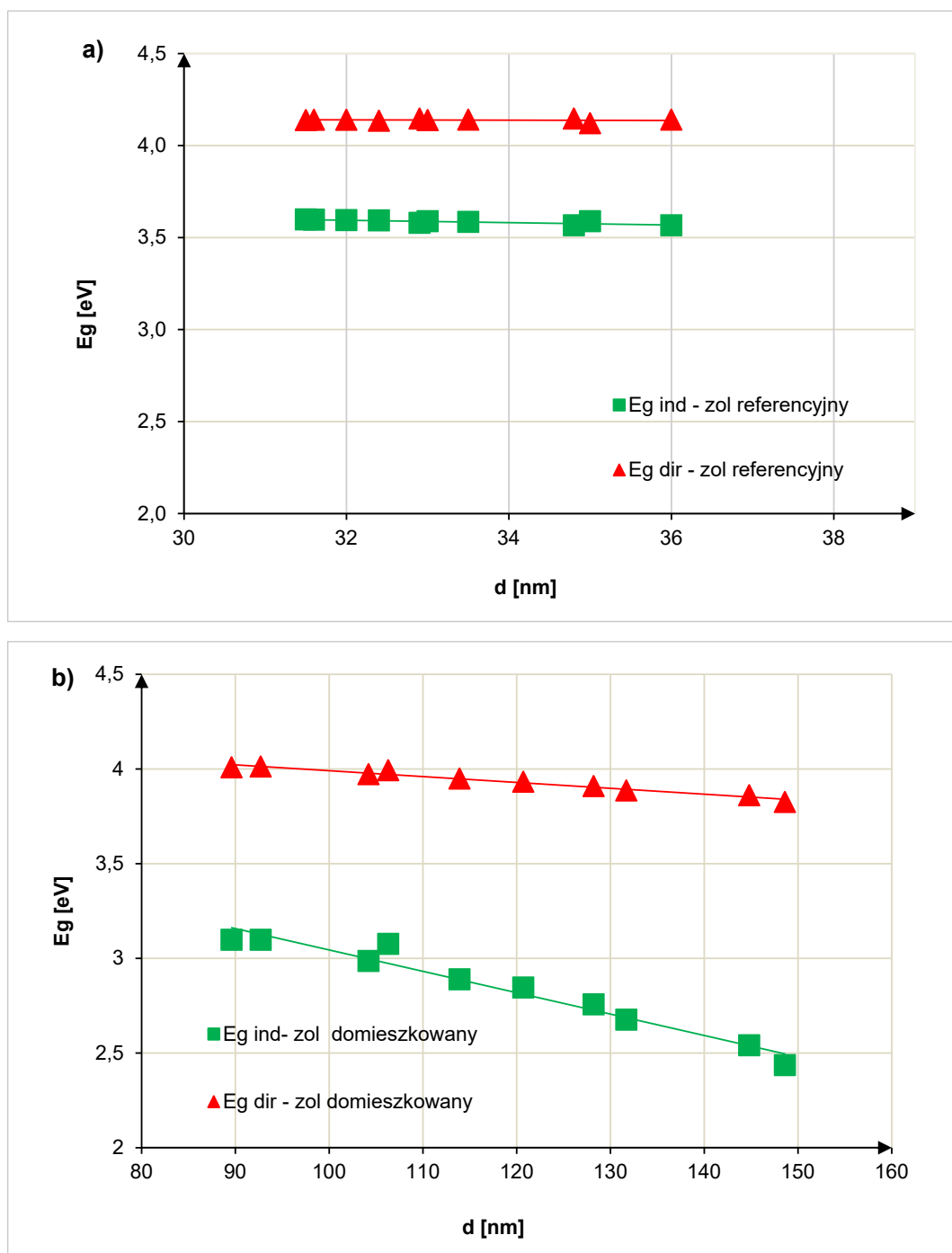
Rys. 4. Charakterystyki transmitancji  $T$  dla najcieńszej i najgrubszej warstwy z serii z zolu referencyjnego i domieszkowanego surfaktantem na podłożach szklanych sodowo-wapniowych oraz dla czystego podłoża



Rys. 5. Obraz podłoża sodowo-wapniowego pokrytego a) warstwą domieszkowaną surfaktantem b) warstwą referencyjną

Zależność wyznaczonych szerokości optycznych przerw zabronionych od grubości  $d$  warstw  $\text{TiO}_2$  przedstawiono na Rys. 6.

Na podstawie wyników zestawionych na Rysunku 6 widać wyraźnie wpływ dodatku surfaktantu Pluronic F127 na szerokość przerwy energetycznej. Można stwierdzić, że szerokość przerw wzbronionych w obu przypadkach warstw, dla przejść skośnych  $E_{g_{ind}}$  są mniejsze niż szerokości przerw wzbronionych dla przejść prostych  $E_{g_{dir}}$ . Dla warstw referencyjnych szerokości przerw zabronionych wykazują minimalną zmianę wartości wraz z grubością warstwy ( $E_{g_{ind}} = 3,597 \div 3,566$  eV;  $E_{g_{dir}} = 4,140 \div 4,120$  eV). Natomiast dla warstw domieszkowanych surfaktantem Pluronic F127, szerokość przerwy energetycznej mieści się w zakresie  $E_{g_{ind}} \approx 3,097 \div 2,436$  eV i silnie zależy od grubości warstwy.  $E_g$  maleją wraz ze wzrostem grubości warstwy (Rys. 6b).



Rys. 6. Wpływ grubości warstw na szerokości przerwy energetycznej, odpowiednio a) dla warstw referencyjnych TiO<sub>2</sub> b) dla warstw TiO<sub>2</sub> domieszkowanych Pluronic F127

## 5. Podsumowanie i wnioski

Artykuł dotyczy warstw TiO<sub>2</sub> wytwarzanych metodą zol-żel. Zgodnie z wykonanymi pomiarami można stwierdzić, że dodatek domieszki surfaktantu niejonowego Pluronic F127 spowodował wzrost grubości warstw, w porównaniu z warstwami z zolu referencyjnego czyli dodatek domieszki spowodował wzrost lepkości zolu. Pluronic F127 wpłynął także na współczynnik załamania badanych cienkich warstw. Doprowadził do obniżenia współczynnika załamania światła, a co za tym idzie wzrostu porowatości warstwy. Koncentracja surfaktantu wzmacniała rozproszenie światła. Szerokości przerw energetycznych prostych i skośnych w warstwach referencyjnych i domieszkowanych także uległy zmianom. Zaobserwowano wyraźny wpływ porowatości, poprzez wprowadzoną domieszkę, na szerokość optycznej przerwy zabronionej, co jest bardzo ważne w zastosowaniach TiO<sub>2</sub> w komórkach fotowoltaicznych.

Część eksperymentalna została sfinansowana w ramach projektu TEAM-NET pt. „Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych (HYPHA)”. Nr projektu: POIR.04.04.00-00-14D6/18

## Literatura

- [1] E. Acosta, *Thin Films–Properties and Applications*. W *Thin Films*; Ares, A.E., Red. IntechOpen, 1-23 (2021). DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.95527>
- [2] A.J. Michalski, *Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2000).
- [3] J. Ziaja, *Cienkowarstwowe struktury metaliczne i tlenkowe. Właściwości, technologia, zastosowanie w elektrotechnice*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2012).
- [4] P. Karasiński, *Warstwy dielektryczne wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating do zastosowań w optoelektronice*. Przegląd Elektrotechniczny, 95 (9) (2019).
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., USA (1990).
- [6] J. Domaradzki, *Powłoki optyczne na bazie TiO<sub>2</sub>*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2010).
- [7] K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne i funkcjonalne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2010).
- [8] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratowi, *Electronic Conduction In Oxides*. Springer, Berlin (2000).
- [9] M. Suchecka, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *ZnO transparent thin films for gas sensor*. *Thin Solid Films*, 515 (2,25), 551-554 (2006).
- [10] H. Hosono, *Recent Progress intransparent oxide semiconductor: Materials and device application*. *Thin Solid Films*, 515 (15), 6000-6014 (2007).
- [11] I. Piwoński, *Badania wpływu budowy i modyfikacji powierzchni na właściwości tribiologiczne powłok ditlenku tytanu otrzymanych metodą zol-żel*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (2012).
- [12] J.C. Gilbert, J. Hadgraft, A. Bye, L.G. Brookes, *Drug release from Pluronic F-127 gels*. *International Journal of Pharmaceutics*, 32 (2-3), 223-228 (1986).
- [13] B.D. Vezbickie, S. Patel, B.E. Davis, D.P. Birnie, *Evaluation of the Taucmethod for optical absorbtione dgedetermination: ZnO thin films as a model system*. *Phys. Status Solidi*, 252 (8), 1700-1710 (2015).
- [14] M. Shaikhullina, A. Khaliullina, R. Gimatdinov, A. Butakov, V. Chernov, A. Filippov, *NMR relaxation and self-diffusion in aqueous micellar gels of pluronic F-127*. *Journal of Molecular Liquids*, 306 (2020).

## Investigation of optical properties of titanium dioxide layers obtained by the sol-gel method

### Abstract

The article concerns the optical properties of titanium dioxide layers produced by the sol-gel method and dip-coating technique. Sodium-calcium glass was used as a substrate.

In the part of own research, a description of the synthesis of two sols, differing in the amount of added nonionic surfactant Pluronic F127, from which thin layers were then produced, is presented. Technological characteristics for reference layers and layers doped with surfactant, as well as transmission characteristics for exemplary layers from each series using a UV-VIS-NIR spectrophotometer, are presented. At the end, the dependence of the influence of layer thickness on the values of band gaps for oblique and direct transitions is presented. An analysis of the obtained results was carried out, and the impact of the surfactant on the optical properties of the layers was assessed.

**Keywords:** sol-gel method, dip-coating, titanium dioxide layers, Pluronic F127 surfactant, ellipsometry, spectrophotometry