



Morfologia powierzchni cienkich warstw zol-żel

M.M. Szindler^a, M. Szindler^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych
email: magdalena.szindler@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: marek.szindler@polsl.pl

Streszczenie: W pracy scharakteryzowano metodę zol-żel otrzymywania powłok z fazy ciekłej. Przedstawiono wyniki badań morfologii powierzchni cienkich warstw TiO_2 osadzonych metodą rozwirowania. Badania wykonano na mikroskopie sił atomowych i skaningowym mikroskopie elektronowym.

Abstract: In the paper was characterized the sol-gel method, the coating of the liquid phase. Presents the results of studies of surface morphology of TiO_2 thin films deposited by spin coating method. The study was performed by atomic force microscope and scanning electron microscope.

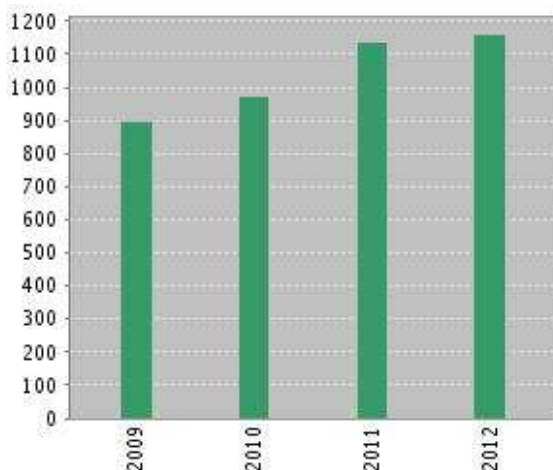
Słowa kluczowe: metoda zol-żel, tlenek tytanu, mikroskop sił atomowych

1. WPROWADZENIE

Metoda zol-żel umożliwia otrzymywanie powłok z fazy ciekłej. W porównaniu do technologii CVD, PVD technologia zol-żel wymaga znacznie mniej skomplikowanych urządzeń, mniejszych nakładów finansowych, a nakładanie warstw nie wymaga wysokiej temperatury [1,2,3]. Dzięki w/w zaletom metoda zol-żel, znana już od dłuższego czasu, nadal stanowi atrakcyjny i nowoczesny kierunek rozwoju inżynierii materiałowej, w tym przede wszystkim inżynierii powierzchni [3]. Świadczy o tym raport ilości publikacji dotyczących metody zol-żel w ostatnich latach oraz ilości cytowań (rys. 1, rys. 2). Można zauważyć ciągły wzrost zainteresowania metodą zol-żel otrzymywania powłok z fazy ciekłej.

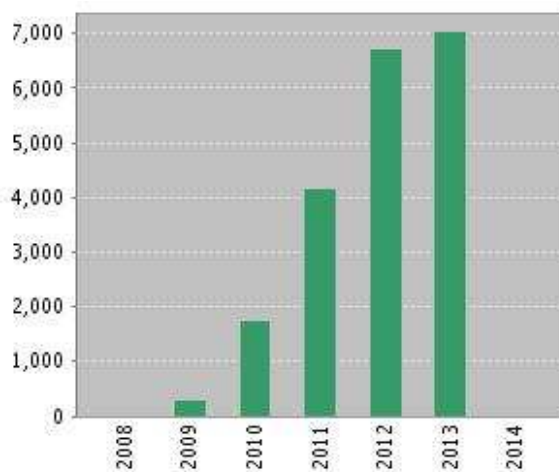
Metoda zol-żel polega na sporządzeniu roztworów koloidalnych (zoli) w wyniku hydrolizy i kondensacji użytych prekursorów (rys. 3). Roztworem koloidalnym nazywamy dwuskładnikowy układ, który składa się z fazy rozpraszającej (rozpuszczalnika) i rozproszonej (cząstki

koloidalne wielkości nanometrycznej). Cechą charakterystyczną roztworu koloidalnego jest stopień rozproszenia (dyspersji) cząstek. Jeżeli cząstki fazy rozproszonej mają jednakową wielkość, układ nazywa się monodispersyjnym, jeżeli różnią się wielkościami cząstek koloidalnych, układem polidispersyjnym. Układy koloidalne z fazą rozpraszającą ciekłą nazywamy zolami, natomiast gdy ośrodkiem dyspersyjnym jest woda, mówimy o hydrozolah. Rozróżnia się również aerozole, w których ośrodkiem dyspersyjnym jest powietrze [5,6,7].



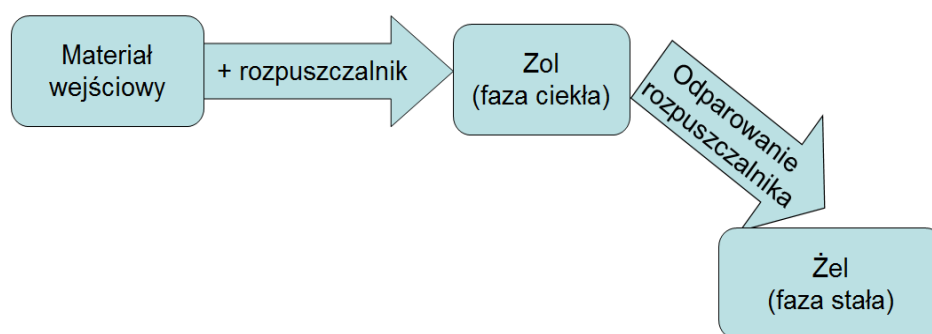
Rysunek 1. Raport dotyczący liczebności opublikowanych artykułów w dziedzinie inżynieria materiałowa na temat metody zol-żel na podstawie bazy danych *Web of Knowledge* [4]

Figure 1. The report on the number of published articles in the field of materials engineering on the sol-gel method based on the database Web of Knowledge [4]



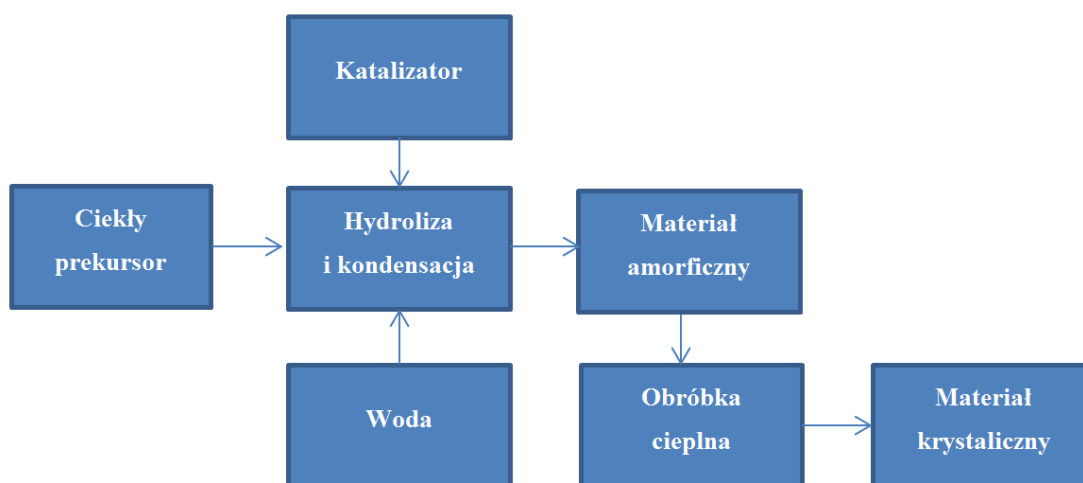
Rysunek 2. Raport dotyczący ilości cytowań opublikowanych artykułów w dziedzinie inżynieria materiałowa dotyczących metody zol-żel na podstawie bazy danych *Web of Knowledge* [4]

Figure 2. The report on the amount of citations of published articles in the field of materials engineering on the sol-gel method based on the database Web of Knowledge [4]



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie metody zol-żel
 Figure 3. Schematic representation of the sol-gel method

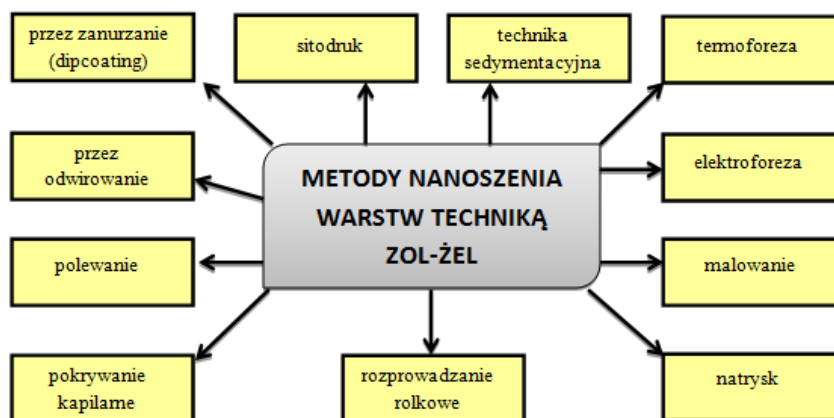
Ważną rolę w metodzie zol-żel pełnią reakcje hydrolizy i kondensacji. Hydrolizą nazywamy wzajemne oddziaływanie jonów soli z wodą, w której ta sól jest rozpuszczana. Hydrolizie ulegają sole słabych kwasów i mocnych zasad dając odczyn alkaliczny, sole mocnych kwasów i słabych zasad dając odczyn kwaśny oraz sole słabych kwasów i słabych zasad dając odczyn obojętny, słabo kwaśny lub słabo zasadowy. Zaawansowany proces kondensacji, połączony najczęściej z odparowaniem rozpuszczalnika, prowadzi do żeli, z których można osadzić cienkie warstwy materiału o strukturze amorficznej. Wprowadzenie dodatkowej obróbki cieplnej umożliwia osadzenie materiałów o strukturze krystalicznej (rys. 4) [8,9].



Rysunek 4. Schemat otrzymywania materiałów amorficznych i krystalicznych metodą zol-żel [9]
 Figure 4. Scheme for preparing amorphous and crystalline materials by sol-gel method [9]

Metodą zol-żel można pokrywać różnego rodzaju podłoża, ceramiczne w tym szklane, metalowe bądź polimerowe [10,11,12,13]. Znaczenie ma natomiast chropowatość oraz czystość pokrywanej powierzchni. Metoda zol-żel umożliwia równomierne pokrycie jedynie powierzchni o niskiej chropowatości. Natomiast od sposobu przygotowania podłoża w dużej mierze zależy jakość otrzymanej warstwy. Stąd pokrywane podłoża najczęściej jest odfuszczone, a następnie płukane przy pomocy płuczki ultradźwiękowej w odpowiednich związkach (np. aceton i metanol) oraz suszone przy użyciu wirówki laboratoryjnej.

Powłoki wytwarzane metodą zol-żel mogą być nanoszone różnymi technikami, poprzez zanurzanie, wirowanie, odlewanie lub natryskiwanie (rys. 5). Każda technika charakteryzuje się wybranymi parametrami technologicznymi, które mają znaczący wpływ na własności i jakość osadzonych warstw.



Rysunek 5. Metody nanoszenia warstw techniką zol-żel [14]

Figure 5. The methods of applying layers of sol-gel technique [14]

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Materiał i metodyka badań

Cienkie warstwy TiO_2 naniesiono metodą rozwirowania „*spin coating*”. Do przygotowania roztworów wykorzystano: jako prekursor izopropoksyd tytanu, alkohol etylowy bezwodny jako rozpuszczalnik i kwas solny jako katalizator. Przygotowano dwa roztwory o różnym stężeniu izopropoksydu tytanu i alkoholu etylowego (odpowiednio A – 1:6 i B – 1:8) Roztwory rozwirowano z prędkością 2000, 3000 i 4000 obr/min na polerowanym krzemie monokrystalicznym. Naniesione warstwy poddano dodatkowej obróbce cieplnej w temperaturze 300°C (tab. 1).

Tablica 1. Warunki osadzania warstw TiO_2

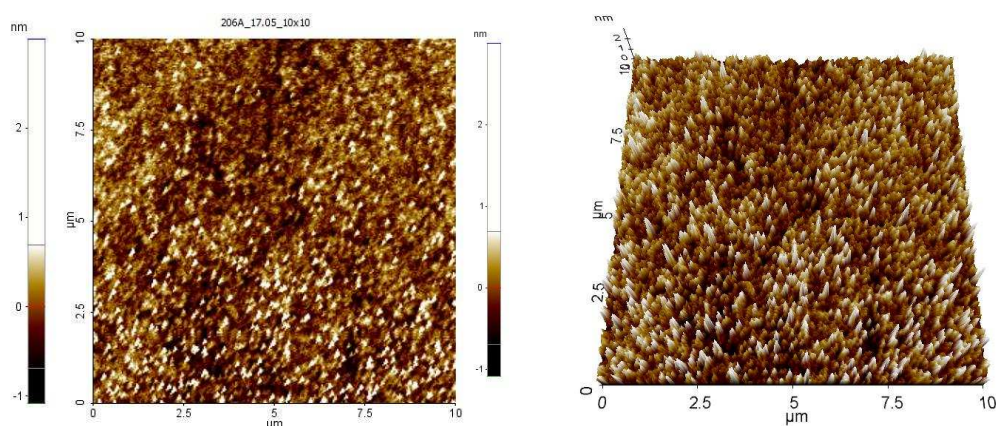
Table 1. Conditions for vapor deposition of TiO_2 layers

Oznaczenie cienkiej warstwy	Oznaczenie roztworu	Prędkość rozwirowania, obr/min	Temperatura wygrzewania, $^\circ\text{C}$
A1	A	2000	300
A2		3000	
A3		4000	
B1	B	2000	
B2		3000	
B3		4000	

Morfologię powierzchni badano przy użyciu mikroskopu sił atomowych XE-100 w trybie bezkontaktowym. Chropowatość powierzchni scharakteryzowano przy użyciu oprogramowania XEI. Wykonano również badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz specjalnej przystawki EDS do analizy składu chemicznego.

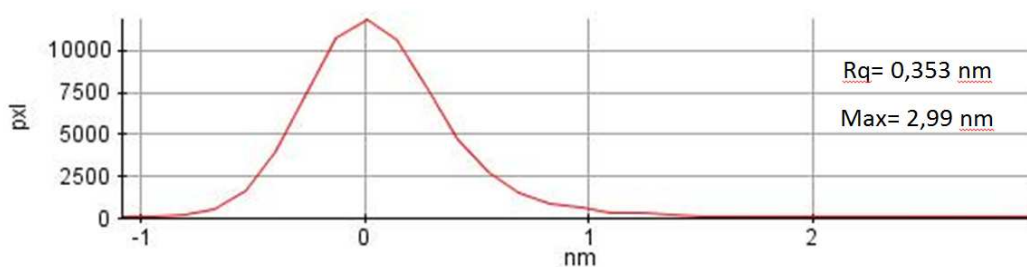
2.2. Wyniki

Na rysunku 6 przedstawiono obraz AFM topografii powierzchni cienkiej warstwy TiO_2 otrzymanej metodą rozwirowania. Warstwa charakteryzuje się równomierną powierzchnią bez wyraźnych wydzielen. Również analiza chropowatości z wykorzystaniem oprogramowania XEI potwierdza, że średnie odchylenie kwadratowe nie przekracza 0,353 nm a maksymalna nierówność 3 nm (rys. 7). Na rysunku 8 przedstawiono widmo EDS warstwy TiO_2 z charakterystycznymi pikami dla Si, Ti oraz O oraz obraz z mikroskopu SEM potwierdzający wyniki otrzymane na mikroskopie AFM.



Rysunek 6. Obraz z mikroskopu AFM topografia powierzchni cienkiej warstwy TiO_2 rozwirowanej z roztworu A z prędkością 4000 obr/min: a) widok 2D, b) widok 3D

Figure 6. AFM image of the surface topography of the TiO_2 thin layer of solution A spin at 4000 rev/min: a) 2D view, b) 3D view

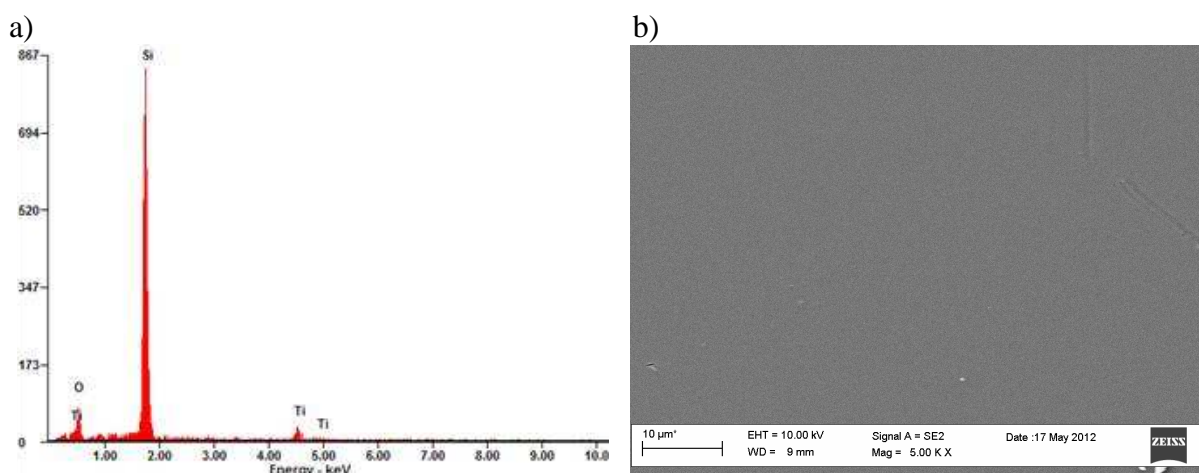


Rysunek 7. Histogram rozkładu nierówności powierzchni cienkiej warstwy TiO_2 rozwirowanej z roztworu A z prędkością 4000 obr/min

Figure 7. Histogram distribution of surface roughness of a thin layer of TiO_2 of solution A spin at 4000 rev/min

3. PODSUMOWANIE

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, iż metoda zol-żel otrzymywania powłok z fazy ciekłej umożliwia równomierne pokrywanie podłoży o niskiej chropowatości. Chropowatość powierzchni warstwy TiO_2 rozwirowanej z prędkością 4000 obr/min nie przekroczyła 3 nm a średnie odchylenie kwadratowe $R_q=0,353$ nm. Metoda zol-żel może znaleźć zastosowanie między innymi w elektronice, optoelektronice czy fotowoltaice.



Rysunek 8. Warstwa TiO_2 rozwinięta z roztworu A z prędkością 4000 obr/min: a) analiza EDS, b) obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Figure 8. *SpinTiO₂* layer with a solution at 4000 rev/min: a) EDS analysis, b) a scanning electron microscope

LITERATURA

1. M. Wysięcki, A. Biedunkiewicz, Wytwarzanie nanometrycznych węglików i azotków tytanu metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa XXIV/6* (2003) 421-423.
2. M. Wysięcki, P. Noworol A. Biedunkiewicz, Otrzymywanie proszków TiC/VC metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa XXIV/6* (2003) 424-426.
3. A. Biedunkiewicz, Charakterystyka powłok TiC wytworzonych techniką zol-żel na ceramice tlenkowej, *Inżynieria Materiałowa XXIII/5* (2002) 364-367.
4. Strona internetowa: <http://apps.webofknowledge.com>
5. T. Penkala, *Podstawy chemii ogólnej cz. 1*, PWN, Warszawa, 1982.
6. B. Jasiński, *Chemia ogólna*, AGH, Kraków, 1998.
7. L. Pajdowski, *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa, 2002.
8. E.I. Matusiewicz, J. Matusiewicz, *Chemia*, WSiP, Warszawa, 1998.
9. J. Głuszek, *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel*, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 1998.
10. Y. Dong, Q. Zhao, S. Wu, X. Lu, Ultraviolet-shielding and conductive double functional films coated on glass substrates by sol-gel process, *Journal of Rare Earths* 28/1 (2010) 446-450.
11. M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, Preparation and properties of Sb-doped SnO_2 /metal substrates by sol-gel and dip coating, *Ceramics International* 33/4 (2007) 625-629.
12. M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, J.M. Herrmann, Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols, *Thin Solid Films* 429/1-2 (2003) 13-21.
13. K. Hwang, J. Song, B. Kang, Y. Park, Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates, *Surface and Coatings Technology* 123/2-3 (2000) 252-255.
14. Strona internetowa: <http://www.oknoserwis.pl>