

افزایش نامتعارف نظم مزوحفره ای در اثر کلسینه کردن لایه نازک تیتانیم دی اکسید و بررسی خواص اپتیکی آن

سیمین جانی تبار درزی*

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۸/۰۴

چکیده

در این تحقیق لایه نازکی از نانوذرات تیتانیم دی اکسید با متوسط قطر ذرات 8nm بر روی شیشه تهیه و خواص بلوری و نوری آن قبل و بعد از کلسینه کردن بررسی گردید. الگوی XRD با زاویه پایین نشان داد که لایه نازک تیتانیم دی اکسید قبل از کلسینه کردن دارای ساختار مزوحفره ای است و بر خلاف معمول، کلسینه کردن سبب افزایش طبیعت مزوحفره ای آن شده است. الگوی XRD با زاویه پایین لایه نازک تیتانیم دی اکسید قبل و بعد از کلسینه کردن، سه پیک مشخص کننده آرایش شبه هگزاگونالی را نشان داد. همچنین ثابت شبکه نمونه با بکارگیری اندیس های میلر صفحه (۱۰۰)، قبل و بعد از کلسینه کردن به ترتیب $147/57$ و $143/48 \text{ \AA}$ محاسبه شد. طیف عبور نور لایه نازک تیتانیم دی اکسید نشان دهنده یک تغییر مکان آبی در لبه جذب و نیز افزایش شفافیت آن بعد از کلسینه کردن است. بر اساس محاسبات نوری شکاف انرژی غیر مستقیم لایه نازک کلسینه شده $3/69 \text{ eV}$ ، ضریب شکست لایه نازک $1/54$ و درصد تخلخل ذرات تشکیل دهنده آن 67% تعیین شد.

واژگان کلیدی: تیتانیم دی اکسید، ثابت شبکه، کلسینه کردن، شکاف انرژی، لایه نازک

۱-مقدمه

دی اکسید تیتانیم (TiO_2) یک ماده معدنی است که در سه فاز بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد. آناتاز با شکاف انرژی $3/2 \text{ eV}$ ، فوتوکاتالیزور بسیار مناسبی جهت حذف آلاینده های آلی است. بنابراین تلاش های بسیاری به منظور تولید لایه نازک خودپاکساز آناتاز بر سطح شیشه و مواد دیگر انجام گرفته است [۱]. عمل خودپاکسازی با استفاده از جذب نور خورشید در سطح ذرات دی اکسید تیتانیم انجام می شود. جذب فوتون ها سبب تولید الکترون و حفره در ذرات تیتانیم دی اکسید می شود. حفره ها می توانند با ذرات آلاینده آلی جذب سطحی شده برهمکنش داده و آنها را اکسید کنند. بنابراین ذرات آلی نشسته بر سطح لایه نازک در نهایت تبدیل به CO_2 و آب شده، از سطح آن زدوده می شوند [۲].

به منظور اصلاح خواص و بالا بردن کارایی دی اکسید تیتانیم تلاش های زیادی انجام شده است. روش های سنتزی که منجر به تولید ذرات TiO_2 نانو ساختار می شوند، می توانند در این راه بسیار نوید بخش باشند. ساختارهای نانو با القای اثر

* نویسنده مسوول: استادیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، صندوق پستی: ۸۴۸۶/۱۱۳۶۵، تلفن ۸۸۲۲۱۱۱۷، نمابر ۸۸۲۲۱۱۱۶ sjanitabar@aeoi.org

اندازه کوانتومی^۱، می تواند نقش مؤثری در کنترل رفتارهای فوتوالکتروشیمیایی و فوتوکاتالیزوری این ماده داشته باشند. بر اساس اثر کوانتومی، وقتی اندازه ذرات یک ماده کاهش می یابد، سرعت باز ترکیب الکترون ها و حفره ها در آن به طرز فزاینده ای کم می شود. به دلیل آنکه سطح ذرات در این حالت بسیار زیادتر شده، الکترون ها و حفره ها خیلی سریع تر به سطح ذرات و مکان انجام واکنش، می رسند [۳-۵]. در نتیجه تا حدود زیادی از واکنش نامطلوب باز ترکیب الکترون و حفره جلوگیری می شود. بنابراین سنتز دی اکسید تیتانیوم به صورت نانو ذرات، ذرات مزوحفره^۲ و به طور کلی سنتز دی اکسید تیتانیوم نانو ساختار با ناحیه سطح بالا می تواند سبب افزایش کارایی و اصلاح خواص آن شود.

روش قالب گیری از کریستال مایع، روشی است که طی آن با تجمع مایسل ها و تشکیل کریستال مایع و سپس تراکم پیش ماده TiO_2 یک ساختار هیبریدی آلی- معدنی تشکیل می شود و در مرحله بعدی پس از تثبیت آرایش، قالب کریستال مایع با کلسینه شدن خارج می شود و تنها ساختار نانوحفره باقی می ماند. نحوه قرارگیری و چیدمان مایسل های حاصل، شکل نانوحفره محصول را تعیین می کند به طوری که ساختارهای مختلف ساختار نانو حفره محتمل می شود [۶].

امروزه تهیه لایه نازک های تیتانیا با روش های مختلفی مانند CVD^۳ لایه نشانی به روش تبخیر شیمیایی [۷]، MBE^۴ اپیتکس اشعه مولکولی [۸]، سل-ژل [۹]، هیدروترمال [۱۰] و سولوترمال [۱۱] انجام می شود. از بین این روش ها سل-ژل به دلیل ارزان بودن فرایند و سادگی کار بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. ساخت لایه نازک های TiO_2 با ضخامت پایین، با روشهایی مانند افشانه کردن^۵، لایه نشانی چرخشی^۶ و روش غوطه ورسازی^۷ گزارش شده است [۱۲]. در روش افشانه کردن حصول لایه نازک کاملاً یکنواخت امکان پذیر نیست و ساخت دستگاههای لازم جهت استفاده از روش لایه نشانی چرخشی پرهزینه است. با توجه به اینکه بکارگیری روش غوطه ورسازی امکان لایه نازک دهی یکنواخت اشیا و اشکال نامنظم را نیز می سازد و از طرفی دستگاه مورد استفاده در این روش با هزینه پایین قابل ساخت است، در این کار تحقیقاتی از این روش لایه نازک دهی استفاده شد. لایه نازک تهیه شده قبل و بعد از کلسینه کردن مشخصه یابی شد و خواص نوری آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد و حلال های مورد استفاده

¹ Quantum size effect

² Mesoporous

³ Chemical Vapor Deposition

⁴ Molecular Beam Epitaxy

⁵ Spray

⁶ Spin Coating

⁷ Dip-coating

کوپلیمر سه واحدی پلورونیک^۱ P-123 با فرمول بسته $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})_n$ با متوسط وزن مولکولی ۵۸۰۰ گرم از شرکت آلدریج، تیتانیوم تتراکلراید از شرکت فلوکا، هیدروکسید سدیم، اسید فلوریدریک و اتانل از شرکت مرک خریداری شدند.

۲-۲- دستگاه‌ها

جهت شناسایی و مطالعات نوری لایه نازک نانو ساختار دی‌اکسید تیتانیوم از آنالیزهای TGA-DSC با استفاده از دستگاه Rhenometric Scientific unit مدل STA 1500، آنالیزهای wide angle XRD و low angle XRD دستگاه، آنالیز TEM دستگاه Philips مدل X-pert، آنالیزهای SEM و EDX با استفاده از دستگاه Philips مدل XL-300، آنالیز BET با استفاده از دستگاه Chembet مدل 3000 و اسپکتروسکوپی UV-Vis دستگاه UV-Shimadzu مدل UV 2100 استفاده شد.

۲-۳- تهیه لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم

۱ گرم سورفاکتانت غیر یونی P123 در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل و به مدت ۱ ساعت همزده و سپس دمای آن با استفاده از حمام آب و یخ تنظیم و به صفر درجه سانتیگراد رسانده شد. سپس ۱ میلی لیتر تیتانیوم تتراکلراید قطره قطره و تحت همزدن مداوم به این محلول شفاف افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به آرامی همزده شد. در این مرحله سل مورد نیاز برای ساخت لایه نازک TiO_2 محیا گردید. سپس لایه نازک تیتانیوم دی‌اکسید با روش غوطه ورسازی بر سطح اسلایدهای شیشه ای تهیه شد. قبل از تهیه لایه نازک، ابتدا اسلایدهای مورد نظر به مدت ۵ دقیقه در محلول رقیقی از HF تحت تابش دهی امواج ماوراء صوت قرار گرفت و سپس با محلول ۰/۰۱ مولار NaOH شستشو داده شد. اسلایدهای شیشه ای پس از آماده سازی، به وسیله دستگاه لایه نازک دهنده با روش غوطه ورسازی، در سل TiO_2 فرو برده و به آرامی خارج شدند. سل نشسته بر سطح شیشه در دمای محیط تبدیل به ژل و در نهایت خشک شد. تعدادی از اسلایدهای شیشه ای لایه نازک داده شده به مدت ۴ ساعت در دمای $550^{\circ}C$ کلسینه شدند.

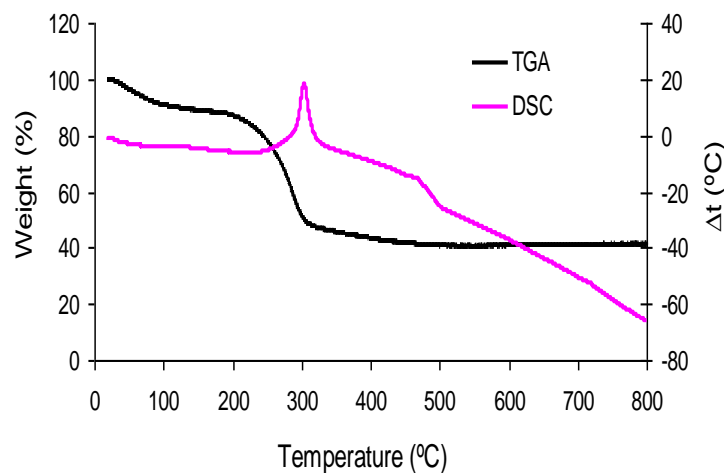
۳- نتایج

۳-۱- مطالعه خواص ساختاری و نوری لایه نازک نانو ساختار TiO_2 قبل و بعد از عملیات حرارتی

به منظور بررسی مقاومت دمایی و تعقیب انتقالات فازی محتمل در جریان کلسینه کردن، مقداری ماده از سطح شیشه لایه نازک داده شده کلسینه نشده، خراش داده، جمع آوری و مورد آنالیزهای کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) قرار گرفت. شکل (۱) نشان دهنده آنالیزهای حرارتی (TG-DSC) لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم قبل از کلسینه کردن است. بر اساس آنالیز TG افت وزن ماده در سه مرحله اتفاق افتاده است. مرحله اول مربوط به حذف مولکول های آبی

1. Triblock copolymer Pluronic

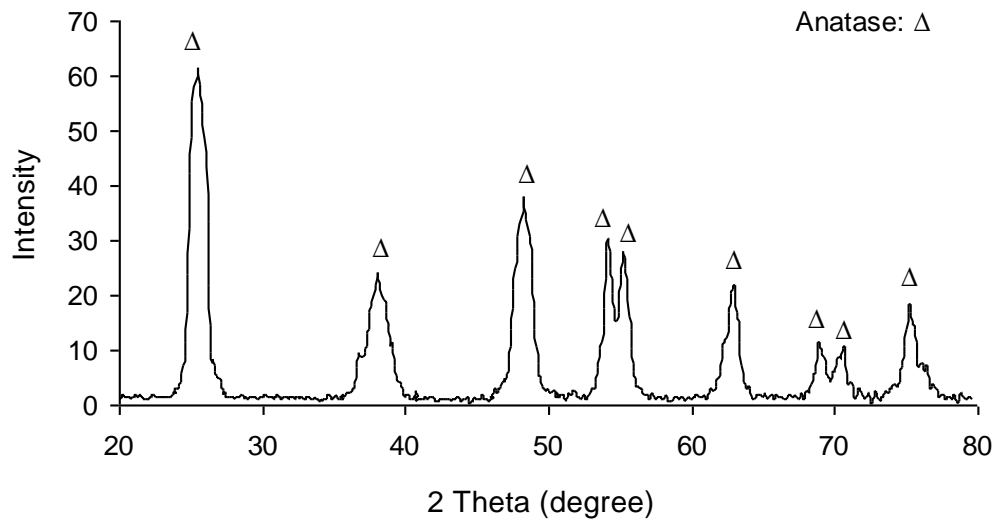
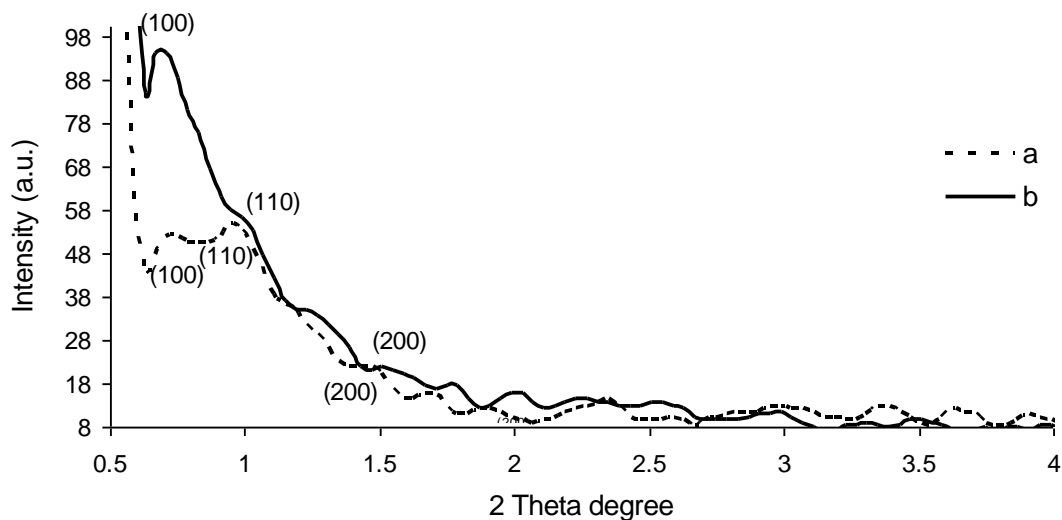
است که بطور فیزیکی در سطح ماده جذب شده اند. این مرحله تا دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد است. مرحله دوم افت وزنی که با یک پیک مشخص گرمازا در نمودار DSC همراه است، مربوط به سوختن سورفکتانت و حذف آن می باشد. مرحله سوم افت وزنی که به صورت یک اثر دمایی ضعیف در دمای ۳۰۶-۵۰۰ درجه سانتیگراد دیده می شود، مربوط به مرحله تبدیل فاز TiO_2 آمورف به فاز TiO_2 آاناتاز است. در این مرحله بین تعداد بسیار زیادی از واحد های $Ti-OH$ که در سطح TiO_2 آمورف وجود دارند، واکنش های تراکمی رخ می دهد و به دلیل حذف مولکول های آب که در اثر تراکم گروه های $Ti-OH$ رخ داده است، افت وزنی کوچکی در دمای ۳۰۶-۵۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد [۱۳]. این افت وزنی، با یک پیک گرمازای قابل مشاهده در دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد، در نمودار DSC، همراه می باشد. آنالیز حرارتی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد، با توجه به ثابت ماندن وزن و عدم مشاهده تغییر قابل توجه در منحنی DSC، نشانگر پایداری فاز آاناتاز در لایه نازک TiO_2 و عدم تولید فاز روتیل تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد است.



شکل ۱ آنالیز حرارتی لایه نازک دی اکسید تیتانیم قبل از کلسینه کردن

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به لایه نازک TiO_2 کلسینه شده را نشان می دهد. این پیک ها تشکیل فاز

آاناتاز را نشان می دهند. متوسط سایز ذرات بر اساس رابطه دبای شرر، ۸ nm محاسبه شد.

شکل ۲ الگوی پراش اشعه X برای لایه نازک TiO₂ کلسینه شدهشکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس با زاویه پایین لایه نازک نانوحفره ای TiO₂ قبل (a) و بعد از کلسینه شدن (b)

شکل (b و a^۳) الگوی پراش اشعه ایکس با زاویه پایین نانوحفره TiO₂ را قبل و بعد از کلسینه شدن، نشان می دهد. وجود پیک در الگوی پراش اشعه ایکس با زاویه پایین ($0.5 < 2\theta < 1.0$)، در نمودار a، نشانگر وجود نوعی نظم نانوحفره ای در ماده کلسینه نشده و حضور پیک در نمودار b، پایداری و دوام ساختار نانوحفره ای را بعد از کلسینه کردن نشان می دهد.

براساس گزارشات موجود در مقالات، معمولاً کلسینه کردن سبب اضمحلال^۱ ساختار نانوحفره ای و یا کاهش نظم آن می شود. به همین دلیل، پیک های موجود در الگوی های پراش اشعه ایکس با زاویه پایین مواد نانوحفره ای اکسید فلزات، بعد از اعمال حرارت حذف می شوند و یا کاهش شدت نشان می دهند [۱۴]. اما در لایه نازک نانوساختار سنتز شده، بر خلاف موارد

^۱ Collapse

گزارش شده، ملاحظه می شود که در اثر حرارت پیک های آن حذف نشده و ماده کلسینه شده نظم نانوحفره ای خاصی را نشان می دهد. الگوی XRD با زاویه پایین نمونه کلسینه نشده، در محدوده $0.5 < 2\theta < 4^\circ$ ، سه پیک را نشان می دهد که می توانند به صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) یک آرایش شبه همگراگونالی نسبت داده شوند. منحنی b نشان می دهد که این پیک ها بعد از کلسینه کردن نیز، دیده می شوند. الگوی XRD با زاویه پایین نمونه کلسینه شده، یک پیک تیز و با شدت بالا در $2\theta = 0.67^\circ$ درجه نشان می دهد که مربوط به انعکاس صفحه (۱۰۰) تقارن همگراگونالی است. همچنین در این الگوی پراش، یک شانه در $2\theta = 0.99^\circ$ دیده می شود که به انعکاس صفحه (۱۱۰) نسبت داده می شود و در نهایت یک پیک کوچک نیز در $2\theta = 1.51^\circ$ دیده می شود که قابل نسبت دادن به انعکاس صفحه (۲۰۰) می باشد [۱۵].

ثابت شبکه با استفاده از معادله (۱) [۱۶] و قرار دادن اندیس های میلر صفحه (۱۰۰)، برای این نمونه قبل و بعد از کلسینه شدن 147.57 \AA و 143.48 \AA محاسبه شد.

$$\text{Sin}^2\theta = \frac{\lambda}{4} \left\{ \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right\} \quad (1)$$

فاصله بین صفحات متوالی برای نمونه قبل و بعد از کلسینه شدن محاسبه و نتایج آن در جدول های (۱) و (۲) گزارش شده است. این پارامتر با استفاده از معادله (۲) [۱۶] محاسبه شده است.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

جدول ۱ اطلاعات بلورشناسی مربوط به نانوحفره TiO_2 قبل از کلسینه شدن

2θ	$\text{Sin}\theta$	$\text{Sin}^2\theta$	d (Å)	(hkl)
۰٫۷۱	$5,85 \times 10^{-3}$	$3,42 \times 10^{-5}$	۱۰۶٫۱۰	(۱۰۰)
۰٫۹۵	$8,29 \times 10^{-3}$	$6,87 \times 10^{-5}$	۹۰٫۳۵	(۱۱۰)
۱٫۴۲	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-4}$	۶۳٫۸۸	(۲۰۰)

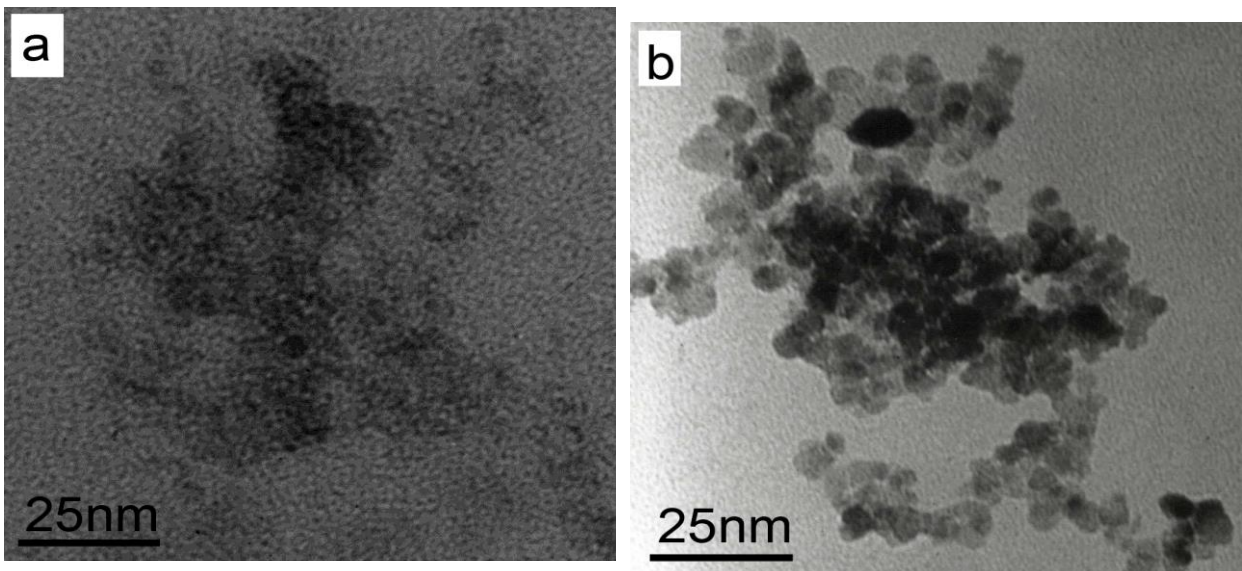
جدول ۲ اطلاعات بلورشناسی مربوط به نانوحفره TiO_2 بعد از کلسینه شدن

2θ	$\text{Sin}\theta$	$\text{Sin}^2\theta$	d (Å)	(hkl)
۰٫۶۷	$6,19 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-5}$	۱۲۴٫۲۵	(۱۰۰)
۰٫۹۹	$8,63 \times 10^{-3}$	$7,46 \times 10^{-5}$	۸۷٫۸۶	(۱۱۰)
۱٫۵۱	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-4}$	۱۲٫۶۲	(۲۰۰)

فاصله d_{100} برای نمونه کلسینه شده، 10.61 nm بوده که نسبت به مقدار محاسبه شده برای نمونه کلسینه نشده، افزایش نشان می دهد. علت این شیفت کوچک پیک به سمت d های بزرگتر به دلیل ایجاد حفرات بزرگتر در ماده سنتزی بعد از کلسینه کردن می باشد. این مسئله توسط وائودری^۱ و جیمینز^۲ نیز گزارش شده است [۱۷ و ۱۸].

در این سنتز، کلسینه کردن باعث افزایش شدت پیک مربوط به انعکاس صفحه (۱۰۰) و تیزتر شدن^۳ آن شده در نتیجه سبب افزایش نظم در ساختار نانو می شود [۱۵]. این پدیده ها ممکن است در اثر یکنواخت تر شدن اندازه ذرات در اثر عملیات حرارتی و یا به عبارت دیگر به دلیل باریک تر شدن منحنی توزیع اندازه ذره در دماهای بالاتر به وجود آمده باشد [۱۵].

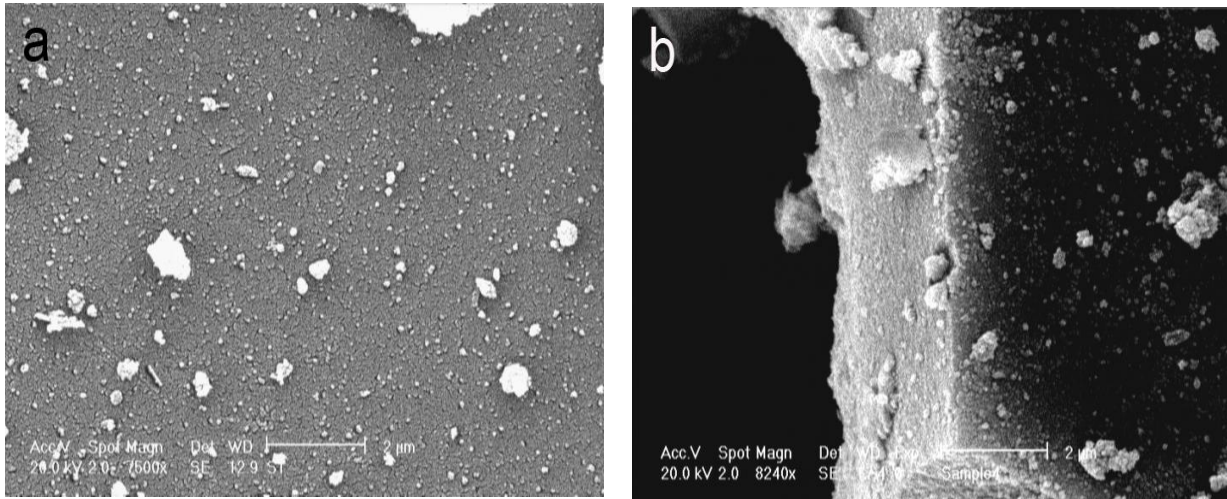
شکل (b و a^۴) تصاویر TEM پودر تراشیده شده از لایه نازک نانو ساختار TiO_2 را قبل و بعد از کلسینه شدن، نشان می دهد. تصویر (a) نشان می دهد که نمونه قبل از کلسینه شدن دارای ساختار نانوحفره ای ولی با نظم اندک است و کانال های نانومقیاس کرمی شکل کوچک در این شکل دیده می شود. مورفولوژی نمونه بعد از کلسینه شدن بطور کلی تغییر می کند. بطوریکه در شکل (b) دیده می شود، نمونه کلسینه شده شامل ذرات کروی است که اندکی آگلومره هستند. اندازه ذرات این نمونه ۶-۹ نانومتر است و بخشی از نانوحفره ها در واقع فضاهای خالی بین ذرات آگلومره شده هستند. این نتایج با گزارشات ارائه شده توسط راوندرا^۴، آو^۵ و وانگ^۶ همخوانی دارد [۲۰-۱۸].



- ¹ Vaudry
- ² Jimenez
- ³ Sharpening
- ⁴ Raveendran
- ⁵ Ao
- ⁶ Wang

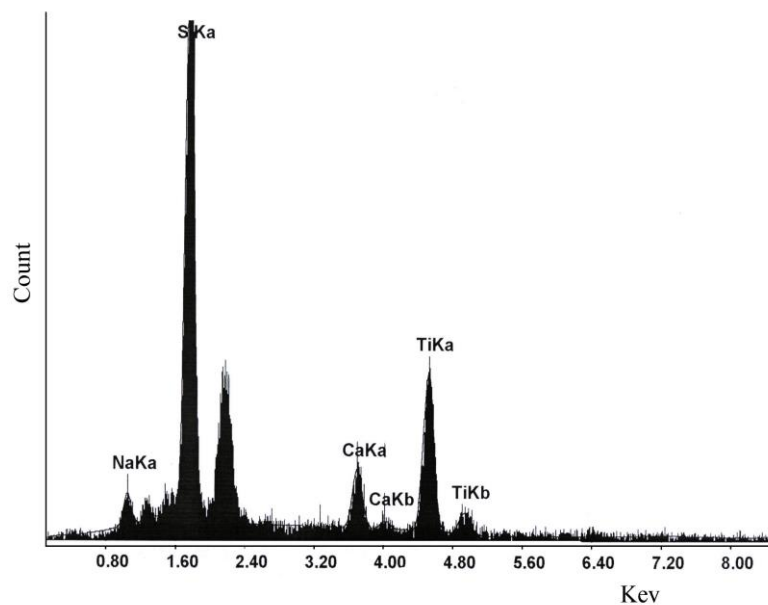
شکل ۴ تصاویر TEM پودر تراشیده شده از لایه نازک نانوحفره TiO_2 قبل و بعد از کلسینه شدن (a) و (b)

شکل (b و a) تصاویر SEM لایه نازک TiO_2 کلسینه شده را نشان می دهد. این دو تصویر یک دید کلی از مشخصات سطحی و میکرو ساختار لایه نازک ارائه می کنند. بر اساس تصویر (a) لایه نازک نشسته بر روی شیشه مورفولوژی یکنواختی دارد اما تعدادی ذره آگلومره شده نیز در آن دیده می شود. تصویر (b) ضخامت لایه نازک را در حدود $2 \mu m$ نشان می دهد.



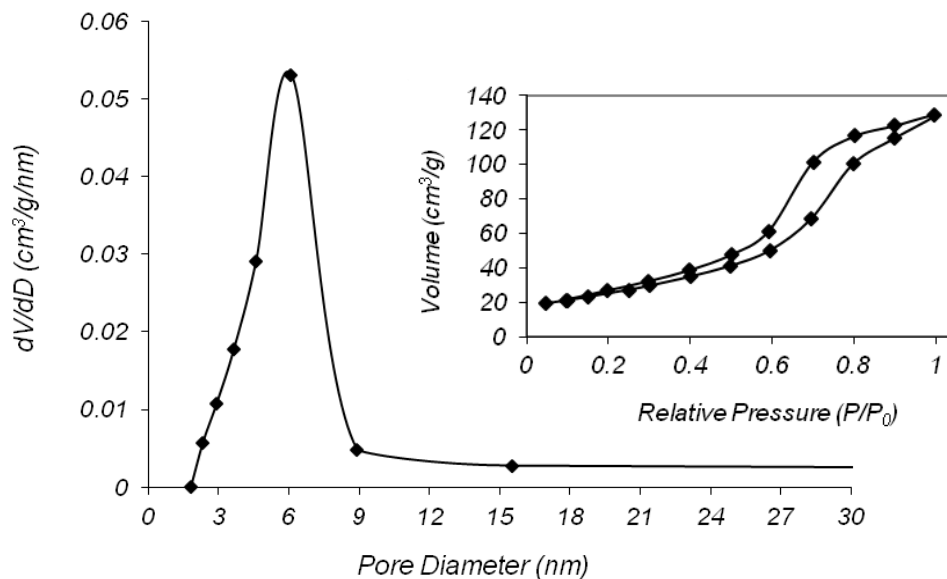
شکل ۵ (a) و (b) تصاویر SEM لایه نازک TiO_2

شکل (۶) نمودار EDX لایه نازک TiO_2 را نشان می دهد. در این نمودار علاوه بر Ti عناصر تشکیل دهنده شیشه هم دیده می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که لایه نازک TiO_2 نشسته بر سطح شیشه لایه نازک نازک است.



شکل ۶ نمودار EDX لایه نازک مزوحفره TiO_2

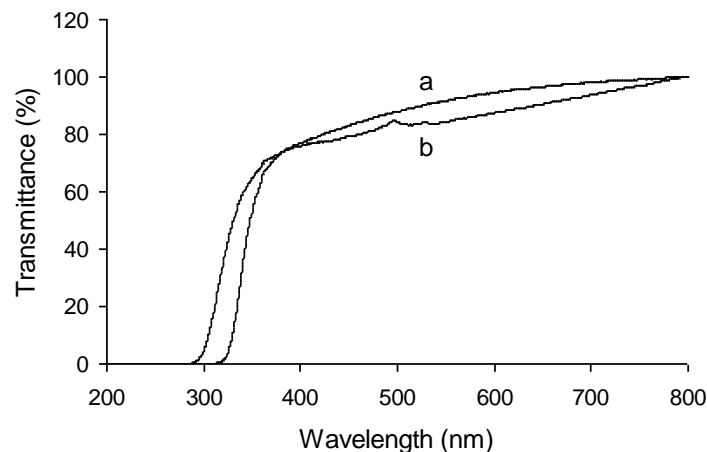
شکل (۷) منحنی توزیع سایز حفرات و ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن مربوط به پودر تراشیده شده از لایه نازک TiO_2 کلسینه شده را نشان می دهد. این شکل نشان می دهد که ایزوترم مزبور از نوع IV است و نمونه آنالیز شده، مزوحفره است. مساحت سطح ویژه به دست آمده از شاخه جذب این نمودار نسبتاً بزرگ و معادل $124/3$ متر مربع بر گرم است و منحنی توزیع سایز حفرات بدست آمده از شاخه واجذب با روش BJH نشان می دهد که حفرات با اندازه 6 nm حداکثر فراوانی را دارند.



شکل ۷ منحنی توزیع سایز حفرات و ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن مربوط به پودر تراشیده شده از لایه نازک مزوحفره ای TiO_2

۳-۲- مطالعه خواص نوری لایه نازک نانو ساختار TiO_2 قبل و بعد از کلسینه شدن

جهت بررسی خواص نوری این لایه نازک از اسپکتروسکوپی UV-Vis استفاده شد. شکل (۸) طیف های عبوری UV-Vis لایه نازک نانو ساختار TiO_2 قبل (a) و بعد از کلسینه شدن (b) را نشان می دهد. این طیف ها نشان دهنده شفافیت بالای لایه نازک به نور مرئی قبل و بعد از کلسینه کردن است. لایه نازک نانو ساختار TiO_2 کلسینه شده شفافیت بالاتری را نشان می دهد و قادر است تقریباً ۹۰٪ نور را از خود عبور دهد. این مسئله می تواند ناشی از افزایش بلورینگی ذرات در لایه نازک در اثر کلسینه شدن، باشد.



شکل ۸. طیف عبور نور مربوط به لایه نازک نانوساختار TiO_2 بعد (a) و قبل از کلسینه شدن (b)

براساس شکل (۸) بعد از کلسینه شدن، در لبه جذب این نیمه هادی یک تغییر مکان آبی قابل ملاحظه بوجود آمده است. این مسئله می تواند به دلیل بوجود آمدن یکسری نقص های سطحی در اثر کلسینه کردن لایه نازک باشد. نقص های سطحی می توانند بعنوان مراکز پراکنده کننده نور عمل کنند [۲۱]. ضریب شکست (n) لایه نازک های شفاف را می توان با استفاده از روش سوانپل^۱ تعیین کرد [۲۲]. در این روش با داشتن مقادیر بیشترین مقدار عبور (T_{\max}) و کمترین مقدار عبور (T_{\min})، که از ناحیه مرئی طیف عبوری شکل (۸) به دست می آیند [۲۳]، می توان (n) را محاسبه کرد. فرمول مورد استفاده برای این منظور معادله (۳) می باشد.

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_1^2}} \quad (3)$$

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}$$

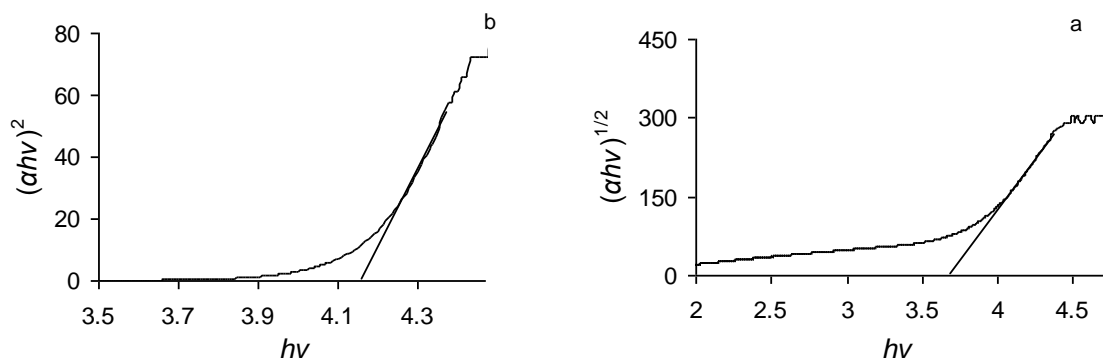
در این رابطه ها n_0 و n_1 به ترتیب معرف ضریب شکست هوا و پایه شیشه ای می باشند. با استفاده از این روش ضریب شکست لایه نازک نانوحفره ای TiO_2 کلسینه شده معادل ۱٫۵۴ محاسبه شد. مقدار عددی ضریب شکست حاصله با مقادیر گزارش شده در مقالات برای نانو ذرات TiO_2 مطابقت دارد [۲۴].

برای تعیین درصد تخلخل در ذرات تشکیل دهنده لایه نازک TiO_2 کلسینه شده می توان از معادله (۴) استفاده کرد [۲۵]. در این معادله n_d ضریب شکست TiO_2 نامتخلخل است که معادل ۲٫۵۲ می باشد [۲۶]. با استفاده از این معادله درصد تخلخل ذرات تشکیل دهنده لایه نازک TiO_2 سنتزی ۶۷٪ و برای ذرات آاناتاز بالکی (Aldrich) ۱۹٫۸٪ محاسبه شد. بنابراین ملاحظه می شود که میزان تخلخل لایه نازک سنتز شده بسیار بالاتر از آاناتاز معمولی می باشد.

¹ Swanepoel Envelope Method

$$\% \text{Porosity} = \left[1 - \left(\frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \right] \times 100 \quad (۴)$$

TiO₂ از جمله نیمه هادی هایی است که با دریافت انرژی نورانی قادر به انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت در دو مسیر انتقال مستقل از هم، یعنی مسیر مستقیم و مسیر غیر مستقیم می باشد. برای این نیمه هادی، احتمال انتقال الکترون در مسیر غیر مستقیم بیشتر است. با در نظر گرفتن نوع مسیر انتقال الکترونی می توان شکاف انرژی را در این نیمه هادی محاسبه کرد. بنابراین نمودارهای $(\alpha h\nu)^{1/2}$ و $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ که در آنها α ضریب جذب نوری و $h\nu$ انرژی فوتون است، به منظور تعیین شکاف انرژی غیر مستقیم و مستقیم لایه نازک ساختار رسم شد. شکل (۹) این نمودارها و برون یابی قسمت خطی آن ها را تا نقطه $(\alpha = 0)$ نشان می دهد. با برون یابی قسمت خطی نمودار α شکاف انرژی غیر مستقیم برای این لایه نازک معادل ۳٫۶۹ eV محاسبه شد. عدد حاصله با مقادیر گزارش شده در مقالات برای بلور آاناتاز و همچنین لایه نازک های TiO₂ مطابقت دارد [۳۱-۲۷]. به همین ترتیب با استفاده از نمودار b شکاف انرژی مستقیم این لایه نازک معادل ۴٫۱۶ eV محاسبه شد که این عدد نیز با مقادیر گزارش شده در مقالات مطابقت دارد [۳۰ و ۳۱].



شکل ۹ نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ و $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون جهت محاسبه شکاف انرژی غیر مستقیم و مستقیم لایه نازک کلسینه شده شکاف انرژی غیر مستقیم گزارش شده در مقالات برای آاناتاز و برای لایه نازک آاناتاز به ترتیب ۳٫۲۰ و ۳٫۳۹ می باشد. بزرگتر بودن شکاف انرژی لایه نازک احتمالاً به دلیل انحرافات ساختاری کوچک در شبکه بلوری است که به دلیل کشش محوری در لایه نازک بوجود آمده است [۳۲].

۴- نتیجه گیری

لایه نازک نانوذرات تیتانیوم دی اکسید مزحفره ای با مساحت سطح ویژه ۱۲۴/۳ متر مربع بر گرم، با روش سل-ژل تهیه شد. الگوی XRD با زاویه پایین لایه نازک تیتانیوم دی اکسید قبل و بعد از کلسینه کردن، در محدوده $2\theta < 40^\circ$ ، سه پیک را نشان می دهند که می توانند به صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) یک آرایش شبه هگزاگونالی ساختار مزوحفره ای نسبت داده شوند. این مطالعه نشان داد که کلسینه کردن باعث افزایش شدت پیک مربوط به صفحه (۱۰۰) و تیزتر شدن آن شده است که

این پدیده ها ممکن است در اثر یکنواخت تر شدن اندازه ذرات در اثر عملیات حرارتی و یا به عبارت دیگر نظم بیشتر در نانوساختار تهیه شده پس از کلسینه کردن به وجود آمده باشد. ثابت شبکه لایه نازک تهیه شده با بکار گیری اندیس های میلر صفحه (۱۰۰)، قبل و بعد از کلسینه کردن به ترتیب ۱۴۷/۵۷ و ۱۴۳/۴۸ Å محاسبه شد. فاصله d_{100} در لایه نازک تهیه شده بعد کلسینه شدن، ۱۰۶۱nm است که نسبت به مقدار محاسبه شده برای نمونه کلسینه نشده، افزایش نشان می دهد. علت این شیفت کوچک پیک به سمت d های بزرگتر به دلیل ایجاد حفرات بزرگتر در ماده مزوحفره سنتزی بعد از کلسینه کردن می باشد. این مطالعه همچنین نشان می دهد که عمل کلسینه کردن سبب یک تغییر مکان آبی در لبه جذب نانوذرات تیتانیم دی اکسید می شود و از طرف دیگر موجب افزایش درصد عبور نور لایه نازک می شود.

۵-منابع

- [1] بیاتی، سولماز؛ حقیقی، نورالدین؛ مجله اندیشه علوم- شیمی کاربردی، دانشگاه سمنان، سال چهارم، شماره ۱۲ پائیز ۱۳۸۸.
- [2] V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Appl. Catal. A: Gen.*, **270** (2004) 135.
- [3] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaeva, E. Scolan, C. Sanchez, *Appl. Surf. Sci.*, **565** (2000) 162.
- [4] L. Xinyong, Q. Xie, K. Charles, *Scripta Materialia*, **50** (2004) 499.
- [5] A. Alsalman, Spectroscopy and Kinetic Studies of Electron-Hole Recombination in CdSe Nanoparticles: Effect of Size, Shape, and Lattice Structure. Thesis in Physics. Lausanne. 2007.
- [6] H. G. Yang, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 12244.
- [7] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, R. J. Clark, *J. Photoch. Photobiol. A: Chem.*, **151**(2002) 171.
- [8] M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa, T. Chikyow, P. Ahmet, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2011) 2664.
- [9] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla and M. Shokri, *Photochem. Photobiol.*, **87** (2011) 1002.
- [10] C. Huang, Y. Hsu, J. Chen, V. Suryanarayanan, K. Lee, K. Ho, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90** (2006) 2391.
- [11] Z. Wei, Y. Yao, T. Huang, A. Yu, *Inter. J. Electrochem. Sci.*, **6** (2011) 1871.
- [12] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*, **372** (2000) 30.
- [13] N. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathousky, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84** (2005) 247.
- [14] X. S. Li, G. E. Fryxell, J. C. Birnbaum, C. Wang, *Langmuir*, **20** (2004) 9095.
- [15] S. Cabrera, J. ElHaskouri, D. Beltran-Porter, M. D. Marcos, P.; Amoros, *Solid State Sci.*, **2** (2000) 513.

- [16] اعتمادی، بیژن؛ عمیقان، جمشید؛ مبان‌پراش پرتو، ویرایش ۱، شیراز، مرکز نشر دانشگاه
- [17] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davies, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1460.
- [18] P. Raveendran, M. Eswaramoorthy, U. Bindu, M. Chatterjee, Y. Hakuta, H. Kawanami, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C.*, **112** (2008) 207.
- [19] N. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, *J. Rathousky, Micropor. Mesopor. Mater.*, **84** (2005) 247.
- [20] A. M. Tonejc, A. Turkovic, M. Gotic, S. Music, M. Vukovic, R. Trojko, A. Tonejc, *Mater. Lett.*, **31**(1997) 127.
- [21] P. Sudhagar, R. Sathyamoorthy, S. Chandramohan, *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2008) 1919.
- [22] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1214.
- [23] Z. Wang, U. Helmersson, P. O. Kall, *Thin Solid Films*, **405** (2002) 50.
- [24] L. Martinu, D. Poitras, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **18** (2000) 2619.
- [25] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. New York. Wiley, (1976).
- [26] B. E. Yoldas, P. W. Partlow, *Thin Solid Films*, **129** (1985) 1.
- [27] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, G. Burri, *Solid State Commun.*, **87**(1993) 847.
- [28] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994) 2042.
- [29] H. Takikawa, T. Matsui, T. Sakakibara, A. Bendavid, P. J. Martin, *Thin Solid Film.*, **348** (1999) 145.
- [30] G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1311.
- [31] A. Aoki, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996) 191.
- [32] H. C. Ong, A. X. E. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 941.

