



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو لوله هسته پوسته ZnO/TiO₂ و کاربرد آنها در سلولهای خورشیدی نگارنده: حسین حقانی اساتید راهنما : دکتر محمدابراهیم قاضی دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۶

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فناوری-نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای حسین حقانی

تحت عنوان: سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو لوله هسته پوسته ZnO/TiO2 و کاربرد آنها در

سلولهای خورشیدی

در تاریخ توسیط کمیته تخصیصی زیر جهت اخذ مدرک کارشیناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتيد راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			دكتر محمد ابراهيم قاضى
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			دکتر مرتضی ایزدی فرد

امضاء	نماينده تحصيلات	امضاء	اساتید داور
	تكميلى		
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	دكتر طيبه مولاروى		دکتر حسین عشقی
			نام و نام خانوادگی :
			دکتر سعید حسامی پیله رود

•••• لھارتکم ہے ••

بدرومادر مهربانم، ککیه گاه یکی زندگی ام

به پاس تام زحمت ، ومحبت ، پیان که هرچه دارم از آنهاست



که وجودش مایه دلکرمی و امید زندگی است.

مشكر وقدرداني

ساس خداوند حکیم راکه به من سعادت کسب دانش وکذر از این مرحله آموختن را عطانمود. پ

ازېدر، ماد و ټمسر عزيزم که ہموارہ پشتيان من در زندگي و درراہ دانش ستند ساسکدارم. پ

برخود لازم می دانم از تلاش اور، شمود ای جناب آقای دکترقاضی و دکترانردی فردصمیانه تشکر غایم .

^{ہمچ}نین از زحات بی منت جناب آقای عسکری، کارشناس محترم آ زمایی کاہ تحقیقاتی فیزیک دانسگاہ

صنعتی شاهرود و تام دوسانی که در این راه من را پاری کر دند کال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب حسین حقانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فناوری-نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو لوله هسته-پوسته ZnO/TiO₂ و کاربرد آنها در سلولهای خورشیدی" تحت راهنمائی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم .

تحقيقات در اين پايان نامه توسط اينجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .

در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .

مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه یچ نوع مدر ک یا امتیازی در ه یچ جا ارائه نشده است .

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به چاپ خواهد رسید . University of Technology » به چاپ خواهد رسید .

حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد. در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاريخ

امضاي دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
 - استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیدہ

در این پایان نامه نانو میله های اکسید روی (ZnO) و همچنین نانو ساختار های هسته-پوسته اکسید روی(ZnO) - دی اکسید تیتانیم (TiO₂) با روش های گرماآبی و سل ژل سنتز شدند و خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. هسته-پوسته های ZnO/TiO₂ به دو روش تهیه شدند. در روش اول برای تهیه نانو ساختار های هسته-پوسته ZnO/TiO₂ ابتدا نانو میله های ZnO روی زیر لایه های شیشه بروش گرماآبی سنتز شدند، سپس به روش سل-ژل چرخشی محلول شامل TiO₂ رقیق شده در ۲-پروپانول روی نانو میله های ZnO انباشت شد. در روش دوم ابتدا از محلول مورد استفاده برای سنتز نانو میله های ZnO ، نانو پودرهای ZnO تهیه شد. سپس این پودر با نسبت های مختلف در محلول TiO₂ رقیق شده با ۲-پروپانول حل گردید که پس از خشک سازی این محلول نانو ساختارهای هسته-پوسته ZnO/TiO₂ بدست آمد. نتایج حاصل از بررسی الگوهای XRD نمونه ها تشکیل ساختار شش گوشی اکسید روی و ساختار چهار گوشی دی اکسید تیتانیم در فاز آناتاز را تایید کردند. ثابت های شبکه بدست آمده از نتایج XRD در تطابق با مقادیر گزارش شده است. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها، تشکیل نانو میله های اکسید روی و پوشش دهی هسته ZnO توسط TiO₂ را تایید کردند. همچنین نتایج طیف سنجی رامان انجام شده برای نمونه ها ، تشکیل هسته-یوسته ZnO/TiO₂ را تایید کرد. تصاویر TEM ثبت شده از نمونه ها نیز مؤید تشکیل ساختار هسته-پوسته ZnO/TiO₂ بودند. در اینکار خواص اپتیکی هسته-پوسته های ZnO/TiO₂ سنتز شده به هردو روش نیز بررسی شدند.

کلمات کلیدی : روش گرماآبی ، روش سل ژل ، هسته-پوسته ZnO/TiO₂ ، نانو میله های اکسید روی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱-حقانی، حسین، قاضی، محمد ابراهیم، ایزدی فرد، مرتضی، (۱۳۹۶)، "رشد و مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی نانو صفحات اکسید روی به روش الکتروانباشت"، بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ، دانشگاه شهرکرد.
۲- حقانی، حسین، قاضی، محمد ابراهیم، ایزدی فرد، مرتضی، (۱۳۹۶)، "سنتز و بررسی خواص فیزیکی و اپتیکی نانو میله ZnO به روش هیدروترمال "، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران

فهرست مطالب

۱.	فصل اول
۲.	۱–۱– مقدمه
۲.	۲-۱- تاریخچه
۲.	۱-۳-۳ ساختار الکترونی،کاربرد و خواص ZnO
۵.	۴-۱ دی اکسید تیتانیوم(TiO ₂)
۷.	۱–۴–۱– کاربردهای دی اکسید تیتانیوم
٨.	۱-۵-مروری بر کارهای دیگران
٨.	۱-۵-۱ ساخت نانو ساختارهای ZnO/TiO ₂ به روش شیمیایی
١٠	۱-۵-۲- رشد و مشخصه یابی نانو ساختار ZnO به روش هیدروترمال
۱۲	۱–۵–۳- رشد نانو میله های ZnO به روش هیدروترمال جهت کاربرد در سنسورهای گازی
۱۱	۱-۵-۴- سنتز نانو میله اکسید روی از طریق محلول های آبی
۲١	۱-۵-۵- رشد هسته-پوسته ZnO/TiO ₂ جهت کاربرد در سلول های خورشیدی
۲;	۱-۵-۶- رشد نانو میله های اکسید روی به روش هیدروترمال جهت کاربرد در سلول خورشیدی
٣	فصل دوم
٣١	۲-۱-۲ مقدمه
٣١	۲-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
٣٢	۲–۳- پراش پرتو ایکس (XRD)
٣۶	۲-۴- دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)
۴.	۲-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)
41	۲-۶- طيف سنجي رامان
41	فصل سوم

۴۸	۳-۱- روش انباشت الکتروشیمیایی
۵۱	۳-۱-۱- عملیات ماسک زنی
۵۱	۲-۱-۳ نمودار چرخه جریان ولتاژ (CV)
۵۱	٣-٢- روش سل-ژل
۵۶	۳-۳-روش گرماآبی
۵۷	۳–۴– دستگاه سانتریفیوژ
۵۹	فصل چهارم
۶۰	۱-۴- مقدمه
اشت ۶۰	۲-۴- رشد و مطالعه ی خواص ساختاری و فیزیکی نانو صفحات اکسید روی به روش الکتروانب
۶۱	۴-۲-۲ جزییات کار آزمایشگاهی
۶۱	۴-۲-۲- بررسی خواص ساختاری نمونه ها
۶۴	۴–۲–۳ مورفولوژی سطح نمونه
۶۵	۴-۲-۴ خواص اپتیکی نانو صفحات اکسید روی
۶۷	۴–۲–۵-نتیجه گیری
۶۷	۴-۳- سنتز و بررسی خواص فیزیکی و اپتیکی نانو میله ZnO به روش گرماآبی
۶۸	۴–۳–۱– جزئیات کار آزمایشگاهی
۶۸	۴-۳-۲ خواص ساختاری نانو میله های اکسید روی
۷۱	۴–۳–۳– مورفولوژی سطح نانو میله های اکسید روی
۷۲	۴–۳–۴– خواص اپتیکی
۷۵	۴–۳–۵- نتیجه گیری
٧۶	۴-۴- رشد و مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی نانو ساختار هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
٧۶	۴-۴-۱- جزئیات کار آزمایشگاهی

٧٧.	۲-۴-۴ خواص ساختاری نانو ساختار های پودری و لایه نازک هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
۸۱.	۴-۴-۳- مورفولوژی نمونه پودری و لایه نازک هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
٨۴.	۴-۴-۴- خواص اپتیکی نمونه پودری
٨٩.	۴-۴-۵- طيف رامان هسته، پوسته و ترکيب هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
٩٢.	۴–۵– بررسی تصاویر TEM
۹۴.	۴-۶- جمع بندی
۹۷.	پیشنهادات
٩٨.	مراجع

فهرست جداول

جدول ۴-۱- داده های استخراج شده از نتایج XRD برای نانو صفحات اکسید روی
جدول ۴-۲- پارامترهای ساختاری بدست آمده برای نمونه اکسید روی XRD با استفاده از روابط
ويليامسون هال و شر
جدول ۴-۳- پارامترهای مورد نیاز برای استفاده در رابطه ویلیامسون هال وشرر
جدول ۴-۴- نتایج بدست آمده از تحلیل داده های XRD با استفاده از رابطه ویلیامسون هال و شرر۷۱
جدول ۴-۵- مقادیر نسبت هسته و پوسته ZnO/TiO ₂ مطالعه شده
جدول ۴-۶- پارامترهای مورد نیاز برای استفاده از رابطه ویلیامسون هال و شرر
جدول ۴-۷- نتایج بدست امده از تحلیل داده های XRD با استفاده از رابطه ویلیامسون هال و شرر۸۱
جدول ۴-۸- نتایج بدست آمده گاف برای گاف انرژی نمونه های هسته-پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت های
مختلف هسته-پوسته
جدول ۴-۹- مدهای اپتیکی طولی (LO) و عرضی (TO) اکسید روی۹۱

فهرست اشكال

۶	شکل ۱-۱- ساختارهای بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت
λ	شکل ۲-۱- تصاویر XRD و SEM از نانوساختار ZnO
۹	شكل 1-۳- مراحل تشكيل نانو ساختار هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
۹	شكل SEM-1-1 تصاوير SEM نانو لوله هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
١٠	شكل ۱-۵- نمودار جريان-ولتاژ نانو لوله TiO2
۱۱	شکل ۲-۶- تصاویر XRD از نانوساختار ZnO روی زیر لایه ها
۱۳	شکل ۲-۷- تصاویر SEM از نانوساختار ZnO روی زیر لایه ها
، روى	شکل ۱-۸- طیف های جذبی و نمودار hv - ² (A <i>hv</i>)محاسبه گاف انرژی نانو ساختارهای سنتز شده
۱۴	شيشه وITO و كوارتز
۱۵	شکل ۲-۹- تصاویر XRD از نانو میله ZnO
۱۶	شکل ۱۰-۱۰- تصاویر SEM از نانوساختار اکسید روی میسیسیسیسیسیسیسیسیسیسیسی
۱۷	شكل TEM- تصوير TEM نانو ميله ZnO
PV در	شکل I-۱۲- تصاویر XRD از نانو میله های ZnO سنتز شده با روش هیدروترمال با استفاده از VP
۱۸	زمان ۴۸ ساعت و در دمای ۸۰OC
۱۹	شكل I-۱۳- تصاوير TEM از نانوذرات ZnO بدون استفاده از PVP
۲۰	شكل I+۱۰- تصاوير TEM از نانوذرات ZnO با استفاده از PVP
۲۱	شكل I-۱۵- طيف FTIR نانو ميله ZnO
۲۲	شكل ۱-۱۶- مراحل تشكيل نانو ميله ZnO
۲۳	شکل ۱-۱۷- فرایند غوطه وری برای تشکیل هسته پوستهZnO/TiO ₂
۲۴	شکل ۱-۱۸- تصاویر SEM از نانو میله اکسید روی
۲۴	شکل ۱-۱۹– تصاویر SEM از نانو لوله هسته پوسته اکسید روی و دی اکسید تیتانیم
۲۵	شکل TEM- تصویر TEM از نانوساختار هسته-پوسته ZnO/TiO ₂
۲۵	شکل ۲۱-۲۱- نحوه قرارگیری نانو میله هسته پوسته ZnO/TiO ₂ در سلول های خورشیدی
۲۷	شکل ۲-۲۲- تصاویر XRD از نانو میله های اکسید روی سنتز شده رویITO
۲۸	شکل ۱-۲۳- تصاویر SEM از ارایه های نانو میله اکسید روی سنتز شده رویITO

۳۴	شکل ۲-۱- پراکندگی پرتو X از صفحات اتمی با فاصله d از یکدیگر
۳۵	شکل ۲-۲- تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدلBruker – AX در دانشگاه دامغان
۳۸	شکل ۲-۳- کاهش توان باریکه ای از تابش توسط یک محلول جاذب
۳٩	شکل ۲-۴- خروجی یک نور سنج قانون بیر-لامبرت
فيزيک	شکل ۲-۵-تصویر دستگاه طیفسنج نوری مدل (Shimadzo (UV-Vis, 1800 مستقر در دانشکده
۴۰	دانشگاه صنعتی شاهرود
انشگاه	شکل ۲-۶- تصویر دستگاه FESEM مورد استفاده در این تحقیق مستقر در دانشکده فنی د
۴۱	تهران
47	شکل ۲-۷- پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول های موجود در ماده
نداخل	شکل ۲-۸- طیف سنج رامان پاشنده با یکCCD ، یک صافی حذف نوار رایلی (BR) و یک صافی ت
۴۵	(BP)
۴۵	شکل ۲-۹- اجزای نوری یک طیف سنج رامان بر مبنای تبدیل فوریه
۴٩	شكل ۳-۱- تصويري از سلول الكتروشيميايي
۵۲	شكل ٣-٢- مراحل كلى واكنش سل-ژل
۵۳	شکل ۳-۳- مراحل پوشش دهی به روش سل ژل الف) چرخشی ب) غوطه وری
۵۴	شکل ۳-۴- انواع فرآیندهای قابل انجام در سل- ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند
۵۵	شکل ۳-۵- اثر pH بر شکل ژل تشکیل شده در مراحل مختلف
۵۵	شکل ۳-۶- مراحل مختلف انباشت به روش سل ژل و جایگاه فرآیند پیرسازی در آن
۵۷	شکل ۳-۷- دستگاه اتوکلاو و آون مورد استفاده در این تحقیق
صنعتى	شکل ۳-۸- تصویری از دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT320 موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه ه
۵۸	ﺷﺎﻫﺮﻭﺩ
۶۲	شكل ۴-۱- الكوى XRD اكسيد روى بر روى زير لايه ITO
۶۳	شکل ۴-۲- نمودار Bcosθ بر حسب sinθ برای نمونه اکسید روی بر روی زیرلایه ITO
۶۵	شکل ۴-۳- تصاویر FESEM از سطح نمونه اکسید روی در مقیاس های مختلف
99	شکل ۴-۴- نمودار های طیف های جذب و عبور نانو صفحات ZnO
اکسید	شکل ۴-۵- نمودار تغییرات ² (Ahv) بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نانوصفحات
۶۷	روى

۶- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پودری و لایه نازک اکسید روی	شکل ۴-
۷- نمودار Bcosθ بر حسب sinθ برای نمونه پودری و لایه نازک اکسید روی	شکل ۴-۷
۸- تصاویر FESEM از دو نمونه پودر و لایه نازک ۲۲	شکل ۴-۱
۹- طیف های جذب و طیف عبور نمونه پودری نانو میله اکسید روی بر حسب طول موج۷۳	شکل ۴-۱
۱۰- نمودار تغییرات 2(Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه پودری اکسید روی ۷۳	شکل ۴-
۱۱- طیف های جذب و طیف عبور نمونه لایه نازک نانو میله اکسید روی بر حسب طول موج۷۴	شکل ۴-۱
۱۲- نمودار تغییرات ² (Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه لایه نازک اکسید روی ۷۵	شکل ۴-'
۱۲- الگوی های پراش اشعه ایکس برای نمونه های هسته و پوسته ZnO/TiO ₂ پودر پخت داده	شکل ۴-'
ر بدون باز پخت و لایه نازک	شده ، پود
۱۴- نمودارهای Bcosθ بر حسب Sinθ برای هسته ZnO ، پوستهTiO ₂ و هسته به پوسته	شکل ۴-
٧٩-٨٠ Zr	nO/TiO ₂
۱۵- تصویر FESEM نانوساختارهای پودری هسته- پوسته ZnO/TiO ₂ با هسته ثابت ۰/۱ گرم و	شکل ۴-د
۱/۹ گرم ۰/۹۶ گرم	پوسته ۱۲
۱۶- تصویر SEM نانوساختار پودری هسته- پوسته ZnO/TiO ₂ با هسته ثابت ۲/۳ گرم و پوسته	شکل ۴-
، ۴/۸ گرم	۱/۹۲ گرد
۱۷- تصویر SEM نانوساختار پودری هسته- پوسته ZnO/TiO ₂ با پوسته ثابت ۰/۹۶ گرم و هسته	شکل ۴-۱
م و ۷/۲ گرم.	۰/۲۵ گره
۸۹- تصویر SEM نانوساختار لایه نازک هسته- پوسته ZnO/TiO ₂	شکل ۴-۱
۸۴ <u>0/1gr</u> ملیف های جذب و عبور نوعی برای نمونه هسته-پوسته نسبت هسته به پوسته ^{0/1gr}	شکل ۴-۱
۲۰- نمودار Ahv) ² -hv) هسته پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت ۱/۹۲ گرم پوسته و ۱/۰ گرم هسته۸۵	شکل ۴-۰
و $\frac{0/1gr}{1/92gr}$ و ZnO/TiO2 با نسبت های هسته به پوسته ZnO/TiO2 و -۲۱	شکل ۴-
٨۶	. <u>0/1gr</u>
$0/3gr$ at we do at a low to the $7nO/TiO_{2}$ at the state of the	0/96gr
۲۱- طيف جدب نانوساختار هسته- پوسته 200/ ۲۱۵/ ب نسبت های هسته به پوسته <u>4/8gr</u>	سکل ۲-
٨۶	$\frac{0/3gr}{1/92gr}$
	0

و	شکل ۲۳-۴- طیف جذب نانوساختار هسته- پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت های هسته به پوسته O/25gr 0/96gr
٨١	V
	0/96gr
و	$\frac{0/1gr}{1/92gr}$ با نسبت هسته به پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت هسته به پوسته Ahv) ² -hv نمودار -74 -4
٨١	V
	0/96gr
و	$rac{0/3gr}{4/8gr}$ ساختار هسته- پوسته ZnO/TiO $_2$ با نسبت هسته به پوسته (Ahv) 2 -hv نمودار $-$ ۲۵-۴ نکل
λ,	0/3gr
	$\frac{1}{92gr}$
و	$\frac{0/25gr}{0/96gr}$ شکل ۲۶-۴- نمودار (Ahv) ² -hv) ساختار هسته- پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت هسته به پوسته
λ,	0/7 <i>gr</i>
	$\frac{1}{0/96gr}$
٩	ئىكل ۴-٢٧- طيف رامان پوستە TiO ₂
٩	نیکل ۴-۲۸- طیف رامان اکسید روی سنتز شده در اینکار
٩١	شکل ۴-۲۹- طیف رامان نمونه هسته پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت هسته به پوسته $\frac{0/1gr}{1/92gr}$
٩١	شکل ۴-۳۰- تصاویر TEM هسته و پوسته ZnO/TiO ₂ با نسبت هسته به پوسته TEM هسته۳ 1/92 <i>gr</i>

هس اول

معرفی ZnO و TiO₂

و مروری تر مقالات

۱–۱ مقدمه

امروزه نانوذرات تهیه شده بر پایه مواد نیمرسانا, به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. در این فصل به طور خلاصه اکسید روی^۱ (ZnO) و تیتانیم دی اکسید^۲ (TiO₂) را که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفتند را معرفی و ویژگیهای آن را بیان مینماییم. سپس به مرور مقالات و بررسیهای انجام شده بر روی اکسید روی و همچنین ترکیبات هسته و پوسته ZnO/TiO₂ توسط دیگر پژوهشگران می پردازیم و نتایج حاصل شده را ذکر می کنیم.

۱-۲ تاریخچه

اکسید روی اولین بار توسط رومیها، دو هزار سال قبل از میلاد تهیه شد. سپس در قرن شانزده توسط هندیها، در قرن هفده در چین و در سال ۱۸۵۰ در اروپا سنتز شد. در آغاز به عنوان آبرنگ و رقیقساز رنگها برای نقاشی و در اواخر سال ۱۸۹۰ در تهیه رنگهای روغنی استفاده می شد. در سال ۱۹۷۰ از آن برای تهیه کاغذ فتوکپی و بهبود کیفیت کاغذ استفاده شد. بررسی بر روی خواص ZnOدر سال ۱۹۱۲ و همزمان با آغاز رشد نیمه رساناها، بعد از اختراع ترانزیستور آغاز شد[۱, ۲]. در سال ۱۹۶۰ خواص پیزوالکتریکی بسیار جالبی از ZnO کشف گردید و از سال ۱۹۹۰ تحقیقات بر روی ZnO افزایش چشمگیری یافت[۳].

ZnO ساختار الكترونى،كاربرد و خواص ZnO

اکسید روی (ZnO) یک ماده نیمرسانا پر کاربرد از گروه ترکیبات II-VI با گاف انرژی حدود eV ۳/۳۷ و

¹ Zinc oxide

² Titanium dioxide

انرژی بستگی ۶۰meV در دمای اتاق است. نانو ساختارهای ZnO دارای خواص مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی، نوری و پیزوالکتریک است. از جمله کاربردهای اکسید روی می توان از استفاده آن درساخت حسگرهای گازی , سلول های خورشیدی و قطعات لیزری اشاره کرد. همچنین از نانو ذرات اکسید روی به دلیل جذب اشعه ماورا بنفش به عنوان فوتو کاتالیست برای رفع آلودگی های محیط زیست استفاده می شود .در سال های اخیر روش های مختلفی برای سنتز نانو ذرات مانند پخت مایکرویو با استفاده از همگن شدن ارتعاشات امواج هیدروترمال , تجزیه حرارتی , سل ژل و الکتروانباشت اراِئه و گزارش شده است[۱,

اتم روی (Zn) دارای عدد اتمی ۳۰ و آرایش الکترونی: 300 4s2 3p6 4s2 3p6 2s2 2s2 2 2s2 و اکسیژن (٥) دارای عدد اتمی 8 و با آرایش الکترونی 2s2 2s2 2s4 می باشد. اکسیژن، اتمی با خاصیت الکترونگاتیوی بالاست و الکترونهای تراز ظرفیت اتمهای روی را به سمت خود جذب می کند. از سوی دیگر آخرین تراز انرژی روی اوربیتالهای پرشده ۳۵ است. تراز ۳۵ اتم روی از نظر انرژی درست در زیر تراز ظرفیت قرار دارد. بنابراین، بار منتقل شده الکترونهای ۴s از اتمهای روی به اتمهای اکسیژن جبران نمی شود و در نتیجه پیوند بین اتمهای اکسیژن و روی حد واسط میان پیوند یونی و کووالانسی قرار می گیرد. اکسید روی در دمای ۵۵ می ۱۹۷۷ به اکسیژن و بخار روی تجزیه می شود، که این نشان دهنده پایداری نسبتا بالای آن است. این ماده یک اکسید آمفوتر^۱ است و می تواند هم به عنوان یک باز و هم به عنوان اسید عمل کند. در آب و الکل تقریبا نامحلول است[۲, ۳, ۵]

ساختار بلوری اکسید روی عضوی از خانواده ورتسایت^۲ (مواد با ساختار شش گوشی^۳ پکیده) است. این ماده می تواند در ابزارهای نوری در ناحیه فرابنفش و آبی به کار رود. همچنین این ماده در مقیاس نانو، یک نیمه

¹ Amphoter

² Wurtzite

³ Hexagonal

رسانای با شفافیت زیاد و لومینسانس قوی در دمای اتاق است و به همین دلیل انتخاب ایده آلی برای استفاده در انواع حسگرها، دیودهای لیزری، نمایشگرها و الکترودهای شفاف است. اکسید روی، زیست سازگار و ایمن بوده و میتواند در پزشکی به راحتی به کار رود. از کاربردهای دیگر اکسید روی به استفاده در ابزارهای نوری و فوتوالکترونیکی، وریستور^۲ (نوعی مقاومت وابسته به ولتاژ)، سطوح صوتی، مواد ییزوالکتریک، فوتودیود، ابزارهای فوتوولتایی، لیزر فرابنفش، سلول خورشیدی و حسگر گازهایی از قبیل آمونیاک، اوزن، کربن مونوکسید، هیدروژن، نیتروژن اکسید، اکسیژن، پروپان، اتانول و فرمالدهید اشاره کرد. این ترکیب در ساخت مواد فراوانی در صنعت مانند پلاستیک، سرامیک، شیشه، سیمان، لاستیک (تایر اتومبیل)، نرم کننده، رنگها، موم ها، چسب، غذاها، باتری و... استفاده می شود. اکسید روی که در کتابهای کهن توتیا نامیده میشود، یک ترکیب غیر آلی به شکل پودری سفید رنگ و غیرمحلول در آب است. در گذشته از توتیا برای ساختن فلز برنج و همچنین درمان بیماریهای چشم بهره می گرفتند. در قدیم آن را سنگ سرمه نیز می گفتند و برای آن سه گونه قائل بودند: زرد، کبود و توتیای قلم که توتیای قلم کرمانی بهترین نوع آن بود. واژه توتیا را عربی شده واژه فارسی دودهها دانستهاند. توتیا امروزه نیز با نام زینک اکساید در پودر بچه، یمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب، شامیو ضدشوره و... استفاده می شود. یماد زینک اکساید در درمان ضایعات یوستی مستعد عفونت مانند سوختگی، اگزما، سوختگی یای نوزادان، خراشیدگی و گزش حشرات ، ضد التهاب خفیف یوستی و همچنین در ترکیب کالامین^۳به عنوان ضد خارش کاربرد دارد. توتیا از اکتشافات ایرانیان بوده و بنابر گزارش مارکوپولو، روش استخراج آن به طریق تقطیر بخار حاصل از ذوب سنگ روی بر میلههای فولادی سرد بودهاست [۲, ۴, ۵].

¹ luminescence

² Voltage Dependent Resistors

³ Calamine

(TiO₂) دی اکسید تیتانیم (۲iO₂)

دی اکسید تیتانیوم^۱ که با نامهای اکسید تیتانیوم یا تیتانیا شناخته می شود دارای فرمول شیمیایی TiO₂ است که زمانی که به عنوان رنگدانه مورد استفاده قرار می گرفت. زمانی که اندازه ذرات TiO₂ به مقیاس نانو كاهش مى يابد فعاليت فتوكاتاليستى مى تواند افزايش يابد چرا كه مساحت سطح موثر افزايش مى يابد از اين رو قابلیت و اثر کنندگی بیشتری دارد فتوکاتالیست از دو بخش "فتو" و "کاتالیست" تشکیل شده، که فتو معرف نوردهی و کاتالیست بیانگر فرآیندی است که سرعت واکنش انتقال شیمیایی را برای مواد شرکت کننده، بدون توقف واکنش افزایش میدهد[۶]. دی اکسید تیتانیوم در سه فاز بلوری متبلور می شود : روتایل٬ آناتاز و بروکیت٬ که از بین این سه فاز، فاز روتایل پایدارتر است و دو فاز دیگر یعنی آناتاز و بروکیت در اثر حرارت به روتایل تبدیل می شوند. از نظر بلوری، فازهای روتایل و آناتاز تتراگونال^۵(چهار گوش) هستند و بروکیت اور تورومبیک ^ع(راست گوش) است [۷–۹]. در شکل ۱–۱ فازهای ساختاری آناتاز، روتایل و بروکیت نشان داده شده است. فاز آناتاز برای رنگهای حساس نوری و کاتالیز نوری استفاده میشود و فاز روتایل بیشتر در دی الکتریکها وحسگرهای اکسیژن دمای بالا به کار می رود. دی اکسید تیتانیم در حالت کپه ای دارای یک گاف انرژی ایتیکی^۷ eV (روتایل) تا ۳/۲ eV (آناتاز) در دمای اتاق است با طول موج های به ترتيب ۴۱۳ و ۳۸۷ نانومتر که با ورود به ابعاد کوچکتر از ۱۰ نانومتر، گاف انرژی ایتیکی این ماده به دلیل وجود اثرات اندازه كوانتومي بزرگتر هم مي شود[١١, ١١].

⁶ Orthorhombic

¹ Titanium dioxide

² Rutile

³ Anatase

⁴ Brookite

⁵ Tetragonal

⁷ Optical band gap



شکل ۱-۱ : ساختارهای بلوری الف) آناتاز، ب) روتایل و ج) بروکیت [۱۲]

در سالهای اخیر استفاده از نیمه رساناها به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب آلودگیهای آلی خیلی زیاد شده است. به علت ویژگیهای نوری و الکتریکی، قیمت پایین ، ثبات شیمیایی، غیر سمی بودن، فراوانی و در دسترس بودن و عدم فرسایش و خوردگی در مقابل نور از تیتانیا به عنوان فتوکاتالیست رایج استفاده می شود. دی اکسید تیتانیوم، به خصوص در فرم آناتاز، یک فتوکاتالیست تحت نور ماوراء بنفش (UV) می شود. دی اکسید تیتانیوم، به خصوص در فرم آناتاز، یک فتوکاتالیست تحت نور ماوراء بنفش (UV) است. لایه های نازک¹ و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم پتانسیل استفاده در تولید انرژی را دارند. دی اکسید تیتانیم در نقش یک فتوکاتالیست، میتواند آبکافت (یعنی شکستن ترکیب آب به هیدروژن و اکسیژن) باشد. از هیدروژن جمعآوری شده میتوان به عنوان یک سوخت استفاده کرد. با تقویت کردن اکسید به باشد. از وسیله کربن میتوان بازده فرایند را بهبود بخشید. بازده و ماندگاری بیشتر با ایجاد بی نظمی در ساختار شبکه لایه سطحی نانوبلورهای دی اکسید تیتانیوم به دست آمده است که اجازه جذب اشعه مادون قرمز را می میدر را همای دی اکسید تیتانیوم به دست آمده است که اجازه جذب اشعه مادون قرمز را می می می در ساختار ایکان و ماید در ایک میدروزن و اکسیژن) می در ساختار وسیله کربن میتوان بازده فرایند را بهبود بخشید. بازده و ماندگاری بیشتر با ایجاد بی نظمی در ساختار میکه لایه سطحی نانوبلورهای دی اکسید تیتانیوم به دست آمده است که اجازه جذب اشعه مادون قرمز را می در سال های اخیر روش های مختلفی برای سنتز نانو ذرات که اجازه جذب اشعه مادون قرمز را

¹ Thin film

² Hydrothermal

, تجزیه حرارتی ، سل ژل و الکتروانباشت ارائه و گزارش شده است[۱۰, ۱۲-۱۵].

۱-۴-۱ کاربردهای دی اکسید تیتانیوم

مهم ترین حوزه های کاربرد دی اکسید تیتانیوم عبارتند از صنایع رنگ، لاک الکل (لعاب)، کاغذ و پلاستیک که حدود ۸۰ درصد از مصرف دی اکسید تیتانیوم جهان را شامل می شوند. چاپ پارچه، الیاف، لاستیک، محصولات آرایشی و بهداشتی و مواد غذایی از دیگر کاربرد های TiO₂ میباشند[۱۶]. همچنین از دی اکسید تیتانیوم در صنایع شیشه سازی ، سرامیکهای شیشهای و الکتریکی، کاتالیزورها، رسانای الکتریسیته و واسطههای شیمیایی استفاده می شود. استفاده تجاری از نانوذرات TiO₂ به عنوان فتوکاتالیست برای تصفیه آب ، پاک سازی هوا ، حسگر گاز هیدروژن ، استرلیزه کردن و ضدعفونی کردن فراگیر شدهاست [۱۷ -۱۹]. از TiO2 برای از بین بردن آلودگیهای آلی چون پلی کلرو بی فنیل، تولوئن، سورفکتانتها، حشره کشها و ترکیبات فنلی، اسیدهای کربوکسیلی، سولفیدهای آروماتیک، هیدروکربنها و رنگهای آلی استفاده می شود. هر دو فاز آناتاز و روتایل دارای گاف انرژی هستند و فعالیت نوری دارند. فاز آناتاز قابلیت جذب UV را دارد و از آن برای کرم ضد آفتاب استفاده می شود. منظور از فعالیت نوری، تولید گروههای رادیکالی در سطح، تحت تابش نور خورشید است. با به کاربردن TiO₂ بر روی سلولز یا پنبه پدیده خود تمیزشوندگی گزارش شدهاست. همچنین از TiO2 جهت خود تمیز شوندگی سطحی استفاده شده و محصولات تجاری چون سرامیکهای حمام و آشپزخانه، پارچهها، فیلترهای هوای خانگی و پنجرههای شیشهای با این ویژگی تولید می شوند [۱۵, ۲۰].

۱–۵ مروری بر کارهای دیگران

1-۵-۱ ساخت نانو ساختارهای ZnO/TiO₂ به روش شیمیایی

ژیفنگ لیو و همکارانش^۱ در سال ۲۰۱۱ نانو ساختار ZnO/TiO₂ را به روش شیمیایی ساختند[۲۱]. آنها بیان کردند که روش های شیمیایی , آرایه های نانو میله های خوبی بر روی زیر لایه تولید می کنند. کار آنها شامل دو مرحله است . در مرحله اول یک لایه بذر ZnO را به وجود آوردند و در مرحله بعدی با انباشت یا رسوب گذاری آن را رشد دادند تا نانو میله های عمودی بدست آیند. در این کار از روشهای سل ژل و الکتروانباشت به دلیل مزایای خاصی که دارد مانند هزینه کم ، پوشش منطقه بزرگ و همگن بودن استفاده کردند. این نانو ساختار (TiO₂/ZnO) که لوله مانند است به عنوان فوتو آند در سلولهای خورشیدی رنگدانه ای^۲ (ZSCS) استفاده می شود. شکل ۱–۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ و پراش پرتوایکس[‡] از نانو میله های ZnO/



شکل ۱-۲ تصاویر SEM و XRD از نانوساختار اکسید روی [۲۱]

¹ Zhifeng liu et al

² Dye-sensitized solar cells

³ Scanning Electron microscope(SEM)

⁴ X-Ray Diffraction

روش کار به این صورت است که بذرهای ZnO با روش الکتروانباشت در محلول آبی زینک نیترات و هگزا متیلن تترامین در دمای ۹۵ درجه سنتز شده [۲۲] و سپس در مرحله دوم TiO2 با روش سل ژل روی نانو میله ZnO پوشش داده شد[۲۳]. سپس نمونه بدست آمده را در هیدروکلریک اسید ۳ درصد در دمای اتاق به مدت ۳تا ۴ ثانیه قرار دادند تا نانو میله ها حذف شوند. سپس چندبار با آب مقطر شستشو داده و سانتریفوژ کرده و در دمای اتاق خشک شدند. شکل۱–۳ طرح واره ای از تشکیل نانو لوله ی TiO2 را نشان می دهد.

شکل ۱-۴ تصاویر SEM تشکیل نانو ساختار هسته پوسته ZnO/TiO₂ را تایید می کند.



شكل۱-۳ مراحل تشكيل نانو ساختار هسته پوسته 2nO/TiO₂ [۲۱]



شکل ۱-۴ تصاویر SEM از نانو لوله هسته پوسته ZnO/TiO₂ [۲۱]

آنها این نانو لوله ها را در ۲۰۵۵ میلی مولار محلول اتانول شامل روتنیم و دی کربوکسیلیک اسید به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه قرار دادند. سپس رنگ های اضافی توسط محلول اتانول شسته و در هوا خشک گردید و بر روی ورق پلاتین به عنوان الکترود شمارنده^۱ پوشیده شد. شکل ۱-۵ نمودار جریان بر حسب ولتاژ را در اثر استفاده از نانولوله TiO2 در سلول های خورشیدی نشان میدهد [۲۴].



شکل ۱-۵ نمودار جریان بر حسب ولتاژ را در اثر استفاده از نانولوله TiO₂ در سلول های خورشیدی[۲۱]

1-۵-۱ رشد و مشخصه یابی نانو ساختار ZnO به روش گرماآبی

در این کار نانو ساختار ZnO با انباشت ZnO روی شیشه و سیلیکون نوع p و کوارتز و TTO ^۲رشد داده شد. خواص ساختاری ، اپتیکی و مورفولوژی آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان^۳(FESEM) ، طیف سنجی مرئی فرابنفش[†] (UV-VIS) و XRD بررسی گردید. رشد نانو ساختارهای ZnO در دو مرحله انجام شد. مرحله اول ZnO روی زیرلایه مورد نظر با روش سل ژل انباشت گردید. قبل از انباشت ، زیر لایه

¹ counter electrode

² Indium tin oxide(ITO)

³ Field effect scanning electron microscopy(FESEM)

⁴ UV-VISIBLE

در آب مقطر شستشو داده شد و در التراسونیک با اتانول تمیز و سپس در استون برای حذف ناخالصی های آلی قرار گرفت. در شکل (۱–۶) الگوهای XRD از نانوساختار ZnO روی شیشه و کوارتز و TTO و زیرلایه -p Si نشان داده شده است. که این الگوها نشان می دهد که پهنای پیک برروی زیرلایه ITO بیشتر از بقیه است و یک ناخالصی سیلیکون با پهنای زیاد در الگو دیده می شود. شدت پیک بر روی زیرلایه ITO بیشتر از بقیه نمونه هاست وهمچنین تعداد پیک های بیشتری ظاهر شد اما بر روی شیشه شدت و پهنای پیک کمی ظاهر شده است. این الگوها ساختار شش گوشی اکسید روی را با شماره کارت JCPDS data card (JCPDS data card تایید کردند.



شکل ۱-۶ تصاویر XRD از نانوساختار ZnO روی زیر لایه های: الف) شیشه ب) کوارتز ج) ITO د) زیرلایه p-SI [۲۵]

در سال ۲۰۱۶ شرشیا و همکارانش^۱ هسته پوسته های ZnO/TiO₂ را تهیه کردند[۲۵]. در این کار ابتدا دی هیدرات روی^۲ در مخلوطی از متوکسی متانول^۳ و مونو اتانول^۴ امین که به عنوان حلال و تثبیت کننده به کار رفته حل شد. غلظت و نسبت مولی استات روی به ترتیب ۱مولار و ۱ انتخاب شد. محلول حاصل ابتدا به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه ۴۸ ساعت هم زده شد سپس محلول آماده شده به روش سل ژل چرخشی روی زیرلایه انباشت شد. سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور در دقیقه و زمان چرخش ۳۰ ثانیه انتخاب شد. لایه ای که بدست آمد در کوره در دمای ۳۰۰ درجه به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. مراحل انباشت و حرارت دهی ۴ بار تکرار شد تا ZnO به ضخامت مورد نظر برسد پس از آن زیر لایه را در شرایط محیطی در دمای ۲۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت در کوره قرار داده تا پخت داده شود و سپس تا دمای اتاق سرد شد. دمای بازپخت بالاتر نانوساختارهای بزرگتری می دهد و ضخامت و اندازه دانه های ZnO

در مرحله دوم پس از تهیه ZnO ، سنتز به روش گرماآبی انجام شد. زیرلایه در محلول ۰/۱ مولار زینک نیترات شش آبه ^۵و هگزا متیلن تترا مین^۶ در اتوکلاو با ظرفیت ۶۰ میلی لیتر قرار داده شد. رشد به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۰ درجه انجام شد. سپس نمونه ها با آب مقطر شستشو و سانتریفوژ شده و در دمای اتاق خشک شدند[۲۵]. شکل ۱–۷ نشان دهنده تصاویر SEM از نانوساختار ZnO روی شیشه وکوارتز و ITO وزیرلایه P-Si می باشد که به خوبی تشکیل ساختار شش گوشی نانو میله های ZnO را تایید می کند. همان طور که مشاهده بر روی هر زیرلایه نحوه شکل گیری نانو ساختار ها متفاوت است در شکل الف-ج نانو ساختار های استوانه ای شش گوشی و در شکل ب -د نانو میله اکسید روی مشاهده می شود.

- ¹ Shrisha b.v et al
- 2 Zn(CH₃COO)₂.2H₂O
- ${}^{3}C_{3}H_{8}O_{2}$
- $^{4}C_{2}H_{7}NO$
- ⁵ Zn(NO₃)₂.6H₂O

 $^{^{6}}$ C₆H₁₂N₄(Hexa methylen eter amin)(HMT)



شکل ۱-۷ تصاویر SEM از نانوساختار ZnO روی زیر لایه های: الف) شیشه ب) کوارتز ج) ITO د) زیرلایه p-SI [۲۵]

در شکل۱–۸ (الف) طیف های جذبی و در شکل۱–۸(ب) گاف انرژی نانو ساختارهای سنتز شده روی شیشه(۱) وTTO (۲) و کوارتز (۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴–۸ مشاهده می شود مقدار گاف انرژی بر روی شیشه برابر eV ۳/۱۴ و بر روی ITO برابر eV ۳/۲۱ و بر روی کوارتز برابر eV مقدار ۳/۲۸ است. طیف جذبی در شکل (ب) یک جذب اکسیتون ^۱ قوی را در ناحیه UV نشان می دهد.

¹ Exciton



شکل ۱-۸ (الف)طیف های جذبی و (ب) نمودار hv - ²(Ahv) محاسبه گاف انرژی نانو ساختارهای سنتز شده روی شیشه (۱۵ مکل ۱-۸ (الف)طیف های جذبی و (۱) و ITO (۲۵ و کوار تز (۳) [۲۵]

1-0-1 رشد نانو میله های ZnO به روش گرماآبی جهت کاربرد در سنسورهای گازی

جی ایکس وانگ و همکارانش ^۱ نانو میله های ZnO را با روش گرماآبی سنتز کردند[۲۶]. این نانو میله ها قطری در حدود ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر و طولی حدود چند صد نانومتر داشتند. حسگر گازی که از نانو میله های ZnO ساخته شد حساسیت بالایی نسبت به گاز H2 در دمای اتاق نشان داد. بیشینه حساسیت این حسگر در دمای C۰۵۲ و حد تشخیص آن ppm ۲۰ بود[۲۷]. مورفولوژی و ساختار نانو میله های سنتز شده با SEM و XRD و حد تشخیص آن TEM^۲ بود[۲۷]. مرفولوژی و ساختار نانو میله های سنتز شده با SEM و میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM^۲) بررسی گردید. در شکل۱-۹ الگوهای XRD نانو ساختار اکسید روی نشان داده شده است. تمام پیک های ظاهر شده در الگوی XRD ساختار شش گوشی اکسید روی را تایید کردند همچنین ثابت شبکه ۵۳/۲۵ و ۵۲۰ = نانومتر بدست آمده

¹ Jx wang et al

² Transmission electron microscopy

كه مطابق با فايل استاندارد (JCPDS 79-2205) است.



شکل ۱-۹ تصاویر XRD از نانو میله ZnO [۲۶]

شکل ۱–۱۰ تصاویر SEM نانو ساختار های اکسید روی در مقیاس های ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر را نشان می دهد که به وضوح ساختار نانو میله های اکسید روی با طولی در حدود ۱ میکرون را نشان می دهد. در قسمت (الف) سطح مقطع نانو میله های اکسید روی نشان داده شده است و در قسمت (ب) تصاویر از سطح نمونه مورد نظر نشان داده شده است.



شکل۱۰-۱۰تصاویر SEM از نانوساختار اکسید روی (الف) تصویر سطح مقطع (ب) تصویر سطح[۲۶]

در این کار برای سنتز نانو میله های ZnO از زیرلایه ی سیلیکونی با یک لایه عایق SiO₂ استفاده شد. برای سرعت بخشیدن رشد هسته نانو میله ابتدا ZnO با ضخامت mn ۵ روی زیر لایه با روش کندوپاش انباشت شد. محلول برای ساخت نانو میله ZnO با مخلوط کردن آمونیاک ۲۵ درصد و محلول کلرید روی ۰/۰۵ مولار در یک ظرف یا اتوکلاو بدست آمد. سپس لایه سیلیکون را به صورت عمودی در محلول قرار داده و به مدت ۴ ساعت در دمای C ۹۰۰ حرارت دهی شد سپس نمونه چند بار با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. برای ساخت الکترود تشخیص گاز یک جفت الکترود Au روی نانو ذرات ZnO انباشت شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه در شکل ۱–۱۱ نشان داده شده است که این تصویر قطر نانو میله ها را ۳۰ نانومتر نشان می دهد.



شکل ۱۱–۱۱ تصویر TEM نانو میله ZnO [۲۸, ۲۶]

۱–۵–۴ سنتز نانو میله اکسید روی از طریق محلول های آبی

ونبل و همکارانش ^۱ نانو میله های ZnO یک بعدی توسط پلیمر پلی وینیل پیرولیدن ^۲(PVP) را با روش گرماآبی با پیش ماده استات روی دو آبه ۲ سنتز کردند[۲۸]. مزیت اصلی این روش این است که از آب به عنوان حلال استفاده شد که نسبت به الکل ارزانتر و سازگارتر با محیط زیست است. نانو میله هایی که سنتز شدند قطری حدود ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر و طولی حدود ۵ میکرومتر داشتند برای مشخص کردن ویژگی های ساختاری و شیمیایی از اندازه گیری های ^۴ TIR, TEM, TEM, استفاده شد. شکل (۱–۱۲) نشان دهنده الگوی XRD نمونه ZnO که با روش گرماآبی با استفاده از PVP در زمان ۴۸ ساعت و در دمای ^۲

¹M.k vanbel et al

²Poly vinyl pyrrolidone

³Zn(CH₃COO)₂.2H₂O

⁴ Fourier-transform infrared spectroscopy

سنتز شده است می باشد که همه صفحات الگوهای پراش ایکس نشان دهنده ساختار شش گوشی اکسید روی می باشد که بر طبق استاندارد جهانی (JCPDS cards No. 36-1451) می باشد. ثابت شبکه های بدست آمده در این کار a=۰/۳۲۵ و c=۰/۵۲۱ نانومتر می باشد. پیک های تیز در الگوی پراش اشعه ایکس نشان دهنده این است که ماده ساختار کریستالی خوبی دارد.



شکل ۱–۱۲ تصاویر XRD از نانو میله های ZnO سنتز شده با روش هیدروترمال با استفاده از PVP در زمان ۴۸ h و دمای ۸۰⁰C[۲۸]

روش کار آنها به این صورت بود که ۱/۶ گرم PVP در ۸۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و سپس استات روی دوآبه به محلول اضافه شد. پس از همزدن و مخلوط کردن، محلول آبی ۰/۲۵ مولار سدیم هیدروکسید

¹ NaOH
به صورت قطره قطره به آن اضافه شد و محلول حاصل را به درون ظرف تفلون منتقل گردید و به مدت به صورت قطره قطره به آن اضافه شد و محلول حاصل را به درون ظرف تفلون منتقل گردید و به مدت ۹۶٬۴۸٬۲۴٬۱۲۶ و پس از چند بار شستشو با آب مقطر ، سانتریفوژ شد و در نهایت در دمای $2^\circ - 8$ خشک سازی گردید[۲۸]. و پس از چند بار شستشو با آب مقطر ، سانتریفوژ شد و در نهایت در دمای $2^\circ - 8$ خشک سازی گردید[۲۸]. در شکل (۱–۱۳) و (۱–۱۴) به ترتیب تصاویر TEM نانو ذرات ZnO تهیه شده در زمان ۴۸ ساعت و در دمای $2^\circ - 8$ نشان داد در دمای $2^\circ - 8$ ساعت و در مای $2^\circ - 8$ منه مده در زمان ۶۰ ساعت و در در شکل (۱–۱۳) و (۱–۱۴) به ترتیب تصاویر TEM نانو ذرات ZnO تهیه شده در زمان ۴۸ ساعت و در مای $2^\circ - 8$ ساعت و در مای $2^\circ - 8$ منه مده در زمان ۶۰ ساعت و در دمای $2^\circ - 8$ منه مده در زمان ۶۰ ساعت و در در شکل (۱–۱۳) و (۱–۱۴) به ترتیب تصاویر TEM نانو ذرات ZnO تهیه شده در زمان ۶۰ ساعت و در مای $2^\circ - 8$ ماعت و در نانو در استفاده از PVP نشان داده شد است. این تصاویر نشان داد در صورت استفاده از PVP نانوساختار های اکسید روی میله ای مانند شدند اما زمانی که از PVP استفاده نشد نانو ساختار شکل هندسی خاصی به خود نمی گیرند و نانو ذرات اکسید روی تشکیل می شود بنابراین PVP تاثیر خاصی بر شکل هندسی نانو ساختارهای اکسید روی دارد.



شكل ۱-۱۳ تصاوير TEM از نانوذرات ZnO بدون استفاده از PVP [۲۸]



شکل ۱-۱۴ تصاویر TEM از نانوذرات ZnO با استفاده از PVP [۲۸]

علاوه بر الگوی پراش اشعه ایکس تشکیل نانو ساختار های اکسید روی در شکل۱–۱۵ نیز توسط طیف FTIR تایید شد. نوارهای جذب وسیعی که با دره هایی با مختصات ¹-۳۴۲۵cm و ¹-۱۶۵۰cm نشان داده شده است برای حالت کشش و ارتعاشی H-O که ناشی از جذب سطحی آب بر سطح اکسید روی است. هچنین نوار جذب قوی بین ¹-۵۰ دس¹ می وان به حالت کشش O-R نسبت داد. علاوه بر این، هیچ نوار جذبی در زمانی که از PVP استفاده می شود قابل شناسایی نیست.



شکل ۱–۱۵ طیف FTIR نانو میله ZnO در حالت بدون استفاده از PVP درمدت زمان ۴۸ ساعت و دمای ۸۰^۰C[۲۸]

۵−۵−۱ رشد هسته – پوسته ZnO/TiO₂ جهت کاربرد در سلول های خورشیدی

در سال ۲۰۱۴ گرگوری و همکارانش^۱ نانو میله های ZnO را روی زیرلایه FTO^۲ در دمای پایین سنتز کردند که با تنظیم شرایط رشد و اضافه کردن پلی اتیلن امین^۳ (PEI) نانو میله های ZnO با طول قابل تنظیم بدست آمد. آنها برای این کار ۲۰۰۲ مول استات روی دو آبه ۹۸ درصد را در اتانول حل کرده و به صورت قطره قطره روی زیر لایه های FTO چکانده و خشک کردند. این کار را سه بار تکرار و به مدت h ۱/۵ در دمای C[°] ۳۰۰ پخت دادند[۲۹]. سپس برای رشد بذر ZnO زیرلایه را در ۲۵ میلی مولار محلول

¹ Gregory kia liang goh et al

² Fluorine doped Tin Oxide

³ polyethylenimine (PEI)

زینک نیترات ۶ آبه^۱ ۹۸ درصد و۲۵ میلی مولار هگزا متیلن تترا مین (HMT) و ۵–۷ میلی مولار پلی اتیلن آمین قرار دادند. دمای رشد C[°] ۹۰ و مدت زمان آن ۹۶ انتخاب شد. مراحل تشکیل نانو میله های ZnO در شکل ۱–۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۶ مراحل تشکیل نانو میله ZnO [۲۹]

پس از تشکیل نانو میله های اکسید روی ، برای پوشش دادن TiO₂ بر روی این نانو میله ها ، نمونه ها را در محلول شامل ۰/۱ مولار آمنیوم هگزا فلورو تیتانات^۲ و ۲/۳ مولار بوریک اسید^۳ در دمای C[°] ۹۰ غوطه ور می کنیم تا پوسته TiO₂ شکل گیرد و پس از شستشو با آب مقطر آنها را سانتریفوژ کرده و در دمای C[°] ۹۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه پخت داده شد[۳۰]. در شکل ۱–۱۷ مراحل تشکیل نانو لوله هسته پوسته ۲۰۰۲ به مدت ۳۰ دقیقه پخت داده شد[۳۰]. در شکل ۱–۱۷ مراحل تشکیل نانو لوله هسته پوسته ۲۰۱۲ نشان داده شده است. در شکل ۱–۱۷ همان طور که نشان داده است زیرلایه تشکیل شده از نانو میله های اکسید روی در محلول آمنیوم هگزا فلورو تیتانات غوطه ور شده است تا هسته ۲iO گیرد.

¹ Zn(NO₃).6H₂O

² (NH₄)₂ _ TiF₆

 $^{^{3}}$ H₃BO₃



(NH₄)₂ TiF₆ solution

ZnO@TiO2 core shell nanorod array

شکل ۱-۱۷ فرایند غوطه وری برای تشکیل هسته یوستهZnO/TiO₂ [۲۹]

ساختار هسته يوسته ZnO/TiO₂ با استفاده از نتايج اندازه گيري هاي TEM, SEM, XRD, 'EDAX ساختار هسته يوسته تحلیل و تشکیل آنها تایید گردید این بررسی نشان داد که یوسته تیتانیوم به طور یکنواخت سطح نانو میله ZnO را با ضخامت تقریبا ۲۰nm یوشانیده است. بررسی سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه هسته-پوسته ZnO/TiO₂ نشان داد که اضافه کردن پوسته TiO₂ به نانو میله ZnO جریان مدار کوتاه را از ۴/۲ به ۵/۲ میلی آمپر و همچنین ولتاژ مدار باز را از ۰/۶ به ۰/۸ ولت و فاکتور پرشدگی را از ۴۲/۸ به ۷۳/۰۲ درصد افزایش می دهد. به طور کلی بهروری سلول از ۱/۱ به ۳/۰۳ درصد می رسد. یعنی بازده سلول با ضخامت 1۸-۲۲ نانومتر سه برابر افزایش می یابد[۴۲]. شکل ۱-۱۸ تصاویر SEM از نانو میله های ZnO روی زیر لایه FTO بعد از ۷۲ ساعت و رشد آن نشان داده که تشکیل نانو میله های اکسید روی را تایید شده است.

¹ Energy Dispersive Spectroscopy



شكل ۱-۱۸ تصاوير SEM از نانو ميله اكسيد روى (الف)تصوير از بالا (ب)تصوير سطح مقطع [۲۹]

شکل (۱۹–۱۹) تصاویر SEM از نانو لوله های هسته پوسته ZnO/TiO₂ روی زیر لایه FTO بعد از ۷۲ ساعت و رشد آن را نشان می دهد که این نانو لوله های هسته-پوسته تو پر هستند.



شکل۱۹-۱۹ تصاویر SEM از نانو لوله هسته پوسته اکسید روی و دی اکسید تیتانیم (الف)تصویر از بالا (ب)تصویر سطح مقطع[۲۹]

برای پی بردن به تشکیل ساختار هسته- پوسته تصویر TEM از نمونه مورد نظر گرفته شد که در شکل ۱-۲۰ نشان داده شده است در این تصویر هسته و پوسته مشخص شده است که قطر پوسته حدود ۳۰ نانومتر و قطر هسته در حدود ۸۰ نانومتر است.



شكل ۲-۰۰ تصوير TEM از نانوساختار هسته-پوسته ZnO/TiO₂ [۲۹]

طرح واره ای از ساختار نانو میله هسته پوسته استفاده شده در سلول های خورشیدی، در شکل ۱–۲۱ نشان داده شده است که این نانو میله با افزایش جریان مدار کوتاه ، ولتاژ و فاکتور پرشدگی بازده سلول را تقریبا سه برابر افزایش می دهد.



شکل ۱-۱ نحوه قرارگیری نانو میله هسته پوسته ZnO/TiO₂ در سلول های خورشیدی[۲۹]

۱–۵–۶ رشد نانو میله های اکسید روی به روش گرماآبی در جهت کاربرد در سلولهای خورشیدی

در سال ۲۰۱۱ ژاولین یان و همکارانش^۱ نانو میله های اکسیدروی را روی زیرلایه ITO که با بذرهای ZnO پوشش داده شده بود در زمان های مختلف از ۱/۵ تا ۵ ساعت در محلول آبی دردمای پایین رشد دادند[۳۱]. آنها در این آزمایش از استات روی دو آبه و نیترات روی شش آبه و هگزا متیلن تترا مین و اتانول و استون استفاده کردند. برای ساخت بذر ZnO ، روی استات دو آبه را در اتانول با غلظت ۱۰ میلی مولار حل کردند و به صورت قطره قطره روی زیرلایه ITO چکاندند و بعد از ده ثانیه با اتانول تمیز و سپس با گاز نیتروژن خشک کردند. این مرحله ۴ بار تکرار گردید سیس نمونه ها در دمای C° ۳۵۰ به مدت ۲۰min برای ایجاد بذر در کوره پخت داده شد. برای رشد نانو میله ها ، زیر لایه ITO در محلولی شامل ۵۰ میلی لیتر نیترات روی شش آبه و ۵۰ میلی لیتر هگزا متیلن تترا مین و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر قرار گرفت. دمای محلول · 97 و بازه زمانی غوطه وری بین ۱/۵ تا ۵ ساعت انتخاب شد. مورفولوژی و ساختار لایه توسط SEM , , UV-VISIBLE XRD بررسی شدند. نتایج این بررسی نشان داد که نانو میله های اکسید روی ، بر روی زیرلایه به طور عمودی رشد کردند و قطر و طول یکنواختی داشتند. میانگین قطر نانو میله های ZnO با افزایش زمان رشد افزایش یافت[۴۶]. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد نانو میله ZnO ساختار شش ضلعی طبق استاندارد جهانی (JCPDS card No. 36-1451) دارد که در شکل ۱–۲۲ نشان داده شده است. پیک هایی از صفحات (۲۲۲) ، (۴۰۰) ، (۴۴۰) و (۶۲۲) مربوط به زیرلایه ITO می باشند که در شکل با علامت دایره مشخص شده اند.

¹ Zhaolin yuan et al



شکل ۱-۲۲ تصاویر XRD از نانو میله های اکسید روی سنتز شده رویITO [۳۱]

شکل ۱-۳۳ نشان دهنده تصاویر SEM از نانو میله های ZnO در دو حالت تصویر از بالا و تصویر از سطح مقطع در زمان های الف)۱/۵ ساعت ب) ۳ ساعت ج) ۵ ساعت می باشد. این تصاویر از بالا نشان می دهد که نانو میله های اکسید روی به طور یکنواخت سطح زیرلایه را پوشانده اند. و تصاویر سطح مقطع نشان می دهد که نانو میله های به صورت عمودی رشد کرده اند و ضخامت و طول منحصر به فردی دارند. که ضخامت و طول آنها در بازه زمانی ۱/۵ ساعت به ترتیب برابر ۶۰–۵۰ نانومتر و ۸۰۰ نانومتر است وقتی بازه زمانی ۳ ساعت می شود قطر نانو میله به ۹۰–۱۱۰ نانومتر افزایش می یابد اما طول آن ها به ۴۵۰ نانومتر می کاهش می یابد. با افزایش بازه زمانی به ۵ ساعت دیگر قطر تغییری نمی کند و طول آن به ۶۰۰ نانومتر می رسد.



شکل ۱-۲۳ تصاویر SEM از نانو میله اکسید روی سنتز شده روی ITO در بازه زمانی (الف)۱/۵ ساعت(ج)۵ساعت [۳۱]

در شکل ۱-۲۴ طیف عبور نمونه ها را در بازه طول موجی m۰۰ nm تا ۸۰۰ نشان می دهد. این بررسی

نشان داد که عبور از طول موج حدود ۴۰۰nm شروع شده و با افزایش زمان غوطه وری ، منحنی شیب ملایم تر و میزان عبور کمتر می شود. با افزایش زمان رشد ضخامت لایه انباشت شده بیشتر و در نتیجه عبور کمتر خواهد بود.



شکل ۱-۲۴ طیف عبوری از نانو های میله اکسید روی سنتز شده روی ITO [۳۱]

فصل دوم

روش پی متحصہ مابی

۲-۱ مقدمه

در این فصل دستگاه های اندازه گیری مورد استفاده در این تحقیق مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش سنج پرتو ایکس، طیف نگاری عبوری ، میکروسکوپ الکترونی عبوری ، کوره الکتریکی، آون و سانتریفیوژ معرفی شده اند.

T-T میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

اساس عملكرد ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) مشابه ميكروسكوپ هاي نوري است با اين تفاوت که به جای پرتوی نور در آن از پرتوی الکترونی استفاده می شود. آنچه که می توان با کمک میکروسکوپ نوري مشاهده كرده بسيار محدود است؛ در حاليكه با استفاده از الكترونها بهجاي نور، اين محدوديت از بین میرود. وضوح تصویر در TEM هزاران برابر بیشتر از یک میکروسکوپ نوری است. با استفاده از تصاویر TEMمی توان اجزای موجود در یک سلول یا مواد مختلف در ابعادی نزدیک به اتم را مشاهده کرد. در واقع TEM نوعی پروژکتور نمایش اسلاید در مقیاس نانو است که در آن پرتویی از الکترونها از نمونه عبور داده می شود. الکترون هایی که از جسم عبور می کنند به پرده فسفرسانس برخورد کرده، سبب ایجاد تصویر از جسم بر روی پرده میشوند. قسمتهای تاریکتر بیانگر این امر هستند که الکترونهای کمتری از این قسمت جسم عبور کردهاند لذا چگالی بیشتری دارند و نواحی روشن تر، مکان هایی هستند که الکترون بیشتری از آنها عبور کرده است (بخشهای با چگالی کمتر). استفاده از این میکروسکوپ پرهزینه و وقتگیر است، چرا که نمونه باید در ابتدا به شیوهای خاص آماده شود، لذا تنها در مواردی خاص از میکروسکوپ الكتروني عبوري استفاده مينمايند. از اين ميكروسكوپ جهت بررسي ريخت شناسي، ساختار بلوري (نحوه قرار گیری اتمها در شبکه بلوری) استفاده میشود. چگالی نمونهای که با TEMبررسی می شود ، باید به اندازه ای باشد که اجازه دهد الکترونها تا حدی از آن عبور کنند. راههای مختلفی برای تهیه این نوع نمونه وجود دارد. می توان برشهای بسیار نازک از نمونه مد نظر تهیه کرد و آن را در یک پلاستیک، ثابت نمایند

یا اینکه آن را منجمد کنید. روش دیگر تهیه نمونه ایزوله کردن نمونه و مطالعه محلولی از مولکولها یا ویروسهای مورد نظر با کمک TEM است. همچنین میتوان نمونه را با روشهای مختلف رنگ کرد و با استفاده از نشانه گذاری، آن را مطالعه نمود. برای مثال، فلزات سنگین رنگ شده مانند اورانیوم و سرب، الکترونها را به خوبی متفرق میکنند و کنتراست نمونه را در زیر میکروسکوپ بهبود میبخشند [۳۳].

۲-۳ پراش پر تو ایکس(XRD)

پراش پرتو ایکس ، نخستین بار در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاوه کشف شد و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری^۱ و ویلیام لورنتس براک^۲ جهت بررسی خواص ساختاری بلورها مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آنها به همراه داشت. این روش تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات بلور میباشد. XRD برای تعیین کمیت های ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورها، جهت گیری تک بلور، کرنش و عیوب شبکه قابل استفاده میباشد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. خواص الکتریکی و اپتیکی لایهها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایهها قرار می گیرند. در پراش اشعه ایکس توسط بلور، مشاهده میشود که شدت اشعه ایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شدهاند (بدون تغییر طول موچ)، در زوایای خاصی بیشینه است. بازتابش پرتو ایکس از صفحات متوالی بلوری منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج میشود [۳۴].

می شد که برای اولین بار توسط فیزیکدان ویلیام لارنس براگ بررسی شد. هنگامی که پر توهای با طول موج

¹ William henry

² William Lawrence Bragg

مشخص و با زاویه مشخص به جسم بلورین تابانده شوند در اثر برخورد به اتم های ماده با تاخیر فاز های مختلف باز تابش هایی ایجاد می کند . با این روش می توان باتوجه به زاوایای شبکه بلورین ، فاصله صفحات بلوری را با استفاده از رابطه براگ(۲–۱) بدست آورد[۳۶, ۳۶].



$$2d_{hkl}\sin\left(\theta\right) = n\,\lambda$$

که در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات موازی و متوالی با اندیس های میلر (hkl)، Λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و θ زاویه براگ است. به این ترتیب با معلوم بودن b و با استفاده از رابطه ی زیر که برای ساختار شش گوشی (۲-۲) تعریف می شود می توان ثابت شبکه را بدست آورد [۳۷]. $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \left[\frac{h^2 + kh^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c^2} + \frac{1}{c} + \frac{1}{c^2} + \frac{1}{c^2} + \frac{1}{c^2} + \frac{1}{c^2} + \frac{1}{c} + \frac$

موج Å ۱/۵۴۰۶ به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می تواند در محدوده زاویهای (°۷۰–°۱۰= ۲۵) سطح لایه نازک را جاروب کند. میانگین اندازه بلورکها (D) می تواند در محدوده زاویهای (°۷۰–°۲۰ و فرمول ویلیام سون هال ^۲(رابطه ۲-۴) محاسبه شود [۳۷].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{(T-T)}$$

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\varepsilon\sin\theta \tag{(f-T)}$$

که در آن λ طول موج پرتوی ایکس و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه θ و θ زاویه براگ و A هم عدد ثابت معمولا برابر با ۱ است.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونهها، میتوان کمیتهای دیگری مانند کرنش (٤) در شبکه بلوری و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (٤) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قلههای XRD بدست میآید با رابطه (۲-۵) بیان میشود که بر گرفته از رابطه (۲-۴) است.



شکل۲-۲: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتوی X *مدل*Bruker – AX در دانشگاه دامغان، (ب) محل قرار گرفتن نمونه

¹ debye scherrer

² Williamson-Hall

³ Full with at half maximum

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \tag{\Delta-Y}$$

همچنین چگالی در رفتگیها که به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می شود از رابطه (۲-۶) بدست می آید که در آن D، ابعاد بلورک نمونه است [۳۷].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{9-1}$$

XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد میباشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه میباشد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء میباشد که باعث کاهش هزینه ساخت میشود و آن را در مکانی برتر نسبت به میکروسکوپ های الکترونی قرار میدهد. همچنین XRD تکنیکی غیرتماسی و غیرمخرب میباشد و نیاز به آمادهسازی سخت و مشکل ندارد. از معایب XRD میتوان به قدرت تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی اشاره کرد. شدت اشعه الکترونی پراشیده شده در حدود ^۸۰۱ بار بزرگتر از اشعه XRD میباشد. شدت اشعه پراشیده شده در ARD وابسته به عدد اتمی میباشد. برای عناصر سبکتر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل میکند. به عنوان مثال هنگامی که که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، XRD بهخوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل میباشد.[۳۸]

۲-۲ دستگاه طیف سنجی مرئی – فرابنفش(UV-Vis)

جذب ^۱ فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می کند. طیف سنجی فرابنفش و مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش- مرئی است. مولکول های آلی، گونه

¹ Absorbance

های معدنی و کمپلکس های انتقال بار سه دسته مهم از جاذب ها در طیف سنجی فرابنفش و مرئی هستند . عبور ^۱ مقیاسی از کمیّت نور جذب نشده است. جذب نیز یک کمیّت بدون واحد است که با غلظت رابطه مستقیم دارد. دستگاه طیف سنجی مرئی – فرابنفش از قسمتهای مختلف نوری و الکترونیکی تشکیل شده است. در این دستگاه منبع تابش که میتواند لامپ تنگستن یا دوتریوم باشد، منبعی پیوسته از تابش را فراهم میکند. این منبع تابش توسط تکفام ساز تفکیک می شود و پهنه ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به سل میرسد. سپس نور عبوری توسط آینه متمرکز میشود و سرانجام در آشکارساز اندازه گیری میشود. برای طول موجهای پایین از لامپ پرقدرت دوتریوم و برای طول موجهای بلندتر میتوان از لامپ ساده تنگستن استفاده کرد[۳۰, ۴۰].

قانون بیر-لامبرت ^۲رابطه ی بین جذب(A) و غلظت (C) را بیان می کند. یکی از عواملی که بر طیف های جذبی اثر می گذارد قطبیّت حلال است که بر حسب نوع انتقال می تواند باعث ایجاد انتقال در فرکانس نور قابل جذب (انتقال قرمز به سمت فرکانس های بیشتر) شود.در اثر برهم کنش بین فوتون ها و ذرات جاذب، توان باریکه از P به P کاهش می یابد. طبق تعریف، عبور کسری از تابش فرودی است که توسط محلول عبور داده می شود (معادله ۲-۷)[۴۱].

 $T = \frac{p}{p_0}$ (Y-Y)

¹ transmittance

² Bear-lambert



شکل ۲-۳ کاهش توان باریکه ای از تابش توسط یک محلول جاذب[۲۰]. قانون بیر-لامبرت در حقیقت بیان می کند که یک تابعی خطی بین کمیّت اندازه گیری شده در یک روش جذبی (A) و کمیّت مورد بررسی وجود دارد که در معادله ۲-۸ تعریف می شود[۲۱]. A=-Log₁₀ (T) = Log₁₀ (P₀ / P) = abc (۸-۲) در این رابطه بالا a ثابت تناسب به نام ضریب جذب ^۱ و d طول مسیر تابش از درون جاذب (محفظه حاوی نمونه، سل^۲) و c هم غلظت ماده است (شکل ۲-۳). افزایش در تضعیف توان باریکه تابش عبور کرده از محلول به معنای افزایش جذب و کاهش عبور است. در معادله ۲- ۸ مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد. در شکل ۲-۴ خروجی ی طیف نور سنج را نشان داده شده است. مقیاس های خروجی روی برخی طیف نور سنج ها بر حسب درصدعبور خطی اند. به طوری که در شکل نشان داده شده است، در این صورت مقیاس های جذب باید لگاریتمی باشد.

¹ Absorption or Extinction Coefficient

 $^{^{2}}$ cell



شکل ۲-۴ خروجی یک نور سنج قانون بیر-لامبرت[۴].

هرگاه انرژی فوتون فرودی با مقدار گاف نواری ماده برابر یا از آن بیشتر باشد، الکترونها از حالتهای پر در نوار ظرفیت به جایگاه های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و انرژی فرودی جذب ماده می گردد. حال اگر انرژی فوتونها از انرژی گاف نواری کمتر باشد، از نمونه عبور کرده و این نمونه در برابر فوتونها به مانند جسم شفاف عمل می کند. جهت دستیابی به گاف نواری نمونه E_g ، می توان از رابطه (۲–۹) استفاده کرد.

(
$$\alpha$$
 hv)^m=A(hv-Eg) (α hv)^m=A(hv-Eg) در این رابطه α ضریب جذب ماده ، A ثابت تناسب، و hv انرژی فوتون فرودی میباشد. در مواد با گاف نواری مستقیم m برابر با $(\alpha hv)^m$ برابر با $(\alpha hv)^m$ برابر با $(\alpha hv)^m$ بر مستقیم m برابر با $(\alpha hv)^m$ میتوان بزرگی گاف بر حسب n و برونیابی دادهها در گستره خطی با محور افقی به ازای ($(\alpha + v)^m)$ میتوان بزرگی گاف نواری برای هر نمونه را تخمین زد. در شکل γ - α تصویری از دستگاه طیف سنج مرئی – فرابنفش مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که در این تحقیق از آن استفاده شده است نشان داده شده است.



شکل۲-۵ : (الف) دستگاه طیفسنج نوری مدل (Shimadzo (UV-Vis, 1800 مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ، (ب) جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین درصد عبور[۶۶].

FESEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان

بر خلاف میکروسکوپهای الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترونهای گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی در فیلامان یا رشته تنگستنی است در میکروسکوپهای الکترونی روبشی اثر میدان از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونلزنی استفاده میشود. اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونلزنی از سطح فلز را افزایش میدهد. به این ترتیب شار بزرگی از الکترونها فراهم می گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولا برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولا برای بدست آوردن بهره هرچه شدن فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترونهای ایجاد شده را میتوان به کمک میدانهای مغناطیسی موسوم به لنزهای مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترونهای ثانویه تولید میشوند. علاوه بر الکترونهای ثانویه الکترونهای پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترونهای ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل میشوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند ، درصورتی که پرتو الکترونهای بازگشتی حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده میباشند[۴۲].

در شکل ۲-۶ طرح واره ای از اجزای یک دستگاه FESEM و نیز دستگاه FESEM استفاده شده در این تحقیق نشان داده شده است.



شکل۲-۶: (الف) تصویر دستگاه FESEM مورد استفاده در این تحقیق مستقر در دانشکده فنی دانشگاه تهران . (ب) طرح واره ای از اجزای یک دستکاه میکروسکوپ الکترونی روبشی[۴۳].

در آمادهسازی مواد نارسانا معمولا سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونه هایی پودری ابتدا باید آنها بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. همچنین نمونه باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلولهای پاک کننده آلی و لایههای روغنی باقی مانده باشند [۴۳,

۲-۶ طيفسنجي رامان

طیف سنجی رامان^۱ یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که با شناسایی مولکول ها سر و کار دارد. این روش کاربردهای گسترده ای در شناسائی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی و تعیین ساختار شیمیائی برخی ترکیبات دارد. هنگامی که یک تابش الکترومغناطیسی از یک محیط شفاف عبور می کند، گونه های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می کنند (شکل ۲–۷)[۴۵]



شکل۲-۷ پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول های موجود در ماده[۴۵]

¹ Raman spectroscopy

در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان^۱ کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول های خاص به دلیل پراکندگی غیر کشسان^۲ متفاوت از طول موج تابش اولیه است. میزان اختلاف در طول موج ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می کند. طیف سنجی رامان بر اساس تجزیه و

تحلیل این تفاوت ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف شکل گرفته است[۴۶]. در اثر برخورد نور با ماده، با توجه به طول موج تابش پراکنده شده دو نوع پراکندگی رایلی^۳ و رامان^۴ خواهیم داشت. پراکندگی رایلی به وسیله ذراتی ایجاد می شود که اندازه آنها به مراتب کوچکتر از طول موج تابش باشد. در اثر این نوع پراکندگی طول موج تابش تغییر نمی کند و تحت عنوان پراکندگی کشسان ^۵ هم دسته بندی می شود. مشهودترین مثال برای این نوع پراکندگی، آبی بودن رنگ آسمان است که در اثر پراکندگی طول موج های کوتاهتر طیف مرئی رخ می دهد. در پراکندگی رامان در اثر انتقال انرژی میان افزایش و یا در اثر جذب انرژی، طول موج کاهش می یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه افزایش و یا در اثر جذب انرژی، طول موج کاهش می یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه افزایش و یا در اثر جذب انرژی، طول موج کاهش می یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی خواهد شد. دسته اول که دارای طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است تحت عنوان استوکس^۷ و دسته دوم که طول موج کوتاهتر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه دارند، با نام آنتی استوکس^۸ شناخته می شوند[۴۷]

مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن تشکیل می دهند. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثرا لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی

- ³Rayleigh scattering
- ⁴Raman scattering
- ⁵Elastic
- ⁶ Vibrations
- ⁷ Stokes

¹ C.v.raman

²Inelastic scattering

⁸ anti-Stokes

رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای ۴۸۸ و ۵۱۴/۵ نانومتر، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ نانومتر، هلیم/نئون با طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰ نانومتر و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر که در این پایان نامه از منبع لیزری با طول موج ۵۳۲ نانومتر در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است. از آنجا که فرکانس منبع تاثیر بسزایی روی شدت پیک های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. در دستگاه های رامان جدید عمدتا از دو نوع کلی طیف سنج های پاشنده ^۱و یا تبدیل فوریه^۲ استفاده می شود. استفاده از طیف سنج در دستگاه رامان به دو دلیل عمده صورت می پذیرد: الف) جدا کردن تابش ناشی از پراکندگی رایلی از تابش های رامان که با پس زدن تابش رایلی ^۳ که توسط سیستم تکفام ساز، فیلتر یا تداخل سنج مورد استفاده در بخش طیف سنج انجام می شود. ب) تجزیه و تحلیل سیگنال های نوری جمع آوری شده [۴۶]. دستگاه های پاشنده عموما از یک لیزر در ناحیه مرئی و یک دوربین ^۴ CCD به عنوان آشکارساز^۵استفاده می نمایند (شکل ۲-۸). در حالیکه دستگاه های تبدیل فوریه از یک منبع مادون قرمز نزدیک و یک سیستم تداخل سنج^۶ (مانند آنچه که در روش مادون قرمز استفاده می شود.)، که به برنامه تبدیل فوریه برای ایجاد طیف نیاز دارد ، بهره می برند (شکل ۲-۹) [۴۸].

¹ Dispersive

² Fourier transform

³ Rayleigh light rejection

⁴ Charged coupled device

⁵ Detector

⁶ Interferometer



شکل ۲-۸ طیف سنج رامان پاشنده با یک CCD ، یک صافی حذف نوار رایلی (BR) و یک صافی تداخل (BP) [۴۶]



شکل ۲-۹ اجزای نوری یک طیف سنج رامان بر مبنای تبدیل فوریه[۴۶]

فمس



۳-۱ روش انباشت الكتروشيميايي

در انباشت الکتروشیمیایی از محلول های یونی استفاده می گردد. در این روش که الکتروپلیتینگ ^۱یا بطور ساده الکتروانباشت ^۲نامیده می شود، از طریق یک جریان الکتریکی، لایه ای اصولاً فلزی بر روی سطح نشانده می شود. انباشت یک لایه ی فلزی روی یک جسم، با برقراری بار منفی روی جسمی که لایه نشانی می شود (کاتد) و فرو بردن در محلولی که شامل یک نمک فلز مورد نظر جهت انباشت است، انجام می گیرد. وقتی یون های فلزی با بار مثبت درون محلول به جسم با بار منفی می رسند، جسم الکترون هایی را جهت کاهش بار مثبت یون ها، جهت تشکیل حالت فلزی فراهم می کند. این روش، روشی ساده، ارزان برای ساخت لایه های فوق نازک فلزی است که سرآغاز آن به کشف پیل ولتا یعنی تولید الکتریسیته به وسیله واکنشهای شیمیایی در سال ۱۷۹۹ میلادی باز می گردد. اساس این روش بر پایه قانون فارادی است که مطابق آن مقدار واکنشهای شیمیایی که به وسیله شارش جریان به وجود می آیند با مقدار الکتریسیته عبوری متناسب است. الکتروانباشت روشی است که با کمک آن میتوان فلز و یا آلیاژی نسبتا خالص را با

الکتروانباشت جهت محافظت در برابر خوردگی و ساخت لایه های نازک استفاده می شود [۴۹] الکتروانباشت تحت فشار و دمای متعارفی انجام می شود. قابلیت انعطاف پذیری این روش جهت رشد بس لایه هایی با مساحت زیاد و شکل اختیاری نسبت به سایر روشهای موجود بسیار زیاد است. تجهیزات مورد نیاز در این روش به طور نسبی ارزان است. لایه های نازک ایجاد شده در این روش کاربرد زیادی در میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی دارند. اما در کنار تمام این فواید می توان از محدود بودن ترکیبات مواد انباشت شونده، لزوم داشتن زیر لایه ای رسانا یا نیمرسانا به عنوان الکترود کار، عدم داشتن فصل

¹ Electroplating

² Electrodeposition

مشترک بسیار تیز، آلودگیها و مواد ناخالصی موجود در الکترولیت به عنوان معایب این روش نام برد. بنابراین زیر لایه ها فقط به رساناها و نیمرساناها محدود می شوند. زیر لایه ها دارای خواصی هستند که انتخاب مناسب آنها باعث بالا رفتن کیفیت و عملکرد دلخواه لایه های نازک میشود. بنابراین برای تولید لایه های نازکی با کیفیت ساختاری بسیار بالا کافی است زیرلایه ای مناسب انتخاب گردد. اطلاع از خواص زیرلایه می تواند در این انتخاب کمک بسزایی نماید. چون لایه بر سطح زیر لایه انباشت می شود لازم است که سطح زیرلایه عاری از هر گونه آلودگی، ناخالصی و نا همگنی باشد و میزان خلل و فرج این سطح به حداقل ممکن برسد . به همین منظور باید سطح زیرلایه قبل از لایه گذاری کاملا تُمیز و هموار گردد. نمونه ای که باید انباشت بر روی آن انجام گیرد، بهمراه فلزی با رسانندگی بالا (اصولا گرافیت یا پلاتین) بعنوان کاتد و آند درون الکترولیتی متناسب با ماده ی انباشتی مطلوب، شامل نمک فلزی آن ماده و یک اسید که یون های لازم جهت شارش جریان را فراهم می کند، در راکتور واکنشی یا همان سلول شیمیایی آزمایش که نمونه ای از آن را در شکل (۳–۱) نشان داده شده است ، قرار می گیرند[۵۰].



شکل۳-۱ تصویری از سلول الکتروشیمیایی[۴۹]

کاتد و آند هر دو به منبع تغذیه ی خارجی متصل می باشند. هنگامی که منبع تغذیه روشن است و بعنوان مثال، کاتد به خروجی منفی و آند به خروجی مثبت وصل هستند، اتم های فلزی محلول در الکترولیت در تماس با سطح آند، به کاتیون تبدیل شده و بار مثبت می گیرند. سپس به سمت کاتد با بار منفی حرکت کرده و در مرز بین محلول و کاتد کاهیده شده و در حالت بدون بار بر روی کاتد انباشته می گردند. الکترود های مورد استفاده در این روش عبارتند از: الکترود کار ⁽(WE)) ، الکترود ثانویه^۲(SE) ، الکترود

مرجع[°](RE).

الف) الکترود کار می تواند یک ورقه فلزی یا یک لایه ناز ک فلزی نشانده شده روی یک نگهدارنده باشد که به پتانسیل منفی وصل می شود. در مجاورت این الکترود یونهای منفی با گرفتن الکترون از این چشمه سرشار از الکترون احیا شده و بر روی آن انباشت میشوند .این الکترود نباید تمایلی به واکنش شیمیایی با الکترولیت داشته باشد. ب) الکترود ثانویه به پتانسیل مثبت باطری وصل می شود و به همراه الکترود کار جریان مورد نیاز را فراهم میکند. در سلولهای آزمایشگاهی ، الکترود ثانویه یک رسانای بسیار خوب مانند پلاتین است. ج) الکترود مرجع به منظور کنترل اختلاف پتانسیل بین الکترولیت و الکترود کار استفاده می شود. نقش این الکترود مرجع به منظور کنترل اختلاف پتانسیل بین الکترولیت و الکترود کار استفاده می شود. نقش این الکترود فراهم ساختن انباشتی با کیفیت بالا از پتانسیلی ثابت روی سطح الکترود کار نسبت به محلول مجاورش است. کمیت های فیزیکی و شیمیایی مهمی وجود دارند که میتوانند بر کیفیت فیلم نازک تهیه شده به روش الکتروانباشت موثر باشند. این پارامترها شامل غلظت یون های فلزی در الکترولیت، دما و PH الکترولیت، جریان، پتانسیل انباشت، چگالی جریان، شکل هندسی و فاصله بین الکترودها، مواد افزودنی و کمپلکس کننده ها (برای تغییر پتانسیل انباشت) و تمیزی سطح زیرلایه می باشند. برای به دست آوردن الکتروانباشتی مناسب، ابتدا زیرلایه در حد اتمی سونش می شود و سپس به منظور کنترل

¹ Working electrode

² Secondary electrode

³ Refrence electrode

مساحت ماده ی انباشت روی آن با ماسک پوشانده می شود. لازم است که سطح زیرلایه عاری از هر گونه آلودگی، ناخالصی و نا همگنی باشد و میزان خلل و فرج این سطح به حداقل ممکن برسد . به همین منظور باید سطح زیرلایه قبل از لایه گذاری کاملا تَمیز و هموار گردد .زیرلایه در دو مرحله مکانیکی و الکتروشیمیایی سونش می شوند[۵۱].

۳-۱-۱ عملیات ماسک زنی

به منظور کنترل مساحت لایه نازک انباشت شده از چسب نواری به عنوان ماسک استفاده می گردد. مساحت مورد نظر جهت لایه گذاری با استفاده از تیغه تیزی به شکل دایره به شعاع ۱ سانتی متر به وسیله چسب نواری جدا شده سپس روی زیرلایه قرار میگیرد. برای برقراری اتصال الکتریکی از یک سیم مسی استفاده می شود که بین زیرلایه و چسب قرار می گیرد[۵۱].

CV) نمودار چرخه جریان ولتاژ (CV)

نمودار ^{CV} ابزاری قدرتمند برای مطالعه ی اولیه یک سیستم الکتروشیمیایی است و به وسیله آن می توان در مورد واکنشی که در الکترودها اتفاق می افتد اطلاعات مفیدی کسب کرد. پس از عملیات ماسک زنی لازم است رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت جهت الکتروانباشت بررسی شود[۵۱].

۳-۲ روش سل- ژل

روش سل- ژل^۲ یکی از روش های متعددی است که با استفاده از آن می توان نانوذرات مختلف را سنتز

¹ Cyclic Voltametry

² solgel

نمود. این روش با ساخت یک سل همگن از مواد آغاز گر شروع می شود و سپس با تحریک شیمیایی سل به ژل تبدیل می گردد. سپس به یکی از روش های معمول، حلال را از ساختار ژل بیرون کشیده و آن را خشک می کنند. بسته به روش خشک کردن نمونه محصول به دست آمده ممکن است ویژ گی های متفاوتی داشته باشد. متناسب با کاربردی که ژل برای آن مقصود سنتز می شود، روش حلال زدایی می تواند متفاوت باشد. در شکل ۳–۲ مراحل کلی از فرآیند سل ژل نشان داده شده است. سل ژل یک روش سنتز از پایین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی بر گشت ناپذیر ایجاد می شود. در حقیقت این واکنش ها باعث تبدیل مولکولهای محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری به عنوان ژل میشوند[۵۲, ۵۲].



شکل ۳-۲ مراحل کلی واکنش سل- ژل[۵۳]

در فرآیند سل- ژل، تبدیل سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول حاصل می شود. دلایل اصلی استفاده از فرآیند سل- ژل ، تولید محصولی با خلوص بالا، توزیع یکنواخت ذرات و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل- ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرد. برای تشکیل سل دو سیستم کلوئیدی^۱ و پلیمری^۲ وجود دارد. در محلول سل کلوئیدی ، تشکیل دهنده ها غالبا ذرات معلق کلوئیدی هستند .کلوئیدها با قطری در حدود ۱۰–۱۰۰۰ می باشند، که هر ذره کلوئید حاوی ¹⁰³ تا ¹⁰⁶ اتم می باشد. در محلول سل پلیمری، تشکیل دهنده ها غالباً شاخه های معلق پلیمری هستند که بیشتر در اثر واکنش بین آلکوکسیدها بوجود می آیند. ژل تولید شده قابلیت قالب ریزی ^۳ دارد و با استفاده از آن میتوان قطعات قالب گیری شده را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت. قطعاتی که به این ترتیب بدست می آیند می توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند. همچنین میتوان با انجام فرآیندهای پوشش دهی چرخشی و یا غوطهوری لایه های نازکی به ضخامت ۵۰۰۳m می در ابر روی یک زیر لایه تولید نمود [۲۵, ۵۴].

در شکل ۳-۳ مراحل کلی پوشش دهی به دو روش سل ژل چرخشی و سل ژل غوطه وری نشان داده شده است.



شکل ۳-۳ مراحل پوشش دهی به روش سل ژل الف) چرخشی ب) غوطه وری[۵۳]

¹ colloid

² polymer

³ Casting

در شکل ۳-۴ انواع فرآیندهای قابل انجام در سل- ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند نشان داده شده است. این محصولات شامل لایه متراکم ، سرامیک متراکم ، آئروژل^۱ و رشته های سرامیکی می باشد.



شکل ۳-۴ انواع فرآیندهای قابل انجام در سل- ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند[۵۳] در روش سل ژل اسیدی بودن یا باز بودن سل روی کیفیت ژل تولید شده تاثیر خواهد داشت. در شکل (۵-۳) اثر pH بر شکل ژل تشکیل شده در فرآیند سل ژل نشان داده شده است.

¹ Aerogels


شکل ۳-۵ اثر pH بر شکل ژل تشکیل شده در مراحل مختلف[۵۳]

معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود (کمی بماند) تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد. به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی ^۱ گفته می شود. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد. در شکل ۳-۶ مراحل مختلف انباشت به روش سل ژل و جایگاه فرآیند پیرسازی در آن نشان داده شده است[۵۵].



شکل ۳-۶ مراحل مختلف انباشت به روش سل ژل و جایگاه فرآیند پیرسازی در آن

¹ Aging

۳-۳ روش گرماآبی ٔ

روش گرما آبی یکی از قویترین و پرکاربردترین روشهای از پائین به بالا برای تولید نانوساختارها است ، که به خاطر ساده و مقرون به صرفه بودن امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکاتها، کربناتها، فسفاتها، سولفیدها، نیتریدها با نانوساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و غیره با استفاده از این روش تهیه می شوند.

روش گرما آبی به عنوان روشی بر پایه شکل گیری و رشد بلور در اثر واکنشهای شیمیایی در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب مورد استفاده قرار می گیرد. در این روش ابتدا واکنش دهنده ها در حلال مناسب حل می شوند. در صورت نیاز، برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده ها در محلول می توان از امواج فراصوت استفاده كرد. سپس محلول تهیه شده اولیه درون وان مخصوص اتوكلاو ریخته شده و عایق بندی می شود. از اتوکلاو (شکل ۳–۷ الف) برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزار های پزشکی و آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنشها استفاده میشود. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی (که معمولا به شکل یک استوانه در دار است) تا ابعاد صنعتی متغیر است. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهندهها، تا دمای مناسب حرارتدهی می شود. در اثر این حرارتدهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیشمادهها فراهم می شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتو کلاو، حرارتدهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می شوند. کلسینه کردن به عملیات حرارتیای گفته می شود که بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات توليدي آنها را حرارت داده و كلسينه ميكنند. با افزايش زمان كلسينه كردن، همراه با بلوري شدن ذرات، بههمچسبندگی و کلوخهشدن آنها نیز اتفاق میافتد. از اینرو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار

¹ Hydrothermal.

بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است[۵۶].



شكل٣-٧ (الف) دستگاه اتوكلاو ، (ب) كوره مورد استفاده در اين تحقيق.

از مزایای روش گرماآبی میتوان به بازدهی بالا، کنترل پذیری مطلوب، آسان بودن مراحل رشد، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کمتر، آسیب رسانی کمتر به محیط زیست اشاره کرد. یکی از اصلی ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی دهی به سیستم است. به طور معمول در روش گرماآبی از کوره برای حرارت دهی به سیستم استفاده میشود. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در محدوده ابعادی بسیار وسیعی می شود. از این رو امروزه از روش های دیگری نیز برای حرارت دهی یکنواخت تر استفاده میشود. از جمله این روش ها می توان به حرارت دهی به کمک امواج ماکروویو و حرارت دهی به کمک میدان مغناطیسی و آون اشاره کرد[۵۲].

۴-۳ دستگاه سانتریفیوژ^۱

سانتریفیوژ به هر دستگاهی گفته می شود که با سرعت زیادی به دور خود چرخیده و در همین حال با استفاده از نیروی گریز از مرکز ایجاد شده، مواد درون خود را نیز به بیرون پرتاب می کند. سانتریفیوژ انواع

¹ Centrifugus

و اقسام مختلفی دارد. در یک سانتریفیوژ به واسطه ی چرخش بسیار سریع محفظه به دور خودش، هر آنچه در درون آن وجود دارد به سمت بیرون تحت فشار قرار می گیرد. دستگاه سانتریفیوژ در سرعتها و زمانهای مختلف قابل استفاده میباشد. در شکل (۳–۸) در این پژوهش برای تهیه نمونه های مورد نظر به روش هیدروترمال از دستگاه سانتریفوژ موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. میزان چرخش دستگاه برابر ۳۰۰۰ دور در دقیقه و زمانهای سانتریفوژ ۵ و ۱۰ دقیقه انتخاب شدند[۵۸]



شکل۳-۸ تصویری از دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT320 موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

هس ۴

ZnO/TiO₂



۴–۱ مقدمه

همان طور که در فصل ۱ به آن اشاره کردیم نانوذرات تهیه شده بر پایه مواد نیمرسانا, به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. در این میان، نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم(TiO2) و اکسید روی (ZnO) در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفتند. برای ترکیب دو نیمه رسانای اکسید روی و دی اکسید تیتانیم نیز کاربردهای متفاوتی گزارش شده است که از جمله این کاربردها می توان به استفاده از ترکیب دوتایی هسته-پوسته در ساخت قطعات سلول های خورشیدی[۲۱], درتخریب فوتوکاتالیستی[۵۹], ساخت حسگر های رطوبتی[۳۷] و نظایر آن اشاره کرد.

در این پایان نامه ابتدا از روش الکترو انباشت و گرما آبی برای تهیه هسته های نانو ساختار ZnO استفاده خواهد شد. استفاده از روش های الکترو انباشت و گرما آبی برای تهیه نانو ساختار ZnO به دلیل سادگی , سرعت انجام ,دمای پایین و هزینه های نسبتا کم آن بسیار مناسب است. پس از تهیه نانو ساختار های ZnO ، از روش سل ژل چرخشی یا غوطه وری برای انباشت پوسته TiO₂ روی نانو ساختار اکسید روی استفاده شد. پس از آماده سازی نمونه ها به مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی آن ها با استفاده از TRD ، TEM ، TEM ، طیف سنجی UV-Visible و طیف سنجی رامان می پردازیم.

۴-۲ رشد و مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی نانو صفحات اکسید روی به روش الکتروانباشت

درابتدا با روش الکتروانباشت ، نانو ساختار اکسید روی ، روی زیرلایه ITO لایه نشانی گردید. در این روش با کنترل آسان غلظت الکترولیت , دما , ولتاژ و زمان می توان قطر و ارتفاع نانو صفحه های اکسید روی را کنترل نمود. خواص ساختاری و اپتیکی آنها با استفاده ازاندازه گیری های پراش پرتو ایکس ، ثبت تصاویر

FESEM و طيف سنجى در ناحيه UV-Visible انجام شد.

۴–۲–۱ جزییات کار آزمایشگاهی

جهت انباشت ZnO روی زیرلایه ITO با روش الکترو انباشت ، زیرلایه های ITO با مقاومت الکتریکی سطحی کمتر از ۱۵ اهم بر اینچ تهیه گردید. سپس زیر لایه در محلولی از استون و الکل ایزوپروپانول در دستگاه الترا سونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا تمیز شود و بعد با گاز نیتروژن خشک گردید. محلول انباشت شامل۲/۰گرم ZnCl2 و ۱/۸ گرم KCl بود که در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر در دمای C^{*}۰۸ روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. پس از آن Hq محلول اندازه گرفته شد که حدود ۲۵۵ بود. برای انباشت ابتدا نمودار چرخه ای ولتاژ-جریان محلول را برای انتخاب ولتاژ انباشت مناسب (ولتاژی که در آن بیشترین انباشت را دارد) اندازه گیری گردید که مقدار آن ۹/۰۰- ولت بدست آمد. برای انباشت از روش سه الکترودی استفاده شد که زیرلایه مورد نظر الکترود کار , ورق پلاتین به عنوان الکترود شمارنده و Hg/HgCl به عنوان الکترود مرجع بودند. گام زمان ۶ ۵/۰۰ و گام پتانسیل ۷ ۱۰۰/۰ و سرعت جاروب ۲/۰۲ /۰۲ انتخاب گردید. بعد از بدست آوردن پتانسیل ، انباشت در مد ⁽¹ ۲۰۰۷ محلول در دمای ثابت C^{*} در دمای اینانی به مدت ۳۰ دقیقه از مران ۶ ۲۵۰ وی مرد بای در ای این به عنوان الکترود شمارنده و Hg/HgCl به عنوان الکترود مرجع بودند. گام زمان ۶ ۵/۰۰ و گام پتانسیل ۷ ۱۰۰/۰ در دمای ثابت C^{*} در دمای (RCl) به مدوان الکترود مرجع بودند. گام زمان ۶ ۵/۰۰ و گام پتانسیل ۷ ۱۰۰/۰ میرود شمارنده و Hg/HgCl) به عنوان الکترود مرجع بودند. گام زمان ۲۰۵ دار ۱۰ در در (RCl) و محلول میروسکوپ الکترونی(ESEM) و طیف سنجی Uv-Visible شد. از تحلیل های پراش اشعه ایکس (FESEM) ، تصاویر میکروسکوپ الکترونی(FESEM) و طیف سنجی Uv-Visible مراد مد که زمین و مطالعه نمونه ها استفاده گردید[۶۰].

۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه ها

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها به منظور بررسی و تعیین فاز و خواص ساختاری آنها بدست آمد که در شکل ۴–۱ نشان داده شده است. در این الگو پراش از صفحات (۱۰۰) ، (۲۰۰) ، (۱۰۱) ، (۱۰۲) ، (۱۰۳) متناظر با موقعیت های زاویه ای ۲۵ : C ، ۳۱/۸۴ ، C ، ۳۴/۱۰ ، C ، ۳۶/۱۶ ، C

¹ Chronocoulometry

تشکیل ساختار شش گوشی ZnO بر اساس فایل استاندارد JCPDS ۷۹-۰۲۰۶ را تایید کردند [۶۱]. اطلاعات استخراج شده از داده های الگوی پراش اشعه ایکس برای چند قله با شدت بیشتر در جدول ۴-۱ گزارش شده است. در الگوی پراش چند قله ناخالصی نیز حضور دارند که می تواند ناشی از زیرلایه ITO و ترکیباتی مانند دی اکسید روی^۱ باشد که در شکل ۴–۱ با علامت ستاره نشان داده شده اند. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال(۲–۴) اندازه متوسط بلورک ها ،کرنش در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی ها محاسبه شدند که از نمودار Bcosθ-sinθ در شکل ۴–۲ استفاده شده است. ثابت های شبکه بلوری نیز با استفاده ازرابطه (۲–۲) محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول ۴–7 گزارش شده است ، که این نتایج بدست آمده در در توافق با اندازه گیری های انجام شده توسط گروه تحقیقاتی دیگر(۵/۳۲ عداره (۲–۲) استاره اندازه توان انجام شده توسط گروه تحقیقاتی دیگر(۵/۳۲۵ و 17۵/۰ =) است[۶].



شكل ۴-۱ : الكوى XRD اكسيد روى بر روى زير لايه ITO .



شکل۴-۲ نمودار Bcosθ بر حسب sinθ برای نمونه اکسید روی بر روی زیرلایه ITO

شماره صفحات پیک های	(1)	(••٢)	(1 • 1)	(11.)
ارجع				
θ(°C)	10/98	۱۷/۰۵	۱۸/۰۸	۲۸/۴۱
β(rad)	•/••۴۵	•/••٣۶	•/••۴۵	•/••٨٩
cosθ	•/٩۶	٠/٩۵	٠/٩۵	•/٨٨
sin0	•/٢٧	•/٢٩	۰/۳۱	•/۴٧
βcosθ	•/••۴٣	•/••٣۴	•/••۴٢	•/••¥A

جدول ۴-۱ : داده های استخراج شده از نتایج XRD برای نانو صفحات اکسید روی

همچنین از رابطه شرر(۲–۳) اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از راستای پیک ترجیحی (۰۰۲) در الگوی (*XRD* نمونه ، محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۴–۲ ذکر شده است. تفاوت قابل توجه اندازه متوسط بلورک بدست آمده با استفاده از رابطه شرر و رابطه ویلیامسون هال نشانگر نقش میکرو کرنش های شبکه بلوری در اندازه بلورک هاست.

اندازه متوسط بلورک (ویلیامسون هال)	89/82
nm	
كرنش (ويليامسون هال)	• / • ١
چگالی در رفتگی(ویلیام سون هال)	۰/۰۰۰۲۰۸
nm ⁻²	
	COLAN
اندازه متوسط بلور ک شرر در راستای ترجیحی (۲۰۰۱)	97/WV
nm	
چگالی در رفتگی (شرر)	•/••• ٢٢
$(a{=}b)$ ثابت شبکه	•/874
nm	
ثابت شبکه <i>(c</i>)	•/ ۵ ۲•
nm	

جدول ۴-۲ : پارامترهای ساختاری بدست آمده برای نمونه اکسید روی XRD با استفاده از روابط ویلیامسون هال و شرر

۴–۲–۳ مورفولوژی سطح نمونه

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FESEM از سطح نمونه ها ثبت شد که نتایج آن در مقیاس های مختلف در شکل ۴–۳ نشان داده شده است. همان طور که در این تصاویر دیده می شود سطح نمونه



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM از سطح نمونه اکسید روی در مقیاس های مختلف

۴-۲-۴ خواص اپتیکی نانو صفحات اکسید روی

جهت بررسی خواص نوری نمونه ها ، طیف های جذب(A) و عبور(T) در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شد که نتایج آن در شکل های ۴-۴ (الف و ب) نشان داده شده است. افزایش عبور و همچنین افزایش میزان جذب در نزدیکی لبه جذب ذاتی در طیف های عبور و جذب قابل مشاهده است. گاف نواری مستقیم (Eg) نمونه با استفاده از رابطه ۲-۹ بدست آمد که در این رابطه به جای ضریب جذب (α) از داده های جذب (A) بر طبق فرمول $\frac{A}{d}$ 2.303 = α استفاده شده است که در آن b اندازه بلورک می باشد. در شکل ۴-۵ نمودار ²(Ahv) بر حسب hv رسم شده است. با برون یابی قسمت خطی منحنی و تقاطع آن

با محور hv گاف انرژی نمونه برابر با ۳/۲ eV بدست آمد که در توافق با مقادیر گزارش شده است[۲۵].



شکل ۴-۴(الف) : نمودار های طیف های الف) جذب ، ب)عبور نانو صفحات ZnO



شکل ۴-۵ : نمودار تغییرات ²(Ahv) بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نانوصفحات اکسید روی.

۴–۲–۵ نتیجه گیری

به طور خلاصه در این کار سنتز نانو صفحات اکسید روی بر روی زیرلایه ITO با روش بسیار ساده و قابل کنترل الکترو انباشت انجام گردید. اندازه گیری های XRD ، تشکیل ساختار شش گوشی اکسید روی را تائید نمودند. مقدار گاف نواری نیز با مطالعات اپتیکی که تقریبا در توافق با مقادیر گزارش شده بدست آمد. از آنجا که بر اساس تصاویر FESEM استفاده از روش الکتروانباشت نانو میله های اکسید روی تشکیل نشد بنابراین با تغییر روش رشد، سنتز نانو میله های اکسید روی بروش گرماآبی که یک روش ساده ، کم هزینه و دارای بازدهی بالایی است انجام شد که در ادامه به تفصیل بررسی شده است.

۴–۳ سنتز و بررسی خواص فیزیکی و اپتیکی نانو میله ZnO به روش گرماآبی دراین کار با روش گرماآبی نانو میله های اکسید روی(ZnO) روی زیرلایه های شیشه و همچنین به صورت پودر سنتز شدند. سپس خواص فیزیکی و اپتیکی آن ها با استفاده از اندازه گیری های نظیر پراش پرتو ایکس (XRD) , تصاویر FESEM ، طیف عبور در ناحیه Uv-Visible بررسی شدند.

۴–۳–۱ جزئیات کار آزمایشگاهی

در این کار سنتز نانو میله های اکسید روی به دو صورت ، سنتز بر روی زیرلایه و به صورت پودر انجام شد. در روش سنتز همزمان لایه و پودر ، زیرلایه هایی از جنس شیشه تهیه و در محلولی از استون ، الکل و ایزوپروپانول به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک شستشو داده شده تا تمیز شوند. پس از آماده سازی زیرلایه , برای آماده سازی محلول ، از پیش ماده هایی شامل ۸۹/۸ گرم روی استات دو آبه و ۱۰ گرم سدیم هیدروکسید استفاده شد. سپس ۴ میلی لیتر از این پیش ماده را در بشری شامل ۴۴ میلی لیتر الکل خالص (اتانول) ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم خورد. سپس زیر لایه مورد نظر در ظرف اتوکلاو حاوی محلول به صورت افقی قرار داده شد و اتو کلاو در کوره قرار داده شد. دمای کوره در این آزمایش در ۲۰۰۲ تنظیم و به مدت ۱۳ ساعت گرمادهی شد. پس از اتمام کار محلول نیز حاصل را از کوره در آورده و زیر لایه را در دمای ۲⁰ ۶۰ خشک گردید. پودر حاصل از گرمادهی محلول نیز سه بار با آب مقطر و الکل شستشو داده شده ، سپس در دمای ۲⁰ ۶۰ خشک گردید. در نهایت لایه های نازک و نمونه پودری به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵۰۶ درجه سانتی گراد بازیخت شدند[۶].

۴-۳-۴ خواص ساختاری نانو میله های اکسید روی

الگوی XRD نمونه پودری و زیرلایه چون در شرایط یکسان آماده شده است مشابه هم بوده که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. موقعیت قله های پراش نشانگر تشکیل ساختار شش گوشی اکسید روی می باشد. قله های پراش از صفحات (۱۰۰) ، (۲۰۰) ، (۱۰۱) ، (۱۰۲) ، (۱۱۰) ، (۱۰۳) ، (۱۱۲) در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها دیده می شود. اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش اشعه ایکس برای قله های در جدول ۴–۳ گزارش شده است که در توافق با مقادیر گزارش شده است[۶۲, ۶۲]. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۴–۱) و و رسم نمودار $heta \cos heta$ بر حسب $heta \sin heta$ که در شکل ۴–۷ نشان داده شده اندازه متوسط بلورک ،کرنش و چگالی در رفتگی محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول ۴– ۴ ذکر شده است. در الگوی پراش اشعه ایکس سه قله ضعیف مربوط به حضور ناخالصی هایی مانند روی استات دو آبه ، و دی اکسید روی مشاهده می شود که در الگوی پراش با علامت ستاره مشخص شده اند.





شکل ۴-۴ نمودار $Bcos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای نمونه پودری و لایه نازک اکسید روی

شماره صفحات پیک های	(1)	(••٢)	(1•1)	(1)
ارجع				
θ	10/97	17/22	۱۸/۱۶	۲۸/۳
β(rad)	•/••\$٨	•/••۳۵	•/••۵۴	۰/۰۰۵۹
cosθ	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۵	•/٨٨
sinθ	•/٢٧	۰/۲۹	۰/۳۱	•/۴٧
βcosθ	•/••99	•/••٣۴	۰/۰۰۵۱	•/••۵۲

جدول ۴-۳: پارامترهای مورد نیاز برای استفاده در رابطه ویلیامسون هال وشرر

از رابطه شرر(۲–۳) نیز جهت محاسبه اندازه متوسط بلورک ها استفاده گردید که میانگین آن در راستای ترجیهی (۱۰۱) جهت مقایسه با نتایج ویلیام سون هال در جدول ۴–۴ ذکر شده است. همچنین ثابت های شبکه بدست آمده با استفاده از رابطه ۴–۲ برای ساختار شش گوشی اکسید روی با استفاده از روش گرماآبی در جدول ۴-۴ ذکر شده است که در توافق با مقادیر گزارش شده کارهای انجام شده توسط دیگران می باشد[۳۷, ۶۳] مقادیر اندازه متوسط بلورک بدست آمده با روابط ویلیام سون هال و شرر تقریبا یکسان می باشند که نشانگر کوچک بودن کرنش شبکه بلوری (^۴-۱۰) می باشد.

جدول۴-۴ : نتایج بدست آمده از تحلیل داده های XRD با استفاده از رابطه ویلیامسون هال و شرر

اندازه متوسط بلورک (ویلیامسون هال)	78/87
nm	
كرنش (ويليام سون هال)	•/•••١
چگالی در رفتگی (ویلیامسون هال)	•/••1۴
nm ⁻²	
اندازه بلورک شرر در راستای ترجیحی (۱۰۱)	78/71
nm	
چگالی در رفتگی (شرر)	•/••14
nm ⁻²	
ثابت شبکه(a=b)	•/۳۵۲
nm	
ثابت شبکه <i>(c)</i>	۰/۵۲۱
nm	

۴-۳-۴ مورفولوژی سطح نانو میله های اکسید روی

تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه های پودر و لایه نازک اکسید روی در دو مقیاس nm ۵۰۰ و mm در شکل ۴–۸ نشان داده شده است. این تصاویر بیانگر تشکیل نانومیله های اکسید روی در هر دو نمونه می باشد. تصاویر TESEM نشان می دهد که نانو میله ها در هر دو نمونه دارای طولی در حدود ۸۰۰m می باشد. می باشد. می فاری در حدود ۵۰۰ می باشند.



شکل ۴-۸: تصاویر FESEM از نانو میله اکسید روی برای دو نمونه (الف) پودر و (ب)لایه نازک

۴-۳-۴خواص اپتیکی

در شکل ۴–۹ (الف و ب) طیف های جذب و عبور نمونه پودری نشان داده شده است. بررسی طیف ها نشان می دهد با افزایش طول موج، جذب کاهش و عبور افزایش می یابد. بزرگی گاف نواری مستقیم (Eg) نمونه پودری را با استفاده از رابطه (۲–۹) برابر با ۳/۱ eV بدست آمد. شکل ۴–۱۰ که در توافق با مقادیر گزارش شده برای نانو میله های ZnO می باشد[۲۵].



شکل ۴-۹ طیف های الف) جذب و (ب) : عبور نمونه پودری نانو میله اکسید روی بر حسب طول موج



شکل ۴-۱۰ : نمودار تغییرات ² (Ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه پودری اکسید روی.

همچنین در شکل ۴–۱۱ (الف و ب) طیف های جذب و عبور نمونه لایه ناز ک نشان داده شده است. بررسی این نمودارها نشان می دهد با افزایش طول موج میزان عبور برای لایه ناز ک نسبت به نمونه پودری به دلیل افزایش ضخامت لایه ناز ک ، کمتر است اما میزان جذب دو نمونه پودری و لایه ناز ک تقریبا برابر است. بزرگی گاف نواری مستقیم (Eg) نمونه پودری با استفاده از رابطه (۲–۹) برابر با ۷ ۳ ۳ بدست آمد که در شکل ۴–۱۲ نشان داده شده که در توافق با مقادیر گزارش شده می باشد[۲۵] بنابراین گاف نواری و جذب نمونه های پودری و لایه ناز ک مشابه هم بودند اما عبور لایه ناز ک کمتر بوده که به دلیل ضخامت لایه ناز ک بوده است.



شکل ۴-۱۱ طیف های الف) جذب و (ب) : طیف عبور نمونه لایه نازک نانو میله اکسید روی بر حسب طول موج



شکل ۴-۱۲ : نمودار تغییرات $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه لایه نازک اکسید روی.

۴-۳-۴ نتیجه گیری

در این کار سنتز نانو میله های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه و به صورت پودری با روش گرماآبی انجام شد. بررسی مطالعات ساختاری با استفاده از الگوهای XRD ، تشکیل ساختار شش گوشی اکسید روی را تائید نمودند. تصاویر FESEM نشان داد که نانو میله های اکسید روی با قطر حدود ۸۰nm-۶۰ و طول ۸۰۰ ۸۰۰ تشکیل شدند. گاف انرژی نانو میله ها برای نمونه پودری برابر با eV و برای لایه نازک برابر با eV بدست آمد که تقریبا در توافق با مقدار گزارش شده برای نانو میله های اکسید روی بود.

۴-۴ رشـد و مطالعه خواص سـاختاری و فیزیکی نانو سـاختار هسـته-پوسـته ZnO/TiO₂

تهیه نانو ساختار های هسته-پوسته ZnO/TiO₂ شامل دو مرحله است. مرحله اول مطابق آن چه بخش ۲-۳ تشریح شد نانو میله های پودر و لایه نازک اکسید روی(ZnO) تهیه شدند. در مرحله دوم با روش سل ژل تیتانیم دی اکسید(TiO₂) روی زیر لایه های ZnO لایه نشانی شدند و همچنین برای هسته-پوسته 2nO/TiO₂ تم تر ترای و همچنین برای هسته-پوسته رول تیتانیم دی اکسید(ZnO) روی زیر لایه های ZnO لایه نشانی شدند و همچنین برای هسته-پوسته رول تیتانیم دی اکسید(TiO₂) روی زیر لایه های Ano لایه نشانی شدند و همچنین برای هسته-پوسته رول تیتانیم دی اکسید(TiO₂) روی زیر لایه های ZnO لایه نشانی شدند و همچنین برای هسته-پوسته حرار 2nO/TiO₂ پودری ، پودر اکسید روی تهیه شده در مرحله اول به محلول رقیق شده دی اکسید تیتانیم با حلال ۲-پروپانول ، اضافه و هم زده شد. سپس خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های هسته-پوسته با استفاده از اندازه گیری های پراش پرتو ایکس(XRD) ، تصاویر FESEM و MET و طیف سنجی در ناحیه مرئی-فرابنفش و طیف سنجی رامان بررسی شدند.

۴-۴-۱ جزئیات کار آزمایشگاهی

همانگونه که اشاره شد تهیه نانو ساختار های هسته-پوسته 2nO/TiO₂ شامل دو مرحله است. در مرحله اول نانو میله های پودری و لایه نازک ZnO مطابق آنچه در بخش ۴–۳–۱ اشاره شد تهیه شدند. سپس محلول رقیق شده TiO₂ با الکل ۲ پروپانول ، روی زیرلایه های ZnO تهیه شده ، با روش سل ژل چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه انباشت شدند. برای ساختار هسته-پوسته از نمونه پودری ZnO ، از محلول شامل ۲ میلی لیتر تیتانیم ایزوپروپوکسید در ۱۵۰ میلی لیتر حلال۲-پروپانول استفاده شد. نسبت های مختلف از هسته – پوسته که در جدول ۴–۵ ذکر شده است ، را در بشر شامل حلال ۲-پروپانول ریخته و روی هم زن مغاطیسی هم زده شد تا الکل اضافی آن بخار شود. در نهایت پودری که بدست آمده در دمای ۳۵۰۰۴ به مدت ۳۰ دقیقه پخت شد. خواص ساختاری و فیزیکی نمونه های باز پخت شده و بدون باز پخت مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند[۶۰, ۶۱].

جدول۴-۵ مقادیر نسبت هسته و پوسته ZnO/TiO₂ مطالعه شده

نمونه	١	٢	٣	۴	۵	۶
مقدار (ZnO)هسته (gr)	•/١	• / ١	• /٣	۰ /٣	• /Y	•/۲۵
مقدار (TiO ₂) پوسته(gr)	1/97	٠/٩۶	1/98	۴/۸	۰/٩۶	۰/۹۶

۲-۴-۴ خواص ســاختاری نانو ســاختارهای پودری و لایه نازک هســته-پوســته ZnO/TiO2

الگوی های پراش اشعه ایکس برای بررسی ویژگی های ساختاری هسته پوسته ZnO/TiO2اندازه گیری شد که در شکل ۴–۱۳ برای همه نمونه ها نشان داده شده است. در الگوی XRD نمونه ها حضور قله های پراش از صفحات(۱۰۱) ، (۲۰۰) ، (۲۰۰) ، (۱۰۱) ، (۲۱۱) نشانگر تشکیل ساختار چهارگوش وفاز آناتاز D102 و قله های پراش از صفحات (۱۰۱) ، (۲۰۰) ، (۲۰۰) ، (۱۰۱) ، (۲۰۱) ، (۲۰۱) ، (۲۰۱) نشان دهنده تشکیل J102 و قله های پراش از صفحات (۱۰۰) ، (۲۰۰) ، (۲۰۰) ، (۱۰۱) ، (۲۰۱) ، (۲۰۱) ، (۲۰۱) نشان دهنده تشکیل ساختار شش گوشی ZnO می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار ساختار شش گوشی ZnO می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار ساختار شش گوشی ZnO می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار مدتم کوشی ZnO می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار معمده می بوسته ZnO/TiO2 می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار ساختار شش گوشی ZnO می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار مدوم znO/TiO2 می باشند. به این ترتیب آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل ساختار مدوم znO/TiO2 می بازد تریب تریب آنالیز پراش پرتو یکس نشان دهنده تشکیل ساختار مدوم znO/TiO2 می باز نیز ای از ناخالصی مشاهده نمی شود اما در نمونه پودری تعدادی قله کوچک وابسته به حضور ناخالصی مشاهده می شود که می تواند مربوط به ناخالصی های موجود در ترکیبات مواد استفاده شده برای ساخت مشاهده می شود که می تواند مربوط به ناخالصی های موجود در ترکیبات مواد استفاده شده برای ساخت محلول مانند ZnO/2020 روی 2012 روی ZnO/TiO2 و ZnO می موجود در ترکیبات مواد استفاده شده برای ساخت تشکیل فاز ناخالصی مشود که می تواند مربوط به ناخالصی های موجود در ترکیبات مواد استه به حضور ناخالصی مشاهده می شود که می تواند مربوط به ناخالصی های موجود در ترکیبات مواد استفاده شده برای مراده شده داده شده است. مقایسه الگوهای ناخالصی می شود بنابراین کا ترمی می مود. بنابراین با نتیجه بدست آمده بقیه نمونه بدون پخت انجام داده شد. اطلاعات استخراج شده از طیف پراش رمی و مول مرجوو مو جون پخت انجام داده مد. اطلاعات استخراج شده ای برای می شود. بنابراین کار می دو مرح حال مو جوا مح گرزرش شده ای بازیب بایب مرد

تا ۴ اطلاعات مربوط به قله های پوسته(TiO₂) وشماره ۵تا۹ اطلاعات مربوط به هسته (ZnO) می باشند. با استفاده از این داده ها به بررسی خواص ساختاری هسته و پوسته و همچنین هسته-پوسته به صورت جداگانه پرداخته شد. و همچنین ثابت شبکه های فاز آناتاز TiO₂ و ساختار شش گوشی ZnO را با داده هایی که از XRD استخراج می شود و به کمک رابطه ۴-۲ بدست می آوریم و با نتایج کارهای بدست آمده با دیگران مقایسه می کنیم[۶۴–۶۶].



شکل ۴–۱۳ : الگوی های پراش اشعه ایکس برای نمونه های هسته و پوسته ZnO/TiO₂ الف) پودر پخت داده شده ب)پودر بدون باز پخت ج)لایه نازک که ناخالصی ها با علامت ستاره مشخص شده اند.

با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۴) اندازه متوسط بلورک ها ،کرنش در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۴-۸ ذکر شده است که برای بدست آوردن آن ها از شکل های ۴–۱۴ استفاده شده است که نمودار های Bcos0-sinθ برای هسته ZnO ، پوستهTiO₂ و هسته –

پوسته ZnO/TiO₂ را نشان می دهد.

پیک های ترجیهی	١	٢	٣	۴	۵	۶	٧	٨	٩
$\theta({}^{o}\mathcal{C})$	17/7.	۱۹/۰۱	26/08	21/11	19/04	17/21	۱۸/۱۹	۲۸/۳۵	31/62
β(rad)	•/••٧١	•/••Y۵	•/•1•۴	•/••۶١	•/••٨•	•/••٧۶	•/••٩٣	•/• \ •	•/••٩
cos heta	•/٩٧	•/9۴	٠/٩١	۰/۸۹	۰/٩۶	۰/۹۵	۰/۹۵	•/\\	•/٨۵
sin heta	•/71	• /٣٢	•/۴•	۰/۴۵	•/7٧	•/79	۰ /۳ ۱	٠/۴٧	•/۵۲
βcosθ	•/•••۶٩	•/• • ٧١	۰/۰ ۰۹۵	•/•••۵۴	•/• • ٧٧	•/• • ٧٢	•/•••••••••••••••••••••••••••••••••••••	۰/۰ ۹۵	•/• • ٧٨

جدول ۴-۶ : پارامترهای مورد نیاز برای استفاده از رابطه ویلیامسون هال و شرر





شکل ۲۴-۴ نمودارهای Bcosθ بر حسب Sinθ برای. الف)هسته ZnO/TiO₂ ب)پوسته-TiO ج) هسته -پوسته ZnO/TiO₂

همچنین از رابطه شرر(۲–۳) نیز برای محاسبه اندازه متوسط بلورک های ZnO در راستای ترجیحی (۱۰۱) و TiO₂ در راستای ترجیحی (۱۰۳) برای نمونه پودری استفاده شد که نتایج آن در جدول ۴–۷ ذکر شده است. مقایسه اندازه بلورک های هسته و پوسته بدست آمده از هر دو روش تقریبا با هم برابرند که کوچک بودن کرنش شبکه بلوری را نشان می دهد. اندازه متوسط بلورک هسته-پوسته یک اختلاف خیلی کوچک با هسته یا پوسته به تنهایی نشان می دهد که مقدار آن در جدول ۴–۷ آمده است. مقادیر ثابت های شبکه بدست آمده برای ZnO و TiO2 توافق خوبی با مقادیر گزارش شده دارد[۸]

	اندازه متوسط	كرنش	چگالی در	ثابت شبكه	ثابت شبکه <i>C</i>	اندازه	چگالی در
	بلورک	(ويليامسون	رفتگی	a=b	nm	متوسط	رفتگی
نمونه	(ويليامسون	هال)	(ويليام سون	nm		بلورک	(شرر)
	هال)		هال)			(شرر)	nm ⁻²
	nm		nm ⁻²			nm	
هسته(ZnO)	۱٩/۵۲	•/••1۵	•/••78	•/٣٢۴	۰/۵۱۹	18/94	•/••٣۴
پوسته(TiO ₂)	۱۸/۴	•/•••٣	•/••٢٩	• /۳۷۸	٠/٩۵١	۱۸/۸۱	•/••٣•
هسته و پوسته	۱٩/٨٠	•/•• ١١	•/••۲۵			19/77	•/••۲۵

جدول ۴-۷ نتایج بدست امده از تحلیل داده های XRD با استفاده از رابطه ویلیامسون هال و شرر

ZnO/TiO₂ مورفولوژی نمونه پودری و لایه نازک هسته-پوسته ZnO/TiO₂

برای بررسی مورفولوژی نمونه ها تصاویر FESEM آنها ثبت شدند که در شکل های ۴–۱۵ ، ۴–۱۶ و ۴– ۱۷ نشان داده شده است. تصاویر FESEM ثبت شده در شکل ۴–۱۵ (الف و ب) برای دو نمونه با نسبت های <u>هسته $\frac{0/1gr}{1/92gr}$ و همچنین در شکل ۴–۱۶ (الف و ب) برای دو نمونه با نسبت</u>

های
$$\frac{8m}{yem}$$
 و $\frac{0/3gr}{1/92gr}$ و در شکل ۴–۱۷ (الف و ب) برای دو نمونه با نسبت های
های $\frac{8m}{yem}$ $\frac{8m}{1/8gr}$ و $\frac{0/3gr}{1/92gr}$ و در شکل ۴–۱۷ (الف و ب) برای دو نمونه با نسبت های
مقدار پوسته $\frac{0/25gr}{0/96gr}$ و $\frac{0/7gr}{0/96gr}$ نشان داده شده اند. بررسی و مقایسه تصاویر نشان می دهند زمانی که
مقدار پوسته و در نتیجه ضخامت آن افزایش می یابد پوشش نانو ساختاری هسته بیشتر می شود.



شکل۴–۱۵ تصویر FESEM نانوساختارهای پودری هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۰/۱ گرم و پوسته الف) ۱/۹۲ گرم ب)

۰/۹۶ گرم



شکل۴-۱۶ تصویر FESEM نانوساختار پودری هسته- پوسته ZnO/TiO2 با هسته ثابت ۰/۳ گرم و پوسته الف) ۱/۹۲ گرم ب) ۴/۸



شکل۴–۱۷ تصویر SEM نانوساختار پودری هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با پوسته ثابت ۱۹۶۰ گرم و هسته الف) ۱۶/۲ گرم ب) ۷/۷ گرم.

در شکل ۴–۱۸ (الف و ب) تصاویر FESEM نوعی از سطح و سطح مقطع لایه های نازک هسته-پوسته ZnO/TiO₂ نشان داده شده است. تصویر FESEM از سطح مقطع این نمونه نشان می دهد که ضخامت لایه سنتز شده در حدود ۱/۵ میکرومتر است . مقایسه تصاویر FESEM از نمونه پودری نانو میله های ZnO شکل ۴–۸ و نمونه پودری هسته-پوسته تشکیل شده ، می تواند نشان دهنده این واقعیت باشد که نانو میله های ZnO با پوسته 2TO پوشش داده شده اند.



شكل۴–١٨ تصوير SEM نانوساختار لايه نازك هسته- پوسته ZnO/TiO2 الف)تصوير ازسطح ب)سطح مقطع

۴-۴-۴ خواص اپتیکی نمونه پودری

در شکل ۴–۱۹ طیف های جذب برای نمونه هسته پوسته سنتز شده با نسبت مسته روسته $\frac{6/1gr}{1/92gr}$ در شکل ۴–۱۹ طیف های جذب برای نمونه هسته پوسته سنتز شده با نسبت روسته منتز شده از شده از نواری نشان داده شده است. با استفاده از داده های استخراج شده از طیف جذب در رابطه (۲–۹) گاف نواری این نمونه برابر با ۲۹۴ ۲/۹۴ بدست آمد(شکل ۴–۲۰) که در توافق با مقادیر گزارش شده (۲/۸۷ eV) است[۸].



شکل ۴-۱۹ طیف های جذب برای نمونه هسته-پوسته با نسبت ۱/۹۲ گرم پوسته و ۰/۱ گرم هسته.



شکل ۴-۲۰ نمودار (Ahv)²-hv) هسته پوسته ZnO/TiO₂ با نسبت ۱/۹۲ گرم پوسته و ۰/۱ گرم هسته.

در شکل های ۴–۲۱، ۴–۲۲ و ۴–۲۳ طیف های جذب نمونه های هسته-پوسته ZnO/TiO₂ با نسبت های مختلف هسته و پوسته نشان داده شده است. در شکل ۴–۲۱ و ۴–۲۲ مقایسه طیف های جذب نشان می دهد که با افزایش نسبت هسته به پوسته ، تغییرات جذب در بازه طول موجی اندازه گیری شده به طور قابل توجهی کاهش می یابد. در شکل ۴–۲۳ پوسته ثابت در نظر گرفته شده است و مقدار هسته تغییر داده شده است که با مقایسه طیف های جذب به این نتیجه رسیدیم که با افزایش نسبت هسته به پوسته در بازه طول موج اندازه گیری شده تغییرات جذب به طور قابل توجهی کاهش می یابد.



شکل ۴-۲۱ طیف جذب ساختار هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۰/۱ گرم و پوسته الف) ۱/۹۲ گرم ب) ۰/۹۶ گرم



شکل۴-۲۲ طیف جذب نانوساختار هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۲/۳ گرم و پوسته الف) ۴/۸ گرم ب) ۱/۹۲ گرم.



شكل۴-۲۳ طيف جذب نانوساختار هسته- پوسته ZnO/TiO2 با پوسته ثابت ۰/۹۶ گرم و هسته الف) ۲۵/۰ گرم ب) ۷/۷ گرم.

گاف انرژی نمونه ها با استفاده از داده های های جذب (A) و رابطه ۲-۹ محاسبه شدند (شکل های ۴-۲۴ الی ۴-۲۶) که نتایج آن در جدول ۴-۸ گزارش شده است.



شکل ۴-۴۲ نمودار Ahu)²-hu) ساختار هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۰/۱ گرم و پوسته الف) ۱/۹۲ گرم ب) ۹۶/۰



شکل ۴-۲۵ نمودار Ahv)²-hv) ساختار هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۰/۳ گرم و پوسته الف) ۴/۸ گرم ب) ۱/۲ گرم.



شکل ۴-۲۶ نمودار Ahv)²-hv) ساختار هسته- پوسته ZnO/TiO₂ با پوسته ثابت ۰/۹۶ گرم و هسته الف) ۲۵/۰ گرم ب) ۷/۷ گرم.

مقدار (ZnO)هسته(gr)	•/١	• / ١	۰/٣	۰ /٣	• /Y	۰/۲۵
مقدار (TiO2) پوسته (gr)	١/٩٢	۰/٩۶	١/٩٢	۴/۸	۰/٩۶	•/9۶
گاف انرژی (eV)	۲/9۴	۲/۴	۲/۲۵	٣/١	١/٧۵	۲/۲
اندازه دانه (nm)	518	١٢٣	114	۱۹۳	104	178
نسبت هسته به پوسته	•/•۵۲	•/1•۴	•/108	•/•۶۲	•/४४९	•/488

جدول۴-۸ نتایج بدست آمده گاف برای گاف انرژی نمونه های هسته-پوسته ZnO/TiO₂ با نسبت های مختلف هسته-پوسته

با مشاهده گاف های نواری رسم شده و نتایج بدست آمده در جدول ۴−۸ ، مشاهده شده است که با افزایش نسبت هسته به پوسته گاف نواری کاهش می یابد که این کاهش ممکن است مربوط به افزایش تهی جاهای اکسیژن که باعث به وجود آمدن دنباله نواری و یا نقص های شبکه ای دیگر رخ داده باشد که نیاز به بررسی های بیشتری دارد.

ZnO/TiO₂ طيف رامان هسته ، پوسته و ترکيب هسته و پوسته ZnO/TiO₂

همان طور که قبلا اشاره شد طیف سنجی (بیناب نمایی) رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک میشود. طیفهای رامان هر مولکول، منحصربهفرد است. از این رو میتوان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. در شکل ۴–۲۷ طیف رامان نمونه خالص(پوسته) TiO₂ نشان داده شده است. ساختار آناتاز دی اکسید تیتانیم در حالت مرجع دارای شش مد فعال (gers , 2B1g , 2B1g) می باشد که به تر تیب در موقعیت های زیر با مدهای (Eg) ¹⁻¹⁰ می باشد که به تر تیب در موقعیت های زیر با مدهای (Eg) ¹⁻¹⁰ می باشد که به تر های (E_g) ۹۹۲ دارد که تقریبا در تطابق با گزارش دیگران می باشد و به معنای تشکیل ساختار بلوری TiO₂ دm⁻¹ (B_{1g}) ۴۳۸ cm⁻¹ (A_{1g}) ۴۳۸ cm⁻¹ (A_{1g}) و TiO₂ قرار دارند که تقریبا در تطابق با گزارش دیگران می باشد و به معنای تشکیل ساختار بلوری A cm⁻¹ (E_g) است. مد های A_{1g} و A_{1g} و I_g وابسته به تشکیل پیوند O cm⁻¹ می باشند[۶۸, ۶۷].



شكل ۴-۲۷ طيف رامان نمونه خالص(پوسته) TiO2.

در شکل ۴–۲۸ طیف رامان اکسید روی (ZnO) نشان داده شده است. ساختار شش گوشی اکسید روی متعلق به گروه فضایی C_{67}^4 (P_3^6mc) (P_3^6mc) (P_3^6mc) (P_{67}^4) می باشد. دو مدای ارتعاشی $B_1(\log)$ می باشد که با ($B_1(\log)$ و ($B_1(\log)$ نشان داده می شوند و موقعیت می باشد. دو مد B₁ رامان غیر فعال هستند که با ($B_1(\log)$ و ($B_1(\log)$ نشان داده می شوند و موقعیت های آنها ۲۶۰۰cm⁻¹ و ۲۶۰۰cm هستند. در منطقه اول بریلوئن مدهای اپتیکی A₁ , E₁ , E₂ فعال هستند. موقعیت مدهای فعال اپتیکی عرضی (TO) و طولی (LO) در جدول ۴–۹ گزارش شده است.
حالت	نمونه حجمی مرجع[44]	نمونه سنتز شده در اینکار
	<i>cm</i> ⁻¹	cm^{-1}
E_2^{low}	۱۰۱	۱۰۰
E_2^{high}	***	444
$A_1(TO)$	۳۸۰	۳۳۱
$E_1(TO)$	414	۴۳۷
$A_1(LO)$	۵۷۹	۵۸۰
$E_{l}(LO)$	۵۹۱	<i>\$</i> \$•

جدول۴-۹ مدهای اپتیکی طولی (LO) و عرضی (TO) اکسید روی

موقعیت قله های ظاهر شده در طیف رامان نمونه اکسید سنتز شده در اینکار در شکل ۴-۲۸ تقریبا در تطابق با کارهای انجام شده توسط دیگران است[۶۹-۷۱].



شکل ۴-۲۸ طیف رامان اکسید روی سنتز شده در اینکار

همچنین در شکل ۴–۲۹ طیف های رامان مربوط به نمونه هسته و پوسته ZnO/TiO₂ با نسبت هسته به
پوسته
$$\frac{0/1gr}{1/92gr}$$
 و $\frac{0/1gr}{0/96gr}$ نشان داده شده است. موقعیت این قله ها که تر کیبی از طیف های رامان
هسته اکسید روی و پوسته دی اکسید تیتانیم است در ۲۹۰٬۱۴۴cm^{-۱} ،۱۹۷ cm⁻¹،۱۹۷ cm⁻¹، ۱۹۷ cm⁻¹).



شکل ۴-۲۹ طیف رامان نمونه هسته پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۰/۱ گرم و پوسته ۱/۹۲ گرم .

4-4 بررسی تصاویر TEM

در این کار برای اطمینان از تشکیل ساختار هسته و پوسته ZnO/TiO₂ از تصاویر ثبت شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی تونلی استفاده شد. تصاویر نوعی مربوط به ساختار هسته-پوسته ZnO/TiO₂ با هسته ثابت ۰/۱ گرم و پوسته ۱/۹۲ گرم در شکل ۴–۳۰ نشان داده شده است. در این تصاویر که در مقیاس ۱۰۰ نانومتر ثبت شده است نواحی تیره و روشن به ترتیب نمایانگر حضور هسته و پوسته می باشند. بر اساس این تصاویر طول نانو میله های سنتز شده حدود ۲۰۰ ۳۰۰-۳۰۰ نانومتر ، ضخامت متوسط آن حدود ۱۸۰ nm -۶۰ و ضخامت پوسته نیز حدود ۲۰۰ mm می باشد.





۴-۶ جمع بندی

در این پایان نامه خواص فیزیکی نانو ساختار های اکسید روی و همچنین ترکیبات هسته-پوسته اکسید روی و دی اکسید تیتانیم را که به روش های الکتروانباشت ، گرماآبی و سل ژل چرخشی رشد داده شدند مورد بررسی قرار گرفت.

الف) روش الكتروانباشت

ابتدا لایه های نانو ساختار اکسید روی بر روی زیر لایه ITO در دمای C⁰ ۸۰ با روش الکتروانباشت سنتز شدند. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح لایه ها نشان گر شکل گیری نانو صفحات اکسید روی به ضخامت متوسط ۱۲۰ نانومتر بودند. همچنین الگوی XRD نمونه ها نشان دهنده تشکیل ساختار شش گوشی ZnO با راستای ترجیحی (۰۰۲) بود. ثابت های شبکه بدست آمده (a,c) با استفاده از آنالیز XRD با مقادیر کارت های استاندارد (JCPDS) همخوانی داشتند. با استفاده از آنالیز UV-Visible نواری مستقیم لایه ها نیز حدود VP ۲۱ همخوانی داشتند. با استفاده از آنالیز UV-Visible نواری نانو میله های اکسید روی را نشان دادند. بنابراین روش سنتز لایه ها را تغییر داده و در ادامه از روش گرماآبی برای سنتز نانو میله های اکسید روی استفاده شد.

ب) روش گرماآبی

در این روش نانو میله های اکسید روی به دو صورت سنتز بر روی زیر لایه شیشه و به صورت نمونه پودری انجام گرفت و به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها پرداخته شد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح هر دو نوع نمونه های سنتز شده نشان گر تشکیل نانو میله های اکسید روی با طول حدود nm ۸۰۰-۰۵۰ و قطری در حدود nm ۰۸-۶۰ بودند. آنالیز XRD نشان دهنده تشکیل ساختار شش گوشی با جهت گیری ترجیحی (۱۰۱) بوده و ثابت شبکه های به دست آمده (a,c) با استفاده از این آنالیز برای هر دو نوع نمونه ها با مقادیر کارت های استاندارد (JCPDS) در تطابق است. همچنین محاسبات مربوط به گاف نواری توسط آنالیز UV-Visible و با استفاده از داده های جذب نمونه های استخراج شده برای نمونه لایه نازک ۳eV و نمونه پودری ۳/۱ eV بدست آمد که در تطابق با مقادیر گزارش شده است. از آنجا که در این روش نانو میله های اکسید روی بدست آمد در مرحله بعد از این نانو میله ها به عنوان هسته برای تشکیل ساختار هسته-پوسته ZnO/TiO₂ استفاده شده است.

ج) روش سل-ژل

در این روش پس از آماده سازی هسته (نانو میله های اکسید روی) به روش گرماآبی ، از محلول رقیق شده تيتانيم ايزوپروپوكسيد به عنوان پوسته (روكش تيتانيم) استفاده شده است كه روش تهيه هسته-پوسته به دو صورت مجزا برای نمونه لایه نازک و نمونه پودری می باشد. در روش اول برای نمونه لایه نازک با روش سل ژل چرخشی لایه نازک ZnO رشد داده شده و به عنوان بستر استفاده شده که چند قطره از محلول تیتانیم ایزوپروپوکسید آن چکیده شده و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه لایه نشانی انجام و در پایان فرآیند خشک سازی انجام شده است. برای نمونه پودری ، نسبت های مختلف از هسته(اکسید روی) و پوسته(دی اکسید تیتانیم) در بشری از حلال ۲-پروپانول بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار داده می شود در نهایت خواص ساختاری و ایتیکی نمونه های بدست آمده مورد بررسی قرارگرفته است. الگوی XRD نمونه های هسته-پوسته نشان دهنده فاز ترکیبی ساختار شش گوشی اکسید روی با جهت ترجیحی (۱۰۱) و ساختار چهار گوشی فاز آناتاز دی اکسید تیتانیم با جهت ترجیحی (۱۰۳) می باشد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نانو ساختار های هسته-پوسته و مقایسه آنها با تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نانو میله های اکسید روی نشان دهنده پوشش ساختاری پوسته بر هسته اکسید روی است. همچنین محاسبات گاف نواری هسته–یوسته با استفاده از آنالیز UV-Visible نشان دهنده این است که با افزایش نسبت هسته به پوسته گاف نواری نمونه ها کاهش می یابد که می تواند به دلیل افزایش تهی جاهای اکسیژن که باعث بوجود آمدن دنباله نواری در نزدیکی نوار رسانش می شود و یا نقص های شبکه ای دیگر رخ داده باشد که نیاز به بررسی های بیشتری دارد. طیف سنجی رامان انجام شده برای هسته و پوسته و هسته-پوسته تشکیل نانو ساختار های مورد نظر و تشکیل هسته-پوسته ZnO/TiO₂ را تایید کردند و همچنین پیوند بین عناصر مشخص شد.

در پایان برای پی بردن به تشکیل نانو ساختار هسته-پوسته از تصاویر TEM استفاده شده است که این تصاویر گویای تشکیل نانو ساختار هسته-پوسته بودند که ضخامت هسته حدود nm ۸۰-۶۰ و ضخامت پوسته نیز حدود ۲۰۰ mm و همچنین طول نانو میله ها ۲۰۰-۲۰۰ است.

ييشنهادات

پیشنهاد می شود در مطالعات بعدی به منظور کنترل بهتر نانوساختار و نتایج بهتر موارد زیر انجام شود.

- ✓ تغيير pH محلول هسته-پوسته pH
- ✓ پخت ماده بدست آمده در دماهای متفاوت غیر از دمای گزارش شده و زمان های مختلف به منظور
 حذف ناخالصی
 - ✓ سنتز هسته-پوسته ZnO-TiO₂ بر روی زیرلایه FTO ، کوارتز ، سیلیکون و ITO
 - √ بررسی خواص حسگری

مراجع

- [1] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, (2013), "The fascinating world of nanoparticle research," **Materials Today**, vol. 16, pp. 262-271.
- [2] Mohammad, A. Umar, and Y.-B. Hahn,(2010) , **ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications** vol. 5.
- [3] S. Shubra, P. Thiyagarajan, K. M. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama,(2007) "Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano," Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 40, p. 6312.
- [4] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds., ed Berlin, Heidelberg, (1999),"Zinc oxide (ZnO) crystal structure, lattice parameters," in II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds,: Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-5.
- [5] V. Srivastava, D. Gusain, and Y. C. Sharma, (2013), "Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)," Ceramics International, vol. 39, pp. 9803-9808.
- [6] D. R. V. Jilian, F.Banfield (1991) "The identification of naturally occurring TiO₂ by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distanceJeast-squarerse fi nement," American Mineralogist, vol. 76, pp. 343-353.
- [7] J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński, and A. A. Romero, (2009)"Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass," over view Materials, vol. 2, pp. 2228-2258.
- [8] C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, and V. Anandi (2011) "Preparation and characterization of ZnO–TiO2 nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible light," Materials Research Bulletin, vol. 46, pp. 1586-1592.
- [9] A. V. Murugan, V. Samuel, and V. Ravi,(2006) "Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method," **Materials Letters**, vol. 60, pp. 479-480.
- [10] M. M. Viana, V. F. Soares, and N. D. S. Mohallem, (2010) "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles," Ceramics International, vol. 36, pp. 2047-2053.
- [11] S. Pokrant and S. Irsen,(2008) "Crystal structure of TiO2 Nano-particles," Microscopy and Microanalysis, vol. 14, pp. 354-355.
- [12] R. J. Tayade, P. K. Surolia, R. G. Kulkarni, and R. V. Jasra, (2016) "Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO2," Science and Technology of Advanced Materials, vol. 8, pp. 455-462.
- [13] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, (2007) "Synthesis of TiO2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution," Journal of Materials Processing Technology, vol. 189, pp. 296-300.

- [14] M. Hussain, R. Ceccarelli, D. L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, and F. Geobaldo, (2010) "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO2 nanoparticles," Chemical Engineering Journal, vol. 157, pp. 45-51.
- [15] B. Rezaei and H. Mosaddeghi, (2009) , Applications of Titanium Dioxide Nanoparticles.
- [16] S. M. Juan Yang, J.M.F. Ferreira (2001) "Hydrothermal-synthesis-of-TiO2nanopowders-from-tetraalkylammonium-hydroxide-peptized-sols," Department of Ceramics and Glass Engineering, UIMC, Unioersity of Aoeiro, 3810-193 Aoeiro, Portugal, pp. 183-185.
- [17] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, and C. A. Grimes, (2003) "Hydrogen sensing using titania nanotubes," Sensors and Actuators Chemical, vol. 93, pp. 338-344.
- [18] Y. Chen, A. Lin, and F. Gan , (2006) "Preparation of nano-TiO₂ from TiCl4 by dialysis hydrolysis," **Powder Technology**, vol. 167, pp. 109-116.
- [19] M-I. Baraton and L. Merhari, (2004) "Surface chemistry of TiO2 nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties," Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 1399-1404.
- [20] T. M. Serikov, N. K. Ibrayev, and Z. Smagulov, (2016) "Surface and sorption properties of TIO2nanotubes, synthesized by electrochemical anodization," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 110, p. 012066.
- [21] C. L. Zhifeng Liu, Jing Ya, E. Lei, (2011) "Controlled synthesis of ZnO and TiO2 nanotubes by chemical method and their application in dye-sensitized solar cells," Renewable Energy, vol. 36, pp. 1177-1181.
- [22] Z. Liu, L. E, J. Ya and Y. Xin, (2009) "Growth of ZnO nanorods by aqueous solution method with electrodeposited ZnO seed layers," Applied Surface Science, vol. 255, pp. 6415-6420.
- [23] J. Qiu, Z. Jin, Z. Liu, X. Liu, G. Liu, W. Wu, (2007) "Fabrication of TiO2 nanotube film by well-aligned ZnO nanorod array film and sol–gel process," **Thin Solid Films,** vol. 515, pp. 2897-2902.
- [24] Y.-Y. Lou, S. Yuan, Y. Zhao, Z.-Y. Wang, and L.-Y. Shi, (2013) "Influence of defect density on the ZnO nanostructures of dye-sensitized solar cells ",Advances in Manufacturing, vol. 1, pp. 340-345.
- [25] S. B. Shrisha B. V., Parvathy Venu M., K Gopalakrishna Naik ,(2016), "Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures on Seed Layer Coated Substrates and their Characterization", IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP), vol. 8, pp. 110-113.
- J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan , (2006) , "Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications," Nanotechnology, vol. 17, pp. 4995-4998.
- [27] T. O. K. Huang H, Lee Y C, Tran T D, TseMS and Yao X , (2015), "Synthesis and characterization of ZnO and TiO₂ based nano structures for gas sensing application," Faculty of engineering university of Malaya Kuala lumpur and Appl. Phys , Lett. 87 163123.

- [28] N. Lepot, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. D'Haen, R. Peeters, D. Franco, (2007), "Synthesis of ZnO nanorods from aqueous solution," Materials Letters, vol. 61, pp. 2624-2627.
- [29] G. K. L. Goh, H. Q. Le, T. J. Huang, and B. T. T. Hui, (2014), "Low temperature grown ZnO@TiO2 core shell nanorod arrays for dye sensitized solar cell application," Journal of Solid State Chemistry, vol. 214, pp. 17-23.
- [30] S. Karuppuchamy and C. Brundha, (2016), "Eco-friendly synthesis of core-shell structured (TiO₂/Li₂CO₃) nanomaterials for low cost dye-sensitized solar cells," Ecotoxicol Environ Saf, vol. 134, pp. 332-335.
- [31] Z. Yuan, J. Yu, and Y. Jiang, (2011), "Growth of Diameter-Controlled Zno Nanorod Arrays by Hydrothermal Technique for Polymer Solar Cell Application," Energy Procedia, vol. 12, pp. 502-507.
- [32] A. Curry, H. Appleton, and B. Dowsett, (2006), "Application of transmission electron microscopy to the clinical study of viral and bacterial infections: present and future," **Micron**, vol. 37, pp. 91-106.

الکترونیکی و روش های آنالیز، چاپ دوم ،مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران ، تهران.

- [34] P. M S,(2014) , X-ray Diffraction Analysis: Principle, Instrument and Applications.
- [35] W.L. BRAGG, (1913), The Dawn of X-ray Crystallography.

- [37] C. H. Ashok and K. Venkateswara Rao,(2014), "ZnO/TiO2 nanocomposite rods synthesized by microwave-assisted method for humidity sensor application," Superlattices and Microstructures, vol. 76, pp. 46-54.
- [38] R. Conti, C. J. Toussaint, and G. Vos, (1967), "The application of x-ray diffraction analysis to uranium ceramics: Quantitative analysis of the binary mixture UO2-U3O8," Analytica Chimica Acta, vol. 37, pp. 277-283.

- [40] J. D. Ingle, Crouch, S,(1988), Spectrochemical Analysis. USA: Prentice-Hall.
- [41] M. T. Ulrich J. Krull (2001), "Encyclopedia of Physical science and Technology," Analytical Chemistry, vol. 3.

- [43] Available: http://mohandesipezeshki.ir/ميكروسكوپ-الكترونى-روبشى-sem.
- [44] P. J. G. J. H. R. Beanland, (2001), Electron Microscopy and Analysis Goodhew - Taylor USA and Canada.
- [45] P. Vandenabeele, (2013), Practical Raman spectroscopy and introduction.
- [46] Available: http//:edu.nano.ir/paper/392.

- [47] F. J. Holler, D.A. Skoog, and S.R. Crouch, (2007), **Principles of instrumental** analysis. Belmont: Thomson.
- [48] M. S. Amer, (2010), Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology, Royal Society of Chemistry.
- [49] Available: http://edu.nano.ir/paper/136.
- [50] N. M. i. E. Eftekhari. A, Avicenna, (2016), Institute of Technology Cleveland. (189), دستور کار آزمایشگاه نانو فیزیک ، دانشگاه صنعتی شاهرود ، شاهرود ، شاهرود ، شاهرود ، شاهرود ، شاهرود ، شاه
- [52] Y. I. Y. Dimitriev, R. Iordanova, (2008), Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 2, 181-192.
- [53] Available: http://edu.nano.ir/paper/92
- [54] H. Kozuka, J. KLUWER.Handbook of sol-gel science and technology Processing, Characterization and Applications edited by: Sumio Sakka Professor Emeritus of Kyoto University V.1
- [55] F. Markus Niederberger, N. Pinna, Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Assembly and Application.
- [56] M. Y. a. K. Byrappa , (2008) , "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," **Journal of Materials Science**, vol. 43, pp. 2085-2103.
- [57] Q. Yang, Z. Lu, J. Liu, X. Lei, Z. Chang, L. Luo, (2013), "Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts," *Progress in* Natural Science: Materials International, vol. 23, pp. 351-366.
- [58] Available: https://fa.wikipedia.org.
- [59] A. Gnanaprakasam, V. M. Sivakumar, P .L. Sivayogavalli, and M. Thirumarimurugan, (2015), "Characterization of TiO₂ and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes," Ecotoxicol Environ Saf, vol. 121, pp. 121-5.
- [60] S.-I. Na, S.-S. Kim, W.-K. Hong, J.-W .Park, J. Jo, Y.-C. Nah, (2008), "Fabrication of TiO2 nanotubes by using electrodeposited ZnO nanorod template and their application to hybrid solar cells," **Electrochimica Acta**, vol. 53, pp. 2560-2566.
- [61] H. Wei, Y. Wu, N. Lun, and C. Hu, (2005), "Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods," **Materials Science and Engineering**: *A*, vol. 393, pp. 80-82.
- [62] L. Tang, X.-B. Bao, H. Zhou, and A.-H. Yuan, (2008), "Synthesis and characterization of ZnO nanorods by a simple single-source hydrothermal method," Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 40, pp. 924-928.
- [63] S. Baruah and J. Dutta, (2009) ,"Hydrothermal growth of ZnO nanostructures," Sci Technol Adv Mater, vol. 10, p. 013001.
- [64] S. S. Kanmani and K. Ramachandran, (2012) ,"Synthesis and characterization of TiO₂/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications," Renewable Energy, vol. 43, pp. 149-156.
- [65] Y. Feng, X. Ji, J. Duan, J. Zhu, J. Jiang, H. Ding, (2012), "Synthesis of ZnO@TiO2 core-shell long nanowire arrays and their application on dye-sensitized solar cells," Journal of Solid State Chemistry, vol. 190, pp. 303-308.
- [66] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, and L. Jin, (2007), "Preparation of

photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand," **Talanta**, vol. 73, pp. 523-8, Sep 30.

- [67] A. G. Ilie, M. Scarisoareanu, I. Morjan, E. Dutu, M. Badiceanu, and I. Mihailescu, (2017), "Principal component analysis of Raman spectra for TiO 2 nanoparticle characterization," Applied Surface Science, vol. 417, pp. 93-103.
- [68] H. C. Choi, Y. M. Jung, and S. B. Kim, (2005), "Size effects in the Raman spectra of TiO2 nanoparticles," **Vibrational Spectroscopy**, vol. 37, pp. 33-38.
- [69] S. B. Yahia, L. Znaidi ,A. Kanaev, and J. P. Petitet, (2008), "Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method," Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, vol. 71, pp. 1234-8.
- [70] R. D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, and H.-J. Sue, (2005), "Photoluminescence and micro-Raman scattering in ZnO nanoparticles: The influence of acetate adsorption," Chemical Physics Letters, vol. 411, pp. 150-154.
- [71] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, and L. Guo, (2009), "Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods," **Solid State Sciences**, vol. 11, pp. 865-869.
- [72] Gu, L; Zheng, K; Zhou, Y; Li, J; Mo, X; Patzke, Greta R; Chen, G (2011). Humidity sensors based on ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays with enhanced sensitivity. **Sensors and Actuators Chemical**, vol. 159 pp.1-7

Abstract

In this thesis, Zinc oxide nano-rods (ZnO), as well as core-shell nano-structures of Zinc oxide (ZnO) and Titanium dioxide (TiO₂), were synthesized by hydrothermal and sol-gel methods and structural and optical properties of the samples were investigated. The ZnO / TiO₂ coreshells were prepared in two ways.

In the first method for the preparation of ZnO / TiO_2 core-shell nano-structures, ZnO nanorods were first synthesized on the glass substrates by hydrothermal method. Then, TiO₂ shells diluted in 2-propanol, were deposited on ZnO nano-rods by the spin coating method. In the second method, ZnO nano-powder was prepared from the solution used for the synthesis of ZnO nano-rods, then this powder was dissolved in different ratios in TiO₂ solution diluted by 2-propanol. After drying the solution, the ZnO / TiO₂ core-shell nanostructures were obtained. The results obtained of XRD patterns of the samples confirmed the formation of the hexagonal structure of Zinc oxide and the tetragonal structure of Titanium dioxide in the anatase phase.

The lattic constants obtain from the XRD data, are consistant with the reported values. The recorded FESEM images from the surfaces of the samples confirmed formation of Zinc oxide nano-rods and the coating of ZnO cores by the TiO₂ shells.

Raman spectroscopy for samples were also confirmed the formation of ZnO / TiO_2 coreshells. Recorded TEM images also confirmed the formation of the core-shell structure of ZnO / TiO_2 . In this study, the optical properties of the synthesized ZnO / TiO_2 core-shells with both method were also investigated.

Keywords: Hydrothermal method, Sol-gel method, ZnO / TiO₂ core-shells, Zinc oxide nano-rods



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

Syntesize and investigation of physical properties of core-shell nano tube of ZnO/TiO₂ and their application in solar cells

By: Hossein Haghghani

Supervisors: Dr. Mohammad Ebrahim ghazi Dr. Morteza Izadifard

January 2018