ساخت لایه نازک بیسموت تیتانات ($Bi_4Ti_3O_{12}$) به روش اسپین کوتینگ و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آن

سینا رنجبر[۱]، محمود رضایی رکن آبادی[۲]، محمد بهدانی[۳] ، مجتبی محمدی[۴]

[۱] آزمایشگاه لایه نازک آنگستروم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، sina.ranjbar۷۰۹۱۱@gmail.com
[۲]آزمایشگاه لایه نازک آنگستروم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، roknabad@um.ac,ir
[۳]گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، mbehdani@um.ac.ir
[۴]آزمایشگاه لایه نازک آنگستروم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، mohammadi.mojtaba@stu.um.ac.ir

چکیده

سرامیک های بیسموت تیتانات به دلیل خواص و کاربردهای قابل توجه مختلف، مورد مطالعه بسیاری از محققان قرار گرفته است. در این پژوهش محلول مورد نظر با روش سل-ژل تهیه شده و سپس با استفاده از دستگاه اسپین کوتینگ بر روی بستر شیشه‌ای لایه نشانی شده و سپس به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آن پرداخته شده است. بدین منظور ابتدا سل اولیه با استفاده از بیسموت نیترات، استیک اسید، تیتانیوم ایزوپروپکساید، ۲-متوکسی اتانول و استیل استون با نسبت های مولی معین تهیه شد. پس از مخلوط کردن مواد اولیه و هم زدن آن سل ایجاد شده، با روش اسپین کوتینگ بر روی بستر شیشه ای با سرعت مشخص نشانده شد. به منظور بررسی نوع فازها از طرح پراش پرتو X ، مورفولوژی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و در تعیین خواص اپتیکی لایه نازک از طیف های اپتیکی جذبی و تراگسیلی و روش سان و پل استفاده شد.

واژه های کلیدی:

سل-ژل، بیسموت تیتانات، لایه نازک، اسپین کوتینگ

مقدمه

اکسید های فروالکتریک به طور گسترده ای با توجه به خواص فروالکتریکی،الکترواپتیکی و همچنین ضریب دی الکتریک بالا در میکرو الکترونیک، سنسورها، خازن ها و ... مورد استفاده قرار می گیرند.[۱-۲].

بیسموت تیتانات ($Bi_4Ti_3O_{12}$) ماده ای فروالکتریک است که اولین بار در سال۱۹۴۹ میلادی به وسیله اریویلیوس و فانگ گشف شد[۳]. این دسته از مواد فروالکتریک که به فروالکتریک های گروه اریولیوس یا فروالکتریک های شامل لایه بیسموت شهرت یافتند که با فرمول کلی زیر مشخص می شود:

$$A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}=(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-} \quad (1)$$

که در این فرمول A کاتیون یک،دو یا سه ظرفیتی با شعاع یونی بزرگ مثل ($Bi^{3+},Pb^{2+},Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+},K^{+}$) می باشد. همچنین B کاتیونی با شعاع یونی کوچک مثل ($W^{6+},Ti^{4+},Nb^{5+},Fe^{3+}$) است و m عددی صحیح از یک تا هشت است و یا عددی کسری مانند ۲(۱/۲)،۳(۱/۲) و... می باشد. در ترکیب تیتانات بیسموت با فرمول شیمیایی ($Bi_4Ti_3O_{12}$)، A=Bi،B=Ti و m=۳ است[۴]. در ابتدا اریولیوس برای لایه اکسید بیسموت یک ساختار تتراگونال یا شبه تتراگونال را پیش بینی کرد[۵]. تحقیقات بعدی نشان داد که بیشتر ترکیبات اریولیوس دارای ساختار اورتورومبیک در فاز فروالکتریک هستند[۶]. سرامیک‌های ساخته شده از ترکیبات لایه‌ای $(Bi_2O_2)^{2+}$ به دلیل اینکه قطبش پذیری آنها کم است، خواص پیزوالکتریکی خوبی ندارند. اما ممکن است به دلیل پایداری زیاد و دمای کوری بالا (بین ۵۵۰ تا ۶۵۰ درجه سلسیوس) از سرامیک های پیزوالکتریک مهم باشند[۷].

شرح آزمایش

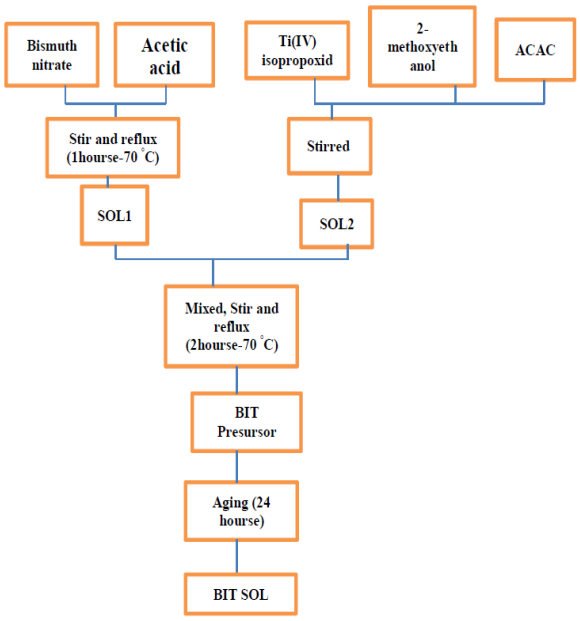
ترکیبات مورد استفاده در ساخت نمونه لایه نازک بیسموت تیتانات در این تحقیق در جدول ۱ زیر ذکر شده است:

جدول ۱: ترکیبات مورد استفاده برای ساخت سل بیسموت تیتانات

نام ماده	فرمول شیمیایی	مشخصات وزنی	درصد خلوص
تیتانیوم ایزوپروپکساید	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	۲۸۴,۲۱۵ gr/mol	٪۹۹,۹
بیسموت نیترات	$Bi_5H_9N_4O_{22}$	۱۴۶۱,۹۹ gr/mol	٪۹۹,۹
استیک اسید گلاسیال	$C_2H_4O_2$	$g/cm^3$۱,۰۵	٪۹۹,۹
۲-متوکسی اتانول	$C_3H_8O_2$	$g/cm^3$۰,۹۶۵	٪۹۹,۹
استیل استون	$C_5H_8O_2$	g/cm^3 ۰,۹۸	

به منظور تهیه سل اولیه، بیسموت نیترات در استیک اسید گلاسیال با نسبت مولی مشخص حل گردیده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد بر روی هم زن مغناطیسی در شرایط رفلاکس هم زده می شود. پس از حل شدن کامل بیسموت نیترات در استیک اسید گلاسیال سل اولیه تا دمای اتاق سرد شد. سپس به طور جداگانه سل ثانویه را از حل کردن تیتانیوم ایزوپروپکساید در ۲-متوکسی اتانول تهیه می کنیم در این مرحله مقداری استیل استون به عنوان پایدار کننده به محلول اضافه می شود. حال سل ثانویه را

به سل اولیه اضافه می کنیم و محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در شرایط رفلاکس روی هم زن مغناطیسی هم زده می شود تا سل نهایی زرد شفافی حاصل شود. غلظت نهایی محلول M ۰/۲ می باشد. در شکل ۱ به طور شماتیک مراحل ساخت سل بیسموت تیتانات نشان داده شده است. سپس این محلول روی بستر های شیشه ای که از قبل آماده شده بودند به روش اسپین کوتینگ لایه نشانی شدند. سرعت لایه نشانی ۳۰۰۰ دور در دقیقه و مدت زمان آن ۳۰ ثانیه انتخاب شده است. پس از هر مرحله لایه نشانی لایه ها در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده می شوند تا حلال ها و مواد آلی تبخیر شوند. این عمل لایه نشانی را ۱۰ بار به منظور رسیدن به ضخامت داخواه تکرار می کنیم. مرحله نهایی نمونه ساخته شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت در کوره باز پخت شده است.



شکل ۱: طرح شماتیک مراحل ساخت سل بیسموت تیتانات

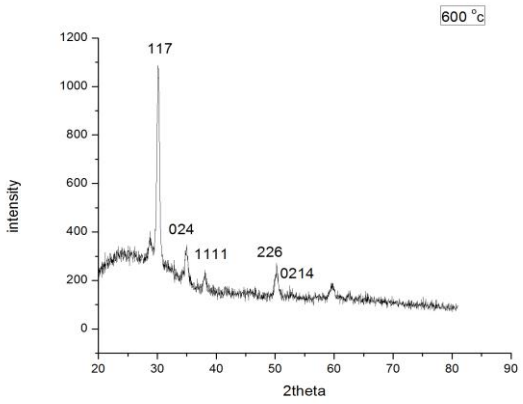
بحث و نتایج

به منظور شناسایی فاز لایه نازک بیسموت تیتانات از طرح پراش پرتو ایکس بهره گرفته ایم. شکل ۲ بیانگر الگوی پراش پرتو X لایه نازک بیسموت تیتانات است که در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت بازپخت شده است. الگوی پراش موید تشکیل فاز کریستالی $Bi_4Ti_3O_{12}$ با ساختار اورتورومبیک با پارامترهای شبکه a=۵/۴۴، b=۳۲/۸۱، c=۵/۴۱ می باشد.

با توجه به رابطه شرر [۸] (رابطه ۲) و پیک اصلی فاز ایجاد شده در صفحه (۱۱۷)، می توان به اندازه بلورک های ایجاد شده در لایه نازک پی برد.

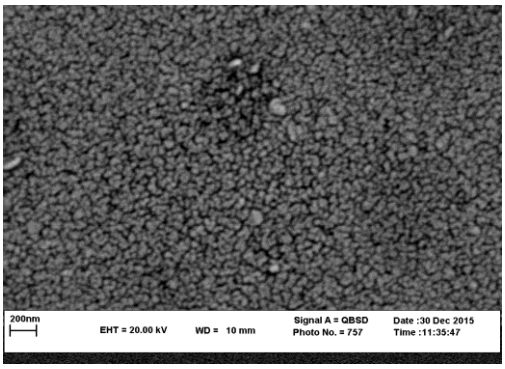
$$D=۰٫۹\lambda/\beta\cos\theta \qquad (۲)$$

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس بکار برده شده، β پهنای نصف ماکزیمم پیک اصلی (FWHM) و θ زاویه پراش اشعه ایکس می باشد. بر طبق این رابطه اندازه بلورک ها برای لایه نازکبیسموت تیتانات حدود ۱۷ نانومتر محاسبه گردید.



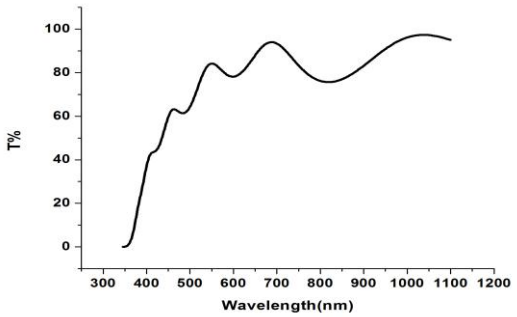
شکل ۲: طرح پراش پرتو X لایه نازک بیسموت تیتانات باز پخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت

شکل ۳ نشان دهنده تصویر SEM پوشش نانو ساختار لایه نازک بیسموت تیتانات بر روی زیر لایه شیشه ای بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ است. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود سطح مورد نظر پوشش یکنواختی دارد و متوسط اندازه ذرات حدود ۷۰-۵۰ نانومتر تخمین زده شده است.



شکل ۳: تصویر SEM لایه نازک بیسموت تیتانات باز پخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد

به منظور بررسی خواص اپتیکی لایه نازک بیسموت تیتانات از نمودار طیف عبوری به وسیله اسپکتروفتومتر استفاده شده است. شکل ۴ طیف عبوری لایه نازک بیسموت تیتانات را در طول موجهای مختلف نشان می دهد. با استفاده از این نمودار می توان اطلاعات زیادی راجع به خواص اپتیکی مانند ضریب جذب، ضریب شکست در طول موج های مختلف کسب کرد[۹].



شکل ۴: طیف عبوری لایه نازک بیسموت تیتانات بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد

شکل ۴ نشان می دهد که لایه نازک ساخته شده دارای عبور بالا و

قله های تداخلی که دلالت بر یکنواختی بالا آن دارد. همچنین نشان می دهد که در محدوده نور مرئی دارای عبور بالا در حدود ۸۵٪ می باشد که همخوانی خوبی با تحقیقات مشابه دارد[۱۰].

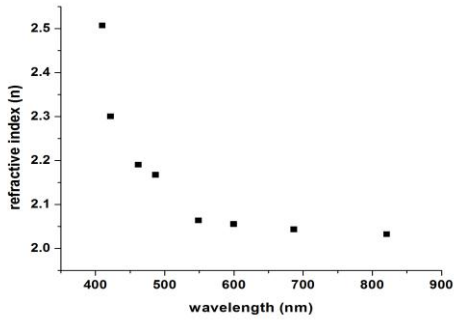
همچنین با استفاده از این نمودار به دلیل داشتن نقاط ماکزیمم و مینیمم مشخص می توان پارامترهای اپتیکی را محاسبه کرد.در این تحقیق برای محاسبه پارامتر های اپتیکی مانند ضریب جذب و ضریب دی الکتریک از روش سان پل استفاده می کنیم[۹]. ضریب شکست ،n، لایه نازک بیسموت تیتانات در ناحیه تداخلی با استفاده از روش سان پل بدست می اید[۹].

$$n= [N^2+(N^2-s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (۳)$$

$$N=2sT+s^2+1/2 \quad (۴)$$

که s ضریب شکست زیر لایه و T عبارت است از:

$$T=T_{max}-T_{min}/T_{max}T_{min} \quad (۵)$$



شکل ۵: تغییرات ضریب شکست با طول موج برای لایه نازک بیسموت تیتانات

در شکل ۵ تغییرات ضریب شکست با طول موج در گستره ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر نشان داده شده است، مشاهده می شود مقدار ضریب شکست با افزایش طول موج کاهش می یابد. بیشترین مقدار ضریب شکست مربوط به طول موج ۴۱۰ نانومتر می باشد که مقدار ضریب شکست را ۲/۵۰۷ نشان می دهد که همخوانی قابل توجهی با کارهای مشابه دارد[۱۰].

همچنین ضخامت نمونه با استفاده از رابطه (۶) زیر برای دو بیشینه مجاور (و یا دو کمینه مجاور) محاسبه شد.

$$d=\lambda_1\lambda_2/2(\lambda_1 n_2-\lambda_2 n_1) \quad (۶)$$

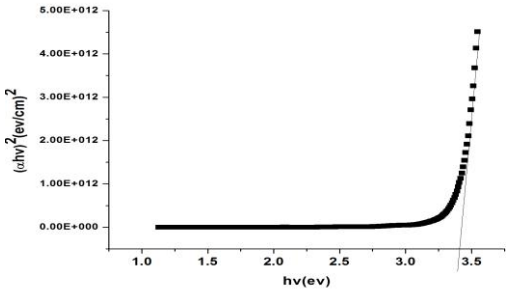
ضخامت نمونه با استفاده از معادله بالا ۵۲۰ نانومتر محاسبه گردید.

از دیگر پارامترهای مهمی که از طیف عبوری قابل محاسبه است می توان به گاف نواری اشاره کرد که از برونیابی نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv محاسبه می شود. با فرض کوچک بودن انرژی فونون ها نسبت به فوتون های فرودی(hv)، رابطه ضریب جذب و گاف نواری به صورت زیر است:

$$\alpha hv=B(hv-E_g)^r \quad (۷)$$

در این رابطه B، ثابتی مستقل از انرژی، E_g گاف نواری اپتیکی و r ثابتی است که مشخص کننده نوع گذار اپتیکی است. و مقدار آن برای چهار نوع گذار مستقیم، غیر مستقیم، مستقیم ممنوع و غیر مستقیم ممنوع به ترتیب برابر با ۰،۲/۵، ۱/۵، ۳ است.

در شکل ۶ گاف نواری اپتیکی لایه نازک بیسموت تیتانات نشان داده شده است. گاف نواری محاسبه شده، ۳/۴ ev محاسبه گردید. که این مقدار توافق خوبی با کارهای انجام شده دارد[۱۰].

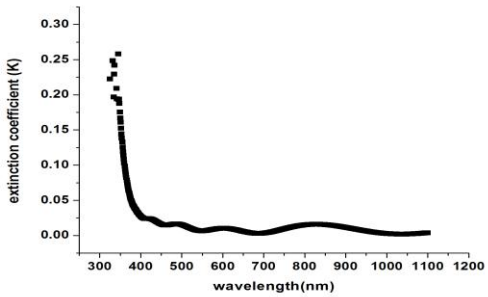


شکل ۶: منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv

ضریب خاموشی لایه ها با استفاده از رابطه زیر بدست می آید:

$$k=\alpha\lambda/4\pi \quad (۸)$$

که شکل ۷ نشان دهنده ضریب خاموشی لایه نازک بر حسب طول موج است.



شکل ۷: نمایش ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه نازک بیسموت تیتانات

مقدار k برای لایه نازک مقدار کوچکی است که این مقدار برای طول موج های کوچک به سرعت افزایش می یابد. این اتفاق ممکن است ناشی از پراکندگی باشد.همچنین در طول موج های پایین اندازه ذرات با طول موج قابل مقایسه است به همین دلیل باعث افزایش مقدار k می شود.

همچنین با محاسبه n و k می توان قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک $(\varepsilon_1,\varepsilon_2)$ را محاسبه کرد. برای محاسبه از روابط زیر استفاده می کنیم.

$$\varepsilon_1=n^2-k^2 \quad (۹)$$

$$\varepsilon_2=2nk \quad (۱۰)$$

مقادیر محاسبه شده ثابت دی الکتریک به ازای طول موج مشخص در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: برخی از خواص اپتیکی لایه نازک بیسموت تیتانات

قسمت موهومی ثابت دی الکتریک ε_2	قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک ε_1	ضریب خاموشی k	ضریب شکست لایه n	طول موج λ(nm)
۰/۱۲۰	۶/۲۸۴	۰/۰۲۴	۲/۵۰۷	۴۱۰

۴۲۲	۲/۳	۰/۰۲۳۰	۵/۲۸۹	۰/۱۰۵۸
۴۶۲	۲/۱۹	۰/۰۱۴۷	۴/۷۹	۰/۰۶۴۳
۴۸۷	۲/۱۶۷	۰/۰۱۶۴	۴/۶۹	۰/۰۷۱۰
۵۴۹	۲/۰۶۳	۰/۰۰۶۵	۴/۲۵۵	۰/۰۲۶۸۱
۶۰۰	۲/۰۵۵	۰/۰۱۰۲	۴/۲۲	۰/۰۴۱۹
۶۸۷	۲/۰۴۳	۰/۰۰۲۹	۴/۱۷۳	۰/۰۱۱۸
۸۲۱	۲/۰۳۲	۰/۰۱۵۸	۴/۱۲۹	۰/۰۶۴۲

نتیجه گیری

در این پژوهش به ساخت لایه نازک بیسموت تیتانات و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آ ن بررسی شده است. طرح پراش پرتو ایکس نشان می دهد که لایه نازک بیسموت تیتانات دارای ساختار اورتورومبیک می باشد و با استفاده از رابطه شرر اندازه بلورک ها حدود ۱۷ نانومتر محاسبه شد. مورفولوژی سطح نشان می دهد که سطح دارای یکنواختی قابل قبولی است و اندازه ذرات در حدود ۷۰ -۵۰ نانومتر می باشد. طیف عبوری نشان می دهد که در ناحیه مرئی مقدار عبور بالاو شفاف است. مقدار گاف نواری محاسبه شده ۳/۴ ev محاسبه شده است. مقدار ضریب شکست (n) و ضخامت لایه ها ضریب خاموشی (k) و ثابت دی الکتریک از روش سان پل محاسبه شد. مشاهده شد که ضریب شکست با افزایش طول موج کاهش می یابد و ضریب خاموشی با کاهش طول موج افزایش می یابد. همچنین مقادیر محاسبه شده ثابت دی الکتریک نشان می دهد که این ماده از خاصیت دی الکتریکی خوبی برخوردار است.

مراجع

[۱] Scott, J. F. (۲۰۰۷). Applications of modern ferroelectrics. science,۳۱۵(۵۸۱٤), ۹٥٤-۹٥۹.

[۲] Zhang, W. F., Zhang, M. S., Yin, Z., Gu, Y. Z., Du, Z. L., & Yu, B. L. (۱۹۹۹). Large third-order optical nonlinearity in SrBi۲Ta۲O۹ thin films by pulsed laser deposition. Applied physics letters, ۷٥, ۹۰۲.

[۳] Aurivillius, B. (۱۹٥۰). Mixed Bismuth Oxides With Layer Lattices. ۲. Structure of Bi٤Ti۳O۱۲. Arkiv for kemi, ۱(٦), ٤۹۹-٥۱۲.

[٤] Yao, W. F., Wang, H., Xu, X. H., Cheng, X. F., Huang, J., Shang, S. X., ... & Wang, M. (۲۰۰۳). Photocatalytic property of bismuth titanate Bi ۱۲ TiO ۲۰ crystals. Applied Catalysis A: General, ۲٤۳(۱), ۱۸٥-۱۹۰.

[٥] Aurivillius, B. (۱۹٤۹). Dielectric relaxation in layered oxides of the Aurivillius phase family. Ark kemi, ۱, ٤٦۳.

[٦] Subbarao, E. C. (۱۹٦۱). Ferroelectricity in Bi ٤ Ti ۳ O ۱۲ and its solid solutions. Physical Review, ۱۲۲(۳), ۸۰٤.

[۷] S.L.Swartz,W.A.S, and J.V.Biggers,۱۹۸۱.ferroelectrics,۳۸،۷٦٥

[۸]Patterson, A. L. (۱۹۳۹). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. Physical review, ٥٦(۱۰), ۹۷۸.

[۹] Swanepoel, R. (۱۹۸٤). Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. Journal of Physics E: Scientific Instruments, ۱۷(۱۰), ۸۹٦.

[۱۰] Jia, C. H., Chen, Y. H., & Zhang, W. F. (۲۰۰۹). Optical properties of aluminum-, gallium-, and indium-doped Bi٤Ti۳O۱۲ thin films.