

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Wpływ prędkości rozwirowania oraz zawartości tlenu tytanu na grubość i chropowatość cienkich warstw kompozytowych PVP/TiO₂

P. Breyer^a, W. Lubos^a, J. Wójcik^a, P. Jarka^b, T. Tański^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: W przedstawionej pracy opisano proces wytworzenia cienkich warstw metodą zol-żel. W tym celu wykorzystano polimer poliwinylpyrrolidon (PVP) z różną zawartością wypełniacza w postaci cząstek tlenu tytanu (TiO₂) mieszanych za pomocą sonikatora ultradźwiękowego. Badania wytworzonych warstw dotyczyły analizy własności optycznych, takich jak absorpcja światła wykonane metodą UV/VIS oraz topografii powierzchni zbadanej za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM).

Abstract: The present study describes the process of producing thin layers by sol-gel method. For this purpose was used a polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer with a different content of titanium oxide mixed in ultrasonic sonicator. Obtained layers performed laboratory tests of optical properties such as light absorbance used UV/VIS method and surface topography by atomic force microscopy (AFM).

1. WPROWADZENIE

Metoda zol-żel jest to sposób syntezy chemicznej, który wykorzystuje reakcje chemiczne zachodzące w roztworach, a następnie przemianę roztworu wyjściowego w zol, zolu w żel i żelu w ciało stałe najczęściej o budowie amorficznej. W metodzie zol-żel jako materiał wyjściowy najczęściej stosuje się alkoholany czyli organiczne związki chemiczne. Podstawowymi reakcjami zachodzącymi podczas syntezy zol-żel są reakcje hydrolizy i jednoczesnej polikondensacji, które prowadzą do utworzenia sieci tlenkowej. Należy dokładnie wymieszać wszystkie składniki, aby synteza przebiegła pomyślnie. Do przeprowadzenia hydrolizy konieczne jest dodanie rozpuszczalnika, najczęściej w postaci alkoholu etylowego. Proces hydrolizy zachodzi szybciej w obecności katalizatora, który może mieć charakter kwasowy, jak i zasadowy. Reakcji hydrolizy towarzyszy przemiana roztworu w zol. Następnie zol nanosi się na podłoże i poddaje suszeniu. Suszenie ma na celu usunięcie rozpuszczalnika, a także zmniejszenie chropowatości warstw. Otrzymany w temperaturze pokojowej żel jest wygrzewany. W czasie wygrzewania następuje kontynuacja reakcji

polikondensacji, wydzielanie się wody i rozpuszczalnika, dochodzi do utleniania się części organicznych i zagęszczenia żelu. Proces wygrzewania prowadzony jest w temperaturach 150-250°C.

Największe trudności w syntezie zol-żel cienki warstw sprawia obróbka termiczna. Podczas niewłaściwie przeprowadzonego wygrzewania może dochodzić do pęknięć warstwy. Przyczynami powstawania pęknięć są naprężenia powstające podczas schnięcia lub plastyczne odkształcenie podłoża. Dodatkowo należy kontrolować lepkość zoli, ponieważ ta własność wpływa na proces nanoszenia warstwy oraz ma bezpośredni wpływ na ich grubość.

Wyróżnia się następujące techniki wytwarzania cienkich warstw metodami zol-żel:

- zanurzeniowa,
- wirowanie,
- odlewanie,
- natryskiwanie.

Produkty wytworzone metodami zol-żel znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia m.in. jako:

- powłoki ochronne. Metodami *spin coating* oraz *dip coating* otrzymuje się powłoki na optoelektronicznych komponentach, a także na szkłe i metalach,
- cienkie folie oraz włókna, które wykorzystuje się w sensorach optycznych oraz jako termoizolacje, a także w aplikacjach fotowoltaicznych,
- nanoproszki, wykorzystywane w stomatologii i aplikacjach biomedycznych.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Nanokompozyty PVP-TiO₂ znajdują zastosowanie w układach elektronicznych i optycznych. PVP został wybrany jako składnik organiczny dla kompozytów ze względu na swoje unikalne właściwości. Jest on wysoce rozpuszczalny w rozpuszczalnikach, takich jak alkohol, a także cechuje się znakomitą stabilnością cieplną i dużą wytrzymałością mechaniczną. Dodatkowo w wykonanych badaniach wykorzystano cząstki TiO₂ o wielkości 10-20 nm o czystości 99%.

Własności tlenku tytanu(IV)

- gęstość w temperaturze 25°C – 3,90 g/cm³,
- temperatura topnienia - 1850°C,
- współczynnik załamania światła – 2,554,
- długość wiązania Ti-O – 1,95Å,
- stabilność termiczna – 400-800°C,
- stała dielektryczna – 48,
- układ krystalograficzny – tetragonalny.

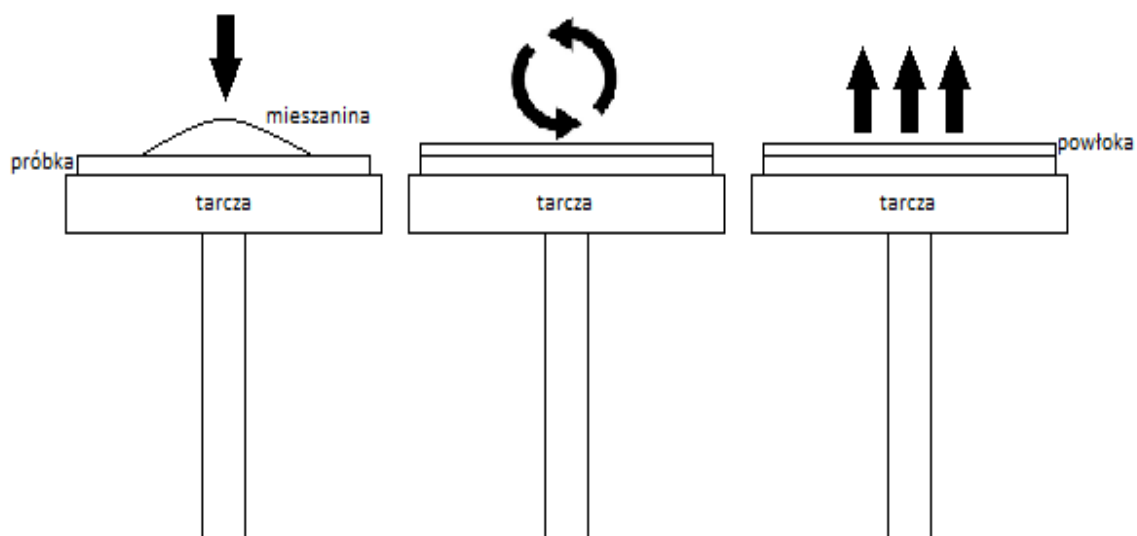
Spin coater to urządzenie wykorzystywane do wytwarzania cienkich warstw metodą rozwirowania. Element, na który nanoszony jest zol umieszcza się na obrotowej tarczy. Zsunieciu się elementu podczas obracania się tarczy zapobiega zastosowane podciśnienie. W pierwszym kroku na element, za pomocą pipety nakłada się wcześniej przygotowaną mieszaninę, która w skutek rozwirowania tworzy cienką warstwę. W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych wytwarzanie cienkich warstw metodą rozwirowania realizowane jest przy pomocy urządzenia *spin coater* WS-650 (rys.1). Podczas tworzenia

warstwy substancja pokrywa całą powierzchnię elementu, a jej nadmiar ścieka poza brzegi próbki. Tak przygotowany element poddaje się następnie suszeniu. W metodzie rozwirowania należy zachować odpowiednią proporcję pomiędzy mieszaniną i rozpuszczalnikiem, ponieważ ma ona bezpośredni wpływ na gęstość i lepkość mieszaniny. Schemat metody rozwirowania przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. *Spin coater* WS-650 do otrzymywania cienkich warstw zol-żel

Fig. 1. Spin coater WS-650 to applied sol-gel layers



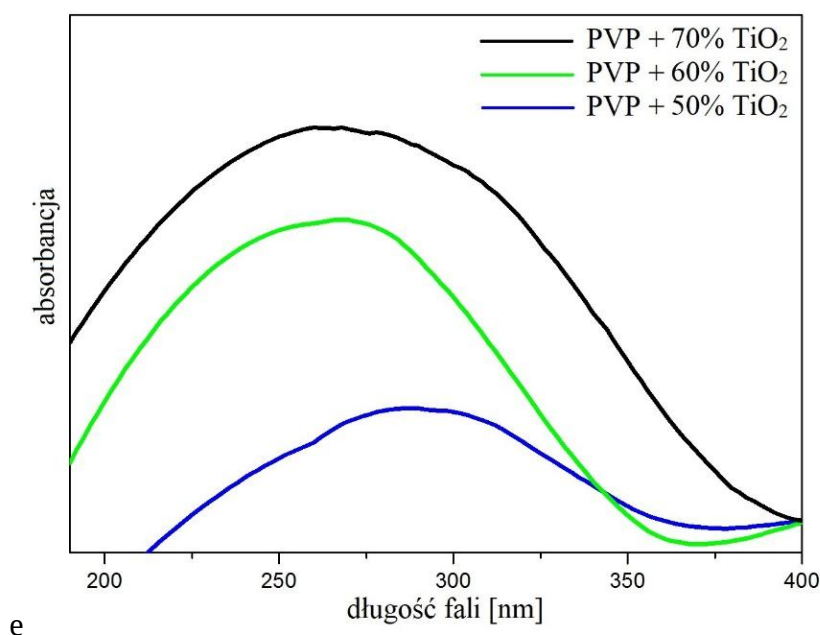
Rys. 2. Schemat rozwirowania za pomocą *spin coater*

Fig. 2. Graphic representation of *spin coater*

W celu wyznaczenia absorpcji otrzymane cienkie warstwy PVP-TiO₂ poddano badaniu na UV-VIS na urządzeniu Evolution 220 firmy Thermo-Scientific Company, a następnie przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM) firmy PARK zbadano ich stopień chropowatości oraz grubość.

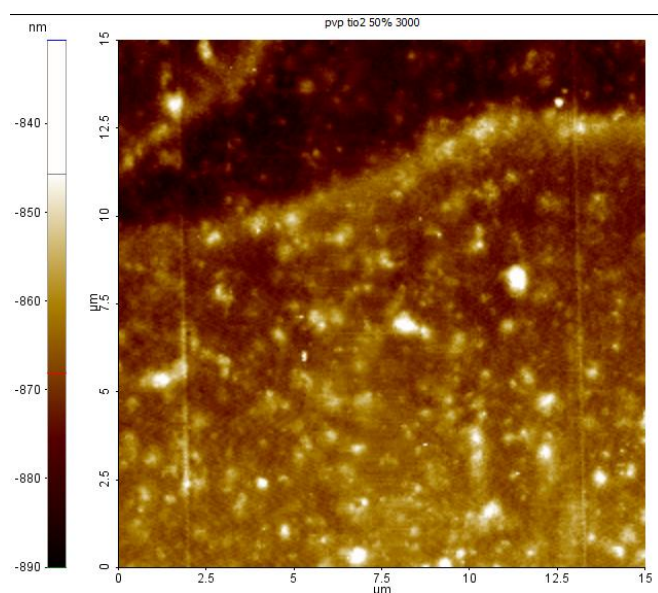
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Nanocząsteczkowy tlenek tytanu(IV) o osnowie PVP uzyskany metodą zol-żel poddano pomiarom absorpcji w zakresie promieniowania od 190 do 400 nm. Zbadany został wpływ ilości TiO₂ na wartość absorpcji wytworzonych kompozytów. Otrzymane wyniki badania przedstawiono na rysunku 3. Krzywe na rysunku 3 obrazują zmiany absorpcji dla różnych stężeń TiO₂ w zależności od długości fali. Analizując wykres można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia TiO₂ wzrasta wartość absorpcji warstw. Maksymalne pochłanianie światła występuje w zakresie długości fali $\lambda = 250$ nm.

Rys. 3. Wykres absorbancji warstw PVP-TiO₂*Fig.3. Absorbance graph of PVP-TiO₂ layers*

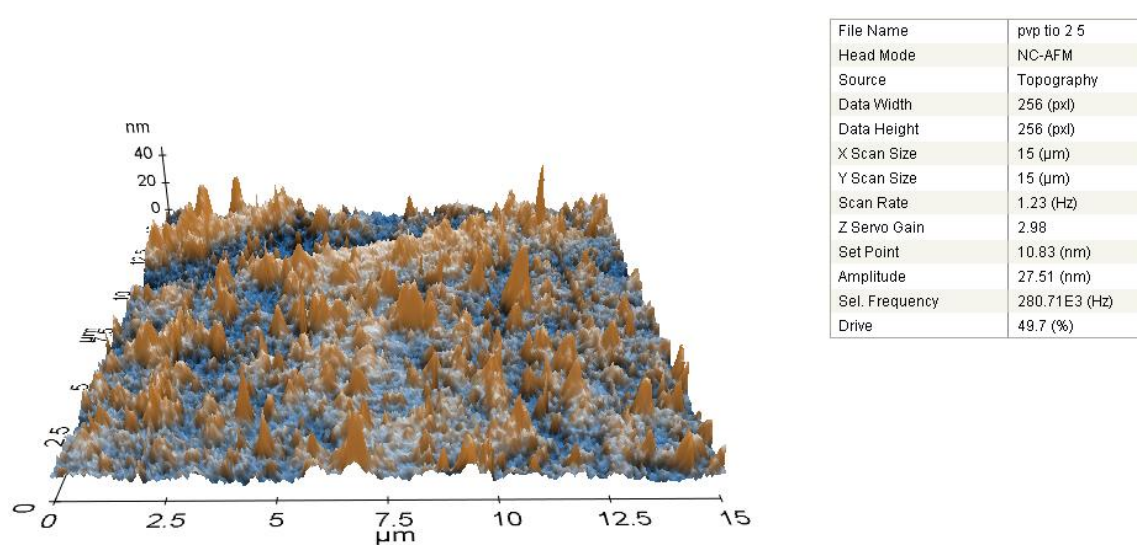
Na rysunkach poniżej przedstawiono obrazy topografii oraz chropowatości powierzchni nanokompozytu PVP-TiO₂ naniesionego na szkło. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych. Skanowanie przeprowadzono w rozdzielczości 256x256. Przygotowane warstwy składają się z mieszaniny cząstek TiO₂ otoczonych polimerem PVP. Dzięki analizie topografii powierzchni badanych próbek stwierdzono, że zawartości procentowe składników warstwy, jak i prędkość ich rozwirowania nie mają wpływu na chropowatość powierzchni. Chropowatość powierzchni warstw PVP-TiO₂ jest stosunkowo niska co może niekorzystnie wpływać na adhezję warstwy do szklanego podłoża.

PVP-50% TiO₂



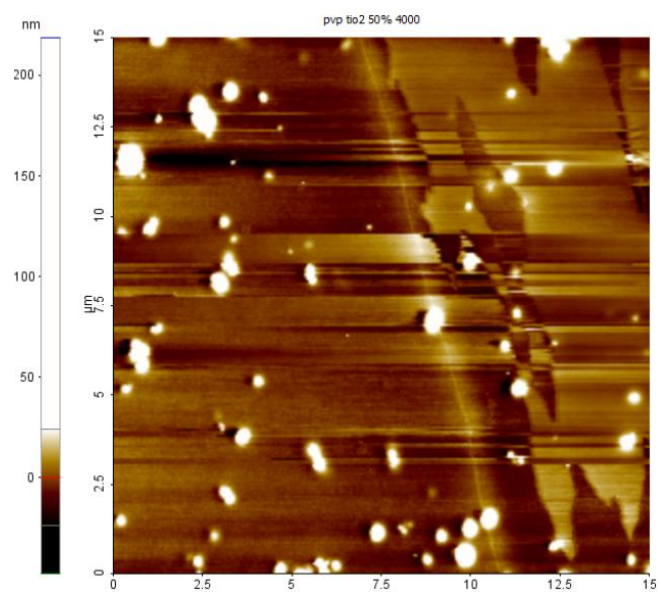
Rys. 3.1. Topografia warstwy PVP-50% TiO₂, prędkość rozwirowania 3000 orb./min

Fig. 3.1. Topography of PVP-50% TiO₂, speed of spin 3000 RPM

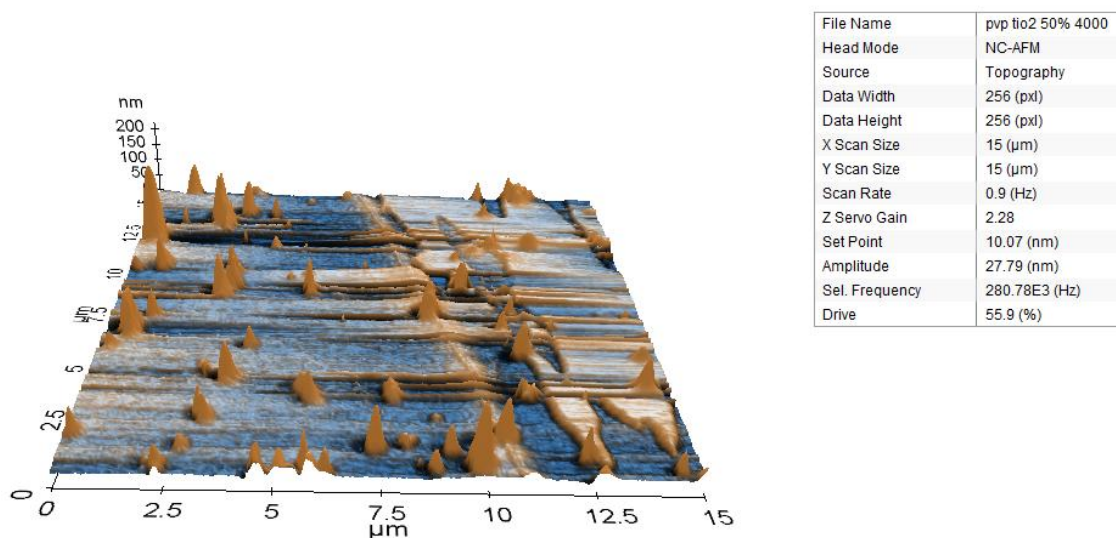


Rys. 3.2. Topografia warstwy PVP-50% TiO₂, prędkość rozwirowania 3000 orb./min

Fig. 3.2. Topography of PVP-50% TiO₂, speed of spin 3000 RPM

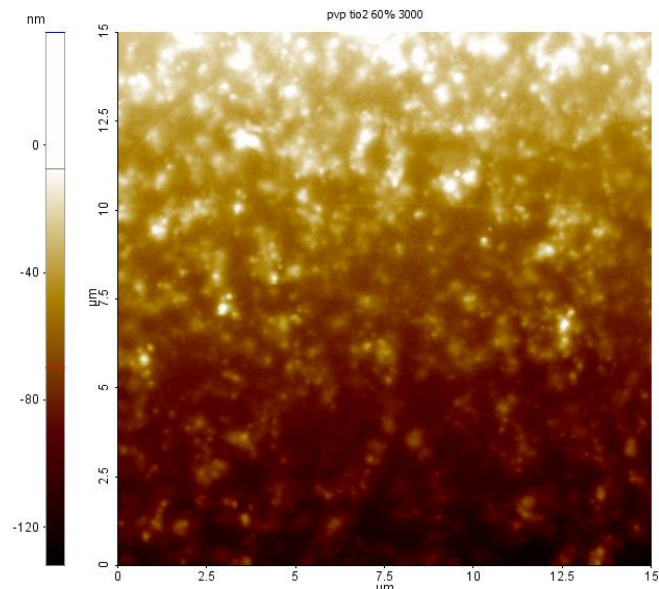


Rys. 3.3. Topografia warstwy PVP-50% TiO_2 , prędkość rozwirowania 4000 orb./min
 Fig. 3.3. Topography of PVP-50% TiO_2 , speed of spin 4000 RPM

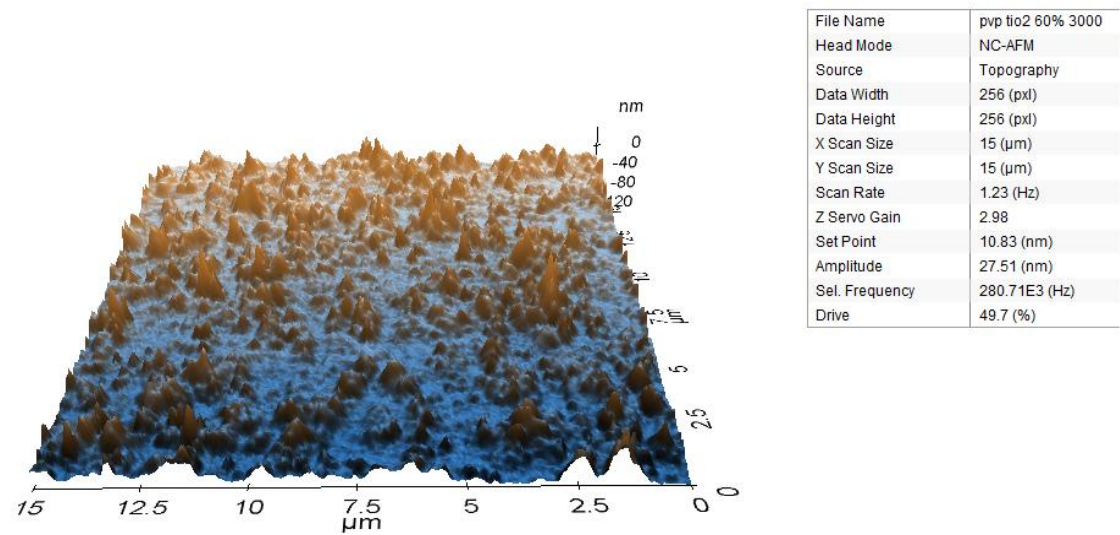


Rys. 3.4. Topografia warstwy PVP-50% TiO_2 , prędkość rozwirowania 4000 orb./min
 Fig. 3.4. Topography of PVP-50% TiO_2 , speed of spin 4000 RPM

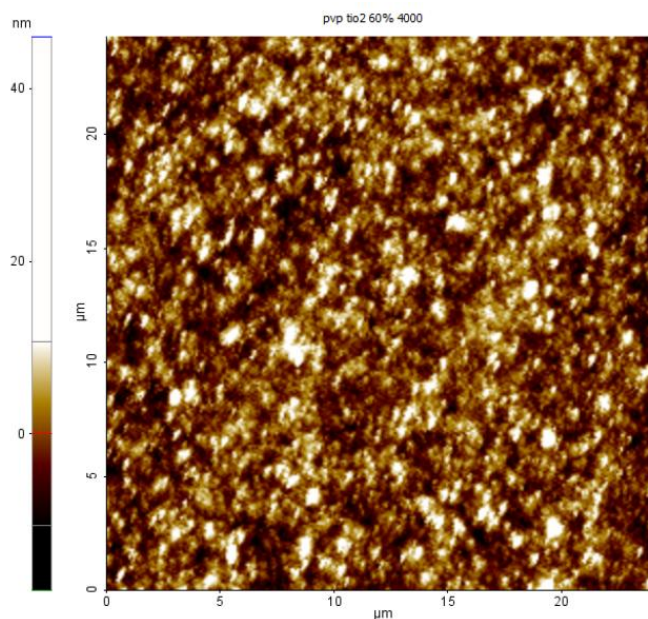
PVP-60% TiO₂



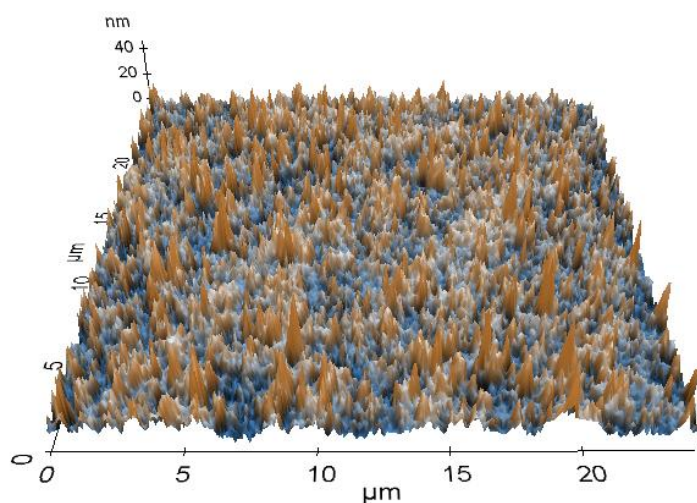
Rys. 3.5. Topografia warstwy PVP-60% TiO₂, prędkość rozwirowania 3000 orb./min
Fig. 3.5. Topography of PVP-60% TiO₂, speed of spin 3000 RPM



ys. 3.6. Topografia warstwy PVP-60% TiO₂, prędkość rozwirowania 3000 orb./min
Fig. 3.6. Topography of PVP-60% TiO₂, speed of spin 3000 RPM

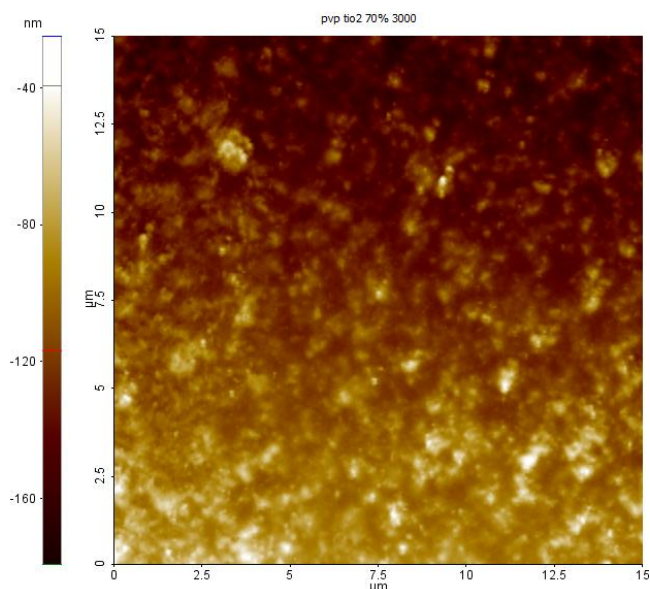


Rys. 3.7. Topografia warstwy PVP-60% TiO₂, prędkość rozwirowania 4000 orb./min
Fig. 3.7. Topography of PVP-60% TiO₂, speed of spin 4000 RPM

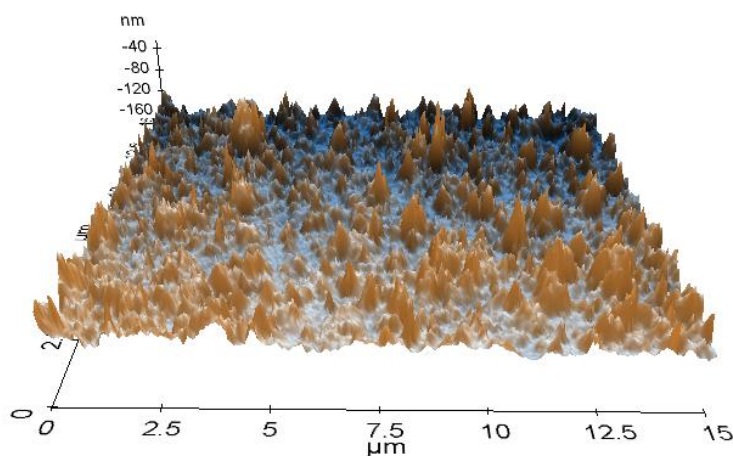


File Name	pvp tio2 60% 4000
Head Mode	NC-AFM
Source	Topography
Data Width	256 (pxl)
Data Height	256 (pxl)
X Scan Size	24.27 (μm)
Y Scan Size	24.27 (μm)
Scan Rate	1.19 (Hz)
Z Servo Gain	2.91
Set Point	10.39 (nm)
Amplitude	27.82 (nm)
Sel. Frequency	280.86E3 (Hz)
Drive	57.6 (%)

Rys. 3.8. Topografia warstwy PVP-60% TiO₂, prędkość rozwirowania 4000 orb./min
Fig. 3.8. Topography of PVP-60% TiO₂, speed of spin 4000 RPM

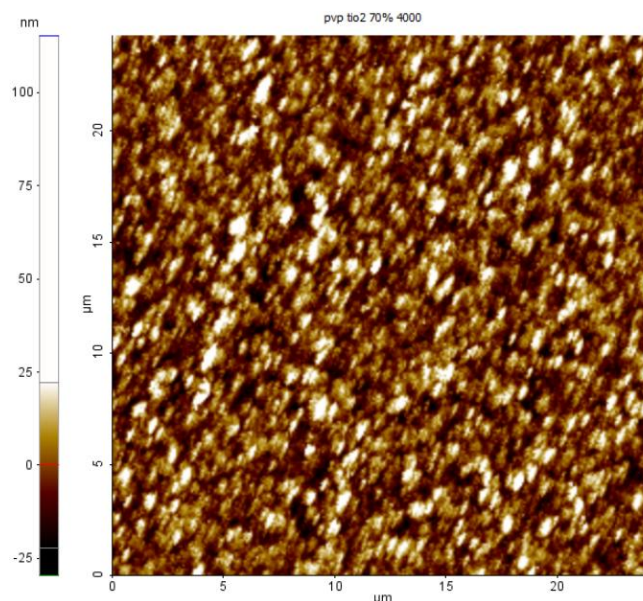
PVP-70% TiO₂

Rys. 3.9. Topografia warstwy PVP-70% TiO₂, prędkość rozwirowania 3000 orb./min
 Fig. 3.9. Topography of PVP-70% TiO₂, speed of spin 3000 RPM

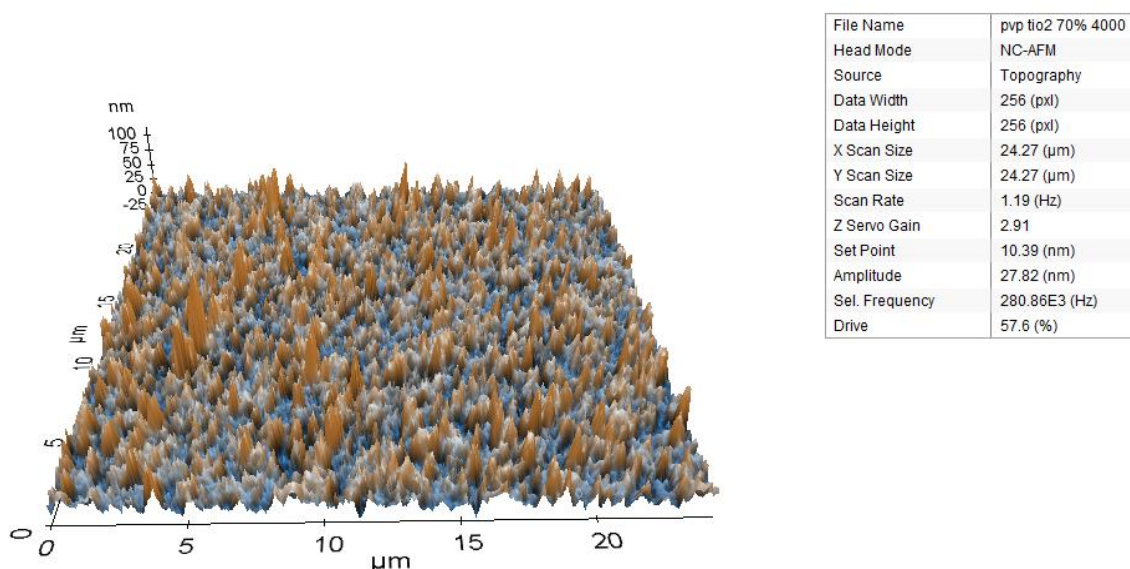


File Name	pvp tio2 70% 3000
Head Mode	NC-AFM
Source	Topography
Data Width	256 (pxl)
Data Height	256 (pxl)
X Scan Size	15 (μm)
Y Scan Size	15 (μm)
Scan Rate	1.23 (Hz)
Z Servo Gain	2.98
Set Point	10.83 (nm)
Amplitude	27.51 (nm)
Sel. Frequency	280.71E3 (Hz)
Drive	49.7 (%)

Rys. 3.10. Topografia warstwy PVP-70% TiO₂, prędkość rozwirowania 3000 orb./min
 Fig. 3.10. Topography of PVP-70% TiO₂, speed of spin 3000 RPM



Rys. 3.11. Topografia warstwy PVP-70% TiO₂, prędkość rozwirowania 4000 orb./min
 Fig. 3.11. Topography of PVP-70% TiO₂, speed of spin 4000 RPM



Rys. 3.12. Topografia warstwy PVP-70% TiO₂, prędkość rozwirowania 4000 orb./min
 Fig. 3.12. Topography of PVP-70% TiO₂, speed of spin 4000 RPM

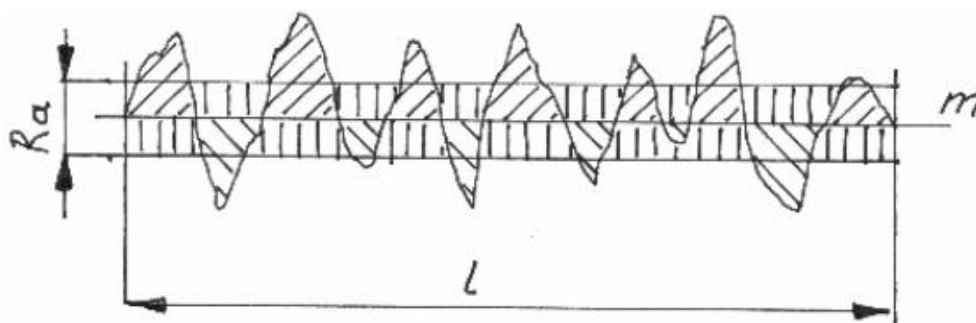
Grubość i chropowatość warstw

Zgodnie z normą „PN-EN ISO 4287:2010 „Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni. Metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni” dokonano oceny chropowatości powierzchni. Określono parametry R_a oraz R_q .

- R_a - średnie arytmetyczne odchylenie linii profilu od linii średniej

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l y dx = \frac{A}{l},$$

gdzie: A-pole między profilem a linią m;



Rys. 3.13 Graficzna interpretacja parametru R_a [5]

Fig. 3.13. Graphic interpretation of R_a parameter

Dokonano analizy profilu cienkich warstw, która polega na zmierzeniu różnicy pomiędzy podłożem i powierzchnią warstwy.

Wyniki pomiaru grubości warstw PVP-TiO₂ zamieszczono w tabeli 3.1. Próbki rozwirowane z prędkością 3000 obr./min wykazują grubość – 315,11; 296,93 i 278,84 μm kolejno dla warstw o 50, 60 i 70% zawartości TiO₂. Próbki rozwirowane z prędkością 4000 obr./min wykazują spadek grubości warstw o 10% dla 50% zawartości TiO₂, 14% dla 60% zawartości TiO₂ oraz aż o 36% w przypadku warstwy o 70% zawartości TiO₂ i kolejno wartości te wynoszą 286,24; 256,93 i 179,90 μm. Analiza tych danych pozwala stwierdzić, że sterując zawartością TiO₂ w cienkich warstwach wykonanych metodą zol-żel można zmniejszyć grubość tych warstw. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na ich grubość jest prędkość rozwirowania. Większe prędkości rozwirowania zmniejszają grubość warstw. Jednak nie można jednoznacznie stwierdzić jaka powinna być zawartość składników zolu oraz prędkość rozwirowania w celu otrzymania konkretnej grubości warstwy, a wartości te można wyznaczyć jedynie drogą eksperymentu.

Tablica 3.1 Grubość cienkich warstw PVP-TiO₂

Table.3.1. Thickness of PVP-TiO₂ layers

Zawartość TiO ₂ [%]	Prędkość rozwirowania [obr./min]	Grubość warstwy [μm]
50	3000	315,11
	4000	286,24
60	3000	296,93
	4000	256,85
70	3000	278,84
	4000	179,90

Wyniki badania stopnia chropowatości warstw zamieszczono w tabelicy 3.2. Średnie wartości współczynnika R_a dla warstw o 50% zawartości TiO_2 wynoszą 21,64 oraz 23,33 nm, dla warstw o 60% zawartości TiO_2 R_a – 24,51 i 22,89 nm, i dla warstw o 70% zawartości TiO_2 R_a – 22,84 i 21,33 nm. Żadna z warstw nie wykazuje wyraźnego wzrostu lub spadku stopnia chropowatości. Uzyskane wyniki wskazują, że warstwy PVP- TiO_2 posiadają niską chropowatość, co wynika prawdopodobnie ze stanu kompozytowej struktury warstw, w których to osnowa PV szczelnie wypełnia warstwę wokół cząstek TiO_2 .

Tablica 3.2 Chropowatość cienkiej warstwy PVP- TiO_2

Table 3.2. Roughness of PVP- TiO_2 layers

Zawartość TiO_2 [%]	Prędkość rozwirowania [obr./min]	R_a [nm]			Wartość średnia R_a , [nm]
50	3000	6,01	26,89	32,02	21,64
	4000	23,21	19,59	27,18	23,33
60	3000	23,27	22,25	28,01	24,51
	4000	21,11	18,56	29,01	22,89
70	3000	21,27	24,21	23,02	22,84
	4000	20,21	18,46	25,34	21,33

4. PODSUMOWANIE

Celem pracy było określenie wpływu prędkości rozwirowania oraz zawartości tlenku tytanu(IV) na grubość i chropowatość cienkich warstw kompozytowych TiO_2 o osnowie PVP wykonanych metodą zol-żel. Z przeprowadzonych badań grubości warstw wynika, że zarówno prędkość rozwirowania jak i zawartość procentowa TiO_2 mają wpływ na grubość powłoki. Zwiększenie prędkości rozwirowania z 3000 do 4000 obr./min spowodowało zmniejszenie grubości powłok o 10% dla warstwy PVP-50% TiO_2 , o 14% dla warstwy PVP-60% TiO_2 oraz o 36% dla warstwy PVP-70% TiO_2 .

Dzięki analizie profilu porównano chropowatość otrzymanych warstw. Parametr chropowatości (R_a) w przypadku wszystkich badanych próbek to zaledwie ok. 3 nm, natomiast (R_q) to ok. 3,5 nm. Potwierdzono, że prędkość rozwirowania, jak i zawartość procentowa składników kompozytowej warstwy nie mają wpływu na chropowatość powierzchni.

Zawartość cząstek TiO_2 w warstwie ma wpływ na jej absorbancję. Im większa jest zawartość tlenku tytanu(IV) tym większa jest absorbancja, co przedstawia rys. 3.

5. WNIOSKI

- Zawartość TiO_2 w nanokompozycie o osnowie PVP ma wpływ na absorbancję cienkich warstw wykorzystywanych w ogniwach fotowoltaicznych. Wraz ze wzrostem udziału TiO_2 rośnie absorbancja warstwy.
- Prędkość rozwirowania oraz udział procentowy cząstek TiO_2 mają wpływ na grubość powłoki. Im większa jest prędkość oraz zawartość cząstek TiO_2 tym powłoki są cieńsze.
- Stężenie procentowe cząstek TiO_2 w warstwie, jak i prędkość rozwirowania nie zmieniło znacząco wartości chropowatość powierzchni.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, M. Szindler: Sol gel TiO_2 antireflection coatings for silicon solar cells. "Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol.52. Maj 2012.
2. K. Norrman, Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N.B.. *Studies of spin-coated polymer films*. „AnnualReportsSection "C" (PhysicalChemistry)", s. 174–201, 2005.
3. E. Grabowska; Rozprawa Doktorska: Otrzymywanie nowych fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności w świetle UV oraz Vis, Gdańsk 2011.
4. Mao-Ping Zehng, Yan-Ping Jim, Guo- Liang Jin, Ming-Yuan Gu, Characterization of TiO_2 -PVP nanocomposites prepared by the sol-gel metod
5. Norma PN-EN ISO 4287:2010 „Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni. Metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni”