

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک  
گرایش نانو فیزیک

عنوان :

رشد و مشخصه یابی نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )

نگارش:

محمد امیری شهریور

استاد راهنما :

دکتر حسین عشقی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۰

تقدیم به

روح مہربان و بزرگ مادرم

و پدر فداکارم...

## تقدیر و تشکر

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش، این کمترین بنده را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم و از خرمن دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده باشم.

اکنون که به یاری خداوند متعال، این دوره پر خاطره از دوران تحصیلم را به پایان رسانده‌ام، هر چند واژه‌ها را یارای آن نیست که لطف، محبت و بزرگواری کسانی را که در تمام دوران زندگی‌ام جرعه نوش دریای مهر و محبتشان بوده‌ام به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام بوسه بر دستانشان زده و بر خود واجب می‌دانم زحمات تمامی اعضای خانواده‌ام، مخصوصاً پدر بزرگووارم، که همواره راه‌گشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده، همسر مهربانم که چراغ راه آینده و امید را بر من روشن کرده و همچنین معلم مهربانم خانوم جعفری که مادرانه الفبای زندگی و درس را از کودکی تا بدین جا به من آموخت ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خویش را از الطاف و مهربانی‌های آن‌ها ابراز دارم. همچنین لازم می‌دانم که از زحمات فراوان استاد توانمندم جناب آقای دکتر عشقی که با راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این پژوهش داشته‌اند صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم، بی‌تردید انجام این پایان‌نامه بدون همکاری و راهنمایی ایشان هرگز ممکن نبود. از اساتید دوره کارشناسی ارشد، آقایان دکتر هراتی زاده، دکتر ایزدی فرد، دکتر حسن آبادی، دکتر شجاعی، دکتر قاضی و دکتر رحمانی بسیار سپاسگذارم. از کارکنان دانشگاه صنعتی شاهرود آقای مهندس ذبیحی، آقای صفری و آقای مهندس مسکنی و خانم مهندس عرب بسیار ممنونم. همچنین برای دوستان بسیار خوبم که هیچگاه مرا در طول این دوره تنها نگذاشته و همواره مرا یاری کرده‌اند به خصوص آقایان گراوند، زارعی، ارجمند، عادل‌فرد، فیضی، خواجه، بسکابادی، محمدیان، برهمند، عسگری، توکلی، مومنی، سلیمانی، بالارستاقی و خانم‌ها برزگر، حمیدی، هداوند و باقری از صمیم قلب آرزوی بهترین‌ها را دارم.

محمد امیری شهریور

[m.amirishahrivar@gmail.com](mailto:m.amirishahrivar@gmail.com)

## چکیده

در این تحقیق مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و فوتوالکتروشیمیایی نانوساختارهای دی-اکسیدتیتانیوم ( $TiO_2$ ) رشد داده شده به روش آندیزاسیون شیمیایی را بر روی ورقه تیتانیوم مورد بررسی قرار دادیم. در این بررسی برای مشخصه یابی نمونه های خود از دستگاه های مختلف شامل: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو X (XRD)، فوتولومینسانس (PL) و اندازه گیری جریان-ولتاژ استفاده کرده ایم.

نمونه های مورد بررسی در این تحقیق با استفاده از محلول الکترولیت اتیلن گلیکول به همراه آمونیوم فلوراید (به عنوان اسید) در شرایط متفاوت از نظر ولتاژ اعمالی، دمای محلول، غلظت آب در الکترولیت و دمای بازپخت رشد داده شدند. تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانولوله های دی-اکسید تیتانیوم با ابعاد مختلف از نظر قطر داخلی، ضخامت دیواره ها و طول آنها در در شرایط مختلف می باشد. نتایج طیف های پراش پرتو ایکس نشانگر شکل گیری نمونه ها با ساختار بسبلوری با فاز آناتاس با راستای رشد ترجیحی (۱۰۱) بوده و در بعضی نمونه ها فاز روتایل با جهت (۱۱۰) راستای رشد غالب می باشد. طیف های PL نمونه ها نشان دهنده گسیل هایی در نواحی فرابنفش (باز ترکیب نوار به نوار)، آبی و سبز (باز ترکیب های وابسته به نقایص بلوری) است. بررسی خواص فوتوالکتروشیمیایی نمونه ها با اندازه گیری جریان-ولتاژ در تاریکی و در معرض نور فرابنفش حاکی از آن است که نه تنها مورفولوژی سطح بلکه کیفیت بلوری نمونه نیز بر حساسیت نوری آن تاثیر می گذارد.

**کلید واژه ها:** دی اکسید تیتانیوم، نانوساختار، آندیزاسیون شیمیایی، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص فوتو-الکتروشیمیایی.

## لیست مقاله مستخرج از پایان نامه

- **Amiri shahrivar, Mohammad;** Eshghi, Hosein, «The effect of electrolyte temperature on formation, structural and photo-electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes», 4th Int'l Conf. on Nanostructures (ICNS4), 12-14 Mar 2012, Kish Island, Iran; Accepted.

## فهرست مطالب

صفحه	فصل اول: مقدمه‌ای بر نانو ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم
۲	۱-۱-مقدمه‌ای بر فناوری نانو .....
۲	۱-۱-۱-نانوتکنولوژی .....
۲	۲-۱-۱-نانوساختارها .....
۲	۲-۱-دی‌اکسید تیتانیوم .....
۴	۱-۲-۱-ساختار بلوری و پارامترهای شبکه .....
	۳-۱-پارامترهای موثر بر مورفولوژی، خواص ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی نانو ساختارهای $TiO_2$
۶	تهیه شده به روش آندیزاسیون شیمیایی .....
۶	۱-۳-۱-بررسی اثر ولتاژ آندیزاسیون .....
۱۶	۲-۳-۱-بررسی اثر دمای محلول در فرایند آندیزاسیون .....
۱۹	۳-۳-۱-بررسی اثر غلظت آب در محلول الکترولیت .....
۲۴	۴-۳-۱-بررسی اثر دمای بازپخت .....
	<b>فصل دوم: معرفی برخی روش‌های مشخصه‌یابی نانو ساختارها</b>
۲۸	۱-۲-مقدمه .....
۲۸	۲-۲-مورفولوژی سطح .....
۲۸	۱-۲-۲-میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) .....
۳۰	۳-۲-مشخصه‌یابی ساختاری، طیف پراش پرتو X (XRD) .....
۳۲	۴-۲-مشخصه‌یابی اپتیکی طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) .....
۳۳	۵-۲-مشخصه‌یابی فوتوالکتروشیمیایی .....
۳۳	۱-۵-۲-دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی .....
۳۴	۲-۵-۲-لامپ بخار جیوه .....

## فصل سوم : مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای $TiO_2$ به روش آندیزاسیون شیمیایی

- ۳-۱- مقدمه ..... ۳۷
- ۳-۲- مقایسه چند روش لایه نشانی رشد نانوساختارها ..... ۳۷
- ۳-۳- تهیه نانوساختارهای  $TiO_2$  به روش آندیزاسیون شیمیایی بر روی ورقه تیتانیوم ..... ۳۹
- ۳-۳-۱- جزییات فرایند آندازسیون شیمیایی ..... ۴۳
- ۳-۳-۲- آماده سازی زیرلایه ..... ۴۴
- ۳-۳-۳- تهیه محلول الکترولیت ..... ۴۶
- ۳-۳-۴- مراحل انجام فرایند آندازسیون شیمیایی ..... ۴۶
- ۳-۳-۵- بازپخت نمونه‌ها پس از فرایند آندیزاسیون شیمیایی ..... ۴۶
- ۳-۳-۶- پارامترهای موثر در فرایند آندیزاسیون شیمیایی ( به اختصار) ..... ۴۷
- ۳-۴- مشخصه‌یابی فوتوالکتروشیمیایی ..... ۴۹
- ۳-۴-۱- اندازه گیری جریان- ولتاژ ..... ۴۹

## فصل چهارم: نتایج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و

### فوتوالکتروشیمیایی نانوساختارهای $TiO_2$

- ۴-۱- مقدمه ..... ۵۵
- ۴-۲- بررسی اثر ولتاژ آندیزاسیون بر خواص فیزیکی نانوساختار  $TiO_2$  ..... ۵۵
- ۴-۲-۱- مطالعه تغییرات جریان الکتریکی در مدار ..... ۵۵
- ۴-۲-۲- مطالعه مورفولوژی سطح لایه ..... ۵۶
- ۴-۲-۳- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها ..... ۵۸
- ۴-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها ..... ۶۰
- ۴-۲-۵- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه‌ها ..... ۶۱



۳-۴- بررسی اثر دمای محلول آندیزاسیون بر خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های نانوساختار	
TiO <sub>2</sub> .....	۶۳
۱-۳-۴- مطالعه تغییرات جریان الکتریکی در مدار.....	۶۳
۲-۳-۴- مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....	۶۴
۳-۳-۴- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....	۶۵
۴-۳-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس.....	۶۷
۵-۳-۴- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی.....	۶۹
۴-۴- بررسی اثر غلظت آب در محلول آندیزاسیون بر خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های	
نانوساختار TiO <sub>2</sub> .....	۷۰
۱-۴-۴- مطالعه تغییرات جریان آندیزاسیون.....	۷۰
۲-۴-۴- مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....	۷۱
۳-۴-۴- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....	۷۲
۴-۴-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس.....	۷۴
۵-۴-۴- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه‌ها.....	۷۵
۵-۴- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی نانوساختار TiO <sub>2</sub> .....	۷۷
۱-۵-۴- مطالعه تغییرات جریان آندیزاسیون.....	۷۷
۲-۵-۴- مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها.....	۷۷
۳-۵-۴- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها.....	۷۹
۴-۵-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس.....	۸۲
۵-۵-۴- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه‌ها.....	۸۳
نتیجه گیری.....	۸۵
پیشنهادات.....	۸۸
مراجع.....	۸۹

## فهرست شکل‌ها

- عنوان  
صفحه
- شکل ۱-۱- برخی از نانوساختارهای  $\text{TiO}_2$  گزارش شده توسط محققین ..... ۴
- شکل ۲-۱- ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیوم در فازهای روتایل و آناتاس ( اتم‌های سیاه Ti و اتم‌های سفید O) ..... ۵
- شکل ۳-۱- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده بر روی ورقه تیتانیوم در ولتاژهای مختلف (a) ۴۰ (b) ۶۰ (c) ۸۰ ولت ..... ۷
- شکل ۴-۱- طیف XRD نمونه‌های نانوساختار  $\text{TiO}_2$  در ولتاژهای مختلف (a) ۴۰، (b) ۶۰ و (c) ۸۰ ولت ..... ۷
- شکل ۵-۱- تصاویر FESEM لایه‌های  $\text{TiO}_2$  در ولتاژهای آندیزاسیون (a) ۱۰، (b) ۱۵، (c) ۲۰ و (d) ۲۵ ولت ..... ۸
- شکل ۶-۱- طیف XRD لایه‌های  $\text{TiO}_2$  بدست آمده از آندیزاسیون شیمیایی در ولتاژهای مختلف ۱۰-۲۵ ولت. لازم به ذکر است که پایین‌ترین طیف بیانگر حالت بدون بازپخت برای تمامی نمونه‌ها می‌باشد ..... ۹
- شکل ۷-۱- فوتو جریان بدست آمده از لایه‌های  $\text{TiO}_2$  در شرایط (a) قبل از بازپخت و پس از بازپخت در ولتاژهای آندیزاسیون مختلف (b) ۱۰، (c) ۱۵، (d) ۲۰ و (e) ۲۵ ولت پس از بازپخت ..... ۱۰
- شکل ۸-۱- نمودار جریان-زمان در طول فرایند آندیزاسیون برای نمونه بدست آمده در ۲۰ ولت ..... ۱۱
- شکل ۹-۱- تصاویر SEM برای نمونه‌های تهیه شده در ولتاژهای (a) ۱، (b) ۵، (c) ۱۰، (d) ۱۲، (e) ۱۵ و (f) ۲۰ ولت ..... ۱۳
- شکل ۱۰-۱- تصاویر SEM برای نمونه‌های بدست آمده در (a) ۱۰ ولت برای ۶۰ دقیقه، (b) ۱۰ ولت برای ۱۰۰ دقیقه، (c) ۲۵ ولت برای ۳۰ دقیقه و (d) ۳۰ ولت برای ۳۰ دقیقه ..... ۱۴

شکل ۱-۱۱- طیف XRD برای نمونه بدست آمده در ۲۰ ولت (A و R بترتیب نشان دهنده فاز آناتاس و روتایل می‌باشند) ..... ۱۴

شکل ۱-۱۲- تصاویر FESEM نانولوله‌های  $TiO_2$  بدست آمده بر روی ورقه Ti در پتانسیل‌های (a) ۵، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ ولت. شکل‌های الصاقی به تصاویر سطح مقطع از طولی نانولوله‌ها را در پتانسیل‌های مختلف نشان می‌دهد ..... ۱۵

شکل ۱-۱۳- طیف XRD ورقه Ti آندیزه شده در پتانسیل‌های مختلف (a) ۵، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ ولت (علائم ▲ نشان دهنده قله‌های مربوط به فلز تیتانیوم می‌باشد) ..... ۱۶

شکل ۱-۱۴- تصاویر SEM مربوط به نانولوله‌های  $TiO_2$  بدست آمده در دماهای آندیزاسیون (a) ۱۰، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ °C

..... ۱۷

شکل ۱-۱۵- (a) شکل شماتیکی از تشکیل نانولوله‌ها در دمای الکترولیت ثابت (b) شکل شماتیکی از تشکیل نانولوله‌ها با گرادیان دمایی (c) تصویر سطح مقطعی از نانولوله‌ها به صورت نوعی در دمای ثابت ۳۰ °C (تصویر پیوست شده تصویری از بالای نمونه می‌باشد) ..... ۱۸

شکل ۱-۱۶- نانولوله‌های  $TiO_2$  بدست آمده با افزایش دمای الکترولیت در حین فرایند آندیزاسیون در ناحیه: (a) بالا، (b) وسط و (c) پایین نانولوله‌ها ..... ۱۹

شکل ۱-۱۷- تصاویر SEM از نانولوله‌های بدست آمده در غلظت‌ها آب متفاوت (a) ۱٪ (b) ۳٪ (c) ۶٪ وزنی. تصاویر پیوست شده نشان دهنده عکس لایه‌ها و همچنین با بزرگنمایی بیشتر می‌باشد..... ۲۰

شکل ۱-۱۸- تصاویر SEM از آرایه نانو لوله  $TiO_2$  بدست آمده بر روی ورقه Ti در غلظت‌های آب (a) ۱۰٪ (b) ۳۰٪ (c) ۵۰٪ حجمی ..... ۲۱

شکل ۱-۱۹- نمودار سرعت رشد نانولوله‌های  $TiO_2$  به روش آندیزاسیون شیمیایی در غلظت‌های آب مختلف ..... ۲۲

شکل ۱-۲۰- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های بدست آمده در الکترولیت (a) گلیسیرین و (b) اتیلن گلیکول ..... ۲۳

شکل ۱-۲۱- طیف پراش پرتو X برای نمونه‌های بدست آمده در (a) در گلیسیرین و بدون بازپخت، (b) در اتیلن گلیکول و بدون بازپخت، (c) در گلیسیرین با بازپخت و (d) در اتیلن گلیکول با بازپخت (▲:Ti و ♦:Anatase) ..... ۲۳

شکل ۱-۲۲- طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های بدست آمده در محلول (a) اتیلن گلیکول و (b) گلیسیرین ..... ۲۴

شکل ۱-۲۳- تصاویر FESEM از آندیزاسیون ورقه Ti با بازپخت در دماهای متفاوت (a)  $200^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $300^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $400^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $500^{\circ}\text{C}$ ، (e)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (f)  $700^{\circ}\text{C}$  و (g)  $800^{\circ}\text{C}$  ..... ۲۵

شکل ۱-۲۴- طیف XRD مربوط به آندیزاسیون ورقه Ti با بازپخت در دماهای متفاوت (a)  $200^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $300^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $400^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $500^{\circ}\text{C}$ ، (e)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (f)  $700^{\circ}\text{C}$  و (g)  $800^{\circ}\text{C}$  (▲:Ti, •:Rutile) (♦:Anatase) ..... ۲۶

شکل ۲-۱-۲ (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S.4160) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران، (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه ..... ۲۹

شکل ۲-۲ (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه علوم پایه دامغان (b) محل قرار گرفتن نمونه ..... ۳۰

شکل ۲-۳- شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ ..... ۳۱

شکل ۲-۴ ( ) نمایی از دستگاه فوتولومینسانس (Perkin Elmer LS-55 Luminescence Spectrometer) بکار گرفته شده در اندازه‌گیری خواص اپتیکی نمونه‌ها در دانشگاه تهران ..... ۳۳

شکل ۲-۵- تصویری از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی استفاده شده (BehpajooH-BHP2063) در این تحقیق جهت اندازه‌گیری جریان-ولتاژ در نمونه‌ها ..... ۳۴

شکل ۲-۶- (a) لامپ جیوه استفاده شده در این تحقیق (OSRAM 250 W)، (b) خطوط طیف  
 نشری لامپ بخار جیوه (اقتباس شده از شرکت سازنده)..... ۳۴

شکل ۳-۱- دسته بندی روش‌های رشد گوناگون در گروه‌های لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی ..... ۳۹

شکل ۳-۲- جهت حرکت و موقعیت یون‌ها در فرایند آندیزاسیون: (a) بدون حضور اسید، (b) در  
 حضور اسید (یون‌های فلئور) ..... ۴۰

شکل ۳-۳- تصویری از تشکیل نانولوله‌های  $TiO_2$ . (a) شکل‌گیری لوله‌ها توسط میدان الکتریکی.  
 (b) شکل‌گیری لوله‌ها توسط یون‌های فلوراید ..... ۴۱

شکل ۳-۴- تصویر تشکیل نانولوله‌های  $TiO_2$  حلقه‌ای شکل. (a) لایه بیرونی دی‌اکسید تیتانیوم با  
 هیدروکسید احاطه می‌شود، (b) آزدایی نسبی بین لوله‌ها باعث جدا شدن نسبی لوله‌ها از هم می‌شود،  
 (c) لایه هیدروکسید با آزدایی بیشتر به صورت خوشه‌هایی درمی‌آید، (d) تصویر SEM از  $\beta-TiO_2$   
 تشکیل شده بین لوله‌ها ..... ۴۳

شکل ۳-۵- (a) شکل شماتیک فرایند آندیزاسیون، (b) سامانه به کار گرفته شده در آزمایشگاه برای  
 انجام فرایند آندیزاسیون شیمیایی ..... ۴۴

شکل ۳-۶- تصویر دستگاه اولتراسونیک (Digital Ultrasonic Cleaner U4820) استفاده شده در این  
 تحقیق در تمیزکاری زیرلایه‌ها ..... ۴۵

شکل ۳-۷- (a) نمونه ماسک گذاری شده قبل از فرایند آندیزاسیون شیمیایی (متصل به میله مسی).  
 (b) نمونه بعد از فرایند آندیزاسیون شیمیایی ..... ۴۵

شکل ۳-۸- نمای شماتیکی از یک سلول فوتوالکتروشیمیایی ..... ۴۹

شکل ۳-۹- نمودار ترازای انرژی برای یک نیم‌رسانا نوع n و الکترولیت در حالت (a) قبل از تماس و  
 (b) پس از تماس با یکدیگر ..... ۵۰

شکل ۳-۱۰- پیوندگاه نیم‌رسانای نوع n- الکترولیت در حالت (a) تعادل گرمایی، (b) بایاس معکوس  
 و (c) بایاس مستقیم (اندازه فلش‌ها نشان دهنده بزرگی جریان الکترونی در آن جهت می‌باشد) ..... ۵۱

شکل ۳-۱۱- اندازه‌گیری‌های جریان- ولتاژ در شرایط تاریکی و تابش نور فرابنفش برای نمونه‌های بدست آمده در زمان‌های آندیزاسیون مختلف ..... ۵۲

شکل ۳-۱۲- تصویر SEM بدست آمده در ۱۸۰ دقیقه فرایند آندیزاسیون ..... ۵۳

شکل ۳-۱۳- سامانه بکار گرفته شده برای اندازه‌گیری جریان-ولتاژ برای نمونه‌ها در تاریکی و نور لامپ جیوه ..... ۵۳

شکل ۴-۱- تغییرات جریان آندازسیون با ولتاژهای اعمالی متفاوت ..... ۵۶

شکل ۴-۲- تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در ولتاژهای آندیزاسیون : (a) V1 ، (b) V2 ، (c) V3. (a'، b' و c' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از a، b و c می‌باشند). ..... ۵۷

شکل ۴-۳- تصویر FESEM از مقطع نانولوله‌ها (در نمونه‌ایی که زیرلایه تیتانیومی بصورت مکانیکی خم شده است) ..... ۵۸

شکل ۴-۴- طیف XRD نانوساختار  $TiO_2$  برای نمونه‌های (a) V1 ، (b) V2 و (c) V3 ..... ۵۹

شکل ۴-۵- طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های مختلف تهیه شده به ازای ولتاژهای آندیزاسیون مختلف ..... ۶۱

شکل ۴-۶- چگالی جریان نوری بر حسب ولتاژ برای نمونه‌های مورد بررسی ..... ۶۲

شکل ۴-۷- تغییرات چگالی جریان آندیزاسیون با دماهای محلول متفاوت ..... ۶۳

شکل ۴-۸- تصاویر FESEM برای نمونه‌های : (a) T1 ، (b) T2 ، (c) T3. (تصاویر a'، b' و c' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از a، b و c می‌باشند). ..... ۶۴

شکل ۴-۹- (a) تصویری از سطح مقطع نمونه T3، (b) تصویری با بزرگنمایی بیشتر که اختلاف قطر نانولوله‌ها را در طول آنها نشان می‌دهد ..... ۶۵

شکل ۴-۱۰- طیف XRD نانوساختار  $TiO_2$  برای نمونه‌های (a) T1 ، (b) T2 و (c) T3 ..... ۶۶

شکل ۴-۱۱- طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های (a) T1 ، (b) T2 و (c) T3 ..... ۶۸

- شکل ۴-۱۲- چگالی جریان تاریکی و چگالی جریان با تابش لامپ جیوه برای سه نمونه T1، T2 و T3..... ۶۹
- شکل ۴-۱۳- تغییرات جریان آندیزاسیون با غلظت‌های آب متفاوت در محلول الکترولیت ..... ۷۰
- شکل ۴-۱۴- تصاویر FESEM برای نمونه‌های با الکترولیتهای محتوی درصد‌های حجمی آب متفاوت : W1 (a) ، W2 (b) ، W3 (c) . (تصاویر a' ، b' و c' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از تصاویر a ، b و c می‌باشند). ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۵- تصویری از یک خوشه ستاره مانند متعلق به نمونه W3 ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۶- طیف XRD نانوساختار TiO<sub>2</sub> برای نمونه‌های W1 (a) ، W2 (b) و W3 (c) ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۷- طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های بدست آمده در غلظت‌های متفاوت آب ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۸- چگالی جریان تاریکی و چگالی جریان با تابش لامپ جیوه برای سه نمونه W1 ، W2 و W3 ..... ۷۶
- شکل ۴-۱۹- تصاویر FESEM از بالا برای نمونه بدون بازپخت A1 (a) و پس از بازپخت: A2 (b) ، A3 (c) و A4 (d) . (تصاویر a' ، b' ، c' و d' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از a ، b ، c و d می‌باشند) ..... ۷۸
- شکل ۴-۲۰- تصاویر سطح مقطعی نمونه‌ها A1 (a) ، A2 (b) ، A3 (c) و A4 (d) ..... ۷۹
- شکل ۴-۲۱- طیف XRD نانوساختار TiO<sub>2</sub> برای نمونه‌های A1 (a) ، A2 (b) ، A3 (c) و A4 (d) )  
 ♦: آناتاس ، ▲: روتایل و ■: تیتانیوم ) ..... ۸۰
- شکل ۴-۲۲- طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌ها در دماهای بازپخت متفاوت ..... ۸۳
- شکل ۴-۲۳- چگالی جریان تاریکی و چگالی جریان با تابش لامپ جیوه برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف ..... ۸۴

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- برخی خواص $TiO_2$ .....	۵
جدول ۲-۱- مشخصات ابعادی نانولوله‌های $TiO_2$ بدست آمده در دماهای مختلف .....	۱۷
جدول ۱-۳- مقایسه چند روش مختلف لایه نشانی .....	۳۸
جدول ۲-۳- شرایط رشد نمونه‌های مورد بررسی .....	۴۸
جدول ۱-۴- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های $TiO_2$ در ولتاژهای آندیزاسیون مختلف .....	۵۹
جدول ۲-۴- مقادیر ثوابت شبکه‌ایی a و c برای همه نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS .....	۶۰
جدول ۳-۴- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های $TiO_2$ در دماهای آندیزاسیون مختلف .....	۶۷
جدول ۴-۴- مقادیر ثوابت شبکه‌ایی a و c برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای استاندارد JCPDS .....	۶۷
جدول ۵-۴- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های $TiO_2$ در غلظت‌های آب متفاوت در محلول الکترولیت .....	۷۴
جدول ۶-۴- مقادیر ثوابت شبکه‌ایی a و c برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای استاندارد JCPDS .....	۷۴



جدول ۴-۷- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱) در فاز آناتاس، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه

بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف ..... ۸۱

جدول ۴-۸- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۱۰) در فاز روتایل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه

بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  در دماهای بازپخت مختلف ..... ۸۱

جدول ۴-۹- مقادیر ثوابت شبکه‌ایی  $a$  و  $c$  برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای استاندارد

..... JCPDS ۸۲

فصل اول:

مقدمه ای بر نانوساختارهای

دی اکسید تیتانیوم

## ۱-۱-۱ مقدمه‌ای بر فناوری نانو

### ۱-۱-۱-۱ نانو تکنولوژی

نانوتکنولوژی می‌تواند به عنوان مجموعه‌ای از دانش‌ها در علوم و مهندسی در مقیاس نانو - شود که هدف آن فهم و کنترل خواص و کاربردهای مواد در ابعاد نانومتری می‌باشد. در زبان علمی " نانو" یک پیشوند برای واحدهای اندازه‌گیری است که معادل یک میلیاردم یکای مورد نظر می‌باشد. فناوری نانو یکی از فناوری‌های نوظهور در قرن حاضر است که انتظار می‌رود تحولات عظیمی در بخش‌های مختلف از جمله الکترونیک، فیزیک، شیمی، مواد، مکانیک و سایر رشته‌ها ایجاد کند.

### ۱-۱-۲-۱ نانوساختارها

ساختار مواد با توجه به ابعاد هندسی آنها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در علوم وابسته به نانو، واژه نانوساختار به ساختارهایی گفته می‌شود که حداقل در یکی از ابعاد خود کمتر از  $100\text{ nm}$  طول داشته باشند [۱]. با این تعریف لایه‌های نازک با ضخامت کمتر از  $100\text{ nm}$  نیز نانوساختار محسوب می‌شوند. نانوساختارها انواع مختلفی دارند که با توجه به شکل هندسی آنها تعیین می‌شوند. از آنجا که نانوساختارها غالباً در شکل و ابعادشان با یکدیگر متفاوت می‌باشند خواص فیزیکی متفاوتی را نیز از خود نشان می‌دهند. در بین نانوساختارها، نانوساختارهای تک بعدی (نانوسیم، نانومیله، نانولوله و...) به علت خواص ویژه و کاربردهای متعددی که دارند مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله می‌توان به سطح موثر بالا و ترابرد الکترونی بهتر در این ساختارها اشاره کرد. این خواص در کاربردهایی از جمله در فوتوکاتالیست‌ها و سلولهای خورشیدی تاثیر بسزایی دارند.

### ۱-۲-۱ دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) یکی از مهمترین ترکیبات غیر آلی است که به‌طور گسترده در صنایع پلاستیک، رنگ، مواد آرایشی، کاغذ و سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. نانوساختارهای دی-اکسیدتیتانیوم به علت کاربردهای فراوان در بین نانو مواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند.

نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم از جنبه‌های ذیل مورد توجه می‌باشد: (الف) این ترکیب ماده‌ای نیم‌رسانا با گاف نواری پهن غیر مستقیم و مستقیم در حدود ۳-۳/۵ eV می‌باشد [۲]، بنابراین دارای گسیلی در ناحیه فرابنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است. (ب) از پایداری نوری (در اثر تابش نور دچار تجزیه شیمیایی نمی‌شود) و شیمیایی (مقاوم در برابر مواد خوردنده) بالایی برخوردار می‌باشد که باعث افزایش طول عمر سیستم‌های مبتنی بر این ماده می‌شود. (ج) از آنجا که تیتانیوم جزء فلزات سنگین محسوب نمی‌شود این ماده غیر سمی بوده و زیست سازگار می‌باشد. به دلیل زیست سازگار بودن و مقاومت مکانیکی بالا، این ماده در پزشکی نیز کاربرد دارد.

خاصیت فوتوکاتالیستی بالای  $TiO_2$  باعث شده است تا این ماده در تخریب ترکیبات آلی مضر، شیشه‌های خودتمیز شونده، تصفیه آب، سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی برای تبدیل انرژی خورشیدی، حسگرهای گازی، بیوحسگرها، مواد بیوکامپوزیت، حسگرهای شیمیایی برای دماهای بالا و غیره به کار رود. در کاربردهای ذکر شده مساحت سطح موثر و ابعاد نانوساختارها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. اخیراً کاربردهای مربوط به خواص فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  در تمام دنیا مورد توجه قرار گرفته است. برای کاربردهای ذکر شده سطح موثر از مهمترین پارامترها برای بدست آوردن خواص الکتریکی و فوتوشیمیایی است و نانومواد  $TiO_2$  در مورفولوژی‌های مختلف مانند نانوذره‌ها<sup>۱</sup>، نانوسیم‌ها<sup>۲</sup>، نانولوله-ها<sup>۳</sup>، نانومیله‌ها<sup>۴</sup>، نانوتسمه‌ها<sup>۵</sup> و... برای این کاربردها بسیار مناسب می‌باشند. این ساختارها به روش‌های مختلفی از جمله لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)<sup>۶</sup>، آبی-گرمایی<sup>۷</sup>، سل-ژل<sup>۸</sup>، لایه نشانی بخار شیمیایی آلی-فلزی (MOCVD)<sup>۹</sup>، آندیزاسیون شیمیایی<sup>۱۰</sup> و ... تهیه شده‌اند [۳-۸].

<sup>۱</sup> Nanoparticles

<sup>۲</sup> Nanowires

<sup>۳</sup> Nanotubes

<sup>۴</sup> Nanorods

<sup>۵</sup> Nanobelts

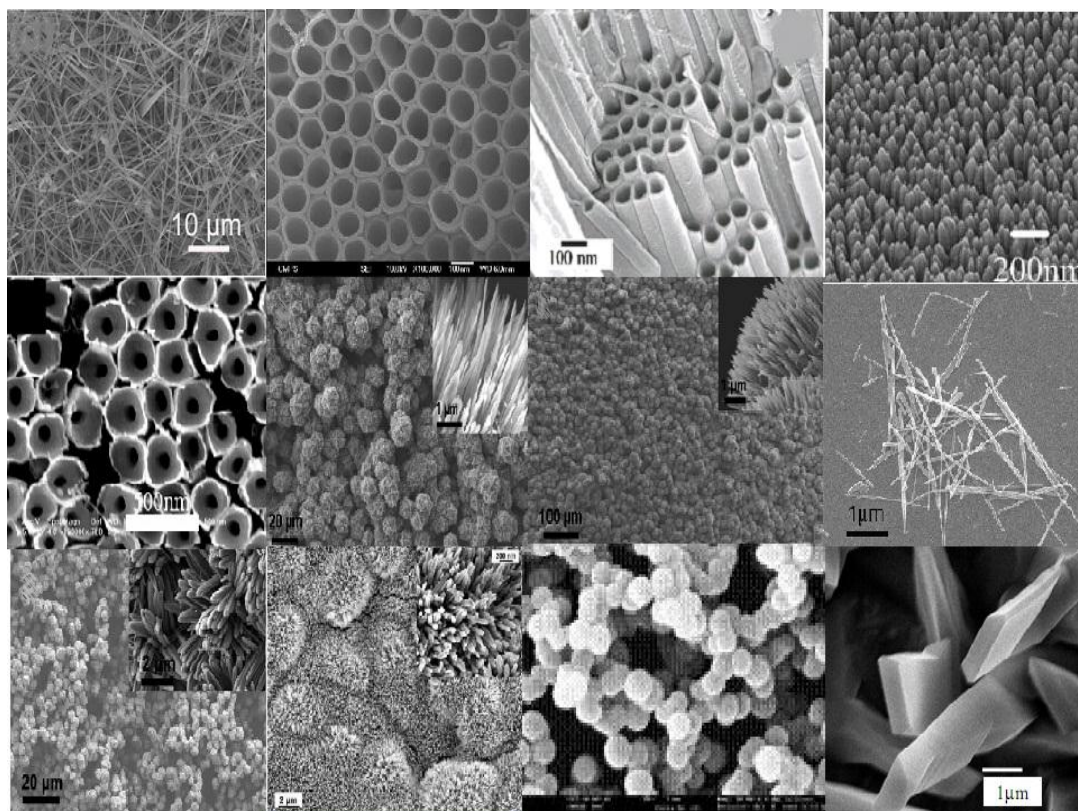
<sup>۶</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

<sup>۷</sup> Hydrothermal

<sup>۸</sup> Sol-gel

<sup>۹</sup> Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

<sup>۱۰</sup> Chemical Anodization



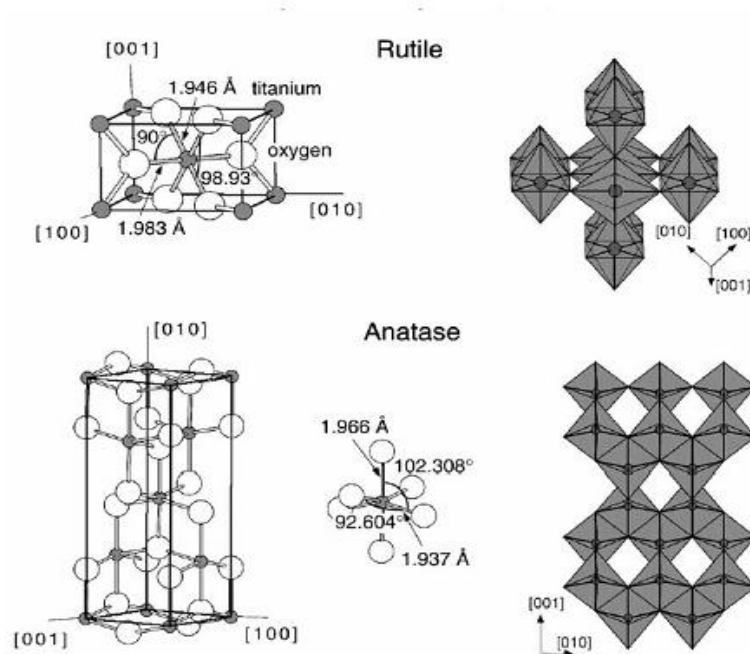
شکل ۱-۱- برخی از نانو ساختارهای  $\text{TiO}_2$  گزارش شده توسط محققین [۹-۱۳]

### ۱-۲-۱- ساختار بلوری و پارامترهای شبکه

دی اکسید تیتانیوم در طبیعت در سه فاز روتایل<sup>۱</sup>، آناتاس<sup>۲</sup> و بروکیت<sup>۳</sup> یافت می شود. آناتاس و روتایل در سیستم چهارگوشی (تتراگونال) و بروکیت در سیستم اورتورومبیک بلوری می شوند. تقریباً تمام کاربردهای دی اکسید تیتانیوم بر پایه ساختارهای روتایل و آناتاس می باشد که برحسب زنجیره های هشت وجهی توصیف می شوند ( شکل ۱-۲) [۱۴]. ساختارهای بلوری روتایل و آناتاس در الگوی خودآرایی زنجیره های هشت وجهی با یکدیگر متفاوت هستند، به طوری که فاصله Ti-Ti در فاز آناتاس بزرگتر از فاصله آن در فاز روتایل است در حالی که فاصله Ti-O در فاز آناتاس کوتاه تر از

<sup>۱</sup> Rutile  
<sup>۲</sup> Anatase  
<sup>۳</sup> Brookite

این فاصله در فاز روتایل می‌باشد. این تفاوت‌ها در ساختار شبکه باعث تفاوت گاف نواری بین این دو فاز می‌شود. جدول ۱-۲ برخی از پارامترهای فیزیکی مربوط به این دو فاز را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲- ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیوم در فازهای روتایل و آناتاس ( اتم‌های سیاه Ti و اتم‌های سفید O) [۱۴].

جدول ۱-۱- برخی خواص  $TiO_2$  [۱۴].

آناتاس	روتایل	خاصیت
۰/۳۷۸۴ nm	۰/۴۵۸۴ nm	$a_0$
۰/۹۵۱۵ nm	۰/۲۹۵۳ nm	$c_0$
۲/۵۱۴۵	۰/۶۴۴۲	$c_0/a_0$
۳/۸۹۴ g/cm <sup>3</sup>	۴/۲۵۰ g/cm <sup>3</sup>	چگالی
چهار گوشه	چهار گوشه	ساختار بلوری
۲/۵۶	۲/۹۴	ضریب شکست
~ ۳/۲ eV	~ ۳ eV	گاف نواری (غیر مستقیم)
~ ۱۰ cm <sup>2</sup> /V.s	~ ۱ cm <sup>2</sup> /V.s	تحرک الکترون‌ها ( $\mu$ )

از آنجا که کار ما در این پژوهش عمدتاً مرتبط با نانوساختارهای دی‌اکسیدتیتانیوم تهیه شده به روش آندیزاسیون شیمیایی است در ادامه به مطالب گزارش شده در مقالات معتبر در این خصوص می‌پردازیم.

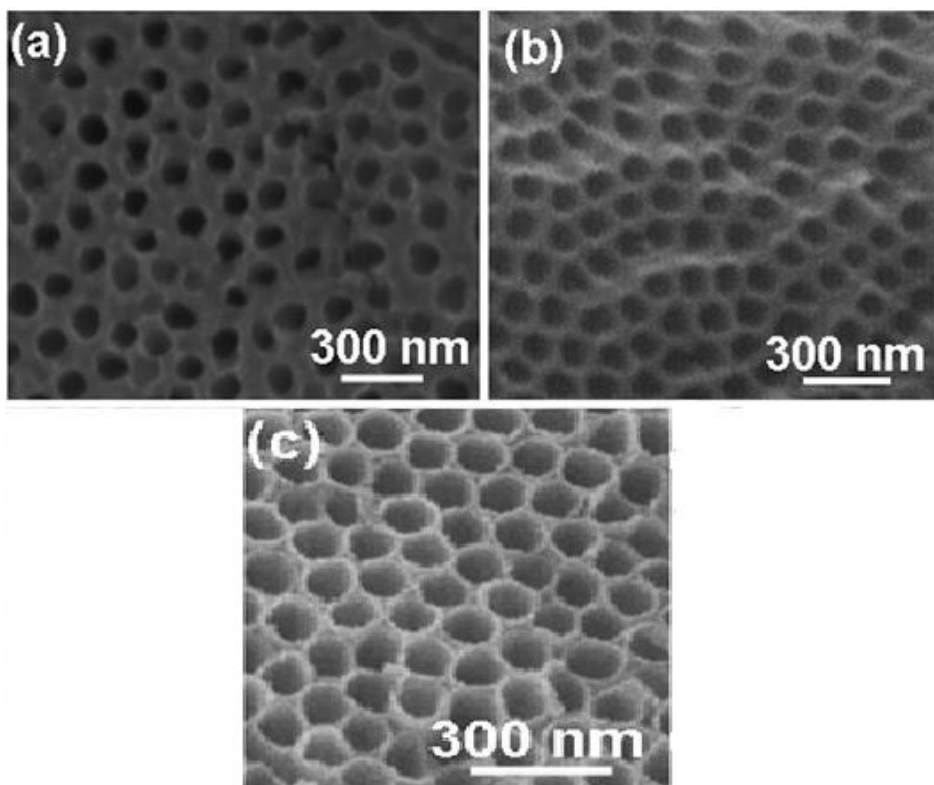
### ۱-۳-۳- پارامترهای موثر بر مورفولوژی، خواص ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی نانوساختارهای $TiO_2$ تهیه شده به روش آندیزاسیون شیمیایی

#### ۱-۳-۱- بررسی اثر ولتاژ آندیزاسیون

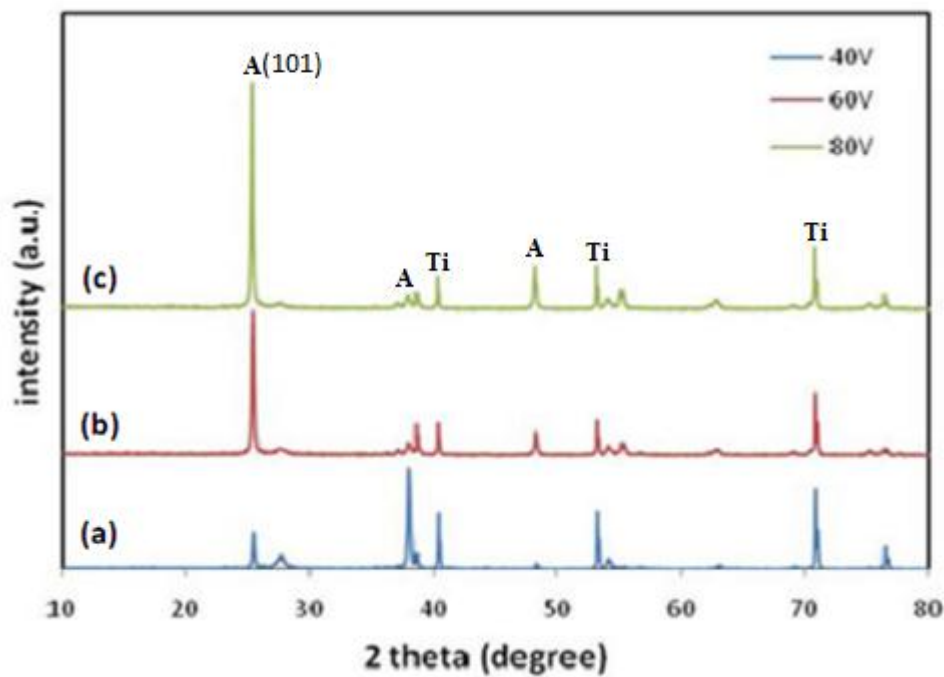
نانوساختارهای  $TiO_2$  به روش آندیزاسیون شیمیایی توسط گروه‌های مختلف و با پارامترهای مختلف لایه نشانی شده است. شکل ۱-۳-۱ تصاویر  $SEM^1$  مربوط به لایه‌های نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم که توسط لین و همکاران [۱۵] از محلول الکترولیت شامل اتیلن گلیکول با ۰/۵ درصد وزنی  $NH_4F$  و ۳ درصد وزنی آب در دمای آندیزاسیون  $20^\circ C$  و به مدت ۶۰ دقیقه و به ازای ولتاژهای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ولت بر روی ورقه تیتانیوم تهیه شده است، نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای  $450^\circ C$  در محیط اکسیژن مورد بازپخت قرار گرفته‌اند. این تصاویر نشان دهنده حساسیت مورفولوژی و ابعاد ساختارهای تشکیل شده به ولتاژ آندیزاسیون می‌باشد. با توجه به این تصاویر مشاهده می‌شود که با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت شبکه‌های متخلخل منظمی ایجاد شده است و با افزایش ولتاژ ساختار متخلخل به صورت لوله‌هایی تبدیل شده‌اند. تصاویر حاکی از آن است که ولتاژ اعمال شده تاثیر چندانی در بزرگی قطر دهانه سوراخ‌ها نداشته و در هر سه مورد در حدود  $100\text{ nm}$  می‌باشد.

شکل ۱-۴ نشانگر طیف XRD مربوط به این نمونه‌هاست. این طیف‌ها گویای بسپلوری بودن لایه‌ها در فاز آناتاس و جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) در زاویه  $25^\circ$  درجه می‌باشند. این نتایج همچنین

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)



شکل ۱-۳- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده بر روی ورقه تیتانیوم در ولتاژهای مختلف (a) ۴۰ (b) ۶۰ و (c) ۸۰ ولت [۱۵].

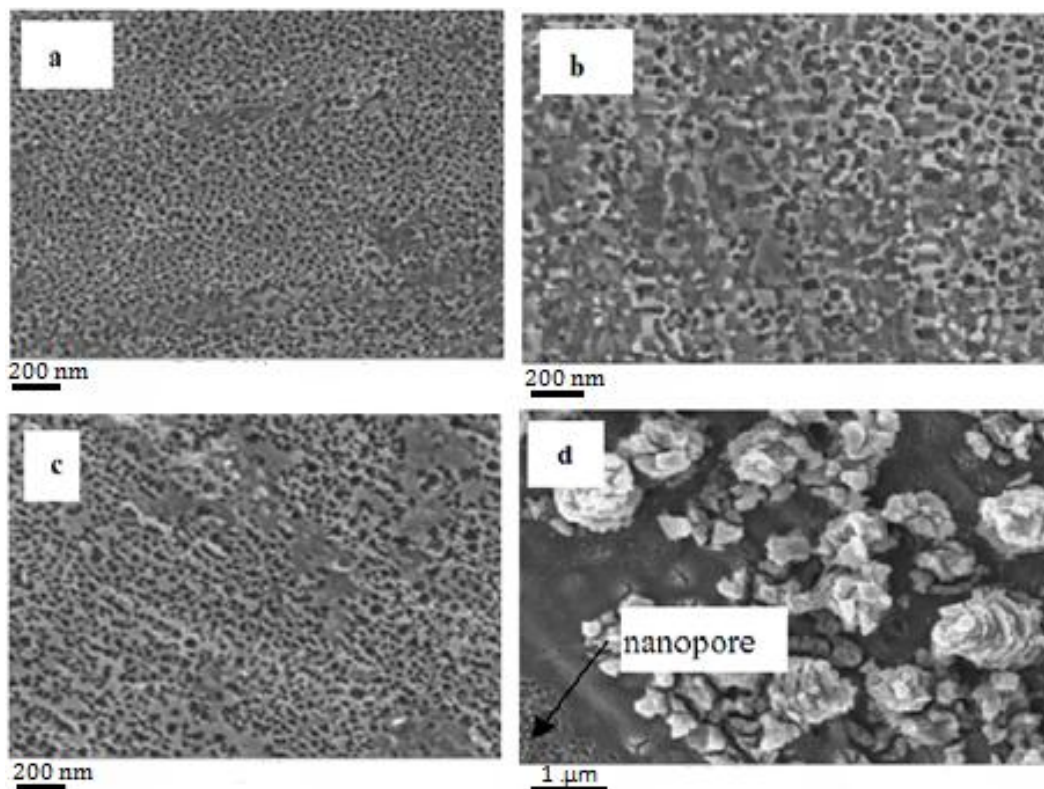


شکل ۱-۴- طیف XRD نمونه‌های نانوساختار  $TiO_2$  در ولتاژهای مختلف (a) ۴۰، (b) ۶۰ و (c) ۸۰ ولت [۱۵].



نشان دهنده تاثیر ولتاژ آندیزاسیون بر شدت قله ترجیحی (۱۰۱) بوده به گونه‌ای که به ازای ولتاژ ۸۰ ولت ارتفاع قله افزایش نسبی بیشتری پیدا کرده است. افزایش شدت قله ترجیحی (۱۰۱) به افزایش طول نانولوله های  $TiO_2$  در اثر زیاد شدن شدت ولتاژ نسبت داده شده است.

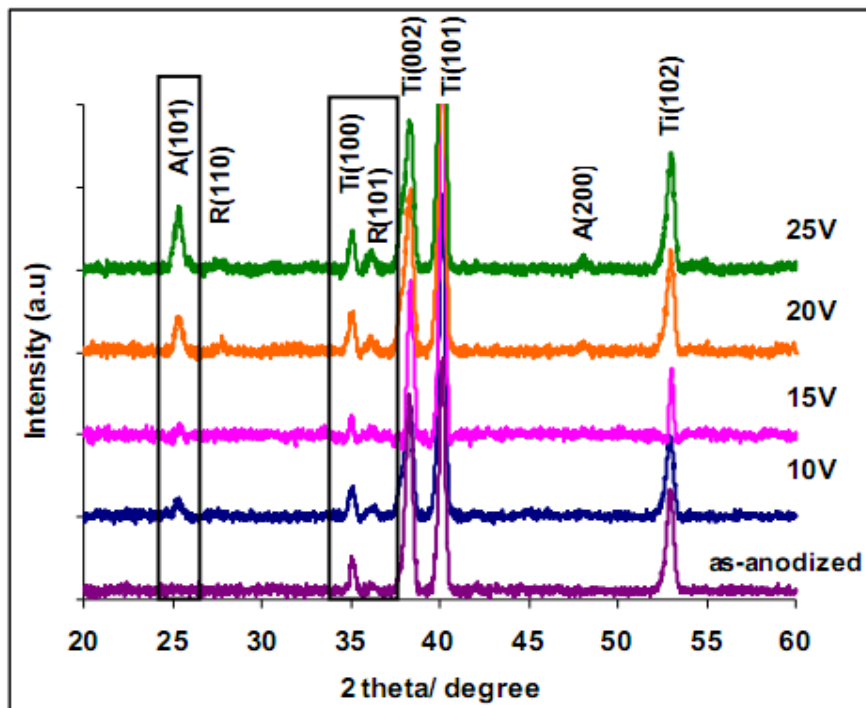
لیم وهمکاران [۱۶] نیز به روش آندیزاسیون شیمیایی بر روی ورقه تیتانیوم اثر ولتاژ را بررسی کرده‌اند. در این کار محلول الکترولیت بکار گرفته شده شامل ترکیبات ۰/۱ مولار  $NH_4F$  و ۰/۵ مولار  $H_2SO_4$  بوده و سپس در پتانسیل‌های مختلف ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ ولت به مدت ۱ ساعت قرار داده شده‌اند و سرانجام در دمای  $500^\circ C$  در هوا به مدت ۲ ساعت مورد بازپخت قرار گرفته‌اند. شکل ۱-۵ تصاویر FESEM این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست نمونه‌ها از نانو ساختار متخلخل برخوردار هستند که قطر میانگین تخلخل‌ها در پتانسیل‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ولت به ترتیب ۱۹، ۳۴ و



شکل ۱-۵- تصاویر FESEM لایه‌های  $TiO_2$  در ولتاژهای آندیزاسیون (a) ۱۰، (b) ۱۵، (c) ۲۰ و (d) ۲۵ ولت [۱۶].

۱۷ نانومتر می‌باشد. در ولتاژ ۲۵ V خوشه‌های نامنظم گل مانند  $TiO_2$  بر روی ورقه تیتانیوم دیده می‌شود.

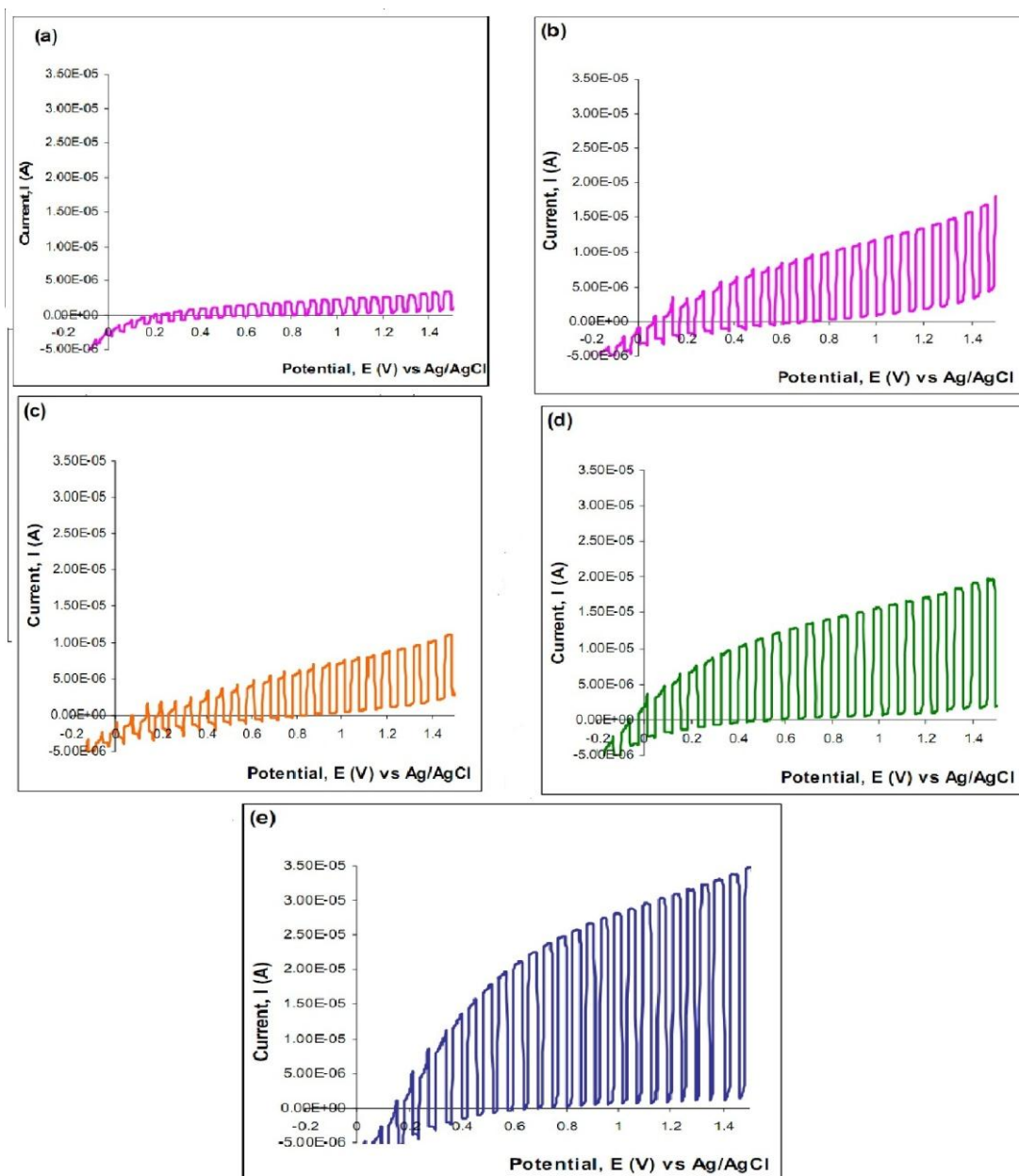
شکل ۱-۶ طیف XRD نمونه‌های بدست آمده را نشان می‌دهد. به ازای تمامی ولتاژهای آندیزاسیون اعمال شده کلیه نمونه‌های بازپخت نشده تنها قله‌های Ti را نشان می‌دهند که بیانگر آمورف بودن لایه‌ها می‌باشد. در نمونه‌های بازپخت شده با افزایش ولتاژ، افزایش شدت قله در جهت (۱۰۱) را در فاز آناتاس شاهد هستیم. این بدان معنی است که در گستره ولتاژهای بکار گرفته شده تا ۲۵V، نمونه‌های  $TiO_2$  بدون عملیات بازپخت به صورت بلوری در نمی‌آیند.



شکل ۱-۶- طیف XRD لایه‌های  $TiO_2$  بدست آمده از آندیزاسیون شیمیایی در ولتاژهای مختلف ۱۰-۲۵ ولت [۱۶]. لازم به ذکر است که پایین‌ترین طیف بیانگر حالت بدون بازپخت برای تمامی نمونه‌ها می‌باشد.

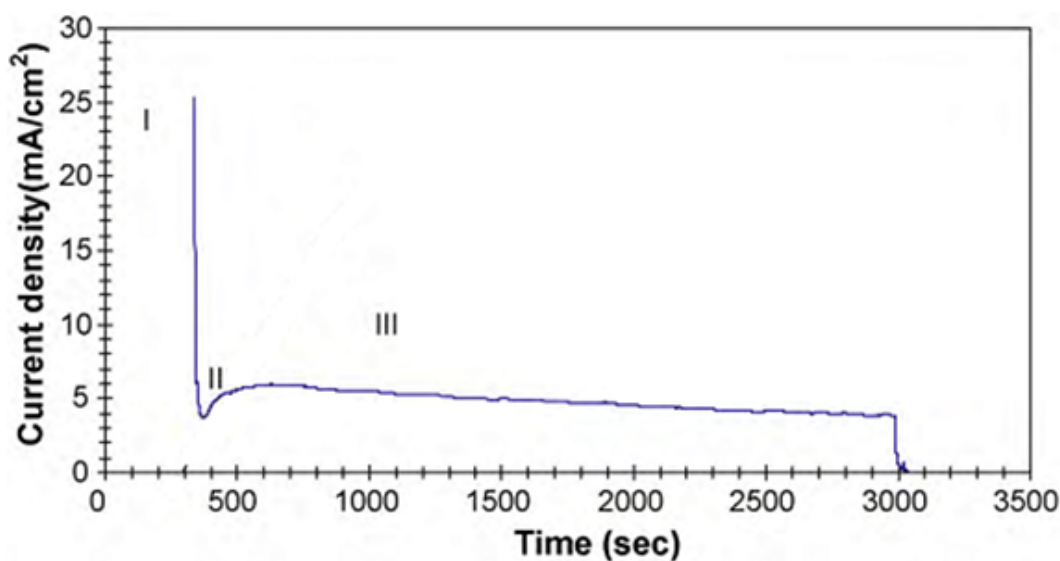
به منظور مطالعه اثر فوتوالکتروشیمیایی در این نمونه‌ها، آنها تحت تابش متناوب (خاموش/ روشن) لامپ هالوژن قرار گرفته‌اند. شکل ۱-۷ نتایج این اندازه‌گیری‌ها را برای نمونه بازپخت نشده و نمونه‌های بازپخت شده نشان می‌دهد. در نمونه بازپخت نشده (شکل ۱-۷-ا) که ساختار آمورف دارد

وجود نقص‌های بلوری زیاد باعث ایجاد مراکز بازترکیب برای الکترون-حفره‌های ایجاد شده توسط نور می‌شود. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش ولتاژ آندیزاسیون فوتوجریان تولید شده (پوش بالایی منحنی) افزایش یافته است. دلیل این امر می‌تواند متاثر از بزرگی سطح موثر لایه‌ها مورفولوژی‌های متفاوت در نمونه‌های بدست آمده در ولتاژهای آندیزاسیون مختلف باشد [۱۷].



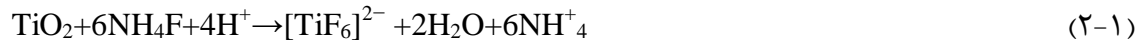
شکل ۱-۷- فوتو جریان بدست آمده از لایه‌های TiO<sub>2</sub> در شرایط (a) قبل از بازپخت و پس از بازپخت در ولتاژهای آندیزاسیون مختلف (b) ۱۰، (c) ۱۵، (d) ۲۰ و (e) ۲۵ ولت پس از بازپخت [۱۶].

لاکمن و همکاران [۱۸] نیز نانولوله‌های  $TiO_2$  که بر روی ورقه تیتانیوم با استفاده از محلول یک مولار  $Na_2SO_4$  با ۰/۵ درصد وزنی  $NH_4F$  و  $H_2SO_4$  در ولتاژهای ۱-۳۰ ولت به مدت ۳۰ دقیقه، تغییر کرده‌اند مورد بررسی قرار داده‌اند. نمونه بدست آمده در ۲۰ ولت به مدت ۱ ساعت در دماهای ۴۸۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در اکسیژن مورد بازپخت قرار گرفت. تصویر ۱-۸ تغییرات جریان را در طی فرایند آندیزاسیون برای نمونه بدست آمده در ۲۰ ولت نشان می‌دهد. در تشکیل ساختارهای نانولوله‌ای باید به دو جنبه مهم در طول فرایند توجه کرد: (a) شروع شکل‌گیری منافذ و (b) گسترش سوراخ‌ها و رشد نانولوله‌ها. با توجه به شکل در مرحله اول (I) فرایند آندیزاسیون یک لایه نازک از  $TiO_2$  روی فلز Ti تشکیل می‌شود که می‌تواند با واکنش (۱-۱) توصیف شود



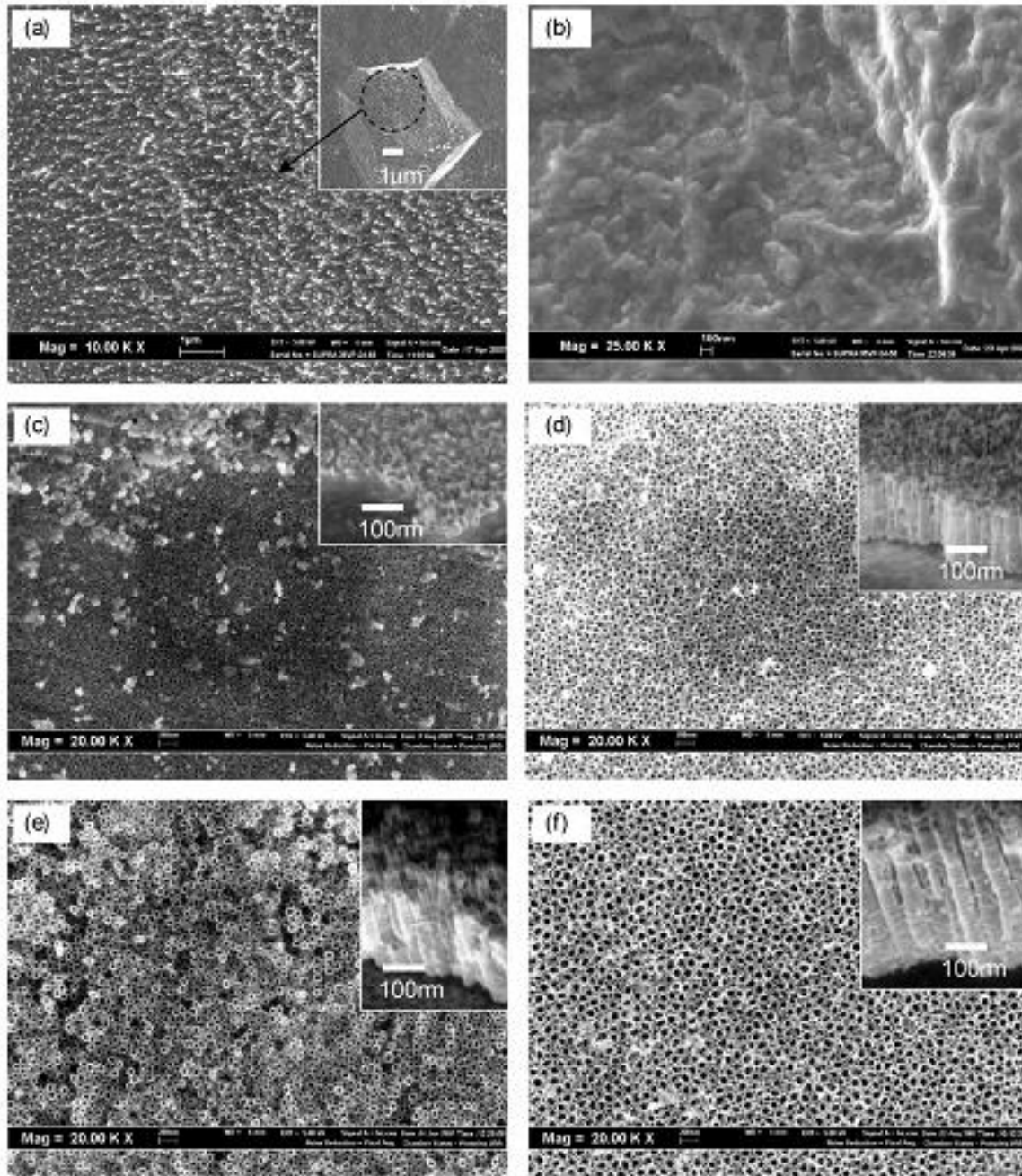
شکل ۱-۸- نمودار جریان-زمان در طول فرایند آندیزاسیون برای نمونه بدست آمده در ۲۰ ولت [۱۸].

در مرحله دوم (II) به دلیل ایجاد سوراخ‌ها در اثر انحلال شیمیایی روی لایه اکسیدی جریان دوباره شروع به افزایش می‌کند. هم‌زمان با فرایند اکسید شدن در این مرحله با نفوذ یون های  $F^-$  در لایه  $TiO_2$ ، در اثر شکسته شدن پیوندهای Ti-O انحلال شیمیایی مطابق با واکنش (۲-۱)



انجام شده و سوراخ‌ها شروع به شکل‌گیری می‌کنند. در ناحیه سوم (III) نانولوله‌ها شروع به شکل‌گیری می‌کنند. در این مرحله اکسید شدن فلز و خوردگی در داخل سوراخ‌های بوجود آمده روی لایه اکسیدی انجام می‌شود و سرعت این دو فرایند تعیین‌کننده سرعت رشد نانولوله‌ها خواهد بود که پارامترهای فرایند آندیزاسیون تعیین‌کننده آن خواهند بود.

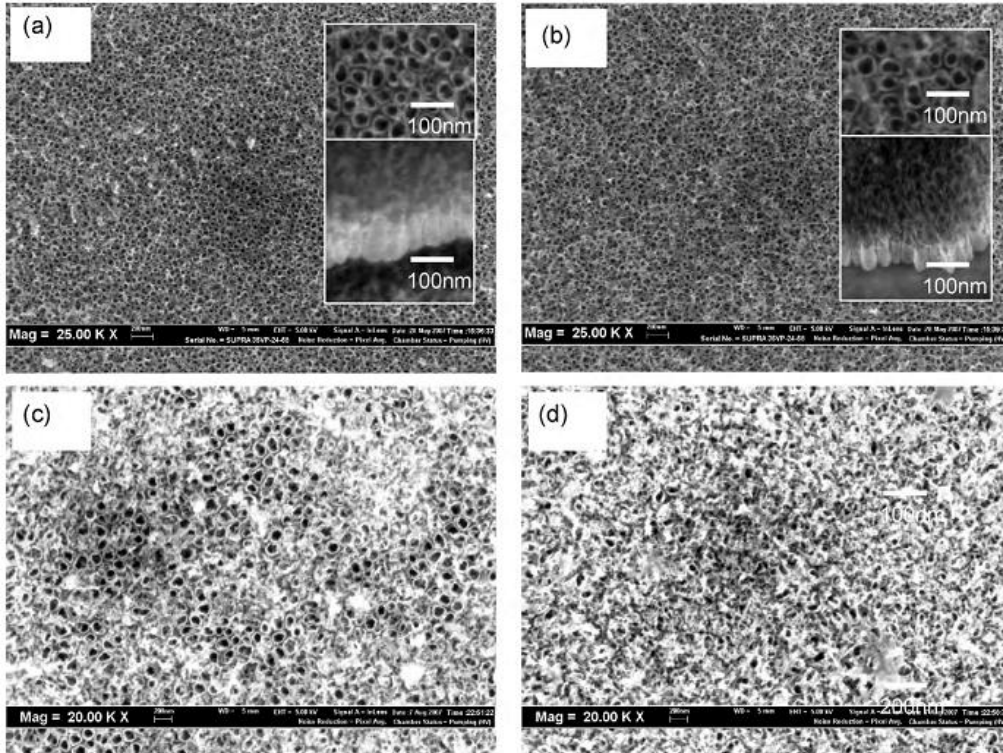
با توجه به تصاویر SEM (شکل ۱-۹) آنها دریافتند که در ولتاژ ۱ و ۵ ولت نانولوله‌ایی بر روی تیتانیوم تشکیل نشده و ساختارهایی دانه‌مانند و سوزن‌مانند شکل گرفته‌اند. در نمونه‌های بدست آمده در ۱۲، ۱۵ و ۲۰ ولت سطح نمونه‌ها به صورت نانولوله‌ایی شده و قطر داخلی آنها حدوداً ۵۰، ۷۰ و ۸۰ نانومتر می‌باشد. از تصاویر الصاقی به عکس‌ها که مقاطع نمونه‌ها را نشان می‌دهد مشاهده می‌شود که طول نانولوله‌ها در ولتاژهای ۱۲، ۱۵ و ۲۰ ولت در حدود ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر می‌باشد. نمونه بدست آمده در ۱۰ ولت دارای ساختاری حلقه‌مانند با قطرهایی کمتر از ۴۰ می‌باشد که نشان دهنده شکل‌گیری سوراخ‌ها می‌باشد و در این شرایط آندیزاسیون، ولتاژ ۱۰ ولت ولتاژ آستانه برای شکل‌گیری نانولوله‌ها می‌باشد. برای بررسی اثر زمان فرایند بر روی شکل‌گیری نانولوله‌ها نمونه بدست آمده در ۱۰ ولت در زمانهای ۶۰ و ۱۰۰ دقیقه نیز بررسی شده است که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است به طوری که با افزایش زمان فرایند نانولوله‌هایی با قطر داخلی و طولی در حدود ۴۰ و ۱۰۰ نانومتر شکل‌گرفته‌اند. در آندیزاسیون با ولتاژهای ۲۵ و ۳۰ ولت قطر و طول نانولوله‌ها افزایش می‌یابد که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است. با اینکه قطر نانولوله‌ها افزایش می‌یابد ولی از ولتاژ ۲۵ ولت ساختار لوله‌ها شروع به خراب شدن می‌کند و در ۳۰ ولت کاملاً از بین می‌رود. همچنین برای ولتاژهای بالاتر ساختارهای اسفنج‌مانند شکل گرفتند که تصاویر آنها نشان داده نشده است.



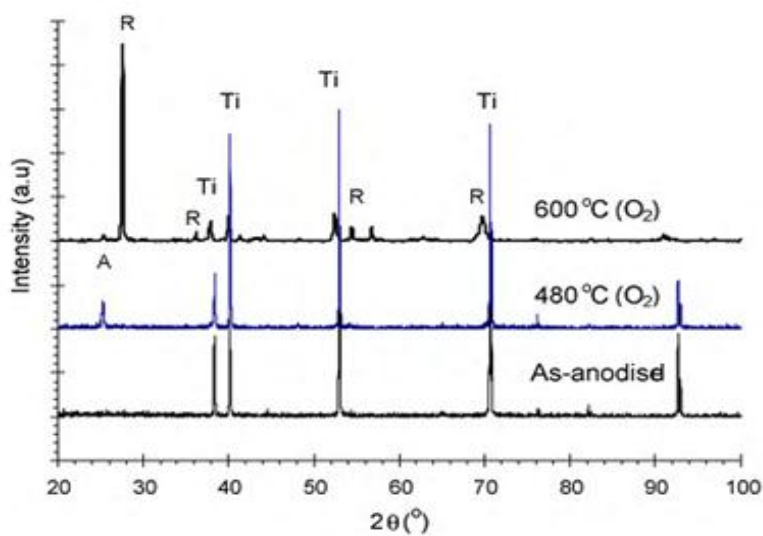
شکل ۱-۹- تصاویر SEM برای نمونه‌های تهیه شده در ولتاژهای (a) ۱، (b) ۵، (c) ۱۰، (d) ۱۲، (e) ۱۵ و (f) ۲۰ ولت [۱۸].

شکل ۱-۱۱ تصاویر XRD را برای نمونه ۲۰ ولت نشان می‌دهد که دیده می‌شود در حالت بدون بازپخت تنها قله‌های Ti دیده می‌شود. در دمای بازپخت  $480^{\circ}\text{C}$  در زاویه  $2\theta = 25^{\circ}$  فاز آناتاس دیده می‌شود. همچنین در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  فاز روتایل نیز در حدود زاویه  $2\theta = 28^{\circ}$  دیده می‌شود. این

نشان می‌دهد که گذار فازی از آناتاس به روتایل در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  با بازآرایی پیوندهای Ti-O رخ داده است [۱۹].

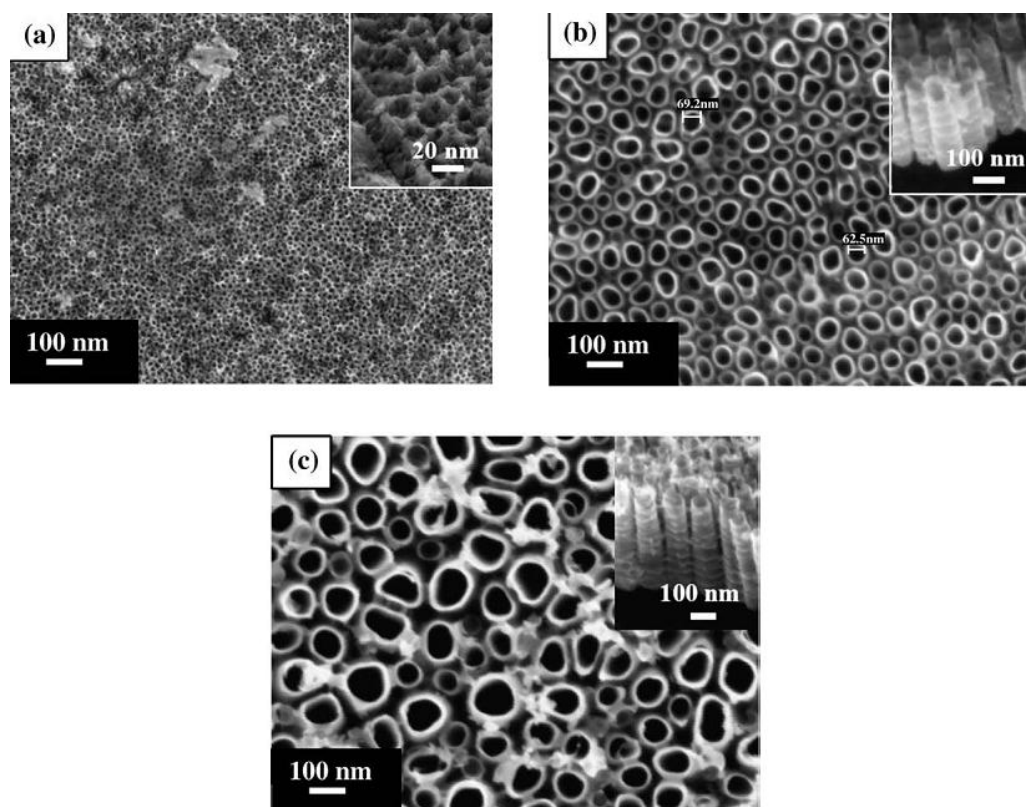


شکل ۱-۱۰- تصاویر SEM برای نمونه‌های بدست آمده در (a) ۱۰ ولت برای ۶۰ دقیقه، (b) ۱۰ ولت برای ۱۰۰ دقیقه، (c) ۲۵ ولت برای ۳۰ دقیقه و (d) ۳۰ ولت برای ۳۰ دقیقه [۱۸].



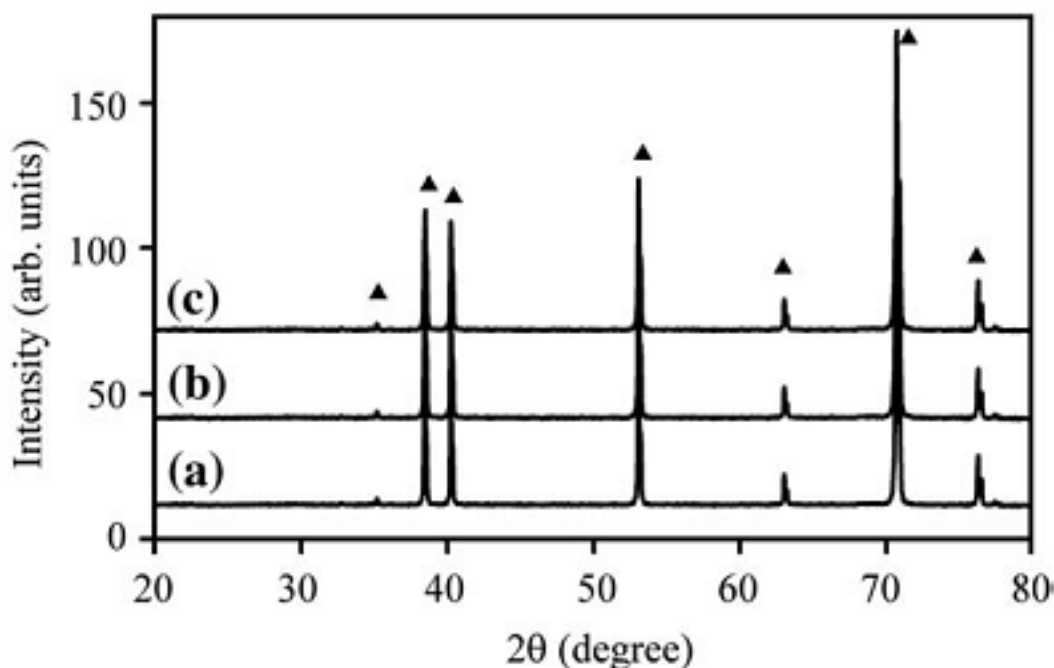
شکل ۱-۱۱- طیف XRD برای نمونه بدست آمده در ۲۰ ولت (A) و R بترتیب نشان دهنده فاز آناتاس و روتایل می‌باشند [۱۸].

اسریکتان و همکاران [۲۰] نیز نانولوله‌های  $TiO_2$  که بر روی ورقه تیتانیوم با استفاده از محلول آبی ۱ مولار گلیسرین با ۰/۷ گرم  $NH_4F$  در دمای  $25^\circ C$  در ولتاژهای ۵، ۲۰ و ۳۰ ولت تغییر کرده‌اند مورد بررسی قرار داده‌اند. در این تحقیق نمونه‌ها بعد از فرایند آندیزاسیون به مدت ۲ ساعت در دمای  $400^\circ C$  در هوا مورد بازپخت قرار گرفته‌اند. با توجه به تصاویر SEM (شکل ۱-۱۲) آنها دریافتند که ورقه تیتانیوم آندیزه شده در ولتاژ ۵ ولت دارای نانو تخلخل بوده، این در حالی است که نمونه‌های آندیزه شده در ولتاژهای ۲۰ و ۳۰ ولت دارای آرایه‌ایی منظم از نانولوله‌ها می‌باشند. میانگین قطر داخلی و ضخامت دیواره‌ها در ۲۰ ولت به ترتیب ۶۵ و ۱۰ نانومتر، در ۳۰ ولت نانولوله‌هایی با قطر داخلی ۷۰ و ۱۰۰ نانومتر و دیواره‌هایی به ضخامت ۲۰-۱۵ nm را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۲- تصاویر FESEM نانولوله‌های  $TiO_2$  بدست آمده بر روی ورقه Ti در پتانسیل‌های (a) ۵، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ ولت. شکل‌های الصاقی به تصاویر سطح مقطع از طولی نانولوله‌ها را در پتانسیل‌های مختلف نشان می‌دهد [۲۰].



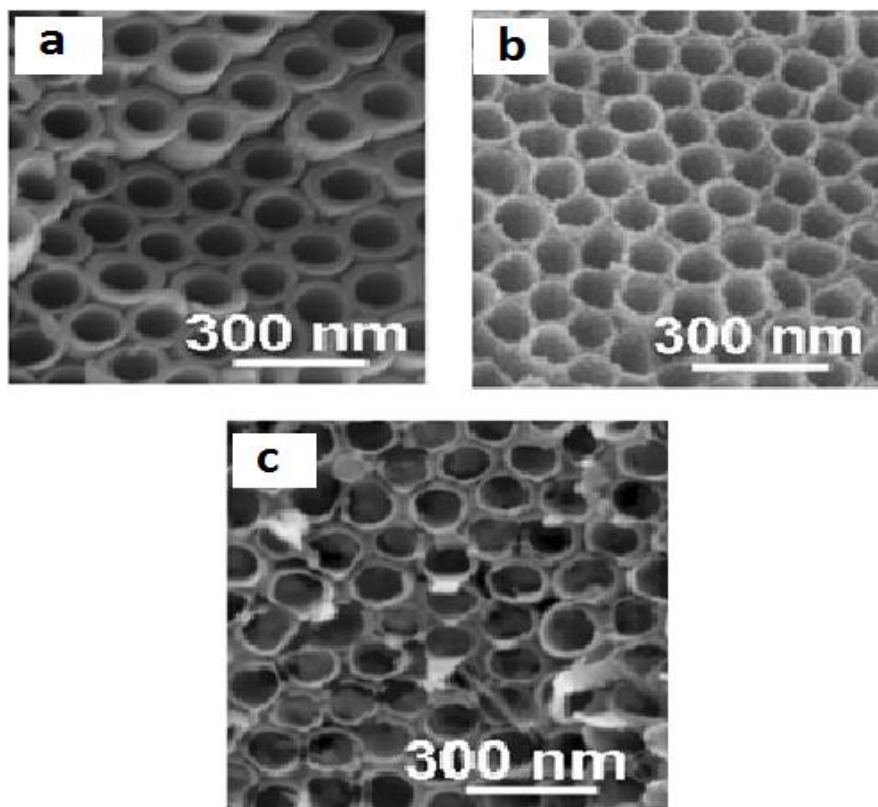


شکل ۱-۱۳- طیف XRD ورقه Ti آندیزه شده در پتانسیل‌های مختلف (a) ۵، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ ولت (علامت ▲ نشان دهنده قله‌های مربوط به فلز تیتانیوم می‌باشد) [۲۰].

شکل ۱-۱۳ طیف XRD نمونه‌های بدست آمده در سه پتانسیل ۵، ۲۰ و ۳۰ ولت را قبل از بازپخت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فقط قله‌های Ti در این طیف‌ها ظاهر گردیده است که نشان دهنده آمورف بودن نانولوله‌ها در حالت بدون بازپخت می‌باشد. به گزارش اسریکنتان و همکاران [۲۰] نمونه‌ها بعد از بازپخت بلوری شده‌اند لکن تصاویر طیف‌های آنها در مقاله ارائه نشده است.

### ۱-۳-۲- بررسی اثر دمای محلول در فرایند آندیزاسیون

لین و همکارانش [۱۵] تاثیر دمای محلول الکترولیت را در فرایند آندیزاسیون بر مورفولوژی نانوساختارهای رشد یافته دی‌اکسید تیتانیوم بر روی ورقه تیتانیوم مورد بررسی قرار داده‌اند. شکل ۱-۱۴ تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد که از محلول الکترولیت شامل اتیلن گلیکول با ۵/۰ درصد وزنی  $\text{NH}_4\text{F}$  و ۳ درصد وزنی آب در دماهای آندیزاسیون ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه



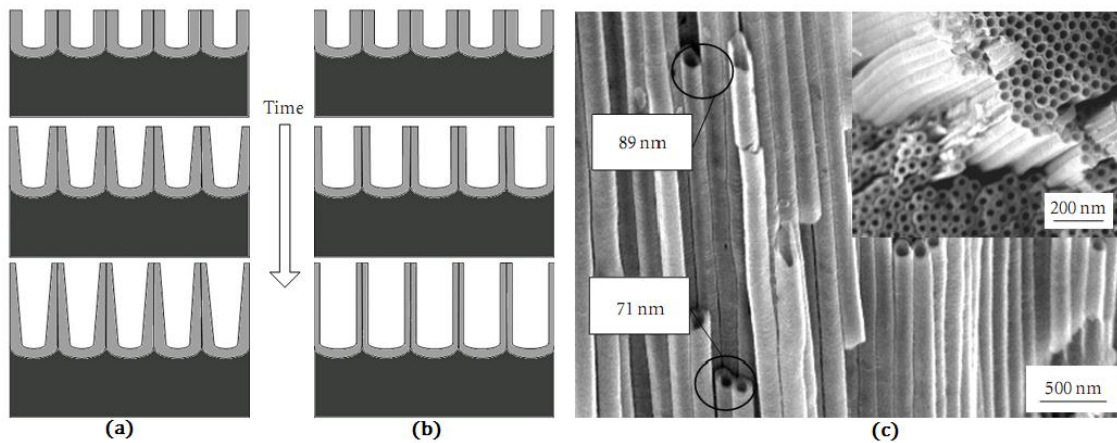
شکل ۱-۱۴- تصاویر SEM مربوط به نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  بدست آمده در دماهای آندیزاسیون (a) ۱۰، (b) ۲۰ و (c)  $30^\circ\text{C}$  [۱۵].

سلسیوس و به مدت ۶۰ دقیقه به ازای ولتاژ ۸۰ ولت بر روی ورقه تیتانیوم تهیه شده است. تصاویر حاکی از تشکیل آرایه منظمی از نانولوله‌ها است که با تغییر چشمگیری در ضخامت دیواره نانولوله‌ها همراه است. چنانچه پیداست در نمونه به‌دست آمده در دمای  $30^\circ\text{C}$  ناهمواریهایی در لبه بالایی لوله‌ها دیده می‌شود. مشخصات وابسته به مورفولوژی این نمونه‌ها در جدول ۱-۲ خلاصه شده است.

جدول ۱-۲- مشخصات ابعادی نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  بدست آمده در دماهای مختلف [۱۵].

دمای الکترولیت ( $^\circ\text{C}$ )	طول نانولوله ( $\mu\text{m}$ )	ضخامت دیواره (nm)	قطر داخلی نانولوله (nm)
۱۰	۸/۴	۳۵	۹۹
۲۰	۸/۸	۱۵	۱۰۲
۳۰	۸/۹	۱۰	۱۰۵

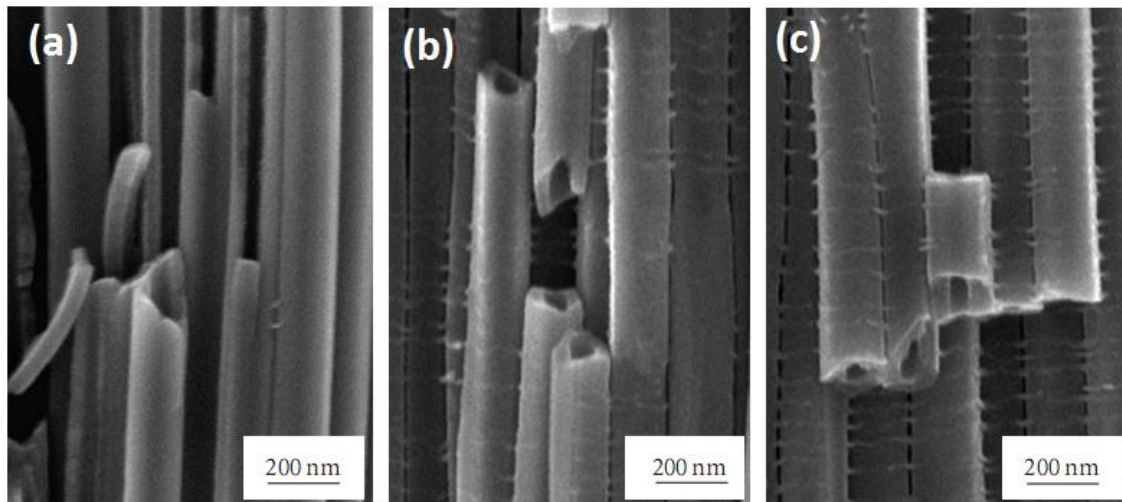
چن و همکاران [۲۱] نیز اثر دمای الکترولیت را بر مورفولوژی نانولوله‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. به گزارش آنها در دمای ثابت الکترولیت، با گذشت زمان در طول فرایند آندیزاسیون نانولوله‌ها به صورت **V** شکل رشد می‌کنند. شکل ۱-۱۵-a تصویر شماتیکی از این حالت را نشان می‌دهد. شکل ۱-۱۵-c نشان دهنده نانولوله‌ها به طور نوعی در دمای ثابت  $30^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که تایید کننده این پدیده می‌باشد.



شکل ۱-۱۵-a) شکل شماتیکی از تشکیل نانولوله‌ها در دمای الکترولیت ثابت (b) شکل شماتیکی از تشکیل نانولوله‌ها با گرادین دمای (c) تصویر سطح مقطعی از نانولوله‌ها به صورت نوعی در دمای ثابت  $30^{\circ}\text{C}$  (تصویر پیوست شده تصویری از بالای نمونه می‌باشد) [۲۱].

این گروه برای رفع این حالت و بدست آوردن نانولوله‌هایی با قطر یکنواخت در تمام طول آن دمای محلول را در طول آزمایش تغییر دادند به طوری که شکل ۱-۱۵-b پیش بینی آنها را در این حالت به صورت شماتیک نشان می‌دهد. آنها برای این کار فرایند آندیزاسیون را در محلول الکترولیت اتیلن گلیکول با  $0/5$  درصد وزنی آمونیوم فلوراید و  $3$  درصد حجمی آب در ولتاژ ثابت  $60$  ولت انجام داده‌اند. دمای اولیه برای این آزمایش  $15^{\circ}\text{C}$  بوده و در مدت  $2$  ساعت دمای محلول به  $27^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته است. تصاویر SEM (شکل ۱-۱۶) سطح مقطع نانولوله‌ها را بترتیب در بالا، وسط و پایین نشان می‌دهد. طول نانولوله‌ها در این گزارش حدود  $22/5 \mu\text{m}$  می‌باشد. با توجه به این تصاویر میانگین قطر لوله‌ها در نزدیکی دهانه آنها در حدود  $60 \text{ nm}$ ، در وسط آنها در حدود  $58 \text{ nm}$  و در نزدیکی انتهای

لوله در حدود ۵۶ nm می‌باشد. بدین ترتیب دیده می‌شود قطر نانولوله‌ها در سرتاسر طول آنها تغییرات بسیار اندکی داشته و به صورت U شکل درآمده‌اند.

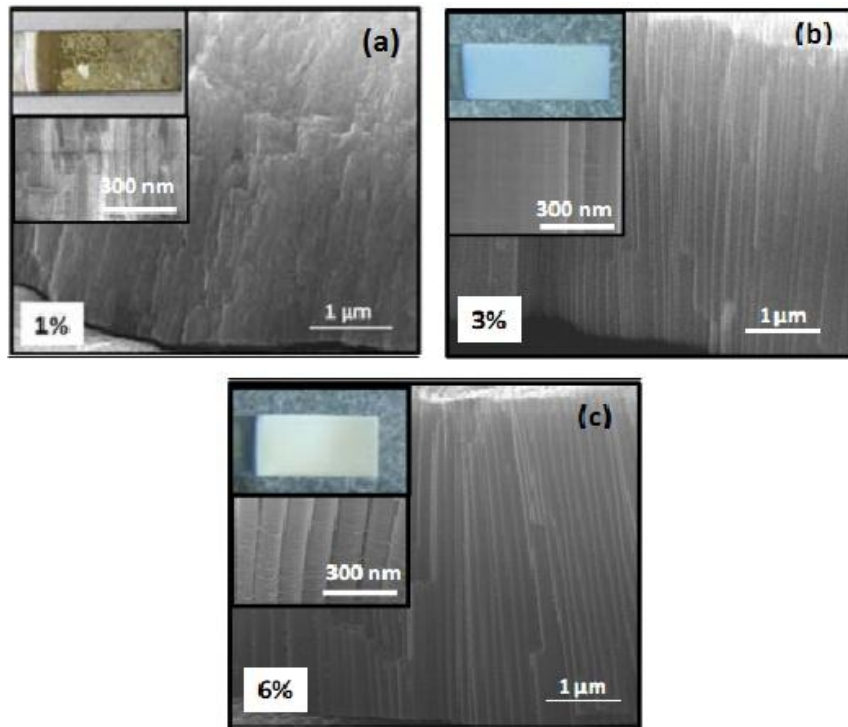


شکل ۱-۱۶- نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  بدست آمده با افزایش دمای الکترولیت در حین فرایند آندیزاسیون در ناحیه: (a) بالا، (b) وسط و (c) پایین نانولوله‌ها [۲۱].

### ۱-۳-۳- بررسی اثر غلظت آب در محلول الکترولیت

در فرایند آندیزاسیون ترکیب محلول الکترولیت عامل مهمی در شکل‌گیری و ابعاد ساختارهای تشکیل شده می‌باشد. پایداری مکانیکی سطح نمونه‌های بدست آمده نیز از پارامترهای مهمی می‌باشد که باید به آن توجه شود. مقدار آب موجود در محلول آندیزاسیون از پارامترهایی است که بنابر گزارش لین و همکاران [۱۵]، با افزایش درصد آن در محلول الکترولیت، سرعت رشد نانولوله‌ها کاهش می‌یابد. این گروه نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم را به روش آندیزاسیون در ولتاژ ۸۰ ولت و دمای  $20^\circ\text{C}$  در یک محلول الکترولیت شامل ۰/۵ درصد وزنی آمونیوم فلوراید و با درصدهای وزنی متفاوتی از آب ( ۱، ۳ و ۶ درصد وزنی) بر روی ورقه تیتانیوم رشد داده و سپس نمونه‌ها در دمای  $450^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در گاز اکسیژن بازپخت شده‌اند. شکل ۱-۱۷ تصاویر SEM مربوط به

این سه نمونه را نشان می‌دهد. در نمونه مربوط به ۱٪ وزنی آب (شکل ۱-۱۷-۱ a) لایه  $\text{TiO}_2$  شبیه به اسفنج

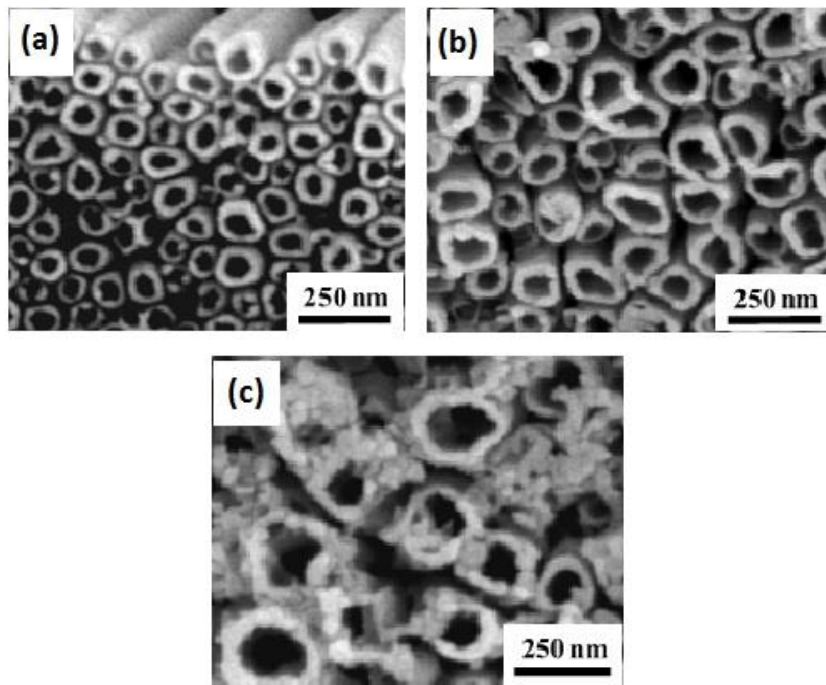


شکل ۱-۱۷-۱- تصاویر SEM از نانولوله‌های بدست آمده در غلظت‌ها آب متفاوت (a) ۱٪ (b) ۳٪ (c) ۶٪ وزنی. تصاویر پیوست شده نشان دهنده عکس لایه‌ها و همچنین با بزرگنمایی بیشتر می‌باشد [۱۵].

می‌باشد. در این نمونه با توجه به تصویر پیوست شده به شکل ۱-۱۷-۱ a، نانولوله‌ها از لحاظ مکانیکی ناپایدار بوده و بعد از بازپخت بر روی لایه‌ها ترک ایجاد شده است. با افزایش غلظت آب تغییرات زیادی در مورفولوژی (طول و قطر) نانولوله‌ها دیده نمی‌شود. اگرچه در نمونه با غلظت آب ۶٪ وزنی شیارهایی بر روی دیواره لوله دیده می‌شود و تعداد شیارها با افزایش غلظت آب افزایش یافته است (تصاویر الصاقی در شکل ۱-۱۷-۱ b و ۱-۱۷-۱ c).

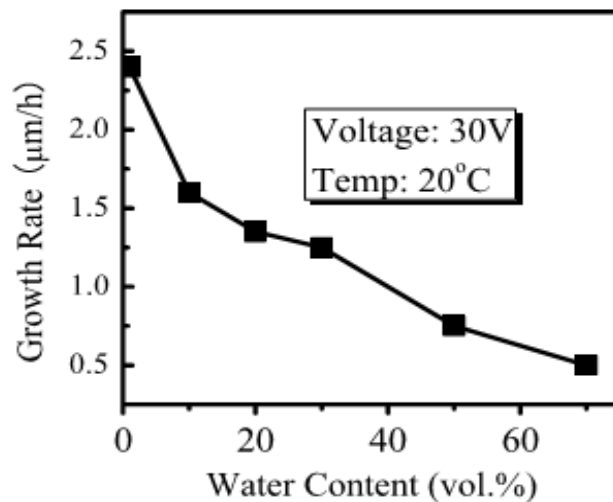
ین و همکاران [۲۲] نیز اثر غلظت آب را بر روی آندیزاسیون شیمیایی تیتانیوم در یک الکترولیت شامل آمونیوم فلوراید، آب و اتیلن گلیکول مورد بررسی قرار دادند. غلظت آمونیوم فلوراید ۰/۰۹ مولار در نظر گرفته شده است و غلظت آب در محلول ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۰۰

درصد حجمی می‌باشد. فرایند آندیزاسیون در اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت و دمای  $20^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت صورت گرفته است. نمونه‌ها پس از فرایند آندیزاسیون به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  با



شکل ۱-۱۸- تصاویر SEM از آرایه نانو لوله  $\text{TiO}_2$  بدست آمده بر روی ورقه Ti در غلظت‌های آب (a) ۱۰٪، (b) ۳۰٪، (c) ۵۰٪ حجمی [۲۲].

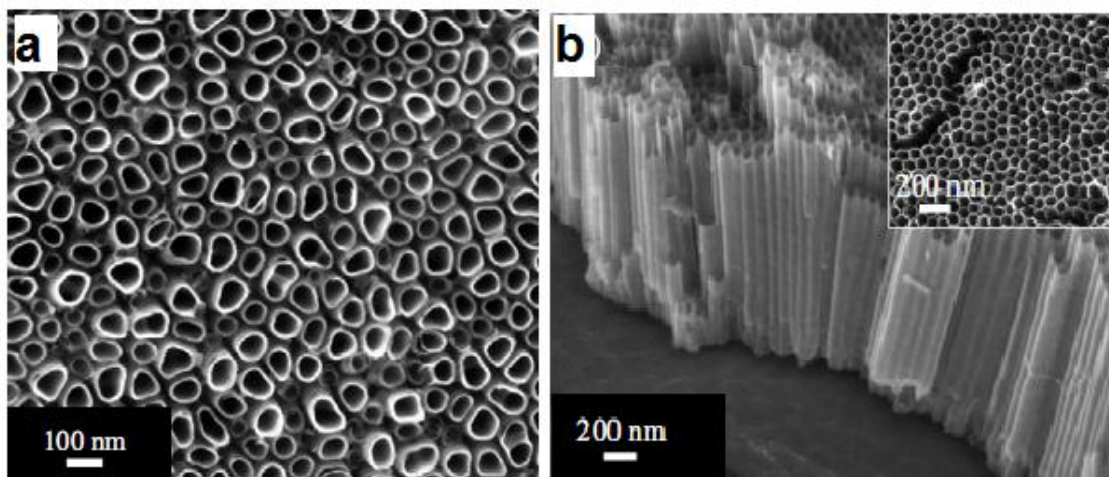
آهنگ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در هوا مورد بازپخت قرار گرفته‌اند. شکل ۱-۱۸ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌هایی با درصد‌های حجمی آب ۱۰، ۳۰ و ۵۰ را نشان می‌دهد. این گروه نشان دادند که میانگین قطر نانو لوله‌ها برای غلظت‌های آب ۱ تا ۵۰ درصد حجمی از ۸۵ تا ۱۸۰ نانومتر افزایش می‌یابد و در غلظت ۷۰٪ حجمی به  $120\text{ nm}$  کاهش پیدا می‌کند. شکل ۱-۱۹ سرعت رشد نانولوله‌ها را در غلظت‌های متفاوت آب نشان می‌دهد. کاملاً واضح است که سرعت رشد به طور چشمگیری با افزایش غلظت آب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آب، تحرک یون‌های  $\text{H}^+$  و  $\text{F}^-$  افزایش یافته و همین سبب ایجاد خوردگی بیشتر در بالای لوله‌ها می‌شود. هر چند انحلال در انتهای لوله‌ها (کف لوله‌ها) نیز شتاب می‌گیرد ولی خوردگی بالای لوله‌ها (دهانه لوله‌ها) بیشتر است که سرعت رشد طول نانولوله‌ها را کاهش می‌دهد.



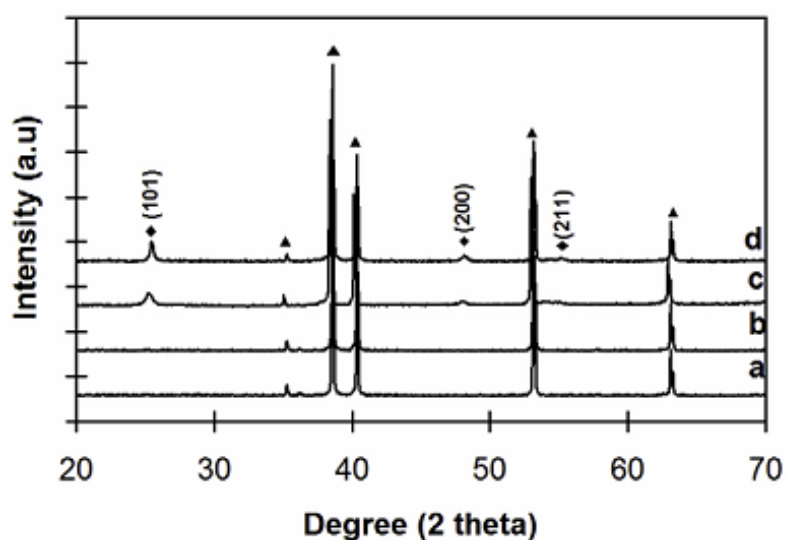
شکل ۱-۱۹- نمودار سرعت رشد نانولوله‌های  $TiO_2$  به روش آندیزاسیون شیمیایی در غلظت‌های آب مختلف [۲۲].

اسریکنتان و همکاران [۲۳] در یک تحقیق از الکترولیت اتیلن گلیکول و گلیسرین در فرایند الکترولیت استفاده کردند. ولتاژ آندیزاسیون برای نمونه‌های بدست آمده در گلیسرین ۲۰ V و برای نمونه‌های بدست آمده در اتیلن گلیکول ۳۰ V بوده و مدت فرایند ۶۰ دقیقه می‌باشد. نمونه‌ها پس از آندیزاسیون در دمای  $400^{\circ}C$  در گاز آرگون تحت بازپخت قرار گرفتند. شکل ۱-۲۰ تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نمونه‌های بدست آمده در گلیسرین در حدود ۹۰ nm قطر داخلی داشته و طول آنها حدود  $0.8 \mu m$  می‌باشد. نانولوله‌های تشکیل شده در محلول اتیلن گلیکول دارای سطحی بکنواخت‌تر با قطر داخلی ۹۰ nm و با طول  $1.7 \mu m$  می‌باشند.

شکل ۱-۲۱ طیف پراش پرتو X را برای این نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. نمونه‌های بدون بازپخت آمورف بوده و فقط قله‌های مربوط به Ti در آنها دیده می‌شود. نمونه‌های بازپخت شده دارای فاز آناتاس با جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) بوده ولی شدت این قله برای نمونه بدست آمده در الکترولیت اتیلن گلیکول بیشتر از نمونه بدست آمده در الکترولیت گلیسرین می‌باشد.



شکل ۱-۲۰- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های بدست آمده در الکترولیت (a) گلیسیرین و (b) اتیلن گلیکول [۲۳].



شکل ۱-۲۱- طیف پراش پرتو X برای نمونه‌های بدست آمده در (a) در گلیسیرین و بدون بازپخت، (b) در اتیلن گلیکول و بدون بازپخت، (c) در گلیسیرین با بازپخت و (d) در اتیلن گلیکول با بازپخت (▲: Ti و ♦: آناتاس) [۲۳].

شکل ۱-۲۲- طیف فوتولومینسانس مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود

که برای محلول اتیلن گلیکول گسیل‌هایی در طول موج ۳۵۰ (۳/۶۶ eV)، ۴۰۰ (۳/۰ eV) و ۵۲۷

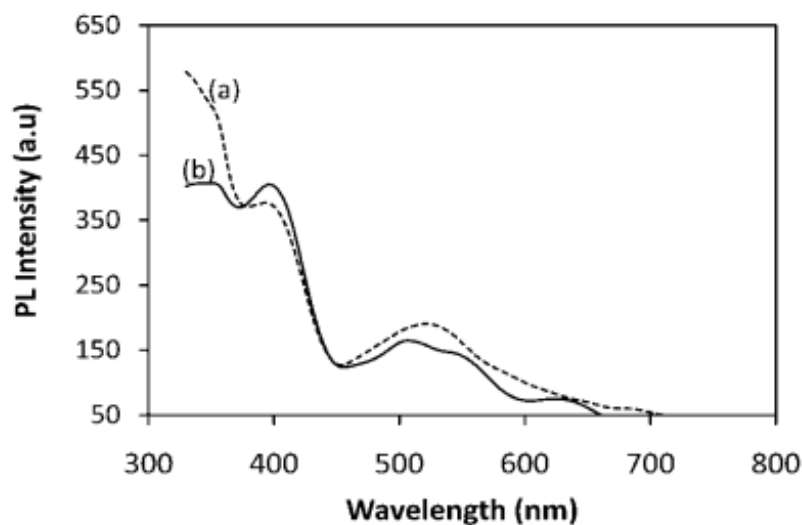
(۲/۳ eV) نانومتر وجود دارد در حالی که برای محلول گلیسیرین در ناحیه مرئی طول موج ۵۰۴

(۲/۵ eV) می‌باشد. وجود گسیل مشترک برای دو نمونه در ناحیه فرابنفش می‌تواند نشان دهنده

بازترکیب‌های نواری برای این گسیل‌ها باشد. طبق گزارش آنها گسیل‌های با گاف انرژی بالا (eV)



۳/۶۶) مربوط به گذارهای مستقیم و گسیل‌های با گاف انرژی پایین ( $3/0 \text{ eV}$ ) مربوط به گذارهای غیر مستقیم می‌باشد. این نکته نیز قابل توجه می‌باشد که شدت فوتولومینسانس گذارهای مستقیم بدلیل احتمال بازترکیب بالاتر معمولاً بیشتر از گذارهای غیر مستقیم می‌باشد. گسیل‌های مربوط به ناحیه مرئی بدلیل وجود ترازهای کم عمق در داخل گاف نواری می‌باشد که در اثر تهی‌جا‌های اکسیژن بوجود آمده‌اند.

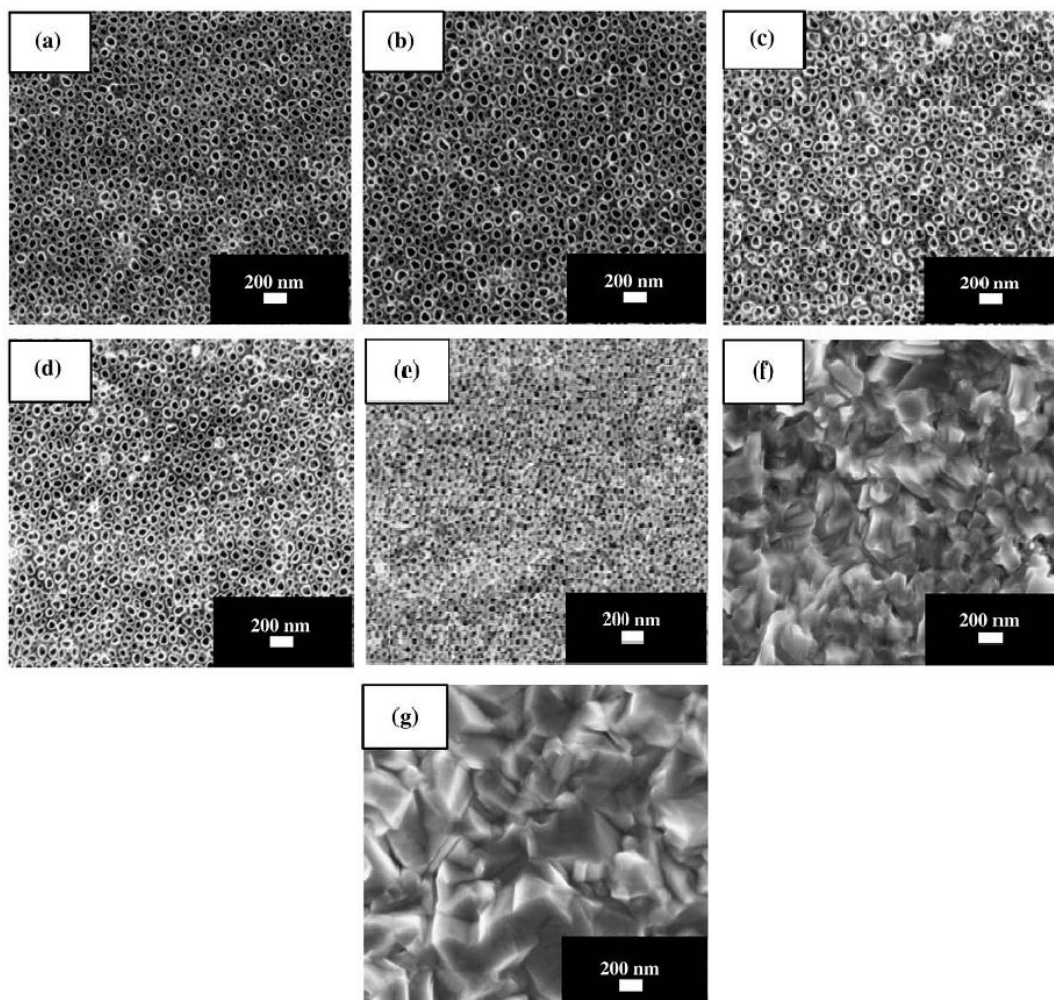


شکل ۱-۲۲- طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های بدست آمده در محلول (a) اتیلن گلیکول و (b) گلیسرین [۲۳].

### ۱-۳-۴- بررسی اثر دمای بازپخت

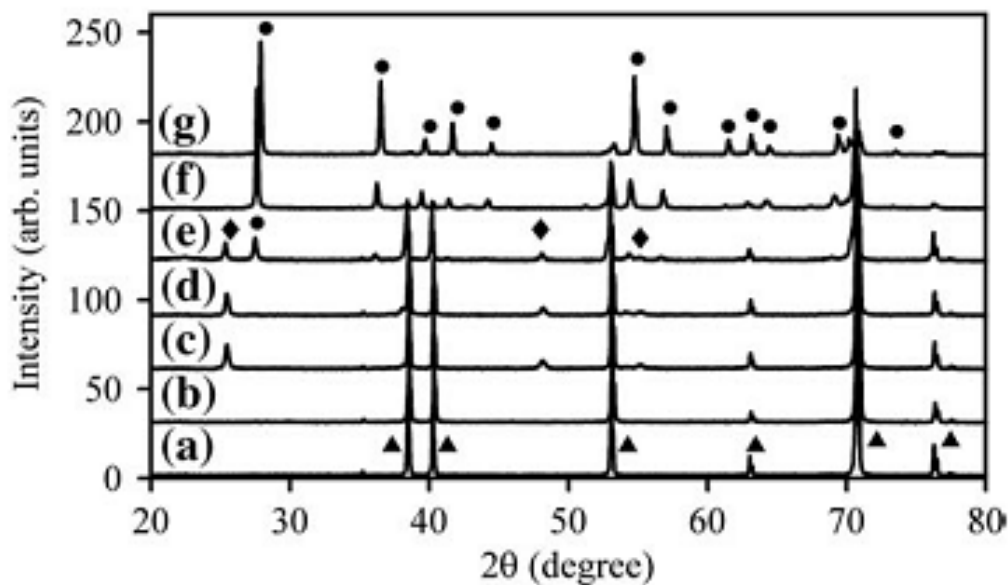
در رشد نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  به روش آندیزاسیون شیمیایی، ساختار بلوری به شدت تابع دما و شرایط بازپخت نمونه‌ها بعد از فرایند آندیزاسیون می‌باشد. اسرکانتان و همکاران [۲۰] در یک مطالعه قاعده‌مند اثر دمای بازپخت را بر روی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم تشکیل شده بر روی ورقه تیتانیوم در یک محلول الکترولیت شامل گلیسرین یک مولار به اضافه  $0/7$  گرم  $\text{NH}_4\text{F}$  در ولتاژ  $20$  ولت و دمای آندیزاسیون  $25^\circ\text{C}$  مورد بررسی قرار داده‌اند. بازپخت نمونه‌ها از دمای  $200$  تا  $800$  درجه سلسیوس به مدت  $2$  ساعت در هوای معمولی انجام شده است. شکل ۱-۲۳ تصاویر FESEM مربوط

به نمونه‌های بازپخت شده را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که عمل بازپخت به طور قابل توجهی مورفولوژی نانولوله‌های سنتز شده را تغییر داده است. در دماهای بازپخت پایین (۲۰۰-۵۰۰ °C) ساختار نانولوله‌ها بهم نمی‌ریزد، لکن با افزایش دما به ۶۰۰ °C ناحیه داخلی لوله‌ها پر می‌شوند که نشان دهنده احتمال تف جوشی<sup>۱</sup> نانولوله‌ها می‌باشد. قطر داخلی نانولوله‌ها که با افزایش ضخامت دیواره همراه است کاهش می‌یابد ( شکل ۱-۲۳-e). برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C و بالاتر، ساختار لوله‌ایی به طور کامل از بین رفته و دانه‌های چگالیده را بر جای می‌گذارد.



شکل ۱-۲۳- تصاویر FESEM از آندیزاسیون ورقه Ti با بازپخت در دماهای متفاوت (a) ۲۰۰ °C، (b) ۳۰۰ °C، (c) ۴۰۰ °C، (d) ۵۰۰ °C، (e) ۶۰۰ °C، (f) ۷۰۰ °C و (g) ۸۰۰ °C [۲۰].

شکل ۱-۲۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای نانولوله‌های بدست آمده را در دماهای بازپخت متفاوت نشان می‌دهد. نتایج به روشنی نشان می‌دهد که ساختار بلوری  $TiO_2$  به دمای بازپخت بستگی دارد. نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس، نانولوله‌هایی را نشان می‌دهد که ساختار آمورف داشته و تنها قله‌های Ti در آن دیده شده است. افزایش دمای بازپخت به ۴۰۰ °C باعث ایجاد بلورینگی کامل در فاز آناتاس با جهت گیری (۱۰۱) در حدود زاویه ۲۵ درجه می‌شود. در ۵۰۰ °C جهت‌گیری ترجیحی همان فاز آناتاس (۱۰۱) است ولی قله‌ایی از فاز روتایل با



شکل ۱-۲۴-طیف XRD مربوط به آندیزاسیون ورقه Ti با بازپخت در دماهای متفاوت (a) ۲۰۰ °C، (b) ۳۰۰ °C، (c) ۴۰۰ °C، (d) ۵۰۰ °C، (e) ۶۰۰ °C، (f) ۷۰۰ °C و (g) ۸۰۰ °C (▲:Ti, ●:Rutile, ◆:Anatase) [۲۰].

جهت‌گیری (۲۱۱) نیز در حدود زاویه ۲۷ درجه وجود دارد. اگرچه قله (۱۰۱) از فاز آناتاس در دمای ۶۰۰ °C شروع به پهن شدن دوباره می‌کند که دلیل آن را به انتقال از فاز آناتاس به فاز روتایل نسبت داده‌اند. با افزایش دما به ۷۰۰ °C فاز آناتاس ناپدید شده و فاز روتایل به عنوان یک فاز اصلی دیده می‌شود. در دمای ۸۰۰ °C طیف قله‌های فاز روتایل با شدت بیشتری ظاهر می‌شوند که نشان دهنده حضور فاز روتایل با درجه بلوری بالا می‌باشد.

فصل دوم:

معرفی برخی روش‌های مشخصه‌یابی

نانوساختارها

## ۲-۱- مقدمه

در نانو فناوری مهمترین مرحله پس از رشد نمونه‌ها، مشخصه‌یابی آنها می‌باشد. نمونه‌های بدست آمده باید از نظر مورفولوژی سطح، مشخصه‌یابی‌های ساختاری، اپتیکی و غیره مورد بررسی قرار گیرند تا تشکیل نانوساختارها مورد تایید قرار گرفته و خواص فیزیکی آنها مشخص شود. در ادامه به معرفی برخی از این روش‌ها می‌پردازیم.

## ۲-۲- مورفولوژی سطح

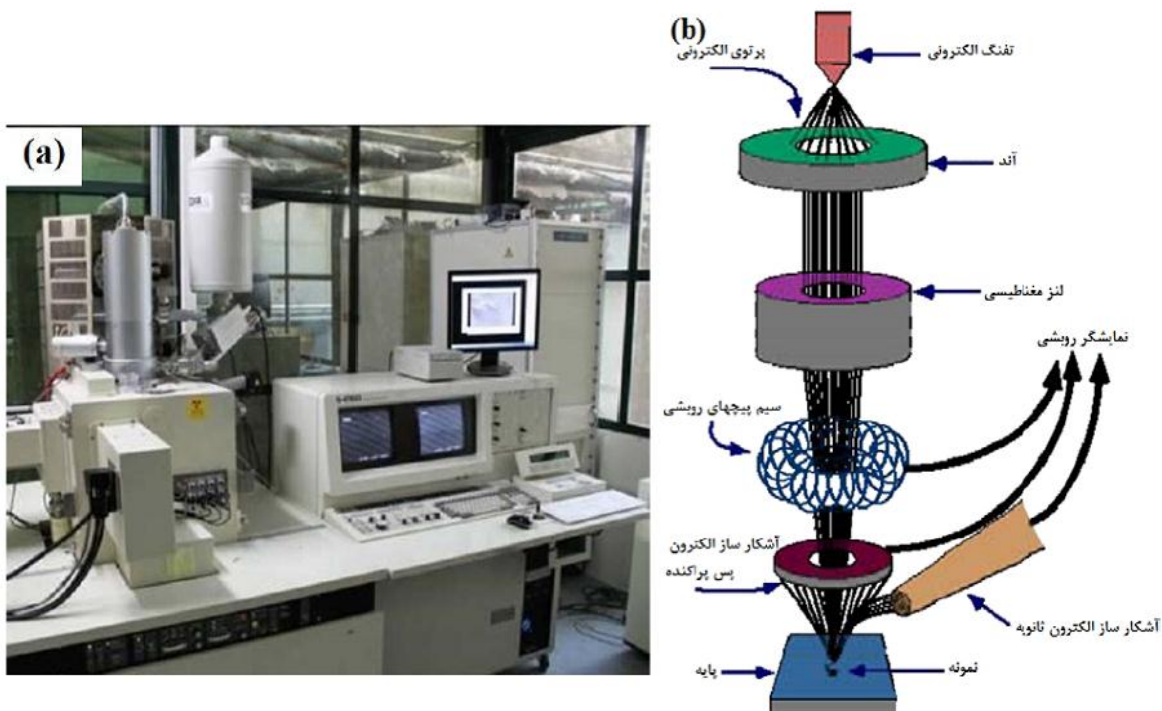
### ۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)<sup>۱</sup>

در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تصویر بر خلاف میکروسکوپ‌های نوری که در آنها از باریکه نور استفاده می‌کنند، از باریکه الکترونی استفاده می‌شود (شکل ۲-۱). منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) در نوع معمولی این میکروسکوپ‌ها از نوع انتشار گسیل گرمایی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما در نوع گسیل میدانی این میکروسکوپ‌ها از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می‌شود که مبتنی بر پدیده تونل زنی می‌باشد. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. معمولاً الکترون‌ها بین ۱-۳۰ keV شتاب داده می‌شوند. محفظه‌ایی که در آن پرتوهای الکترونی تولید شده و گسیل می‌شوند باید دارای خلاء بسیار بالایی باشد تا فلز نوک تیزی که به عنوان تفنگ الکترونی در آن وجود دارد اکسید نشود. الکترون‌های خارج شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. وقتی که باریکه الکترونی با نمونه برخورد می‌کند، با توجه به شکل ۱-۲-۱b،

---

<sup>۱</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

الکترون‌ها توسط فرایندهای پراکندگی و جذب انرژی خود را از دست می‌دهند. الکترون‌های ثانویه حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند در حالی که الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۲۴] و پرتوهای X مشخصه یابی عنصری از نمونه را می‌دهند (EDX<sup>۱</sup>). لازم به توجه است که نمونه‌های نارسا نیاز به پوشش دادن سطحشان با لایه نازکی از مواد کربن، طلا و یا آلایژی از طلا می‌باشند تا بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود. نمونه‌هایی نظیر پودرها باید روی یک لایه رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا (نظیر آب) ، محلول‌های پاک کننده آلی و لایه‌های روغنی باشد.

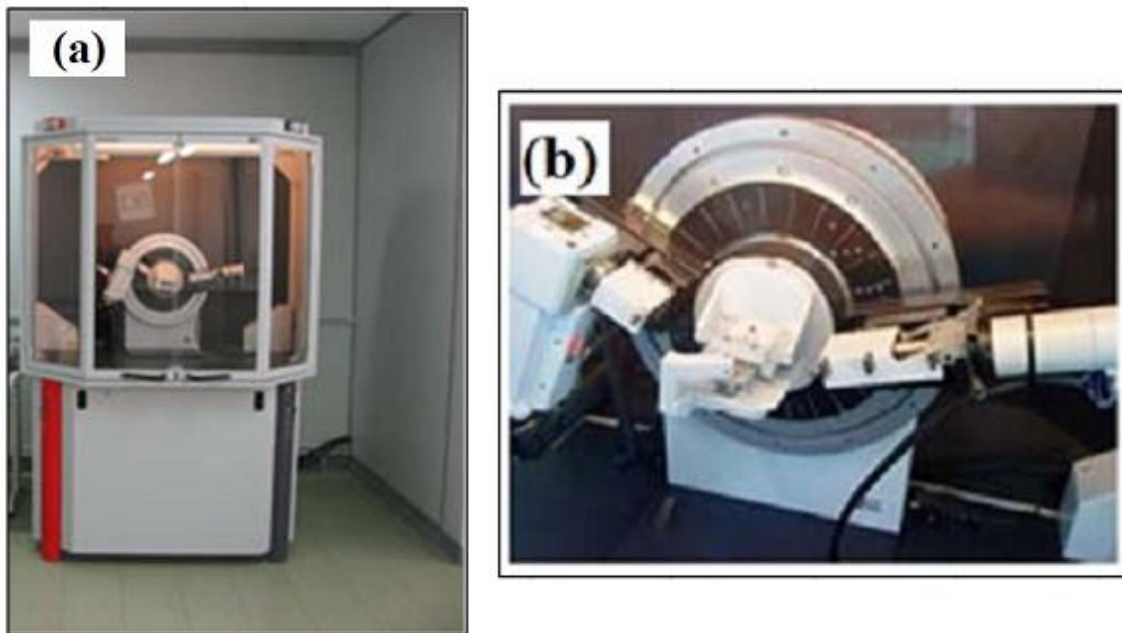


شکل ۲-۱-۲ (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S.4160) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران، (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۲۵].

<sup>۱</sup> Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

## ۳-۲- مشخصه‌یابی ساختاری، طیف پراش پرتو X (XRD)

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو  $\gamma$  و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعاتی درباره ساختار بلوری مواد بدست آورد. شکل ۲-۲ نمونه‌ایی از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. با قرار دادن نمونه‌ها در محل مورد نظر پرتوی با خط تابش  $CuK\alpha$  با طول موج  $1/54$  آنگستروم به سطح نمونه برخورد می‌کند. نگهدارنده لایه قابلیت چرخش دارد به گونه‌ایی که تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف (  $0$  تا  $90$  درجه) سطح لایه را جاروب کند.



شکل ۲-۲- (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه علوم پایه دامغان (b) محل قرار گرفتن نمونه.

طیف حاصل از پراش پرتو X اطلاعات مهمی از ساختارهای بلورین ماده از قبیل ساختار بلوری و راستای رشد ترجیحی را به ما ارائه داده که با تحلیل داده‌های بدست آمده می‌توان کمیتهایی

---

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction

همچون اندازه بلورک‌ها و ثابت‌های شبکه‌ای ماده تحت بررسی را یافت. در نمونه‌های بسبجوری اندازه

بلورک‌ها را می‌توان از رابطه شرر [۲۶]

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱-۲)$$

محاسبه کرد، که در آن  $D$  اندازه بلورک‌ها،  $\beta$  تمام پهنا در نیمه ماکزیمم<sup>۱</sup>،  $\theta$  زاویه براگ و  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی است.

به منظور تعیین ثابت‌های شبکه‌ای بلور (بسبجوری) می‌توان از قانون براگ به صورت [۲۷]:

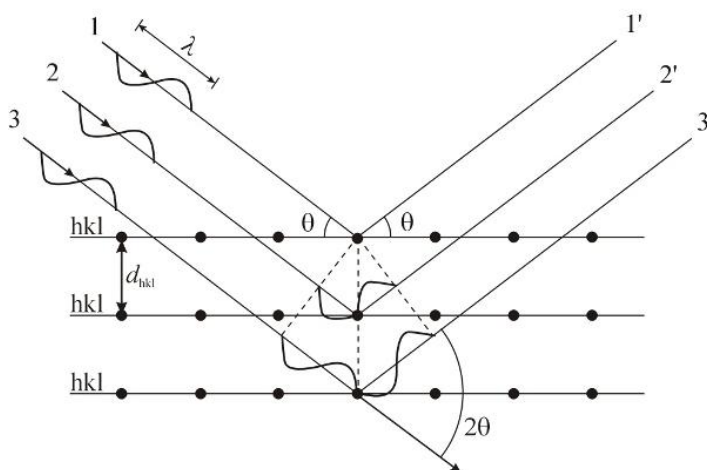
$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (۲-۲)$$

استفاده کرد. در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات مجاور در راستای  $hkl$  (شکل ۲-۳)،  $\theta$  زاویه

پراش،  $n$  مرتبه پراش و  $\lambda$  طول موج پرتو X است. با معلوم شدن  $d$  و استفاده از رابطه زیر که برای

ساختارهای چهارگوشی (چهار گوشه) صادق است [۲۸]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ h^2 + k^2 + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (۳-۲)$$



شکل ۲-۳- شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [۲۷].

<sup>۱</sup> Full Width of Half Maximum (FWHM)



می‌توان a و c ثابت‌های شبکه ماده مورد نظر را، که در بخش ۱-۲-۱ به آن اشاره شد، یافت.

## ۴-۲- مشخصه‌یابی اپتیکی طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)

طیف‌نگاری فوتولومینسانس روشی غیر تماسی و غیر مخرب برای مطالعه موقعیت ترازهای انرژی الکترون‌ها در مواد می‌باشد. در این فرایند بر اثر تابش نور بر روی نمونه قسمتی از آن توسط الکترون‌های ماده جذب شده و انرژی آنها در یک فرایند برانگیختگی افزایش می‌یابد و سپس در یک فرایند باز ترکیب این انرژی با گسیل نور از نمونه آزاد می‌شود. شدت موقعیت طول موجی قله‌های طیف فوتولومینسانس، می‌تواند شهادتی بر موقعیت ترازهای انرژی مجاز الکترونی در ماده باشد. در نیمرساناها در حین فرایند بازترکیب بیشترین انرژی فوتون‌ها متعلق به گذارهای تابشی بین حالت‌های نوار رسانش و نوار ظرفیت است که متناظر با گاف نواری ماده می‌باشد. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف انرژی ماده می‌شود. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای ناخالصی‌های دهنده یا پذیرنده الکترونی را بر عهده داشته باشند. ترازهای به وجود آمده به دو دسته عمیق و کم عمق تقسیم می‌شوند. ترازهای کم عمق نزدیک به نوار رسانش (یا نوار ظرفیت) و ترازهای عمیق معمولاً در وسط گاف انرژی قرار دارند. از آنجایی که ترازهای عمیق معمولاً در بازترکیب‌های غیر تابشی و ترازهای کم عمق بازترکیب‌های تابشی را شامل می‌شوند [۲۹]، با استفاده از طیف فوتولومینسانس می‌توان موقعیت این ترازها را تعیین کرد.

شکل ۴-۲ تصویر دستگاه فوتولومینسانس به کار گرفته شده در اندازه‌گیری طیف وابسته به نمونه‌های ما را نشان می‌دهد. در این دستگاه از لامپ زنون ( با گستره طول موجی ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر) به عنوان منبع برانگیزش استفاده شده است. اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و با طول موج برانگیزش ۳۲۵ nm انجام شده است.

---

<sup>1</sup> Photoluminance



شکل ۲-۴) - نمایش از دستگاه فوتولومینسانس (Perkin Elmer LS-55 Luminescence Spectrometer) بکار گرفته شده در اندازه گیری خواص اپتیکی نمونه‌ها در دانشگاه تهران.

## ۲-۵- مشخسه یابی فوتوالکتروشیمیایی

### ۲-۵-۱- دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی

به منظور اندازه گیری مشخسه جریان- ولتاژ (I-V) برای نمونه‌های تهیه شده از دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی BehpajooH-BHP2063 استفاده کرده‌ایم (شکل ۲-۵). این دستگاه دارای سه الکتروود کار، شمارنده و مرجع بوده و قادر است تا با اعمال یک ولتاژ در بازه تعیین شده و با سرعت روبش قابل تنظیم، جریان عبوری از نمونه را ثبت کند و به کامپیوتر متصل شده به آن انتقال دهد.

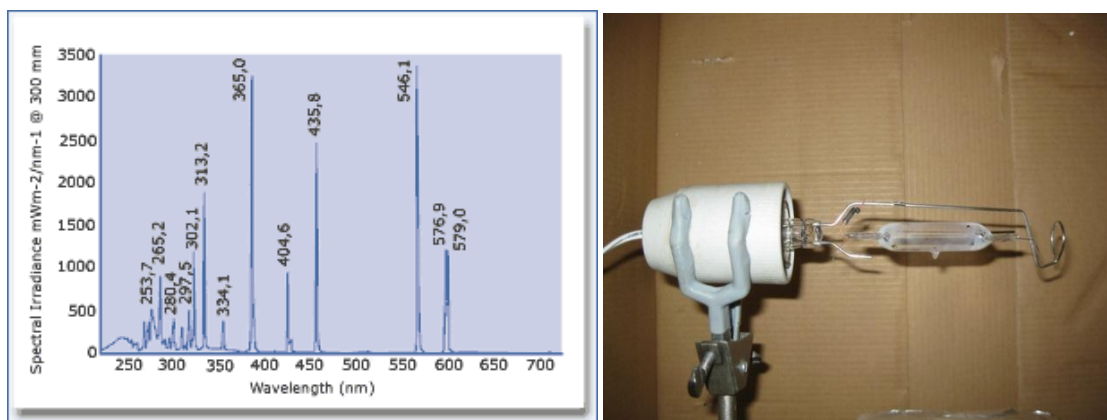
این دستگاه قادر به اعمال پتانسیل از ۸- تا ۸ ولت و اندازه‌گیری جریان از ۱۰ نانوآمپر تا ۱۵ میلی آمپر می‌باشد. سرعت روبش این دستگاه از ۰/۰۰۰۱ تا ۲۵۰ ولت بر ثانیه می‌باشد.



شکل ۲-۵- تصویر از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی استفاده شده (Behpajoo-BHP2063) در این تحقیق جهت اندازه‌گیری جریان-ولتاژ در نمونه‌ها.

### ۲-۵-۲- لامپ بخار جیوه ( Mercury vapor lamp )

برای بررسی حساسیت نوری (خاصیت فوتوالکتروشیمیایی) در نمونه‌ها از یک لامپ بخار جیوه OSRAM 250 W در تمامی مراحل آزمایش استفاده شد. شکل ۲-۶- a تصویر لامپ مورد نظر



شکل ۲-۶- (a) لامپ جیوه استفاده شده در این تحقیق (OSRAM 250 W)، (b) خطوط طیف نوری متعلق به لامپ بخار جیوه (اقتباس شده از شرکت سازنده) [۳۰].

و شکل b-۶-۲ خطوط طیف نشری را برای لامپ جیوه نشان می‌دهد. دیده می‌شود که لامپ جیوه خطوطی را در ناحیه فرابنفش دارد.

فصل سوم:

مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای

$TiO_2$  به روش آدنیزاسیون

شیمیایی

### ۳-۱- مقدمه

روش بکار گرفته شده برای بدست آوردن نانوساختارها نقش بسیار مهمی در خواص فیزیکی آنها بازی می‌کند. روش‌های گوناگون می‌توانند ساختارهایی با مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی متفاوتی را بدست دهند. هر روشی پارامترهای مخصوص به خود را دارد که می‌توان با تغییر دادن آنها لایه‌هایی با خواص متفاوت بدست آورد. از مهمترین پارامترهایی که در اغلب روش‌ها حائز اهمیت می‌باشد می‌توان به دمای محیط رشد، نوع زیرلایه، زمان فرایند رشد و عملیات بازپخت اشاره کرد.

در این فصل پس از معرفی روش‌های لایه نشانی (بخش ۳-۲) به توضیح مراحل آزمایشگاهی روش آندیزاسیون شیمیایی و پارامترهای موثر برای تهیه نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم (بخش ۳-۳) و همچنین فرایند فوتوالکتروشیمیایی (بخش ۳-۴) می‌پردازیم.

### ۳-۲- مقایسه چند روش لایه‌نشانی رشد نانوساختارها

برای تهیه نانوساختارها روش‌های مختلفی وجود دارد که هر یک از آنها دارای مزایا و معایبی می‌باشند. روش‌هایی از قبیل لایه نشانی بخار شیمیایی فلز آلی (<sup>۱</sup>MOCVD) و روآراستی پرتو مولکولی (<sup>۲</sup>MBE) لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا را بدست می‌دهند اما اشکال وارد بر این روش‌ها لزوم استفاده از دستگاه‌های پیچیده و گرانبه می‌باشد که سبب پرهزینه شدن لایه‌های حاصل از آنها می‌گردد. روش‌های دیگر مانند آبی-گرمایی (هیدروترمال)، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار فیزیکی (<sup>۳</sup>PVD)، لایه نشانی با لیزر پالسی (<sup>۴</sup>PLD)، سل-ژل، الکتروانباشت، اسپری پایرولیزیز، تبخیر حرارتی، آندیزاسیون شیمیایی و .... روش‌هایی ساده و اقتصادی با امکان لایه‌نشانی در سطح وسیع هستند. از ایرادهای

<sup>۱</sup> Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

<sup>۲</sup> Molecular Beam Epitaxy

<sup>۳</sup> Physical Vapor Deposition

<sup>۴</sup> Pulsed Laser Deposition

کلی وارد بر این روش‌ها عدم امکان کنترل دقیق بر پارامترهای لایه نشانی است. در جدول ۱-۳ چند

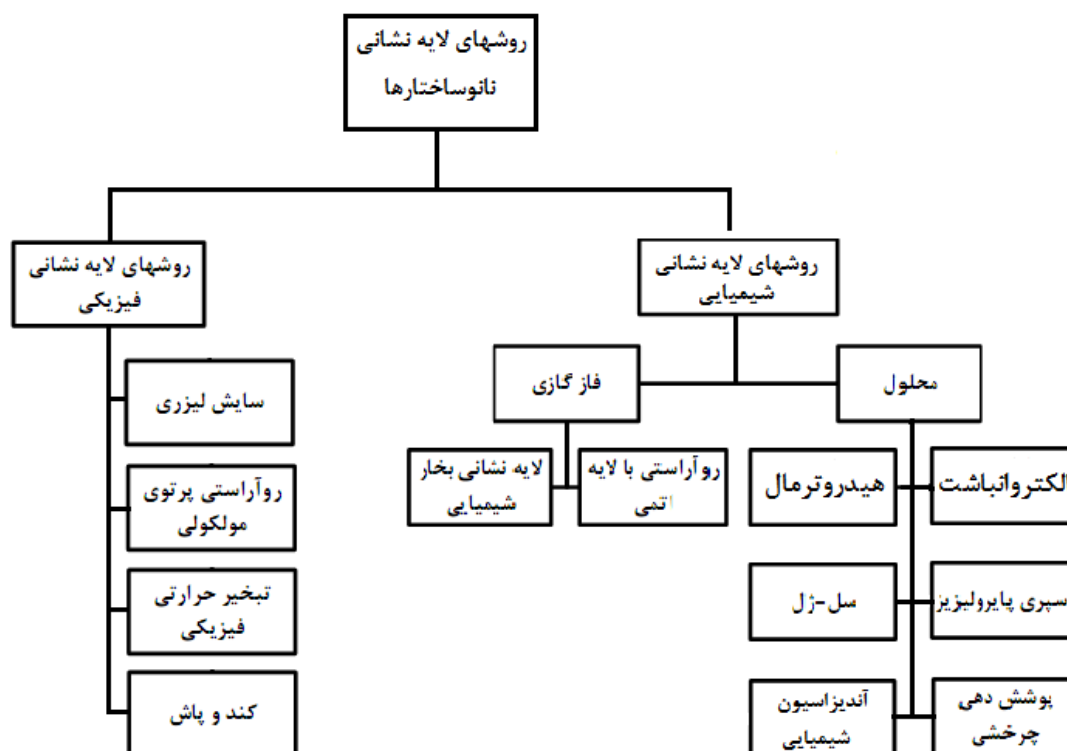
روش لایه نشانی

جدول ۱-۳- مقایسه چند روش مختلف لایه نشانی.

روش لایه نشانی	دما	آهنگ رشد	شکل نانوساختارهای بدست آمده	یکنواختی	تکرار پذیری	هزینه اقتصادی
سل-ژل [۳۱]	پایین	متوسط	نانوذره، نانومیله	متوسط	متوسط	پایین
تبخیر حرارتی [۳۲]	بالا	بالا	نانوسیم، نانو میله	خوب	خوب	متوسط
آبی-گرمایی [۳۳]	پایین	پایین	نانوسیم، نانوذره، نانومیله	متوسط	خوب	پایین
آندیزاسیون شیمیایی [۳۴]	پایین	بالا	نانولوله	خوب	خوب	پایین
VLS <sup>۱</sup> [۳۵]	بالا	بالا	نانوسیم، نانو میله	خوب	خوب	متوسط
الکتروانباشت [۳۶]	پایین	پایین	نانوسیم، نانومیله	ضعیف	متوسط	پایین

از نظر شرایط لایه نشانی، مورفولوژی و دیگر خواص لایه‌های بدست آمده مورد مقایسه قرار گرفته است. بر اساس فرایند انجام شده در هر روش لایه نشانی، می‌توان آنها را به فرایندهای شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی کرد. بر این اساس روش‌های رشد نیز به طور کلی به دو دسته شیمیایی و فیزیکی قابل دسته بندی هستند (شکل ۱-۳).

<sup>۱</sup>Vapor -Liquid- Solid



شکل ۳-۱- دسته بندی روش‌های رشد گوناگون در گروه‌های لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی [۳۷].

### ۳-۳- تهیه نانوساختارهای $TiO_2$ به روش آندیزاسیون شیمیایی بر روی ورقه

#### تیتانیوم

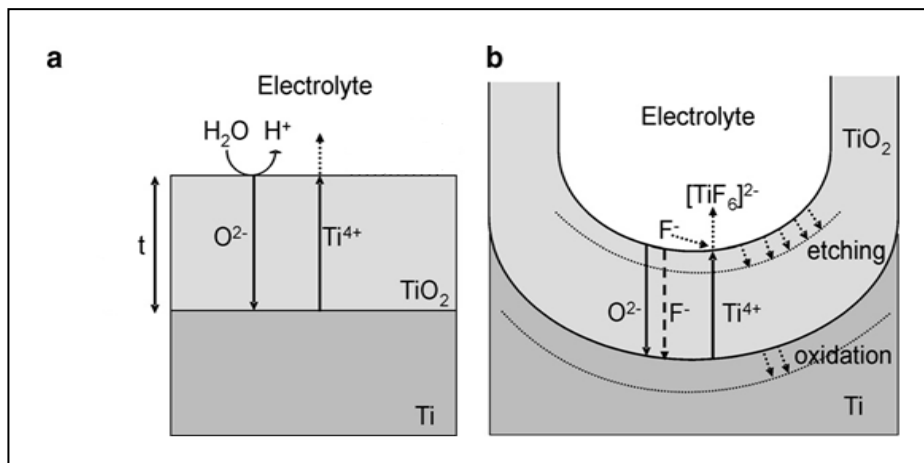
اکسید شدن یک فلز در یک محلول الکترولیت، تحت یک اختلاف پتانسیل را آندیزاسیون گویند [۳۸]. وقتی این عمل همراه با خوردگی بر روی لایه اکسیدی باشد، یک فرایند رشد را تشکیل می‌دهد که به آندیزاسیون شیمیایی گویند. در این تحقیق فرایند شیمیایی مورد نظر ما بر روی یک زیرلایه فلزی (تیتانیوم) موسوم به آند که تحت یک اختلاف پتانسیل قرار دارد و در داخل الکترولیتی که حاوی یک اسید می‌باشد، انجام می‌شود. تشکیل نانوساختارهای  $TiO_2$  بر روی ورقه تیتانیوم، با روش آندیزاسیون شیمیایی را می‌توان در ۴ مرحله توصیف کرد [۳۸]:



(۱) تشکیل یک لایه  $TiO_2$  بر روی ورقه تیتانیومی از برهم‌کنش اتم‌های  $Ti$  در محلول آب به عنوان الکترولیت، با یون‌های  $O^{2-}$  موجود در آن مطابق با واکنش‌های (۱-۳).



الکترولیت به کار گرفته شده می‌تواند مواد دیگری نظیر اتیلن گلیکول، گلیسرین یا ترکیبی از آنها نیز باشد. در ابتدای فرایند، یون‌های سطح فلز تیتانیوم با یون‌های اکسیژن ( $O^{2-}$ ) موجود در الکترولیت برهم‌کنش کرده و یک لایه اکسید  $TiO_2$  را تشکیل می‌دهند. بعد از تشکیل لایه اکسیدی اولیه، یون‌های اکسیژن از الکترولیت به سطح مشترک لایه اکسیدی/فلز انتقال پیدا کرده (شکل ۳-۲-۳) و موجب افزایش ضخامت لایه اکسیدی می‌شوند. همچنین در اثر این واکنش گاز هیدروژن بر روی الکترود کاتد (پلاتین) ایجاد می‌شود.

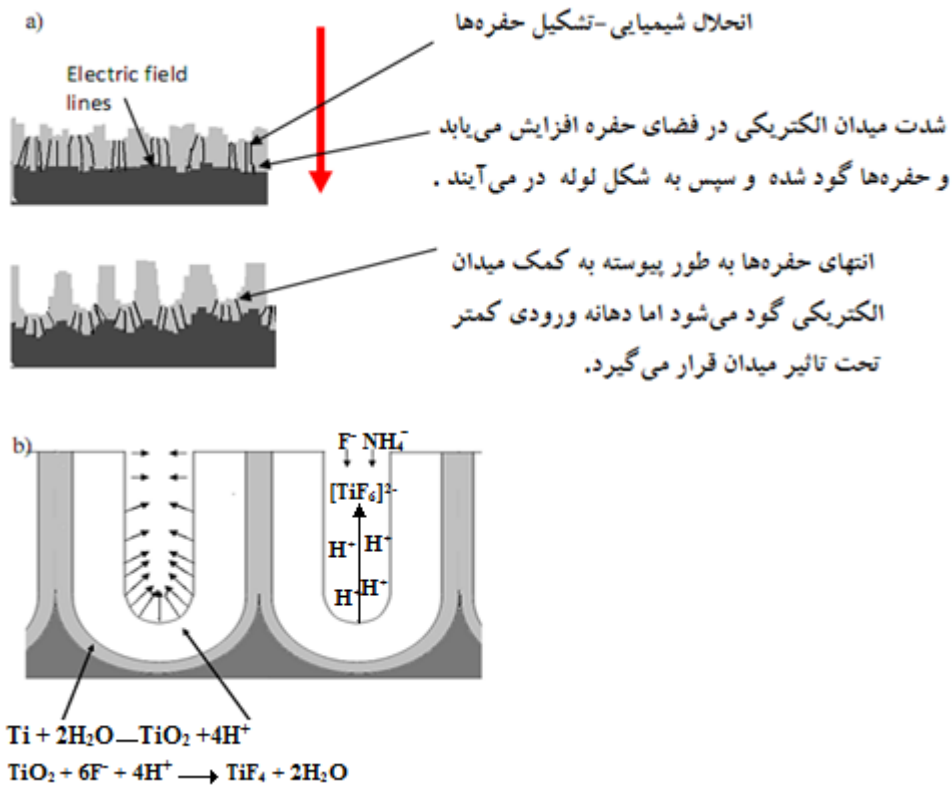


شکل ۳-۲- جهت حرکت و موقعیت یون‌ها در فرایند آندیزاسیون: (a) بدون حضور اسید، (b) در حضور اسید (یون‌های فلورور) [۳۸].

(۲) کاتیون‌های فلزی ( $Ti^{4+}$ ) از سطح مشترک فلز/لایه اکسید توسط یک میدان الکتریکی جدا شده و به سطح مشترک لایه اکسیدی/الکترولیت انتقال می‌یابند (شکل ۳-۲-۳).

(۳) میدان الکتریکی باعث انحلال لایه اکسیدی در سطح مشترک لایه اکسید/الکترولیت می‌شود [۳۸]. در نتیجه اعمال میدان الکتریکی، پیوندهای  $Ti-O$  به علت قطبش ضعیف شده و می‌-

شکنند و کاتیونهای فلزی ( $Ti^{4+}$ ) آن در الکترولیت حل می‌شوند. آنیونهای  $O^{2-}$  باقیمانده به سطح مشترک فلز با لایه اکسیدی انتقال می‌یابند (بازگشت به مرحله اول).



شکل ۳-۳- تصویری از تشکیل نانولوله‌های  $TiO_2$ . (a) شکل‌گیری لوله‌ها توسط میدان الکتریکی. (b) شکل‌گیری لوله‌ها توسط یون‌های فلوراید [۳۹].

(۴) انحلال شیمیایی لایه اکسیدی توسط یون‌های  $F^-$  (در محلول‌های اسیدی فلئوئوردار) مطابق با واکنش (۲-۳) انجام می‌شود.



رقابت بین خوردگی الکتروشیمیایی فلز (یا همان تشکیل لایه اکسیدی روی فلز) در بخش انتهایی نانولوله‌ها و انحلال شیمیایی لایه اکسیدی در بخش داخلی نانولوله‌ها که در تماس با الکترولیت می‌-

باشد تعیین کننده تشکیل شدن یا نشدن نانولوله‌ها خواهد بود. تجربه نشان داده است که وقتی این دو فرایند به تعادل برسند نانولوله‌ها تشکیل خواهند شد (شکل ۳-۳) [۳۸].

اگرچه این چهار مرحله شکل گیری منافذ را روی زیرلایه توضیح می‌دهند ولی نمی‌توانند تشکیل حلقه‌هایی به دور نانولوله‌ها را توضیح دهند (شکل ۳-۴-d). از این رو مدل دیگری برای تکمیل سازوکار رشد بکار برده می‌شود. در خلال فرایند آندیزاسیون، یونهای  $OH^-$  از سطح مشترک الکترولیت/ لایه اکسید ( $TiO_2$ ) به سطح مشترک Ti با لایه اکسید انتقال یافته و Ti بین منفذهای ایجاد شده بر روی فلز را اکسید می‌کنند. در این صورت یک لایه نازک از هیدروکسید دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2 \cdot xH_2O$ ) در بین لوله‌ها تشکیل می‌شود. بطور همزمان، اکسایش در سطح مشترک فلز با هیدروکسید دی‌اکسید تیتانیوم اتفاق می‌افتد و هیدروکسید در ناحیه‌ایی از سطح مشترک  $TiO_2$  با هیدروکسید آبدایی شده و به  $TiO_2$  تبدیل می‌شود در شرایط تعادلی لایه‌ایی از هیدروکسید در بین نانولوله‌های  $TiO_2$  به وجود می‌آید (شکل ۳-۴-a). اگر لایه هیدروکسیدی به طور ناقص آبدایی شود، لایه هیدروکسید بین دیواره‌ها به دو قسمت با فاصله در بین آن تقسیم می‌شود (شکل ۳-۳-b). با آبدایی بیشتر خوشه‌های نانوبلور  $TiO_2$  شکل خواهد گرفت. به طور تجربی سو و زوو [۴۰] ثابت کردند که خوشه‌هایی که به صورت حلقه مانند در بین نانولوله‌های  $TiO_2$  قرار دارند،  $\beta - TiO_2$  ساختار بلوری مونوکلینیک هستند (شکل ۳-۴-c و ۳-۴-d) و این شکل بلوری می‌تواند از آبدایی هیدروکسید اکسید تیتانیوم ( $H_2Ti_3O_7$ ) بدست آید [۴۱].

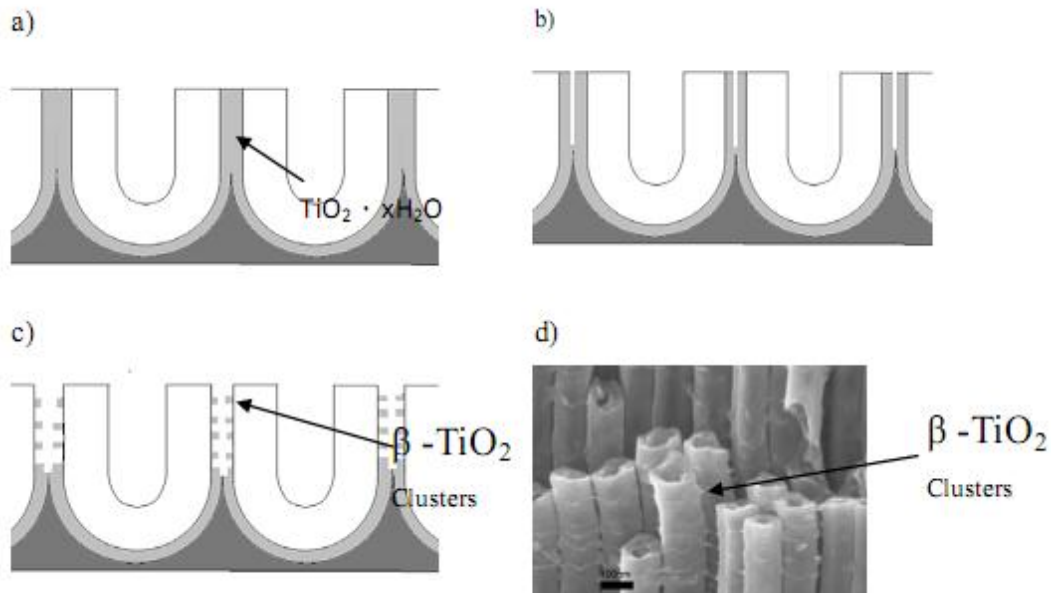
تحرک یون‌ها در درون الکترولیت می‌تواند بر شکل‌گیری لوله‌ها تاثیر بگذارد به طوری که می‌تواند بر روی سرعت خوردگی اثر قابل توجهی داشته باشد [۲۱]. مطابق با رابطه استوکس-انیشیتین

$$D = k_B T / c \pi \eta \sigma \quad (۳-۴)$$

که در آن D ضریب پخش،  $k_B$  ثابت بولتزمن، T دمای مطلق،  $\eta$  چسبندگی (ویسکوزیته) محلول، C ثابت عددی و  $\sigma$  قطر یون‌ها می‌باشد. چنانچه پیداست ضریب پخش D با ویسکوزیته محلول

رابطه عکس و با دما رابطه مستقیم دارد. انتظار می‌رود افزایش ضریب پخش باعث افزایش سرعت

سوق یون‌های  $F^-$



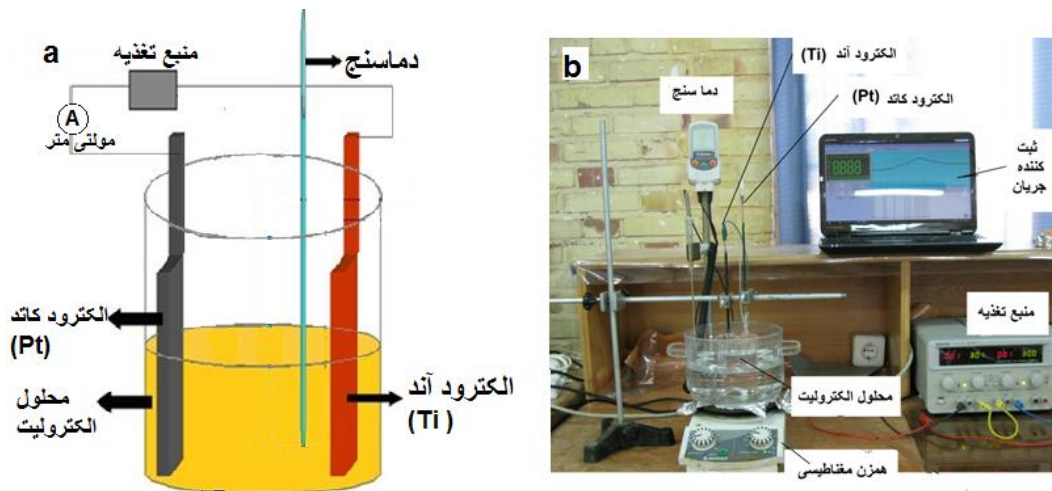
شکل ۳-۴- تصویر تشکیل نانولوله‌های  $TiO_2$  حلقه‌ای (شکل a). لایه بیرونی  $TiO_2$  با هیدروکسید احاطه می‌شود، (b) آزدایی نسبی بین لوله‌ها باعث جدا شدن نسبی لوله‌ها از هم می‌شود، (c) لایه هیدروکسید با آزدایی بیشتر به صورت خوشه‌هایی درمی‌آید، (d) تصویر SEM از  $\beta - TiO_2$  تشکیل شده بین لوله‌ها [۴۰].

شده و در نتیجه در یک زمان ثابت تعداد یون‌های بیشتری با لایه اکسیدی برخورد می‌کند که باعث خوردگی بیشتر لایه اکسیدی خواهد شد. همچنین تغییر در ترکیبات تشکیل دهنده محلول الکترولیت باعث تغییر در ویسکوزیته آن خواهد شد که در نهایت بر روی تحرک یون‌های فلوئور تاثیر خواهد داشت.

### ۳-۳-۱- جزییات فرایند آندیزاسیون شیمیایی

شکل ۳-۵ سامانه به کار گرفته شده برای فرایند آندیزاسیون در آزمایشگاه را نشان می‌دهد. همانطور که پیداست در این سیستم از دو الکترود، یکی به عنوان کاتد (صفحه پلاتینی) و دیگری در نقش آند (ورقه Ti) استفاده شده است که به یک منبع تغذیه (Mp3003DMEGATEK) متصل می‌-

شوند. به منظور کنترل دما و ثابت نگه داشتن آن، ظرف محلول در یک حمام آب قرار می‌گیرد و محلول پیوسته در حین فرایند به آرامی توسط یک همزن مغناطیسی هم می‌خورد. در این آزمایش به منظور ثبت جریان الکتریکی در حین فرایند آندیزاسیون از یک مولتی متر متصل به کامپیوتر استفاده



شکل ۳-۵- (a) شکل شماتیک فرایند آندیزاسیون، (b) سامانه به کار گرفته شده در آزمایشگاه برای انجام فرایند آندیزاسیون شیمیایی [۴۲].

می‌شود.

در این مجموعه پارامترهای مختلفی جهت کنترل فرایند به کار گرفته شده است (موضوع فصل ۴) که از آن جمله می‌توان به ولتاژ آندیزاسیون، دما در حین فرایند آندیزاسیون، ترکیب الکترولیت (نوع حلال و غلظت اسید) و زمان فرایند اشاره کرد.

### ۳-۳-۲- آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام فرایند آندیزاسیون ابتدا لازم است زیرلایه تیتانیومی با ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۷ درصد (Sigma-Aldrich) در ابعاد  $1 \times 2$  cm برش خورده و سپس برای رفع آلودگی- های سطحی در چند مرحله تمیز می‌شوند:

(۱) شست‌وشوی زیرلایه با آب و مایع شوینده.

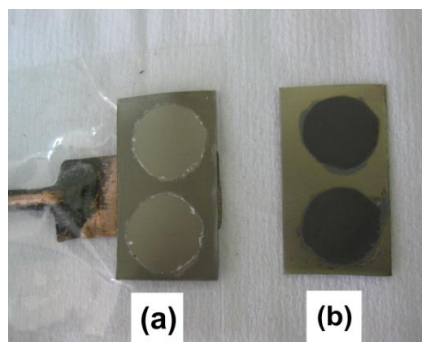
(۲) قراردادن زیرلایه در داخل دستگاه اولتراسونیک (فرا صوتی) (شکل ۳-۶) به ترتیب داخل محلول‌های استون، اتانول و ایزوپروپانول هر کدام به مدت ۵ دقیقه. لازم به ذکر است که دستگاه اولتراسونیک به کار گرفته در این تحقیق دارای فرکانس ۴۲ kHz بوده و محفظه آن ۲/۵ لیتر ظرفیت دارد. این دستگاه دارای تنظیم کننده زمان (در بازه ۶۰ تا ۴۸۰ ثانیه) و همچنین گرمکن (تا دمای ۶۵ °C) می‌باشد.

(۳) خشک کردن زیرلایه‌ها با گاز نیتروژن.

پس از تمیزکاری، زیرلایه‌ها توسط چسب پلاستیکی به صورت شکل ۳-۷-۳-۱ ماسک‌گذاری می‌شوند تا فقط ناحیه‌ای محدود و مشخص از سطح زیرلایه برای انجام فرایند آندیزاسیون باز بماند. لازم به ذکر است که همزمان با این کار زیرلایه به یک میله مسی برای اتصال به منبع تغذیه وصل می‌شود.



شکل ۳-۶- تصویر دستگاه اولتراسونیک (Digital Ultrasonic Cleaner U4820) استفاده شده در این تحقیق در تمیزکاری زیرلایه‌ها.



شکل ۳-۷- (a) نمونه ماسک‌گذاری شده قبل از فرایند آندیزاسیون شیمیایی (متصل به میله مسی). (b) نمونه بعد از فرایند آندیزاسیون شیمیایی.

### ۳-۳-۳- تهیه محلول الکترولیت

برای انجام فرایند آندیزاسیون از محلول الکترولیت اتیلن گلیکول ( $C_2H_6O_2$ ) ، با خلوص ۹۹٪ (Merck)، به اضافه آب دوبار تقطیر و آمونیوم فلوراید ( $NH_4F$ ) استفاده شد. در این تحقیق غلظت آب بکار رفته در شرایط متفاوت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی انتخاب شد. برای مثال برای تهیه ۱۰۰ ml محلول الکترولیت با ۱۰٪ حجمی آب، به ۹۰ ml اتیلن گلیکول به مقدار ۱۰ ml آب اضافه شد، سپس وزن آن اندازه گیری و به مقدار ۰/۵٪ این وزن پودر آمونیوم فلوراید به محلول اضافه گردید. آنگاه به منظور حل یکنواخت آمونیوم فلوراید، محلول به مدت ۱ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم خورد.

### ۳-۳-۴- مراحل انجام فرایند آندیزاسیون شیمیایی

الکترودها را در محلول قرار داده و آنها را به منبع تغذیه متصل می کنیم به طوری که فاصله آنها از یکدیگر برابر ۲cm باشد. منبع تغذیه را روشن کرده و به آرامی ولتاژ را افزایش می دهیم تا به مقدار مورد نظر برسد. پس از اتمام مدت زمان پیش بینی شده عملیات آندیزاسیون، ولتاژ منبع تغذیه را به آرامی به صفر می رسانیم و آن را خاموش می کنیم. نمونه ها را پس از جدا کردن از گیره با آب مقطر کاملاً شست شو داده و ماسک آن را از زیر لایه جدا می کنیم. شکل ۳-۶-b تصویر نمونه ها را قبل و بعد از فرایند آندیزاسیون نشان می دهد.

### ۳-۳-۵- بازپخت نمونه ها پس از فرایند آندیزاسیون شیمیایی

بعد از فرایند آندیزاسیون به منظور بالا بردن کیفیت بلوری نانولوله ها، نمونه ها را می توان در یک کوره الکتریکی در هوا مورد بازپخت قرار داد. سرعت افزایش دما در تمامی مراحل کار  $C^\circ/min$  ۱۰ در نظر گرفته شد. دمای بازپخت در شرایط مختلف ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است. همچنین مدت زمان بازپخت برای تمامی نمونه ها یک ساعت بعد از رسیدن به دمای

مدنظر می‌باشد. فرایند خنک سازی نمونه‌ها از دمای بازپخت به صورت طبیعی تا دمای اتاق بوده است.

### ۳-۳-۶- پارامترهای موثر در فرایند آندیزاسیون شیمیایی ( به اختصار)

فرایند آندیزاسیون شیمیایی می‌تواند تحت تاثیر پارامترهای گوناگون باشد. ما در این تحقیق برای انجام فرایند آندیزاسیون پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کردیم:

#### پارامترهای متغیر:

(۱) ولتاژ آندیزاسیون: ۵۰-۹۰ ولت.

(۲) دمای محلول در حین فرایند:  $40^{\circ}\text{C}$ -۰.

(۳) غلظت آب در محلول الکترولیت: ۱۰-۳۰ درصد حجمی.

(۴) دمای بازپخت:  $500^{\circ}\text{C}$ -۷۰۰.

#### پارامترهای ثابت:

(۵) زمان فرایند آندیزاسیون: ۱ ساعت.

(۶) حلال الکترولیت: اتیلن گلیکول.

(۷) غلظت اسید در محلول الکترولیت: ۰/۵ درصد وزنی  $\text{NH}_4\text{F}$ .

(۸) فاصله الکترودها ( کاتد و آند) از یکدیگر: ۲ cm.

همچنین جدول ۳-۲ شرایط رشد و کمیتهای متغیر را در نمونه‌های مورد بررسی ما در این پایان-نامه را نشان می‌دهد.



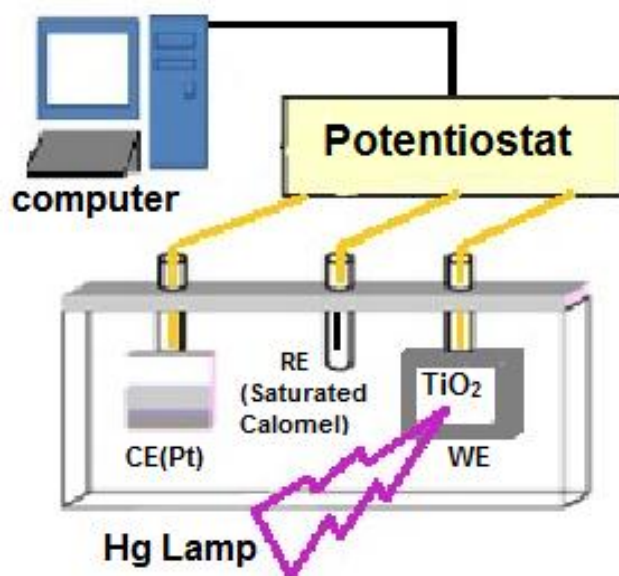
جدول ۳-۲- شرایط رشد نمونه‌های مورد بررسی.

دمای بازپخت (°C)	غلظت آب در محلول الکترولیت ( درصد حجمی )	دمای محلول الکترولیت (°C)	ولتاژ (V)	علائم اختصاری نمونه‌ها	متغیرهای مورد بررسی
۵۰۰	۱۰	۲۰	۵۰	V1	اثر ولتاژ آندیزاسیون
۵۰۰	۱۰	۲۰	۷۰	V2	
۵۰۰	۱۰	۲۰	۹۰	V3	
۵۰۰	۱۰	۰	۷۰	T1	اثر دمای محلول الکترولیت
۵۰۰	۱۰	۲۰	۷۰	T2	
۵۰۰	۱۰	۴۰	۷۰	T3	
۵۰۰	۱۰	۲۰	۷۰	W1	اثر غلظت آب در محلول الکترولیت
۵۰۰	۲۰	۲۰	۷۰	W2	
۵۰۰	۳۰	۲۰	۷۰	W3	
بدون بازپخت	۱۰	۲۰	۷۰	A1	اثر بازپخت
۵۰۰	۱۰	۲۰	۷۰	A2	
۶۰۰	۱۰	۲۰	۷۰	A3	
۷۰۰	۱۰	۲۰	۷۰	A4	

### ۳-۴- مشخصه‌یابی فوتوالکتروشیمیایی

#### ۳-۴-۱- اندازه‌گیری جریان-ولتاژ

به منظور اندازه‌گیری حساسیت نمونه‌ها در شرایط نورتایی به آنها می‌توان از یک سلول فوتوالکتروشیمیایی<sup>۱</sup> مطابق با شکل ۳-۸ استفاده کرد. این سلول از سه الکترود تشکیل شده است: (۱) الکترود کار (WE<sup>۲</sup>) که همان نمونه مورد مطالعه می‌باشد. (۲) الکترود شمارنده (CE<sup>۳</sup>). (۳) الکترود مرجع (RE<sup>۴</sup>). الکترود کار، الکترودی است که نمونه مورد مطالعه بر روی آن نصب می‌شود، الکترود شمارنده وظیفه برقراری جریان را در مدار دارد و الکترود مرجع که وظیفه برقراری اختلاف پتانسیل اعمالی را بر الکترود کار برعهده دارد.



شکل ۳-۸- نمای شماتیکی از یک سلول فوتوالکتروشیمیایی [۳۸].

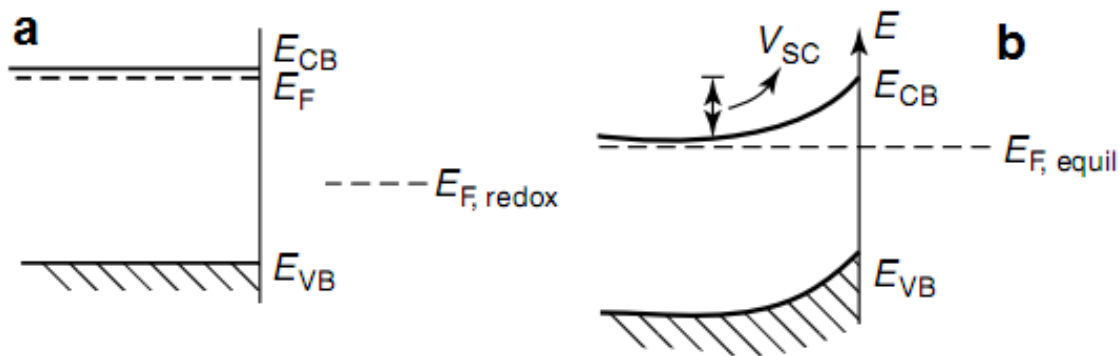
<sup>۱</sup> Photoelectrochemical cell

<sup>۲</sup> Working Electrode (WE)

<sup>۳</sup> Counter Electrode (CE)

<sup>۴</sup> Reference Electrode (RE)

تمام پدیده‌های وابسته به یک سیستم فوتوالکتروشیمیایی بر پایه تشکیل یک پیوندگاه بین نیم‌رسانا و یک الکترولیت می‌باشد. این پیوندگاه با یک لایه بار فضایی<sup>۱</sup> در سطح مشترک اتصال نیم‌رسانا به الکترولیت توصیف می‌شود. لایه بار فضایی در یک نیم‌رسانا وقتی تشکیل می‌شود که در تماس با یک فاز دیگر با پتانسیل شیمیایی الکترونی متفاوت قرار بگیرد. برای نیم‌رساناها پتانسیل شیمیایی الکترونی با سطح فرمی ( $E_f$ ) برای نیم‌رسانا بیان می‌شود و در یک الکترولیت پتانسیل شیمیایی با سطح پتانسیل اکسایش-کاهش (Redox<sup>۲</sup>) توصیف می‌شود [۴۳]. شکل ۳-۹ نمودار ترازهای انرژی را در یک پیوندگاه نیم‌رسانا-الکترولیت در شرایط قبل و بعد از تماس نشان می‌دهد.



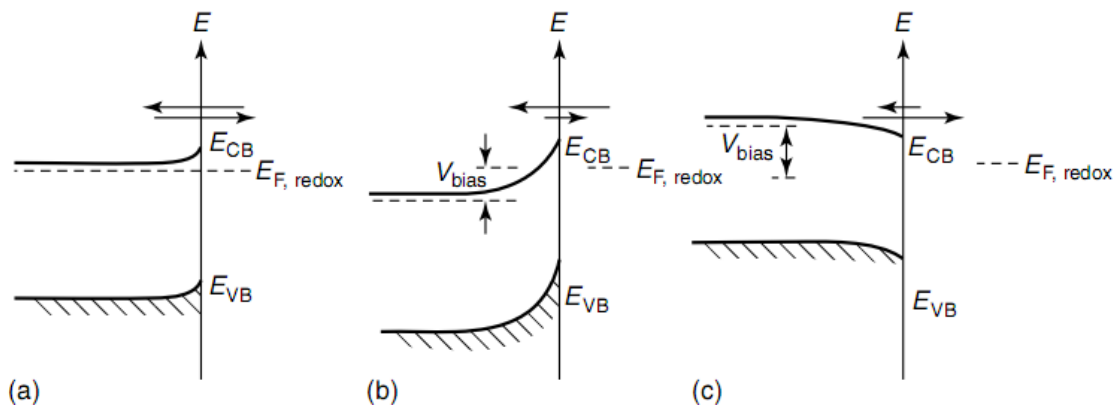
شکل ۳-۹- نمودار ترازای انرژی برای یک نیم‌رسانا نوع n و الکترولیت در حالت (a) قبل از تماس و (b) پس از تماس با یکدیگر [۴۳].

در حالت تعادل سطح فرمی نیم‌رسانا و پتانسیل اکسایش-کاهش الکترولیت در یک سطح قرار دارند و یک سد پتانسیل ( $V_{SC}$ ) در محل فصل مشترک نیم‌رسانا با الکترولیت در داخل نیم‌رسانا بوجود می‌آید. شکل ۳-۱۰ (a تا c) بترتیب نشان دهنده حالت‌های بدون اعمال بایاس و با اعمال بایاس معکوس و مستقیم برای پیوندگاه نیم‌رسانای نوع n- الکترولیت در شرایط تاریکی می‌باشد. در حالت تعادل جریان خالص عبوری از سطح مشترک صفر می‌باشد. در شرایط بایاس معکوس جریان

<sup>۱</sup> Space Charge Layer

<sup>۲</sup> Reduction-Oxidation

غالب الکترونی به سمت نیمرسانا و در شرایط بایاس مستقیم جریان غالب الکترونی به سمت الکترولیت می‌باشد.



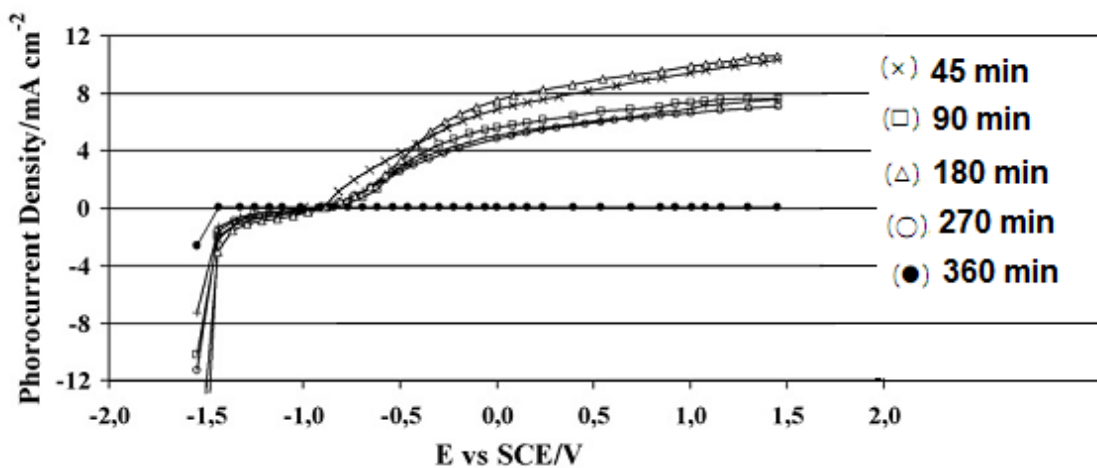
شکل ۳-۱۰- پیوندگاه نیمرسانای نوع n- الکترولیت در حالت (a) تعادل گرمایی، (b) بایاس معکوس و (c) بایاس مستقیم (اندازه فلش‌ها نشان دهنده بزرگی جریان الکترونی در آن جهت می‌باشد) [۴۳].

وقتی که نیمرسانا تحت تابش نوری با انرژی بیشتر از گاف نواری نیمرسانا قرار می‌گیرد نور جذب شده و باعث ایجاد الکترون-حفره‌ها در نیمرسانا می‌شود. با توجه به جهت میدان الکتریکی در نیمرسانا الکترون‌ها به داخل نیمرسانا انتقال می‌یابند و از آن خارج می‌شوند و حفره‌ها به سمت سطح نیمرسانا متمایل می‌شوند. در این حالت برای یک نیمرسانای نوع n تراکم حامل‌های اکثریت (الکترون‌ها) تغییرات نسبی کمی دارند ولی تراکم حامل‌های اقلیت تغییرات نسبی چشم‌گیری خواهند داشت. بنابراین وقتی که حامل‌های اقلیت افزایش یافته و غالب شوند، فوتوجریان بزرگتر می‌شود. حامل‌های اقلیت (حفره‌ها) تولید شده با نور در سرتاسر سطح مشترک نیمرسانا-الکترولیت جمع می‌شوند که دارای توان اکسایش بالایی به صورت واکنش زیر خواهند بود که بر روی فوتوجریان اثر خواهد گذاشت



که در آن  $h^+$  حفره بوجود آمده توسط نور در سطح نیمرسانا و  $H_2O$  الکترولیت می‌باشد [۵۱].

در شکل ۳-۱۱ یک نمونه از نمودارهای جریان - ولتاژ برای نانولوله‌های بدست آمده توسط مورا و همکاران [۴۴] نشان داده شده است. این نمونه‌ها توسط روش آندیزاسیون بر پایه محلول اتیلن گلیکول با ۱٪ حجمی آب، ۰/۲ درصد وزنی آمونیوم فلوراید در زمان‌های مختلف بدست آمده‌اند. نمودارها در حالت تاریکی و نور UV (با قله‌هایی در ۳۶۰ و ۴۰۰ نانومتر) در محلول الکترولیت ۱ مولار KOH بدست آمده است. تصویر SEM مربوط به نمونه بدست آمده در ۱۸۰ دقیقه در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است.

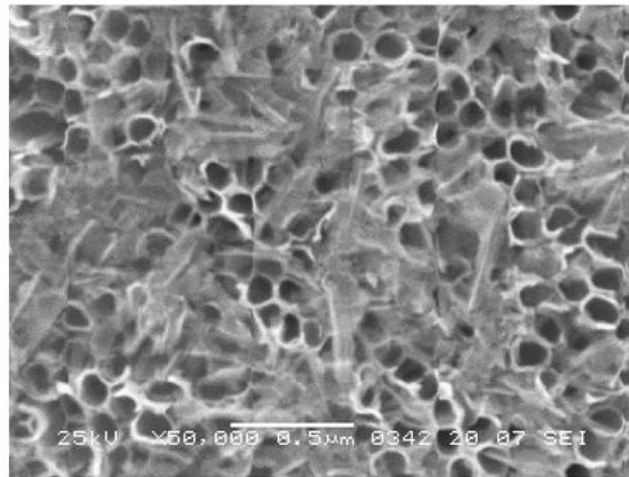


شکل ۳-۱۱- اندازه‌گیری‌های جریان-ولتاژ در شرایط تاریکی و تابش نور فرابنفش برای نمونه‌های بدست آمده در زمان‌های آندیزاسیون مختلف [۴۴].

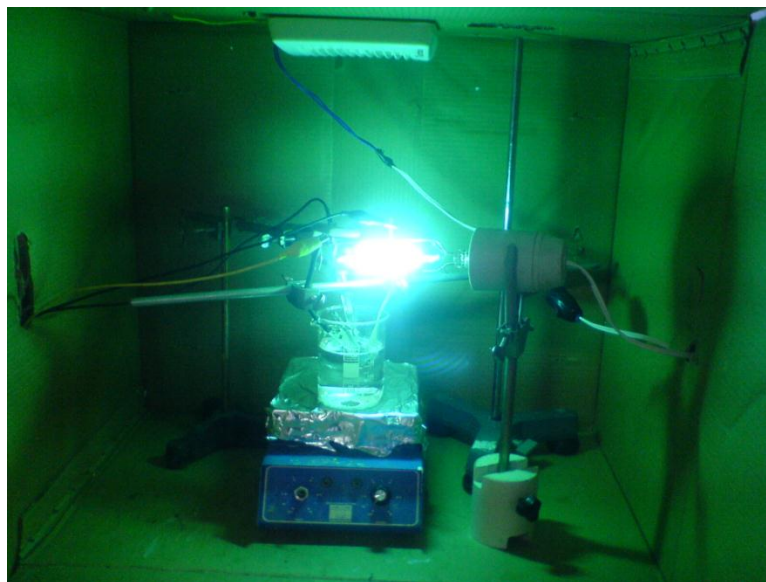
خاصیت فوتوالکتروشیمی نیمرساناها در مواد تک بلوری یا بسبیلوری لایه‌های نازک و اخیراً در مواد نانوساختار مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. مهمترین پارامتری که در نیمرساناهای نانوساختار مورد توجه است وجود نسبت سطح به حجم بالا، نسبت به مواد کپه‌ایی است که تاثیر بسزایی در بازدهی آن دارد.

برای این منظور از یک مجموعه که شامل سه الکتروده می‌باشد و از یک محفظه در پوش دار که یک لامپ جیوه ۲۵۰ W در آن تعبیه شده برای اندازه‌گیری فوتوجریان استفاده می‌شود. برای الکترولیت از محلول آبی یک مولار KOH استفاده می‌شود. الکتروده شمارنده مورد استفاده پلاتین و

الکتروود مرجع کالومل اشباع می‌باشد. مجموعه آماده شده برای این اندازه گیری در شکل ۱۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۲-۳- تصویر SEM بدست آمده در ۱۸۰ دقیقه فرایند آندیزاسیون [۴۴].



شکل ۱۳-۳- سامانه بکار گرفته شده برای اندازه گیری جریان-ولتاژ برای نمونه‌ها در تاریکی و نور لامپ جیوه.

## فصل چهارم:

نتیج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص

ساختاری، اپتیکی و فوتوالکتروشیمیایی

نانوساختارهای  $\text{TiO}_2$

#### ۴-۱- مقدمه

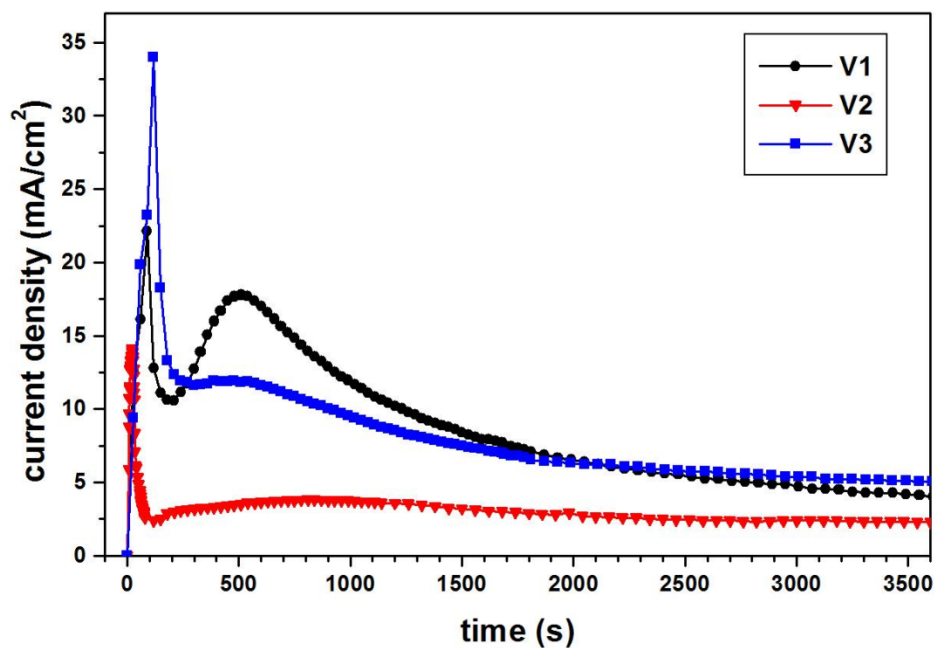
در این فصل مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و فوتوالکتروشیمیایی نانوساختارهای دی-اکسیدتیتانیوم تهیه شده به روش آندیزاسیون شیمیایی را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در بخش ۴-۲ به بررسی نتایج بدست آمده برای اثر ولتاژ در بازه ۵۰-۹۰ ولت در فرایند آندیزاسیون پرداخته و در بخش ۴-۳ به بررسی اثر دمای محلول در طی فرایند را در بازه ۰-۴۰ درجه سلسیوس می‌پردازیم. غلظت آب در محلول الکترولیت کمیت دیگری است که در بخش ۴-۴ بررسی می‌شود. برای این منظور غلظت آب را در بازه ۱۰-۳۰ درصد حجمی تغییر داده و نتایج را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در بخش ۴-۵ به بررسی اثر دمای بازپخت در گستره ۵۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس می‌پردازیم.

#### ۴-۲- بررسی اثر ولتاژ آندیزاسیون بر خواص فیزیکی نانوساختارهای $TiO_2$

##### ۴-۲-۱- مطالعه تغییرات جریان الکتریکی در مدار

مطالعه تغییرات جریان الکتریکی در حین عملیات آندیزاسیون می‌تواند ما را در درک فرایند رشد و شکل‌گیری نانوساختارها در سطح کمک کند. شکل ۴-۱ تغییرات جریان عبوری برحسب زمان در فرایند آندیزاسیون ورقه تیتانیوم را در ولتاژهای ۵۰، ۷۰ و ۹۰ ولت بترتیب برای نمونه‌های V1، V2 و V3 نشان می‌دهد. در شروع فرایند به دلیل افزایش ولتاژ از صفر تا ولتاژ مورد نظر جریان شروع به افزایش می‌کند و با ثابت شدن ولتاژ، مرحله اول (بخش ۱-۳-۱) فرایند آندیزاسیون شروع می‌شود. با توجه به شکل دیده می‌شود که مرحله دوم فرایند از حدود ۲-۳ دقیقه پس از آغاز فرایند شروع می‌شود.

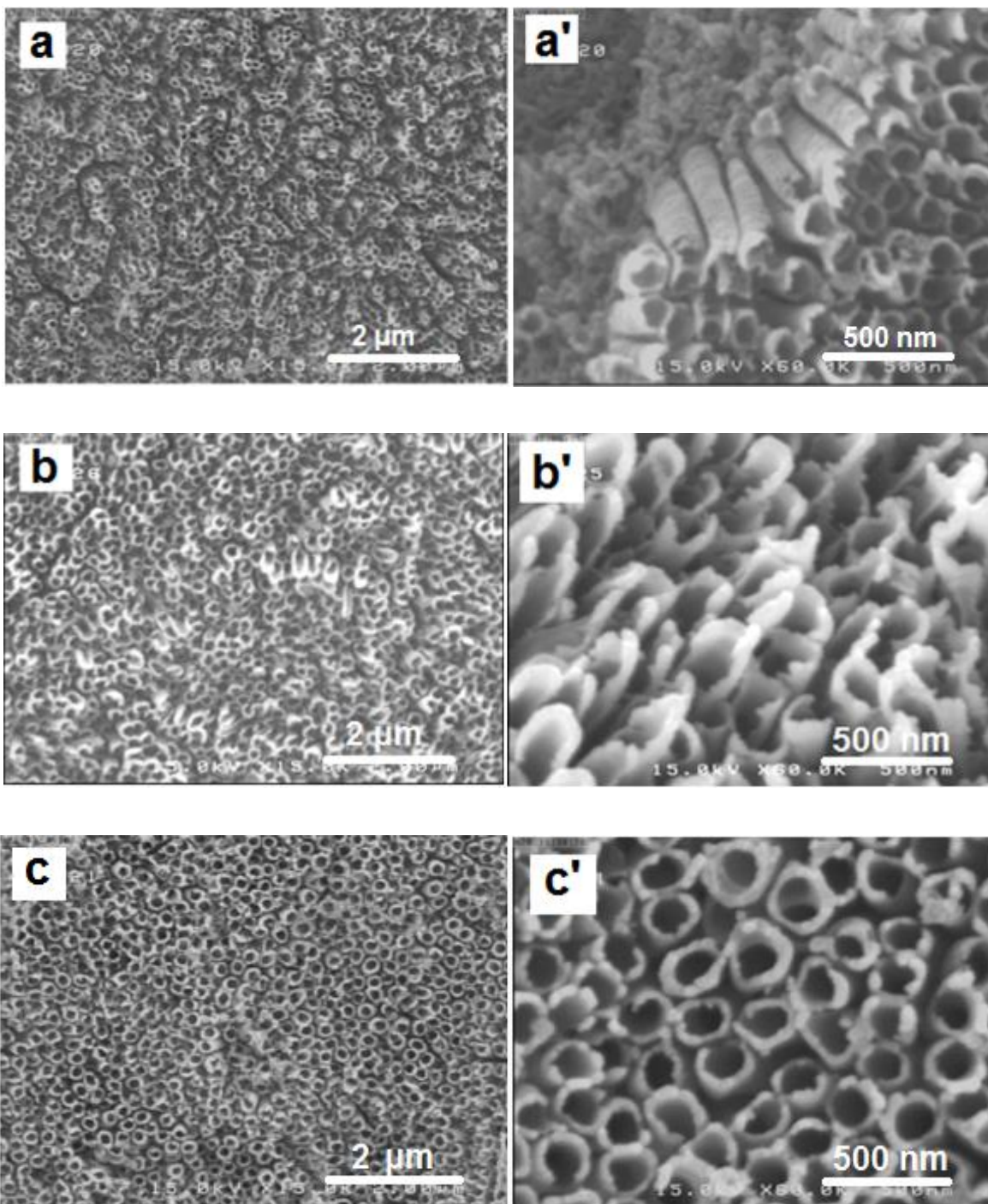




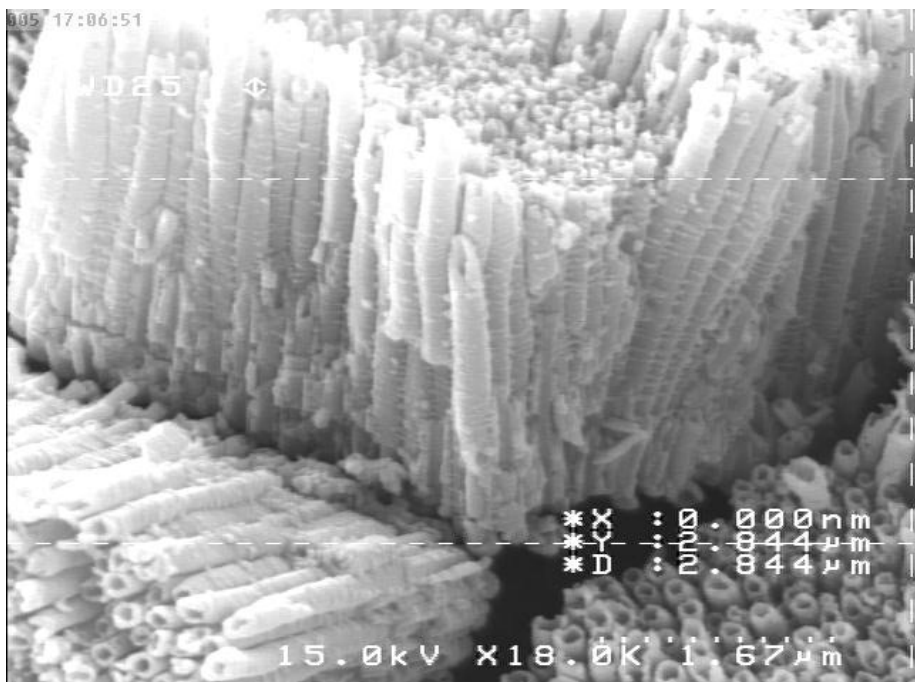
شکل ۴-۱- تغییرات جریان آندازسیون با ولتاژهای اعمالی متفاوت.

#### ۴-۲-۲- مطالعه مورفولوژی سطح لایه

شکل ۴-۲ تصاویر FESEM مربوط به این نمونه‌ها را با بزرگنماییهای ۱۵۰۰۰ و ۶۰۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از آن است که با افزایش ولتاژ آندیزاسیون از ۵۰ تا ۹۰ ولت قطر داخلی و نیز ضخامت دیواره‌های نانولوله‌ها بترتیب از حدود ۱۱۵nm و ۲۵ nm در نمونه V1 بترتیب به ۱۳۵، ۳۵ nm و سرانجام به ۱۴۵ nm و ۴۵ nm در نمونه‌های V2 و V3 افزایش می‌یابد. همچنین ملاحظه می‌شود که با افزایش ولتاژ نظم قرارگیری نانولوله‌ها نیز افزایش یافته است. با توجه به شکل ۴-۳ که نشان دهنده تصویر سطح نمونه V2 که به طور مکانیکی خم شده است می‌توان دریافت که نانولوله‌ها به صورت عمودی بر روی ورقه تیتانیومی رشد یافته و به صورت آرایه‌ای منظم قرار گرفته‌اند. به طوری که طول نانولوله‌ها در این نمونه در حدود  $2/8 \mu\text{m}$  می‌باشد.



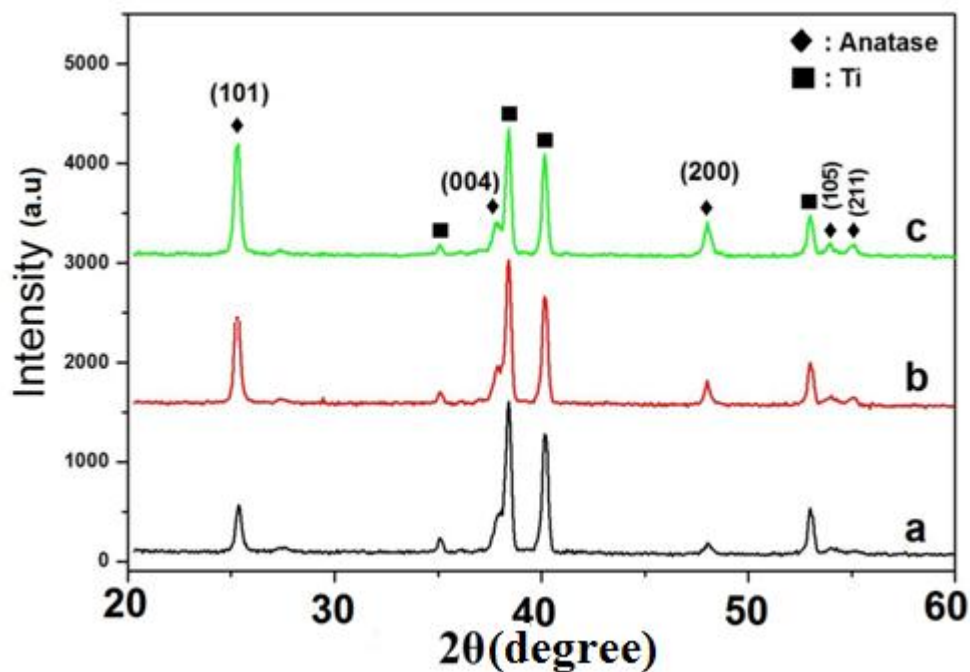
شکل ۴-۲- تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در ولتاژهای آندیزاسیون : V1 (a) ، V2 (b) ، V3 (c) . a'، b' و c' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از a، b و c می‌باشند.



شکل ۴-۳- تصویر FESEM از مقطع نانولوله‌ها (در نمونه‌ایی که زیرلایه تیتانیومی بصورت مکانیکی خم شده است).

#### ۴-۲-۳- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۴ طیف XRD مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانگونه که پیداست تمامی نمونه‌ها دارای ساختار بسپلوری مشتمل بر قله‌های متعدد، وابسته به سمتگیری‌های بلوری مختلف، می‌باشد. موقعیت این قله‌ها متناظر با قله‌های پراش مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم با ساختار چهار گوش می‌باشد. در تمامی این نمونه‌ها جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) در حدود زاویه  $25/3$  درجه متعلق به فاز آناتاس بوده که به معنی آن است که این راستا از پایین‌ترین انرژی سطح در مقایسه با سایر راستاها برخوردار می‌باشد. همچنین دیده می‌شود که قله‌هایی در حدود زوایای  $48$ ،  $37/8$ ،  $53/8$  و  $55$  درجه نیز وجود دارد که با افزایش ولتاژ شدت این قله‌ها نیز افزایش یافته است. قله‌های تیتانیوم در این طیفها متعلق به زیر لایه می‌باشند. این جهت رشد در نمونه‌های ما با نمونه‌های متناظر که در دیگر مقالات گزارش شده است مطابقت دارد [۱۵].



شکل ۴-۴- طیف XRD نانوساختار  $\text{TiO}_2$  برای نمونه‌های V1 (a)، V2 (b) و V3 (c).

با استفاده از رابطه شرر (معادله ۲-۱) اندازه بلورک‌های وابسته به سمت گیری غالب (۱۰۱) را می‌توان محاسبه کرد. مقادیر زاویه پراش مربوط به این قله، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم ( $\beta$ ) و اندازه بلورک‌ها در این نمونه‌ها در جدول (۴-۱) آمده است. چنانچه ملاحظه می‌شود مقدار  $2\theta$  برای همه نمونه‌ها یکسان می‌باشد. اندازه بلورک‌ها در این نمونه‌ها بین  $26/2$ – $27/4$  نانومتر است.

جدول ۴-۱- مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۰۱)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  در ولتاژهای آندیزاسیون مختلف.

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	D(nm)
V1	۲۵/۳۴	۰/۲۹	۲۷/۴
V2	۲۵/۳۴	۰/۳۱	۲۶/۲
V2	۲۵/۳۴	۰/۳۰	۲۷/۲

علاوه بر این، با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۲-۲) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای  $a$  و  $c$  در این ساختارها را به کمک فرمول (۳-۲) محاسبه کرد. نتایج مربوط به این محاسبات برای قله پراش (۱۰۱) در جدول ۲-۴ آمده است. از آنجا که مقادیر زاویه‌ای 2 $\theta$  برای هر سه نمونه یکسان می‌باشد در جدول ۲-۴ فقط برای یک نمونه ذکر شده است. مقادیر  $a$  و  $c$  انحراف ناچیزی را از مقادیر ایده‌آل تک بلوری در حالت حجمی نشان می‌دهد که می‌تواند بدلیل نقص‌های بلوری [۴۵] در نانولوله‌ها باشد و همچنین احتمال دارد تغییر مورفولوژی از حالت حجمی به حالت نانوساختار نیز باعث این اختلاف شود.

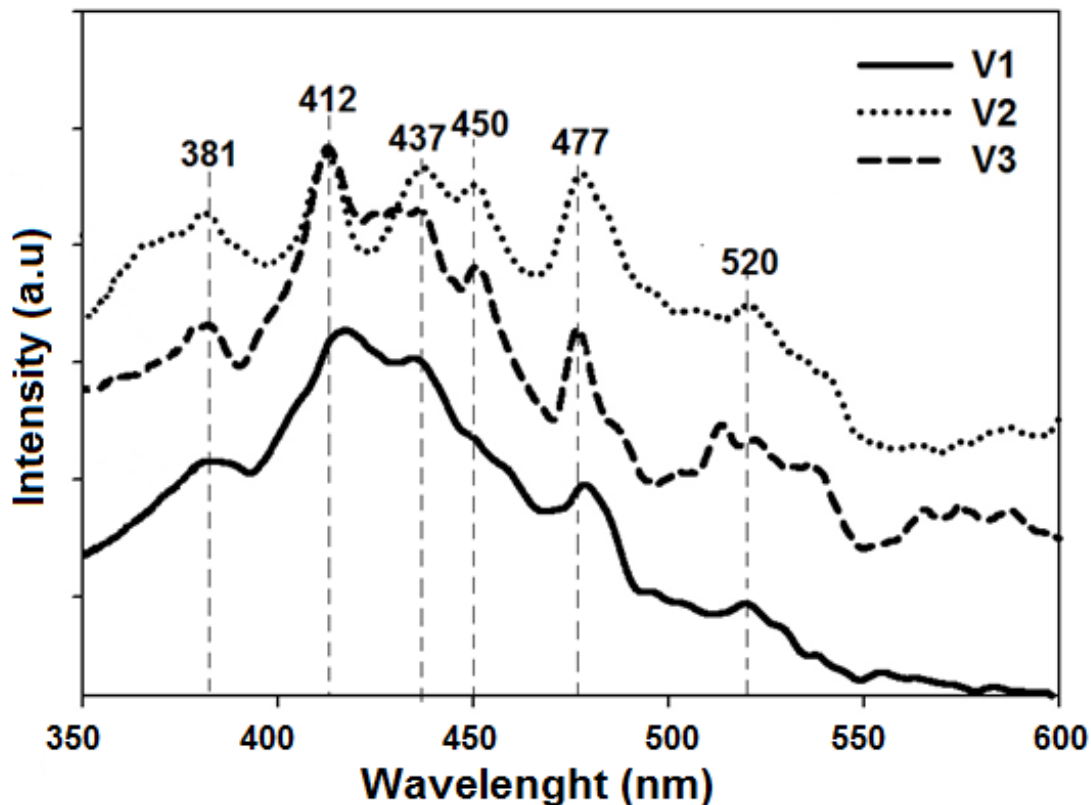
جدول ۲-۴- مقادیر ثوابت شبکه‌ای  $a$  و  $c$  برای همه نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS.

نمونه	TiO <sub>2</sub>	کارتهای JCPDS استاندارد
a (Å)	۳/۷۲۳	۳/۷۸۴
c (Å)	۹/۵۰۱	۹/۵۱۵

#### ۴-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها

به منظور مطالعه ساختار نواری و حضور حالت‌های جایگزیده می‌توان از اندازه‌گیری طیف فوتولومینسانس ماده استفاده کرد. شکل ۴-۵ این اندازه‌گیری را برای نمونه‌های V1، V2 و V3 نشان می‌دهد. برای نمونه V1 گسیل‌هایی مربوط به ناحیه فرابنفش در طول‌موج‌های ۳۸۱ nm (۳/۲۵ eV) و ۴۱۲ nm (۳/۰۱ eV) دیده می‌شود. همچنین گسیل‌هایی متعلق به ناحیه آبی و سبز در طول موج-های ۴۳۷ nm (۲/۸۴ eV)، ۴۵۰ nm (۲/۷۶ eV)، ۴۷۷ nm (۲/۶ eV) و ۵۲۰ nm (۲/۳۸ eV) برای این نمونه وجود دارد. همچنین نمونه‌های V2 و V3 نیز گسیل‌های مشابهی در ناحیه فرابنفش، آبی و سبز دارند که بر روی شکل نشان داده شده است. بنابر گزارش داوده و همکاران [۴۶] گسیل

هایی با انرژی بالا ( $3/25 \text{ eV}$ ) متعلق به گذار مستقیم بین نواری بوده و گسیل‌هایی با انرژی پایین ( $3/01 \text{ eV}$ ) متعلق به گذارهای غیرمستقیم بین نواری می‌باشند. نقص‌های بلوری، دررفتگی‌ها و جاهای خالی اکسیژن در شبکه بلوری می‌تواند باعث ایجاد ترازهایی در داخل گاف نواری شود که منجر به گسیل‌هایی با انرژی کمتر در نواحی آبی و سبز می‌شود.

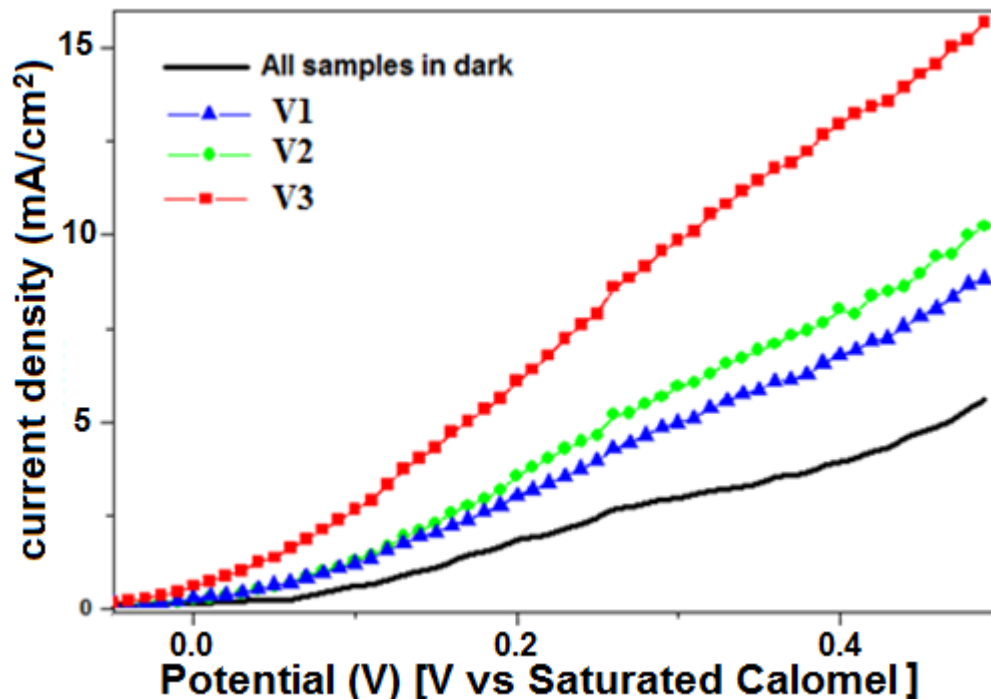


شکل ۴-۵ طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های مختلف تهیه شده به ازای ولتاژهای آندیزاسیون مختلف.

#### ۴-۲-۵- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه‌ها

خواص فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌ها می‌تواند متأثر از مورفولوژی سطح و نیز کیفیت بلوری آنها باشد [۱۶]. شکل ۴-۶ نمودار چگالی جریان-ولتاژ را برای سه نمونه V1، V2 و V3 که تحت تابش نور لامپ جیوه ( $\lambda > 250 \text{ nm}$ ) قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد. چنانچه دیده می‌شود نمونه V3 به دلیل

تولید جریان بیشتر از حساسیت بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر برخوردار است. این نتایج با نتایج بدست آمده توسط لیم و همکارانش [۱۶] (بخش ۱-۳-۱) مطابقت دارد، به طوری که با افزایش ولتاژ



شکل ۴-۶- چگالی جریان نوری برحسب ولتاژ برای نمونه‌های مورد بررسی.

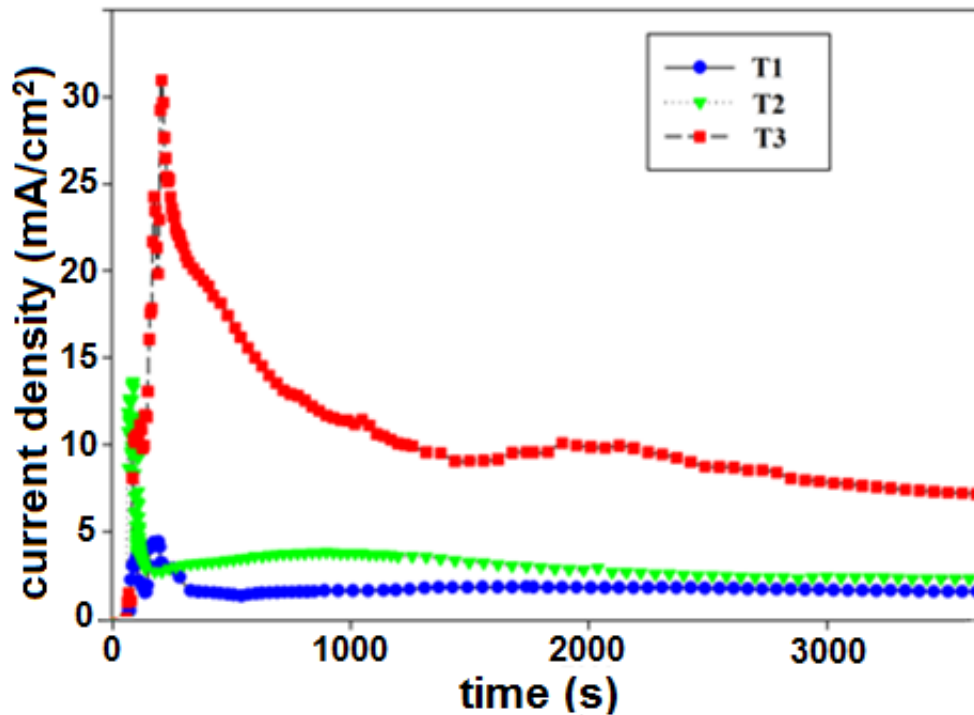
آندیزاسیون حساسیت نوری نمونه‌ها نیز بیشتر شده است. این نتایج بیانگر آن است که نمونه برخوردار از کیفیت بلوری و نظم نانولوله‌ای بالاتر حساسیت نوری بیشتری از خود نشان می‌دهد. بنابر گزارش این گروه تغییرات مورفولوژی سطح و تراکم سطحی نانولوله‌ها در اثر تغییر ولتاژ آندیزاسیون نیز می‌تواند بر روی حساسیت نوری نمونه تاثیر بگذارد.

### ۳-۴- بررسی اثر دمای محلول آندیزاسیون بر خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های نانوساختار $\text{TiO}_2$

#### ۳-۴-۱- مطالعه تغییرات جریان آندیزاسیون

شکل ۴-۷ تغییرات چگالی جریان عبوری بر حسب زمان برای فرایند آندیزاسیون ورقه تیتانیوم

در دمای صفر، ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس برای الکترولیت را نشان می‌دهد که بترتیب با نمادهای T1،



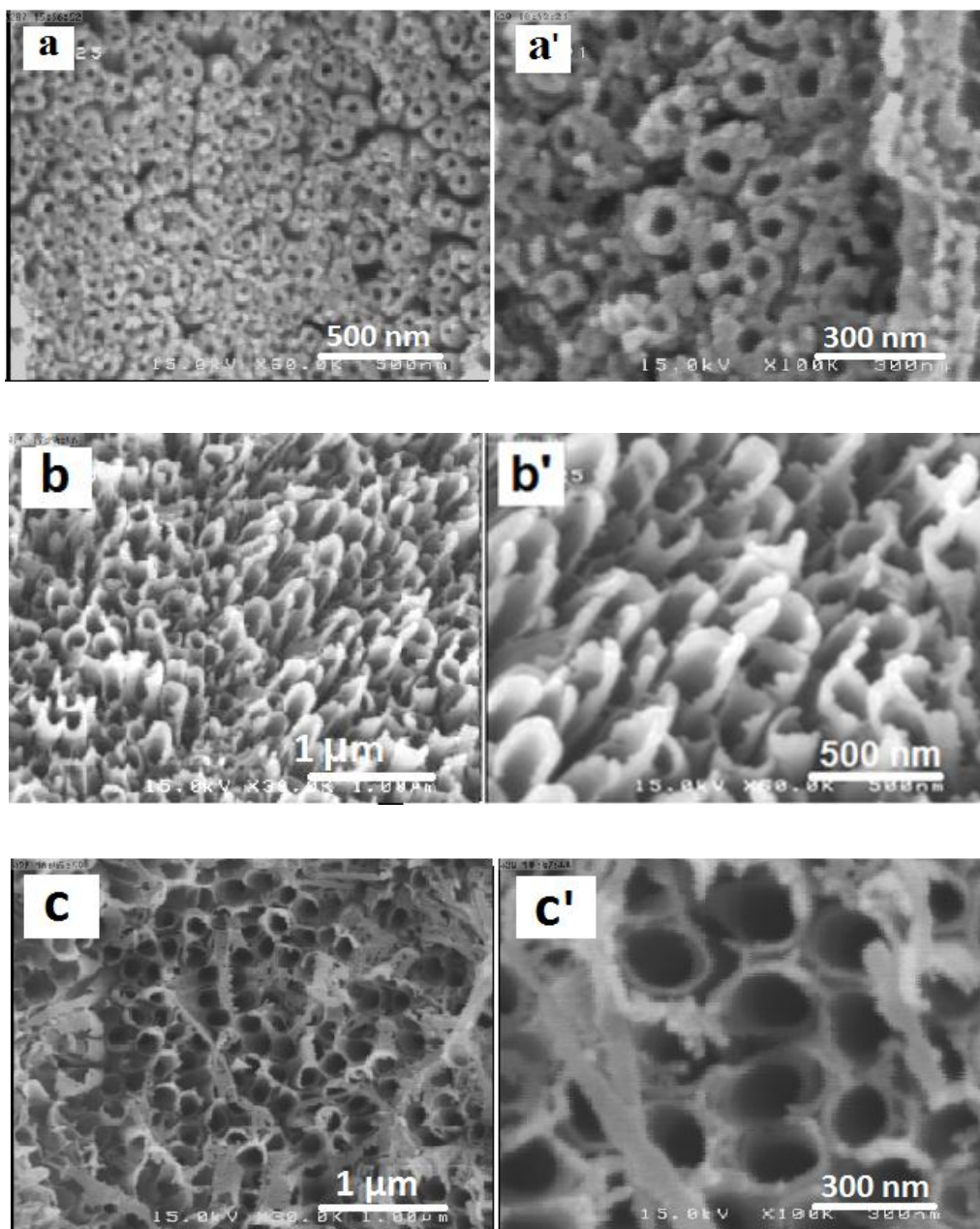
شکل ۴-۷- تغییرات چگالی جریان آندیزاسیون با دماهای محلول متفاوت.

T2 و T3 نشان داده شده‌اند. چنانچه پیداست با افزایش دمای محلول الکترولیت، چگالی جریان در فرایند رو به افزایش گذارده است. علت این پدیده به افزایش ضریب پخش یون‌ها در اثر افزایش دما نسبت داده شده است [۲۱] که در بخش ۱-۳-۲ توضیح داده شد.



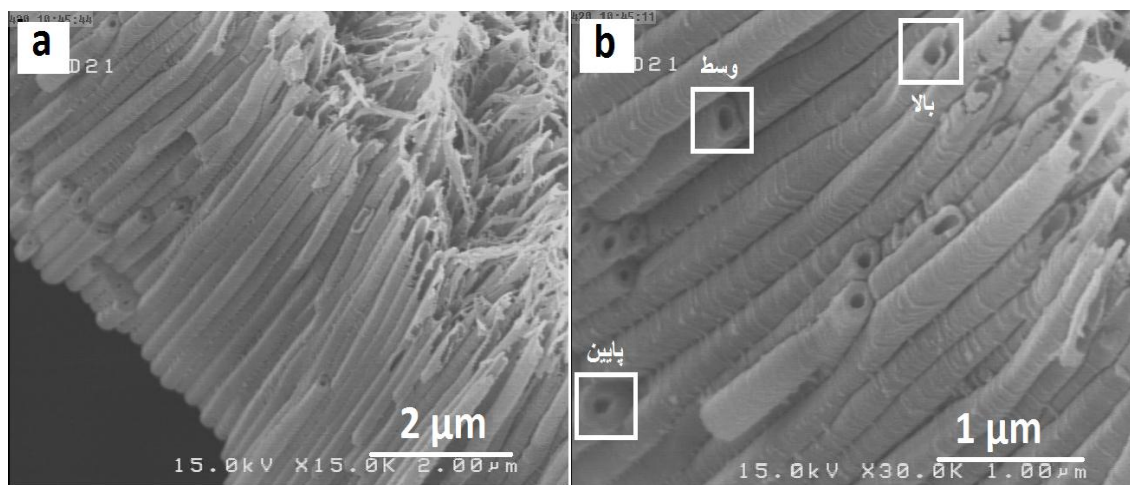
#### ۴-۳-۲- مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۸ تصاویر سطح نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر آشکار است که در هر سه نمونه نانولوله‌ها دارای قطرهای داخلی و ضخامت دیواره‌ای متفاوت هستند. با توجه به این نتایج قطر داخلی میانگین برای نمونه‌های T1، T2 و T3 بترتیب در حدود ۵۵،



شکل ۴-۸- تصاویر FESEM برای نمونه‌های: T1 (a)، T2 (b)، T3 (c). تصاویر a'، b' و c' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از a، b و c می‌باشند.

۱۳۵ و ۱۷۰ نانومتر و ضخامت دیواره حدود ۴۰، ۳۵ و ۲۰ نانومتر می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما در اثر نازکتر شدن دیواره‌ها دهانه نانولوله‌ها بی‌نظمی بیشتری پیدا کرده و دچار ریزش شده‌اند. شکل ۴-۹ تصویر سطح مقطع از نمونه T3 را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست در این نمونه طول نانولوله‌ها در حدود  $4\ \mu\text{m}$  می‌باشد. نکته قابل ذکر این است که به گزارش چن و همکاران [۲۱] قسمت داخلی نانولوله‌ها به صورت V شکل رشد می‌کنند، یعنی قطر داخلی آنها از بالا به پایین نانولوله کاهش پیدا می‌کند. از تصویر شکل ۴-۹-b می‌توان این پدیده را با توجه به قسمت‌های مشخص شده روی شکل که موازی را در پایین، وسط و بالای نانولوله‌ها را نشان می‌دهند مشاهده کرد. این نتایج گویای این واقعیت است که مورفولوژی نمونه‌ها می‌تواند تحت تاثیر دمای محلول در حین فرایند آندیزاسیون شیمیایی باشد.

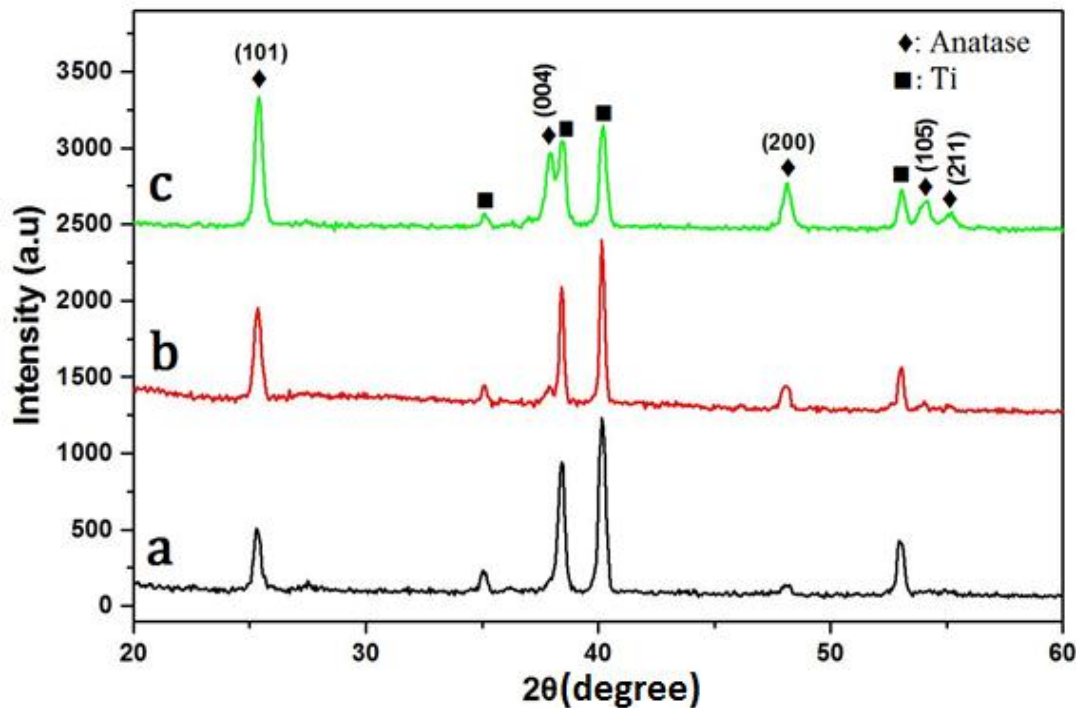


شکل ۴-۹- (a) تصویری از سطح مقطع نمونه T3، (b) تصویری با بزرگنمایی بیشتر که اختلاف قطر نانولوله‌ها را در طول آنها نشان می‌دهد.

### ۳-۳-۳- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۱۰ طیف پراش پرتو X مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نمونه‌ها دارای ساختار چهار گوشه‌ای بسببوری در فاز آناتاس با ثابت‌های شبکه‌ای متناظر با بلور  $\text{TiO}_2$  که به صورت نظری محاسبه شده‌اند (جدول ۴-۳) بوده و از جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) برخوردار می‌باشند.

همانطور که ملاحظه می‌شود دمای آندیزاسیون بر شدت این قله اثر گذاشته به گونه‌ایی که نمونه T3 از بیشینه شدت نسبی برخوردار می‌باشد. این بزرگی نسبی شدت قله مزبور در نمونه T3 می‌تواند نشانگر کیفیت بلوری بالاتر این نمونه در مقایسه با نمونه‌های T1 و T2 باشد.



شکل ۴-۱۰- طیف XRD نانوساختار  $\text{TiO}_2$  برای نمونه‌های T1 (a)، T2 (b) و T3 (c).

چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورکها (جدول ۴-۳) نشان می‌دهد اندازه بلورکها در نمونه T3 در مقایسه با نمونه‌های دیگر کوچکتر شده است. مقادیر  $2\theta$  در نمونه‌ها اختلاف اندکی را با یکدیگر نشان می‌دهد، دلیل این امر را می‌توان به نواقص ذاتی بلوری [۴۵] و همچنین استرس و کرنش‌های وارد شده به شبکه بلوری در اثر تغییرات مورفولوژی نسبت داد. با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۲-۲) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ایی این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۲-۳) محاسبه کرد. نتایج مربوط به این محاسبات برای هر سه نمونه در جدول ۴-۴ آمده است. تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری باعث ایجاد انحراف ناچیز مقادیر a و c از مقادیر ایده‌آل تک بلوری شده است [۴۵].

جدول ۴-۳- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  در دماهای آندیزاسیون مختلف.

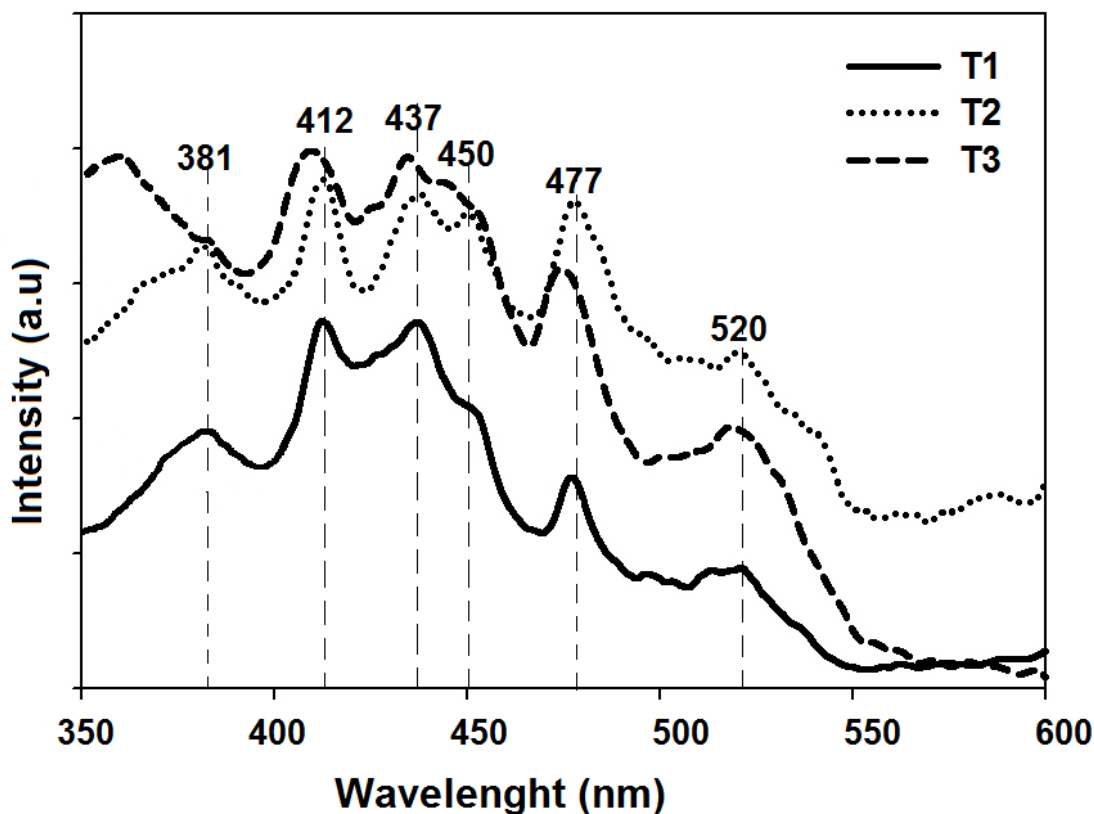
نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	D(nm)
T1	۲۵/۳۲	۰/۳۱	۲۶/۲
T2	۲۵/۳۴	۰/۳۱	۲۶/۲
T3	۲۵/۳۸	۰/۳۲	۲۵/۳

جدول ۴-۴- مقادیر ثوابت شبکه‌ایی  $a$  و  $c$  برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS

نمونه	T1	T2	T3	کارتهای JCPDS استاندارد
$a(\text{Å})$	۳/۷۵۹	۳/۷۲۳	۳/۷۲۴	۳/۷۸۴
$c(\text{Å})$	۹/۶۰۰	۹/۵۰۱	۹/۶۰۰	۹/۵۱۵

#### ۴-۳-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس

شکل ۴-۱۱ طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های T1، T2 و T3 را نشان می‌دهد. در نمونه T1 گسیل‌هایی مربوط به ناحیه فرابنفش (UV) در طول‌موج‌های ۳۸۱ nm ( $3.25 \text{ eV}$ ) و ۴۱۲ nm ( $3.01 \text{ eV}$ ) دیده می‌شود. همچنین گسیل‌هایی در ناحیه آبی و سبز در آن مشاهده می‌شود. نمونه T2 نیز گسیل‌های مشابهی را از خود نشان می‌دهد. نمونه T3 یک گسیل در طول موج ۳۶۰ nm ( $3.44 \text{ eV}$ ) نیز در ناحیه فرابنفش دارد. مشاهده می‌شود که قله‌های نمونه T3 یک جابجایی اندکی را به سمت انرژی‌های بیشتر از خود نشان می‌دهند که می‌تواند بدلیل وجود پدیده‌های کوانتومی

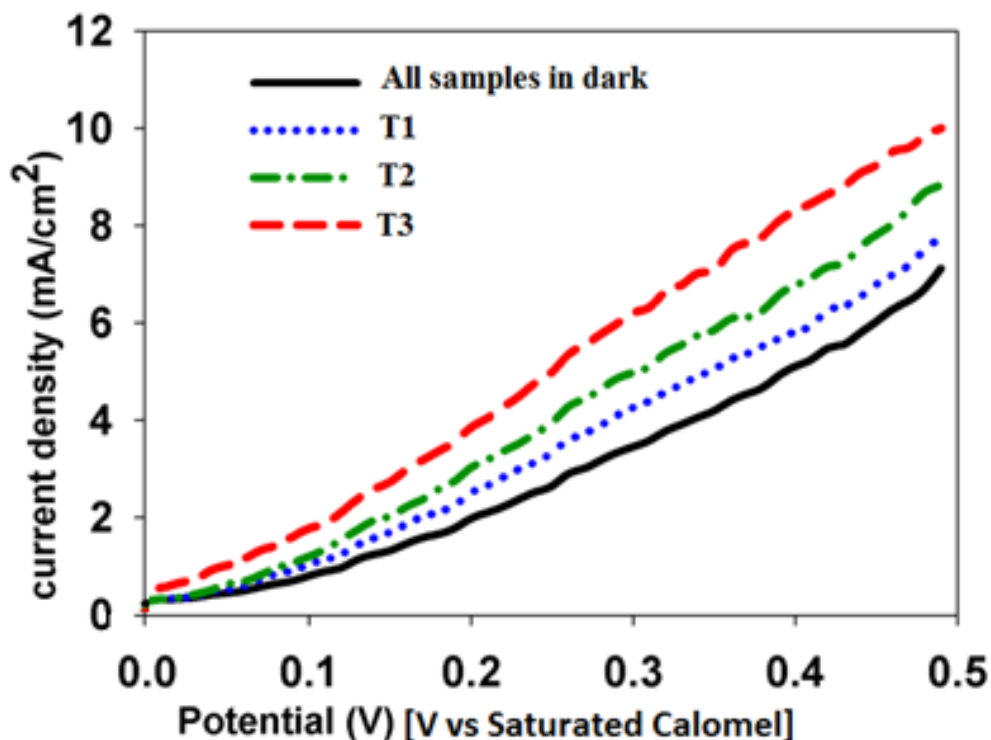


شکل ۴-۱۱ طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های (a) T1، (b) T2 و (c) T3.

در اثر تغییرات مورفولوژی باشد. گسیل‌های نواحی فرابنفش را می‌توان به بازترکیب الکترون‌ها از نوار رسانش با حفره‌های نوار ظرفیت نسبت داد [۲۳]. گسیل‌های با انرژی بالا ( $3.44 \text{ eV}$  و  $3.25 \text{ eV}$ ) متعلق به گذارهای نوری مستقیم و گسیل‌های با انرژی پایین ( $3.01 \text{ eV}$ ) متعلق به گذارهای نوری غیرمستقیم می‌باشند. طیف‌ها بیانگر گسیل‌هایی در نواحی آبی و سبز نیز می‌باشند. این گسیل‌ها از ترازهای کم عمقی که در زیر نوار رسانش (داخل گاف انرژی) قرار گرفته‌اند می‌باشند. این ترازهای کم عمق می‌توانند بدلیل نقص‌های بلوری و تهی‌جا‌های اکسیژن [۲۳] و همچنین وجود حالت‌های سطحی زیاد در اثر نانوساختار شدن مواد باشند.

#### ۴-۳-۵- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی

شکل ۴-۱۲ نمودار جریان ولتاژ را برای سه نمونه T1، T2 و T3 که تحت تابش نور لامپ جیوه ( $\lambda > 250 \text{ nm}$ ) قرار گرفته‌اند، را نشان می‌دهد. چگالی جریان تاریکی برای هر سه نمونه تقریباً یکسان می‌باشد و با یک نمودار نشان داده شده است. با توجه به بالاتر بودن انرژی طول موج‌های لامپ جیوه، نور آن توسط نمونه‌ها جذب شده و سبب تولید فوتوجریان می‌شود. چنانچه دیده می‌شود نمونه T3 حساسیت بالاتری را نسبت به نمونه‌های دیگر از خود نشان می‌دهد که سبب تولید چگالی جریان بالاتری شده است. همانطور که لیم و همکارانش [۱۶] نشان دادند افزایش کیفیت بلوری در نمونه‌ها سبب بالا رفتن حساسیت نوری نمونه‌ها شده است که در نمونه‌های ما نیز این روند دیده می‌شود. همچنین تغییرات مورفولوژی به عنوان یک پارامتر مهم دیگر می‌تواند با ایجاد تغییر در سطح موثر واقعی نمونه‌ها باعث تولید جریان بیشتر و در نتیجه بالا رفتن حساسیت نوری نمونه‌ها شود.

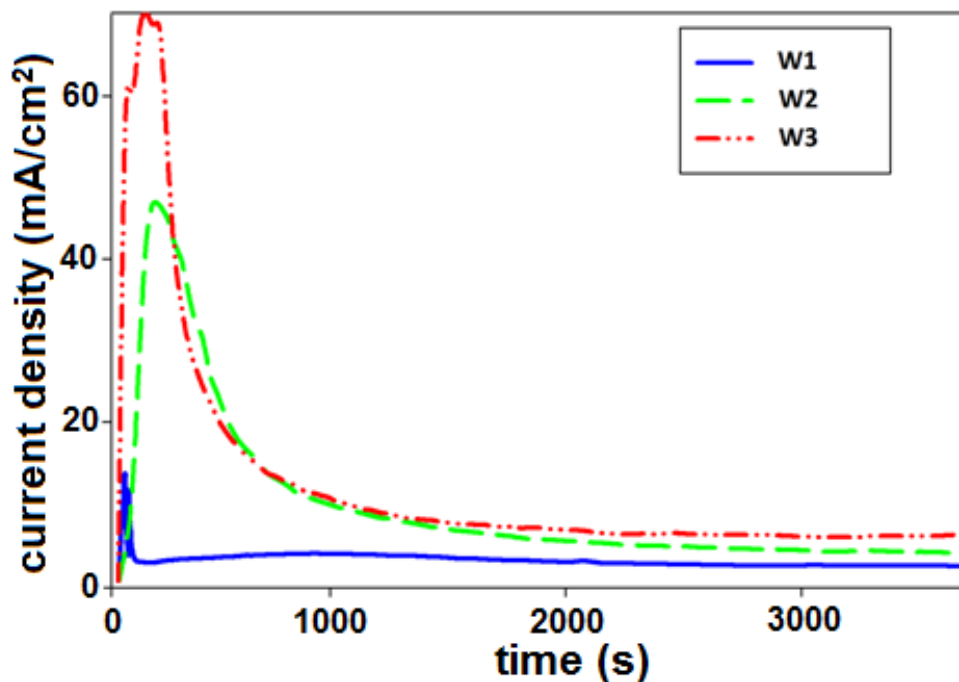


شکل ۴-۱۲- چگالی جریان تاریکی و چگالی جریان با تابش لامپ جیوه برای سه نمونه T1، T2 و T3.

#### ۴-۴- بررسی اثر غلظت آب در محلول آندیزاسیون برخواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های نانوساختار $TiO_2$

##### ۴-۴-۱- مطالعه تغییرات جریان آندیزاسیون

شکل ۴-۱۳ تغییرات جریان عبوری برحسب زمان برای فرایند آندیزاسیون ورقه تیتانیوم با محلول الکترولیت اتیلن گلیکول با غلظت های آب ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی را نشان می‌دهد که بترتیب با علائم W1، W2، و W3 نشان داده شده‌اند.



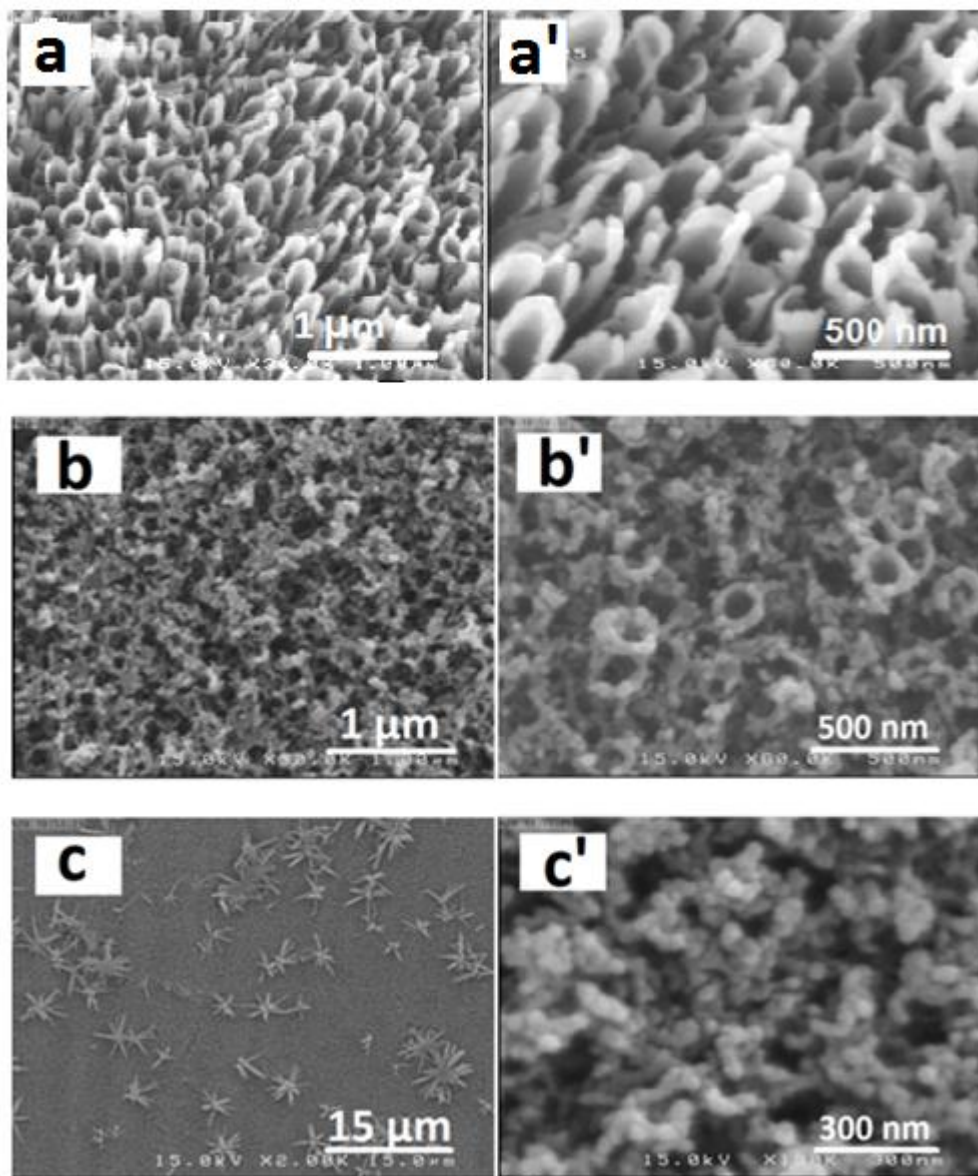
شکل ۴-۱۳- تغییرات جریان آندیزاسیون با غلظت‌های آب متفاوت در محلول الکترولیت.

در شروع فرایند با افزایش ولتاژ از صفر تا ۷۰ ولت به دلیل اکسید شدن اولیه سطح فلز تیتانیوم، جریان شروع به افزایش می‌کند و با ضخیم‌تر شدن لایه  $TiO_2$  جریان شروع به کم شدن کرده و سرانجام به یک مقدار تقریباً ثابت (اشباعی) ختم می‌شود. ثابت شدن جریان نشان دهنده آن است که سرعت اکسید شدن فلز و خوردگی لایه  $TiO_2$  به تعادل رسیده است [۳۸]. چنانچه پیداست

با افزایش غلظت آب در محلول الکترولیت، چگالی جریان ( اشباعی) در فرایند رو به افزایش گذارده است. علت این پدیده به افزایش ضریب پخش یونها در اثر کاهش ویسکوزیته محلول نسبت داده شده است [۲۱] که در بخش ۳-۳ توضیح داده شد.

#### ۲-۴-۴- مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

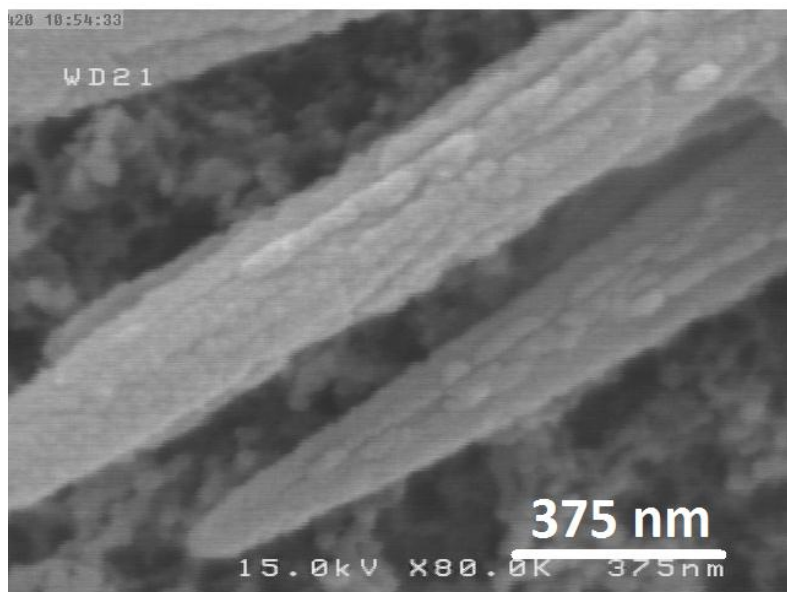
شکل ۴-۱۴ تصاویر سطح نمونه‌های  $TiO_2$  را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به این



شکل ۴-۱۴- تصاویر FESEM برای نمونه‌های با الکترولیتهای محتوی درصدی‌های حجمی آب متفاوت : (a) W1 ، (b) W2 ، (c) W3. (تصاویر a'، b' و c' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از تصاویر a، b و c می‌باشند).



تصاویر آشکار است که در نمونه W1 نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با قطر داخلی و ضخامت دیواره به ترتیب در حدود ۱۳۵ nm و ۳۵ nm بوده، در نمونه W2 نانولوله‌ها تشکیل شده‌اند لکن دهانه آنها ریزش کرده است و سرانجام در نمونه W3 هیچ اثری از نانولوله دیده نمی‌شود و سطح نمونه به صورت نانو ذره درآمده است. این نانوذرات به طور میانگین قطرشان در حدود ۴۰ nm می‌باشد. همچنین دیده می‌شود که بر روی سطح نمونه خوشه‌هایی به شکل ستاره بوجود آمده‌اند. ابعاد این خوشه‌ها بین ۳-۵ میکرومتر می‌باشد که تصویری با بزرگنمایی بیشتر از آن در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. این نتایج گویای این واقعیت است که مورفولوژی نمونه‌ها به شدت تحت تاثیر غلظت آب در محلول الکترولیت در فرایند آندیزاسیون شیمیایی می‌باشد.

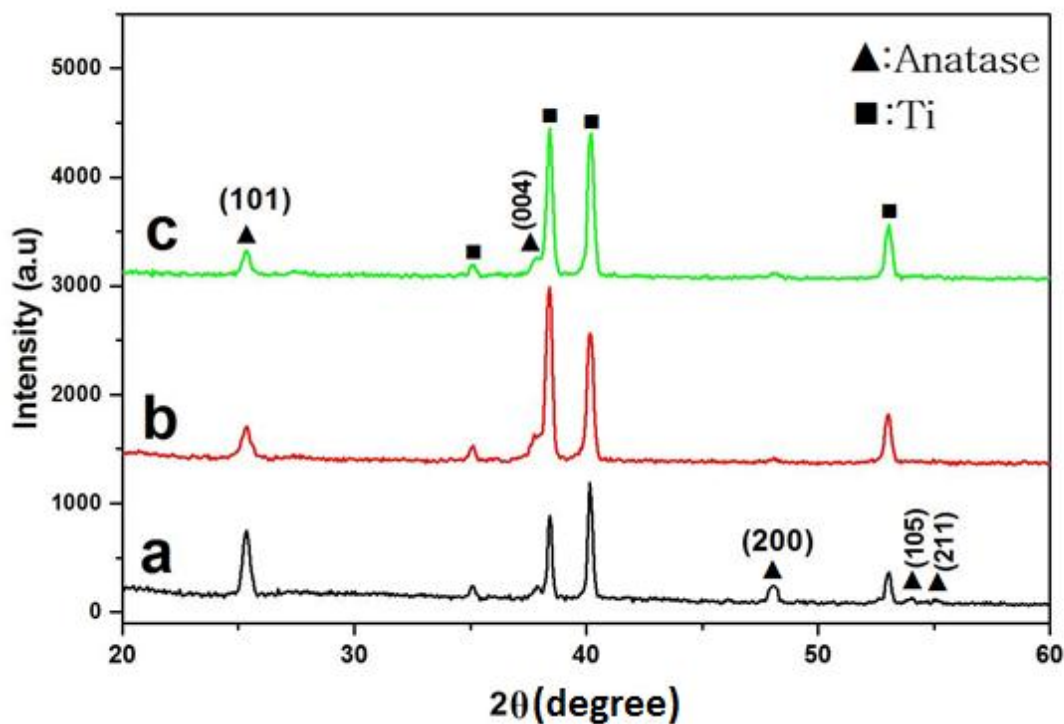


شکل ۴-۱۵- تصویری از یک خوشه ستاره مانند متعلق به نمونه W3.

#### ۳-۴-۴- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

طیف پراش پرتو X مربوط به این سری از نمونه‌ها در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. این نمونه‌ها دارای ساختار چهار گوشه بسببوری در فاز آاناتاس بوده و از جهت رشد ترجیحی (۱۰۱)

برخوردار می‌باشند. همانطور که ملاحظه می‌شود غلظت آب موجود در محلول بر شدت نسبی این قله اثر گذاشته به گونه‌ایی که در نمونه W1 دارای بیشینه شدت می‌باشد. دیده می‌شود که تغییر ساختار مورفولوژی با افزایش غلظت آب باعث تغییر کیفیت بلوری نمونه‌ها نیز شده است.



شکل ۴-۱۶- طیف XRD نانوساختار  $TiO_2$  برای نمونه‌های W1 (a)، W2 (b) و W3 (c).

چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها (جدول ۴-۵) نشان می‌دهد اندازه بلورک‌ها در نمونه W2 در مقایسه با نمونه‌های دیگر کوچکتر شده است. با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۲-۲) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ایی این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۲-۳) محاسبه کرد. نتایج مربوط به این محاسبات برای هر سه نمونه در جدول ۴-۶ آمده است. وجود انحراف ناچیز بین مقادیر a و c بدست آمده با مقادیر ایده‌آل تک بلوری در حالت حجمی وابسته به کارت‌های JCPDS بیانگر این واقعیت

است که شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  در اثر نقص‌های بلوری و تهی‌جا‌های اکسیژن دچار تنش و کرنش‌هایی می‌شود که باعث تفاوت آن با بلور ایده‌آل کامل می‌گردد [۴۵].

جدول ۴-۵- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  در غلظت‌های آب متفاوت در محلول الکترولیت.

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	D(nm)
W1	۲۵/۳۴	۰/۳۱	۲۶/۲
W2	۲۵/۳۴	۰/۴۱	۱۹/۸
W3	۲۵/۳۴	۰/۳۲	۲۵/۳

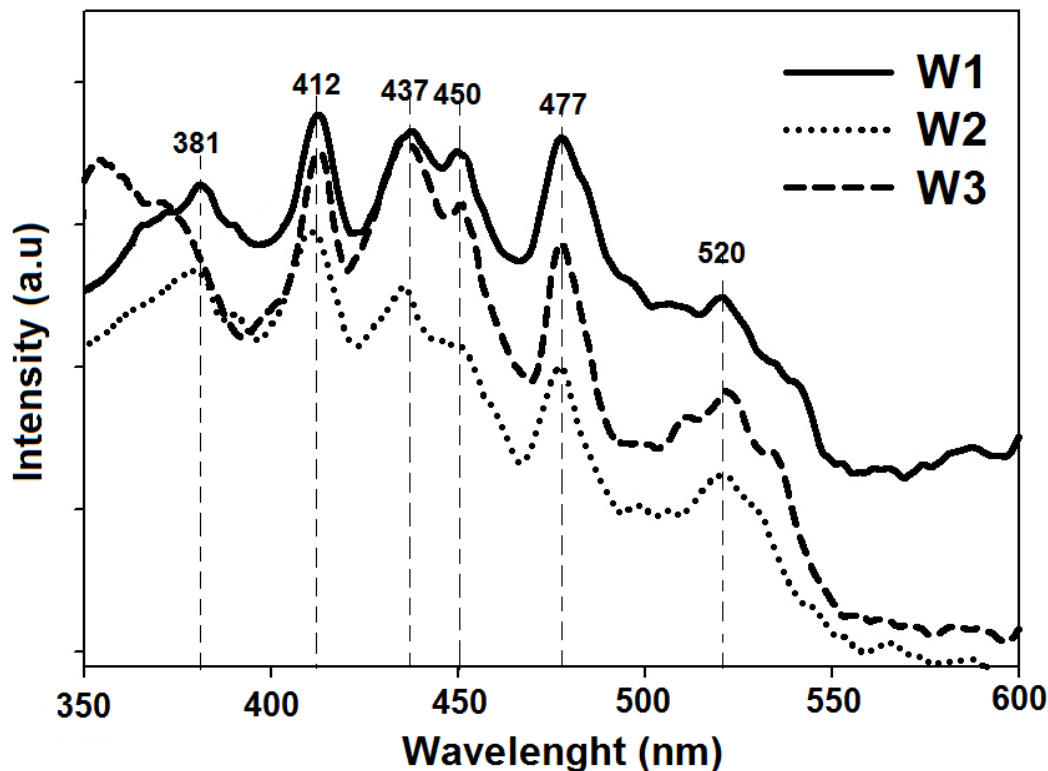
جدول ۴-۶- مقادیر ثوابت شبکه‌ایی  $a$  و  $c$  برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای استاندارد JCPDS.

نمونه	W1	W2	W3	کارتهای JCPDS استاندارد
$a (\text{Å})$	۳/۷۵۹	۳/۷۵۹	۳/۷۲۴	۳/۷۸۴
$c (\text{Å})$	۹/۶۰۰	۹/۶۰۰	۹/۶۰۰	۹/۵۱۵

#### ۴-۴-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس

شکل ۴-۱۷ طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های W1، W2 و W3 را نشان می‌دهد. در نمونه W1 گسیل‌هایی مربوط به ناحیه فرابنفش (UV) در طول موج‌های ۳۸۱ nm ( $3.25 \text{ eV}$ ) و ۴۱۲ nm ( $3.01 \text{ eV}$ ) دیده می‌شود. همچنین گسیل‌هایی با طول موج‌های ۴۳۷ nm ( $2.84 \text{ eV}$ )، ۴۵۰ nm ( $2.75 \text{ eV}$ ) و ۴۷۷ nm ( $2.60 \text{ eV}$ ) در ناحیه آبی و یک گسیل با طول موج ۵۲۰ nm ( $2.37 \text{ eV}$ ) در ناحیه قرمز دیده می‌شود.

۲/۳۸) در ناحیه سبز دارد. نمونه W3 علاوه بر قله‌های ذکر شده یک قله نیز در ناحیه فرابنفش در طول موج ۳۵۴ nm (۳/۵۰ eV) دارد. گسیل‌های نواحی فرابنفش ناشی از گسیل‌های مربوط به لبه نواری بوده و حاصل بازترکیب الکترون و حفره‌های ایجاد شده توسط نور در نوار رسانش و نوار ظرفیت



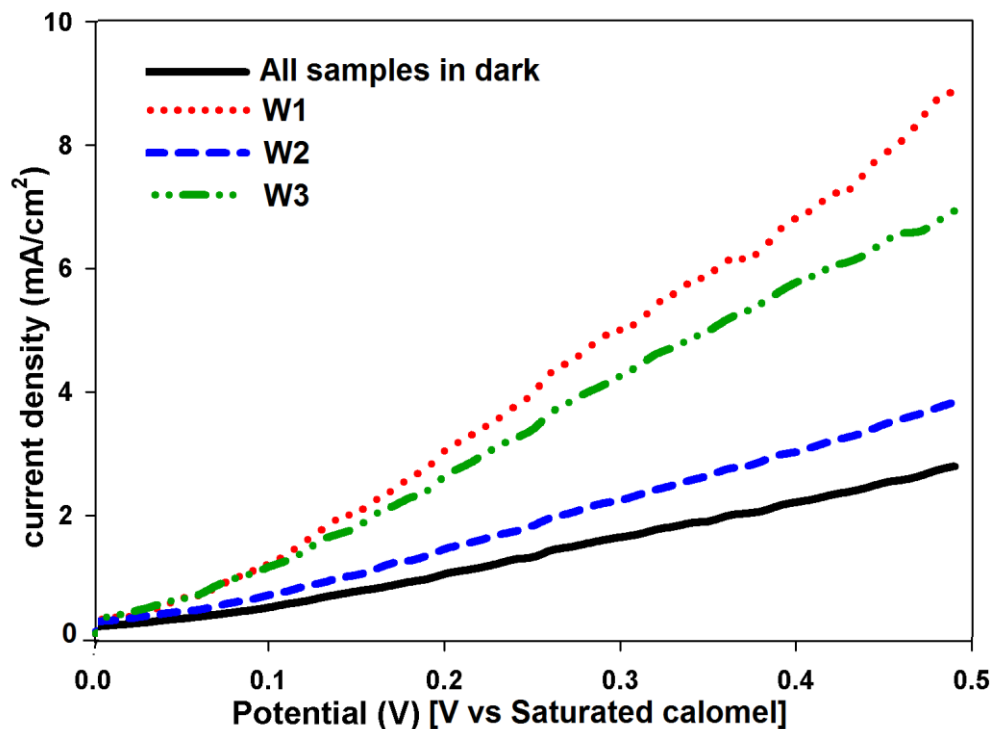
شکل ۴-۱۷ طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های بدست آمده در غلظت‌های متفاوت آب .

می‌باشند [۲۳].

طبق گزارش داوده و همکاران [۴۶] گسیل‌های با انرژی بالا (۳/۲۵ eV و ۳/۵۰ eV) متعلق به گذارهای نواری مستقیم و گسیل‌های با انرژی پایین (۳/۰۱ eV) متعلق به گذارهای نواری غیر مستقیم می‌باشند. منشاء گسیل‌هایی که در نواحی آبی و سبز مشاهده می‌شود ترازهایی هستند که در داخل گاف نواری بوجود آمده‌اند، این ترازها بدلیل وجود نقص‌های بلوری و جاهای خالی اتم اکسیژن در شبکه ایجاد می‌شوند [۴۷].

#### ۴-۴-۵- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه‌ها

شکل ۴-۱۸ نمودار جریان-ولتاژ را برای سه نمونه W1، W2 و W3 که تحت تابش نور لامپ جیوه ( $\lambda > 250 \text{ nm}$ ) قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد. چگالی جریان تاریکی برای هر سه نمونه تقریباً یکسان بوده و با یک نمودار نشان داده شده است. با توجه به طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها، گسیل‌هایی در نواحی فرابنفش و مرئی دیده شد. از آنجا که انرژی طول موج‌های لامپ جیوه بیشتر از گاف نواری نمونه‌ها می‌باشد در نتیجه در آنها جذب شده و سبب تولید فوتوجریان می‌شود. چنانچه دیده می‌شود نمونه W1 حساسیت بالاتری را نسبت به نمونه‌های دیگر از خود نشان می‌دهد که سبب تولید



شکل ۴-۱۸- چگالی جریان تاریکی و چگالی جریان با تابش لامپ جیوه برای سه نمونه W1، W2 و W3.

چگالی جریان بالاتری شده است. طبق گزارش لیم و همکارانش [۱۶] (بخش ۱-۳-۱) نمونه‌هایی که از کیفیت بلوری بالاتری برخوردار می‌باشند، حساسیت نوری بالاتری دارند. نمونه W1 که نسبت به دیگر نمونه‌ها کیفیت بلوری بالاتری دارد حساسیت بالاتری را از خود نشان داده است. پس از نمونه

W1، نمونه W3 از حساسیت نوری بالاتری نسبت به نمونه W2 برخوردار است. علت این امر می‌تواند متاثر از شکل گیری نانوذرات در سطح نمونه و در نتیجه افزایش سطح واقعی آن در مقایسه با نمونه W2 باشد. بنابر گزارش این گروه نیز تغییرات مورفولوژی می‌تواند بر روی حساسیت نوری نمونه تاثیر بگذارد.

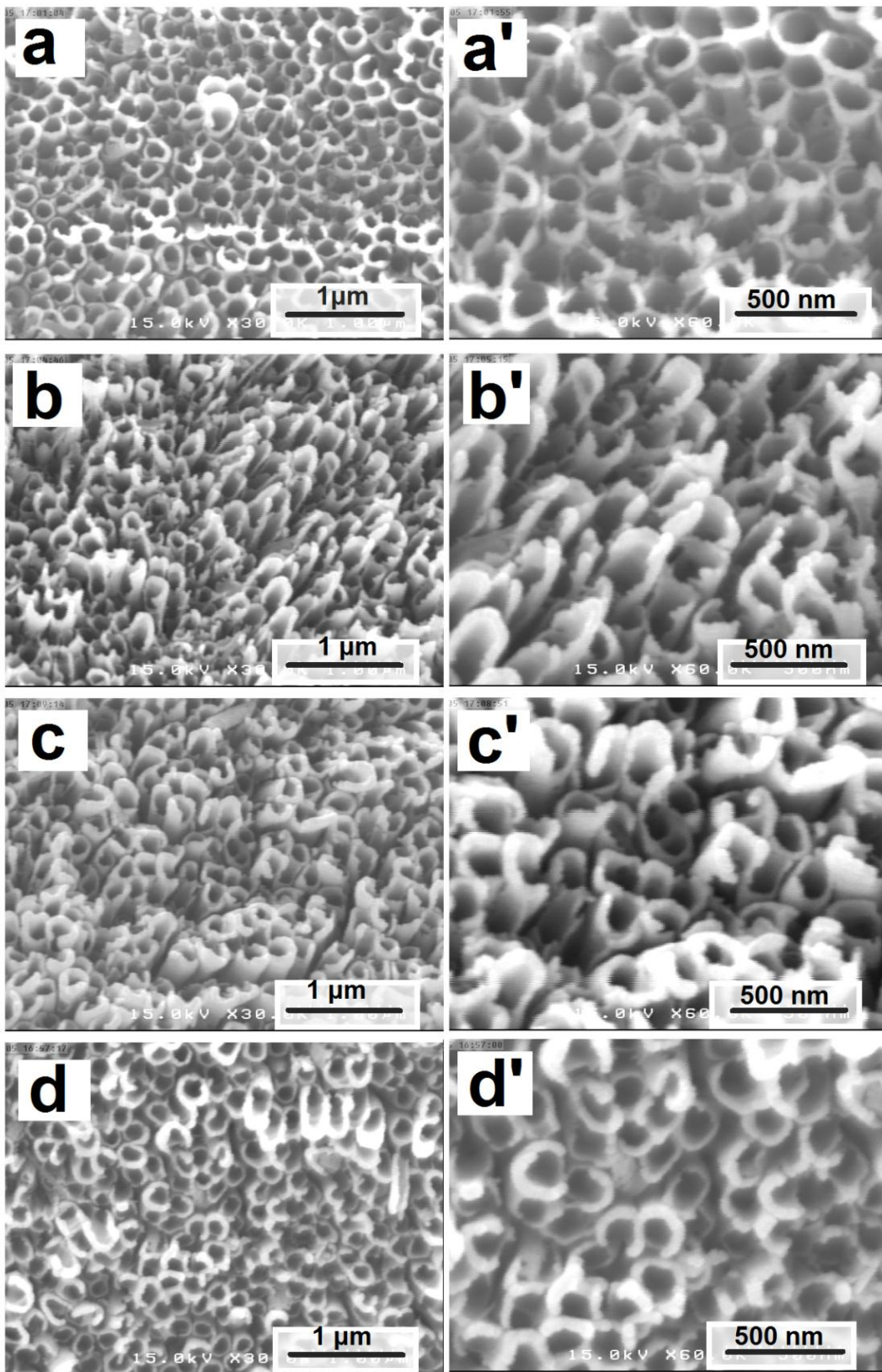
#### ۴-۵- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی نانوساختارهای $TiO_2$

##### ۴-۵-۱- مطالعه تغییرات جریان الکتریکی در مدار

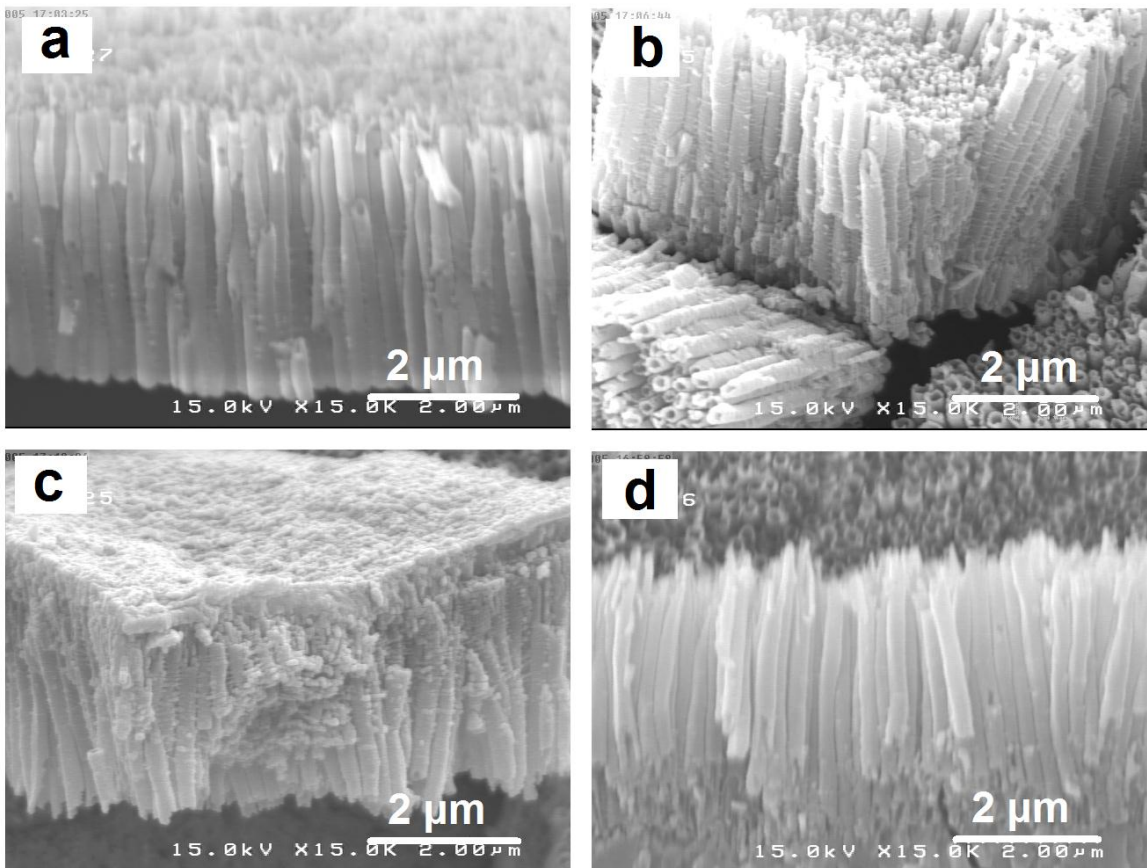
تغییرات جریان عبوری برحسب زمان برای فرایند آندیزاسیون ورقه تیتانیوم برای تمامی این سری از نمونه‌ها مطابق با شرایط نمونه V2 را می‌باشد. همه نمونه‌ها به جز یک نمونه پس از آندیزاسیون در این شرایط تحت عملیات بازپخت در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند که بترتیب با علائم A2، A3 و A4 نشان داده می‌شوند. نمونه بدون بازپخت با علامت A1 نشان داده شده است.

##### ۴-۵-۲- مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۱۹ تصاویر از بالای سطح  $TiO_2$  را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر آشکار است که مورفولوژی سطح همه نمونه‌ها به صورت نانولوله می‌باشد. قطر داخلی و ضخامت دیواره این نانولوله‌ها در نمونه A1 به طور میانگین به ترتیب ۱۳۵ nm و ۲۰ nm بوده و در نمونه‌های بازپخت شده A2، A3 و A4 قطر داخلی و ضخامت دیواره نانولوله‌ها تفاوت چندانی نداشته و تقریباً باهم یکسان بوده و بترتیب از مقادیری در حدود ۱۳۵ nm و ۳۵ nm برخوردارند. از نکات قابل ذکر آنکه دهانه نانولوله‌ها در نمونه‌هایی که تحت بازپخت قرار گرفته‌اند دچار شکستگی و بی-نظمی بیشتری نسبت به حالت بدون بازپخت هستند. شکل ۴-۲۰ نشانگر تصویر سطح مقطع نانولوله-



شکل ۴-۱۹ - تصاویر FESEM از بالا برای نمونه بدون بازیخت (a) A1 و پس از بازیخت: (b) A2، (c) A3 و (d) A4. تصاویر a', b', c' و d' بترتیب تصاویری با بزرگنمایی بالاتر از a, b, c و d می‌باشند.



شکل ۴-۲۰- تصاویر سطح مقطعی نمونه‌ها A1 (a)، A2 (b)، A3 (c) و A4 (d).

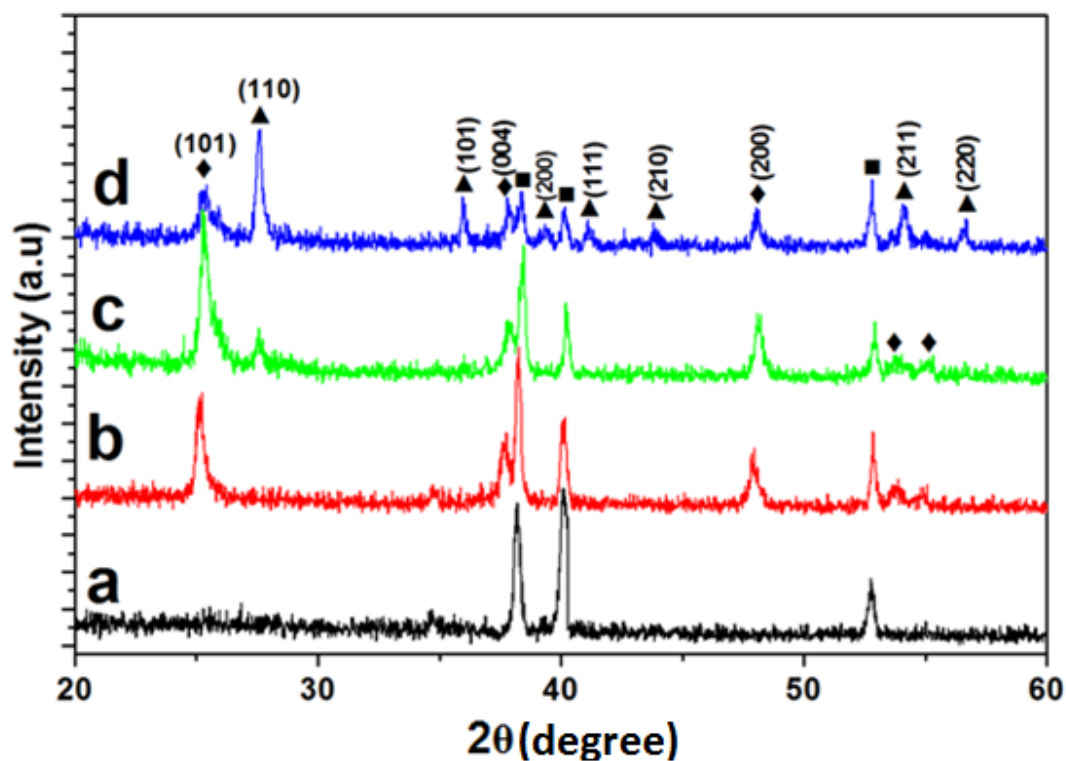
های تشکیل شده را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر دیده می‌شود که طول نانولوله‌ها از حدود  $3/5 \mu\text{m}$  در نمونه A1 به ترتیب به حدود  $2/8$ ،  $2/5$  و  $2/4$  میکرومتر در نمونه‌های A2، A3 و A4 کاهش یافته است. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که انجام عمل بازپخت در دماهای بالاتر به کوتاه شدن طول نانولوله‌ها منجر گردیده است.

#### ۴-۵-۳- مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۲۱ طیف پراش پرتو X مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که در نمونه A1 فقط قله‌های فلز تیتانیوم وجود داشته و اثری از قله‌های دی‌اکسید تیتانیوم نیست که می‌تواند به معنی آمورف بودن نمونه تلقی گردد. لکن پس از بازپخت این وضعیت تغییر یافته و نانولوله‌ها



ساختار بلورین بخود گرفته‌اند. در این مورد نمونه A2 دارای ساختار چهار گوشه بسببوری با فاز خالص آناتاس بوده و از جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) در حدود زاویه ۲۵/۳ درجه برخوردار بوده و در نمونه A3 علاوه بر جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) در فاز آناتاس از قله‌ایی در زاویه ۲۷/۵ درجه متعلق به فاز روتایل برخوردار است. سرانجام نمونه A4 دارای ساختار چهار گوشه بسببوری با فاز غالب روتایل و جهت رشد ترجیحی (۱۱۰) می‌باشد ولی قله‌های فاز آناتاس هنوز در آن وجود دارند. این طیف‌ها بیانگر این موضوع هستند که گذار فازی در ساختار بلوری TiO<sub>2</sub> در حدود دمای ۶۰۰ °C شروع می‌شود و با افزایش دما فاز آناتاس تبدیل به فاز روتایل می‌گردد. این نتایج با نتایج گروه الیوو و همکاران [۴۸] در تطابق می‌باشد.



شکل ۴-۲۱- طیف XRD نانو ساختار TiO<sub>2</sub> برای نمونه‌های A1 (a)، A2 (b) و A3 (c) و A4 (d) (◆: آناتاس ، ▲: روتایل و ■: تیتانیوم)

چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورکها (جدول ۴-۷) نشان می‌دهد اندازه بلورکها در صفحه (۱۰۱) فاز آناتاس با افزایش دمای بازپخت کاهش یافته است. همچنین اندازه بلورکها (جدول ۴-۸) در صفحه (۱۱۰) در فاز روتایل با افزایش دمای بازپخت کاهش یافته است. تفاوت اندک در زاویه  $2\theta$  را می‌توان به نواقص ذاتی بلوری (تهی‌جا‌های اکسیژن در شبکه) نسبت داد.

جدول ۴-۷- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۰۱) در فاز آناتاس، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه-های  $TiO_2$  در دماهای بازپخت مختلف.

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	D(nm)
A2	۲۵/۳۴	۰/۳۷	۲۱/۹
A3	۲۵/۳۶	۰/۴۳	۱۸/۶
A4	۲۵/۳۷	۰/۵۷	۱۴/۲

جدول ۴-۸- مقادیر زاویه‌ایی قله پراش (۱۱۰) در فاز روتایل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه-های  $TiO_2$  در دماهای بازپخت مختلف.

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	D(nm)
A3	۲۷/۵۸	۰/۲۵	۳۲/۶
A4	۲۷/۵۶	۰/۳۴	۲۳/۹

با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیفها و رابطه براگ (۲-۲) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ایی این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۲-۳) محاسبه کرد. نتایج مربوط به این

محاسبات برای نمونه‌ها در جدول ۴-۹ آمده است. مقادیر  $a$  و  $c$  تفاوت اندکی را از مقادیر ایده‌آل تک بلوری وابسته به کارت‌های JCPDS نشان می‌دهند که می‌تواند ناشی از وجود نواقص بلوری باشد.

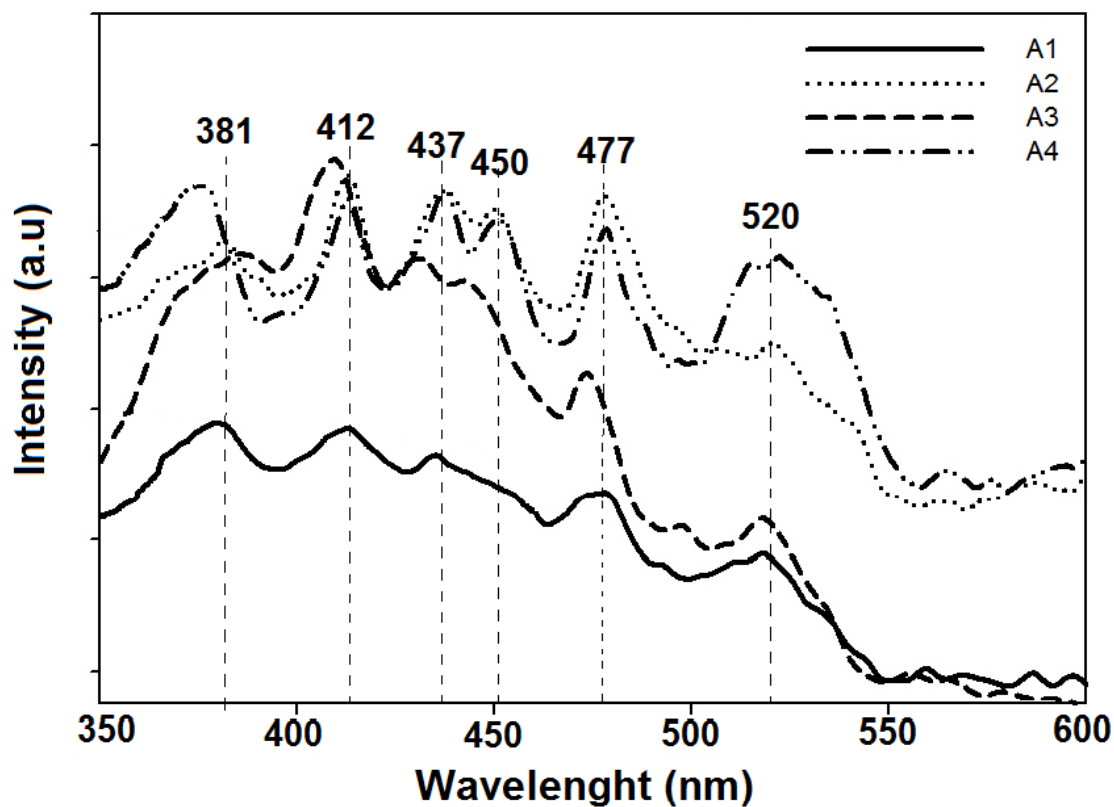
جدول ۴-۹- مقادیر ثوابت شبکه‌ای  $a$  و  $c$  برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارت‌های JCPDS.

نمونه	A2	A3	A4	کارت‌های JCPDS استاندارد
$a$ (Å) (Anatase)	۳/۷۲۳	۳/۷۷۶	۳/۷۷۳	۳/۷۸۴
$c$ (Å) (Anatase)	۹/۵۰۱	۹/۵۰۶	۹/۵۰۸	۹/۵۱۵
$a$ (Å) (Rutile)	--	۴/۵۶۸	۴/۵۷۱	۴/۵۸۴
$c$ (Å) (Rutile)	--	۲/۹۷۵	۲/۹۷۹	۲/۹۵۳

#### ۴-۵-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس

به منظور مطالعه ساختار نواری و موقعیت یابی حالت‌های جایگزیده در آن می‌توان از اندازه-گیری طیف فوتولومینسانس ماده استفاده کرد. شکل ۴-۲۲ این اندازه‌گیری را برای نمونه‌های A1، A2، A3 و A4 نشان می‌دهد. در نمونه A1 گسیل‌هایی مربوط به ناحیه فرابنفش (UV) در طول موج-های ۳۸۱ nm ( $3/25 \text{ eV}$ ) و ۴۱۲ nm ( $3/01 \text{ eV}$ ) دیده میشود. همچنین گسیل‌هایی متعلق به ناحیه آبی و سبز وجود دارد که در شکل نشان داده شده‌اند. وضعیت مشابهی در نمونه‌های A2، A3 و A4 در ناحیه فرابنفش، آبی و سبز وجود دارد که بر روی شکل نشان داده شده است. نمونه A3 در طول موج ۴۱۲ nm و A4 در طول موج ۳۸۱ nm جابجایی اندکی به سمت انرژی‌های بالاتر دارند که می‌تواند به دلیل وجود هردو فاز آناتاس و روتایل در این نمونه‌ها باشد. گسیل‌های نواحی فرابنفش،

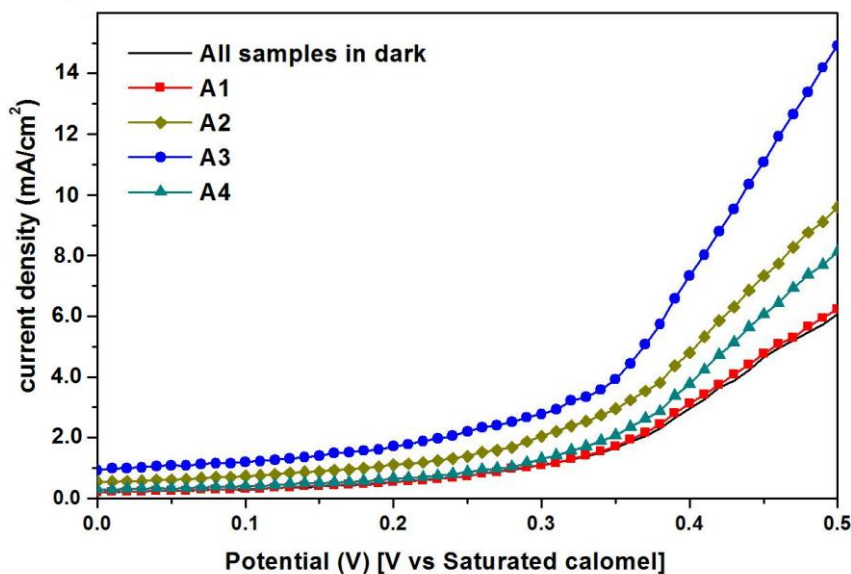
۴۱۲nm (۳/۰۱ eV) و ۳۸۱nm (۳/۲۵ eV) ناشی از گسیل‌های مربوط به لبه نواری می‌باشد و حاصل بازترکیب الکترون حفره‌های ایجاد شده توسط نور می‌باشد. طبق گزارش داوده و همکاران [۴۶] گسیل‌هایی با انرژی بالا (۳/۲۵ eV) متعلق به گذارهای مستقیم بوده و گسیل‌های پایین (eV) (۳/۰۱) متعلق به گذارهای غیرمستقیم می‌باشند. همچنین دیگر گسیل‌های نواحی آبی و سبز مربوط به ترازهای کم عمق در گاف انرژی ناشی از نقایص بلوری و تهی‌جا‌های اکسیژن باشد که باعث ایجاد ترازهایی در زیر نوار رسانش (داخل گاف انرژی) می‌شوند [۲۳].



شکل ۴-۲۲ طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌ها در دماهای بازپخت متفاوت.

#### ۴-۵-۵- مطالعه خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه‌ها

شکل ۴-۲۳ نمودار جریان-ولتاژ را برای چهار نمونه A1، A2، A3 و A4 که تحت تابش نور لامپ جیوه قرار گرفته‌اند، نشان می‌دهد. چگالی جریان تاریکی برای هر چهار نمونه تقریباً یکسان بوده و با یک نمودار نشان داده شده است. با توجه به طیف فوتولومینسانس، نمونه‌ها گسیل‌هایی در نواحی فرابنفش و مرئی دارند. از آنجا که انرژی طول موج‌های لامپ جیوه بیشتر از گاف نواری نمونه‌ها می‌باشد در آنها جذب شده و سبب تولید فوتوجریان می‌شود. در این بین چنانچه دیده می‌شود نمونه A3 حساسیت بالاتری را نسبت به نمونه‌های دیگر از خود نشان داده و که سبب تولید چگالی جریان بالاتری شده است. نمونه A3 نسبت به دیگر نمونه‌ها کیفیت بلوری بالاتری دارد و فاز قالب آن آناتاس بوده ولی در آن فاز روتایل نیز وجود دارد. این نتایج همچنین حاکی از آن است که بعد از نمونه A3 نمونه A2 که حاوی فاز آناتاس خالص است فوتوجریان بالاتری دارد. فوتوجریان مربوط به نمونه A1 تقریباً با جریان تاریکی یکسان است که احتمالاً می‌تواند بدلیل آمورف بودن نمونه باشد. به طور تجربی دیده شده است که دی‌اکسید تیتانیوم در فاز مخلوط (آناتاس با مقدار کمی روتایل) بازدهی فوتوالکتروشیمیایی بالاتری را از خود نشان می‌دهد [۵۰].



شکل ۴-۲۳- چگالی جریان تاریکی و چگالی جریان با تابش لامپ جیوه برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف.

## نتیجه گیری

در این پایان نامه خواص فیزیکی نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) را که به روش آندیزاسیون شیمیایی رشد داده ایم، مورد بررسی قرار دادیم.

ابتدا اثر ولتاژ آندیزاسیون بر روی شکل‌گیری نانوساختارهای  $\text{TiO}_2$  بر روی ورقه تیتانیوم در محدوده ولتاژ ۵۰-۹۰ مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان دهنده تشکیل نانولوله‌هایی با ضخامت دیواره ۲۵-۴۵ نانومتر و قطر داخلی ۱۱۵-۱۴۵ نانومتر بر روی زیرلایه تیتانیومی می‌باشند که بیانگر افزایش ضخامت دیواره و قطر داخلی نانولوله‌ها با افزایش ولتاژ آندیزاسیون می‌باشد. طیف XRD نمونه‌ها نشان دهنده ساختار چهار گوشه بسلوری با جهت‌گیری ترجیحی (۱۰۱) در فاز آناتاس است. این طیف‌ها بیانگر افزایش شدت نسبی قله ترجیحی با افزایش ولتاژ می‌باشند. ثوابت شبکه بدست آمده از آنالیز طیف‌های XRD تا حد قابل قبولی با مقادیر کارت‌های JCDPS همخوانی دارد. طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها بیانگر گسیل‌هایی در ناحیه فرابنفش با انرژی eV ۳/۲۵ و eV ۳/۰۱ متعلق به گذارهای مستقیم و غیر مستقیم گاف نواری می‌باشد. همچنین بر اثر تشکیل ترازهای انرژی وابسته به ناکاملی‌های بلوری در داخل گاف نواری گسیل‌هایی در نواحی آبی و سبز نیز مشاهده شد. مشخصه جریان-ولتاژ نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش بیانگر حساسیت نوری بالاتر نمونه بدست آمده در ۹۰ ولت بود.

در بررسی دمای محلول در گستره ۰-۴۰ ولت مورفولوژی سطح لایه‌ها به صورت نانولوله می‌باشد. این نانولوله‌ها دارای قطر داخلی ۵۰-۱۷۰ نانومتر و ضخامت دیواره ۲۰-۴۰ نانومتر می‌باشند که نشان دهنده آن است که با افزایش دما قطر داخلی افزایش پیدا کرده و ضخامت دیواره نانولوله‌ها کم شده است. نمونه‌ها دارای ساختار چهار گوشه بسلوری با جهت‌گیری ترجیحی (۱۰۱) در فاز آناتاس می‌باشند که با افزایش دما شدت نسبی این قله افزایش می‌یابد. این نمونه‌ها نیز گسیل‌هایی متعلق به گذارهای مستقیم و غیر مستقیم متعلق به گاف نواری با انرژی eV ۳/۲۵ و eV ۳/۰۱ در ناحیه فرابنفش و گذارهایی در نواحی آبی و سبز مربوط به نواقص بلوری دارند. همچنین طیف

فوتولومینسانس متعلق به نمونه بدست آمده در  $40^{\circ}\text{C}$  جابجایی کمی را به سمت انرژی‌های بیشتر از خود نشان می‌دهد. مشخصه‌یابی فوتوالکتروشیمیایی نشان دهنده حساسیت نوری بالاتر نمونه بدست آمده در  $40^{\circ}\text{C}$  می‌باشد.

کمیت مورد مطالعه دیگر غلظت آب در محلول الکترولیت، که در گستره  $10-30$  درصد حجمی است، می‌باشد. تصاویر FESEM حاکی از شکل‌گیری نانوساختارهای نانولوله‌ای با قطر داخلی و ضخامت  $100$  و  $30$  نانومتر و نانوذراتی با قطر حدود  $40$  nm می‌باشد. همچنین خوشه‌های ستاره‌شکلی نیز در نمونه بدست آمده در غلظت  $30$  درصد حجمی آب دیده می‌شود. طیف XRD این نمونه‌ها بیانگر ساختار چهار گوشه بسببوری با جهت‌گیری ترجیحی  $(101)$  در فاز آناتاس برای آنها می‌باشد. دیده می‌شود شدت نسبی این قله با افزایش غلظت آب کاهش یافته است. طیف فوتولومینسانس بیانگر وجود گسیل‌هایی در ناحیه فرابنفش متعلق به گذارهای لبه نواری و گسیل‌هایی در نواحی آبی و سبز مربوط به تازهای ناشی از نواقص بلوری می‌باشد. نمونه بدست آمده با  $10$  درصد حجمی آب که ساختار نانولوله‌ای دارد حساسیت نوری بالاتری را نسبت به دیگر نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد.

در بررسی اثر بازپخت نمونه‌ها بعد از فرایند آندیزاسیون در بازه دمایی  $500-700$  درجه سلسیوس مورد بازپخت قرار گرفتند. مورفولوژی سطح نمونه‌ها به صورت نانولوله بوده که دارای قطر داخلی  $135$  nm و ضخامت  $35$  nm می‌باشد که بیانگر آن می‌باشد که با بازپخت قطر داخلی و ضخامت نانولوله‌ها تغییر چشمگیری ندارد. تصاویر FESEM گرفته شده از سطح مقطع نمونه‌ها نشان داد که طول نانولوله‌ها از  $3/5$   $\mu\text{m}$  در شرایط بدون بازپخت به  $2/4$   $\mu\text{m}$  در دمای بازپخت  $700^{\circ}\text{C}$  رسیده است که بیانگر کاهش طول نانولوله‌ها با افزایش دمای بازپخت است. طیف XRD برای نمونه بازپخت نشده بیانگر بلوری نشدن لایه‌ها در حالت بدون بازپخت می‌باشد. این طیف‌ها نشان می‌دهد که در دمای  $^{\circ}\text{C}$   $500$  نمونه‌ها دارای ساختار چهار گوشه بسببوری با جهت‌گیری ترجیحی  $(101)$  در فاز آناتاس بوده و با افزایش دمای بازپخت به  $600^{\circ}\text{C}$  قله ترجیحی همان  $(101)$  فاز آناتاس می‌باشد ولی قله  $(110)$

فاز روتایل نیز در آن دیده می‌شود. در دمای بازپخت  $700^{\circ}\text{C}$  راستای (۱۱۰۹) از فاز روتایل جهت ترجیحی می‌باشد ولی فاز اناتاس نیز در آن وجود دارد. این نتایج بیانگر گذار فازی از آناتاس به روتایل در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. طیف فوتولومینسانس بیانگر گسیل‌هایی در ناحیه فرابنفش متعلق به گذارهای لبه نواری می‌باشد. مشخصه‌یابی فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌ها نشان دهنده آن است که نمودار جریان-ولتاژ برای نمونه بازپخت نشده در حالت نورتابی تقریباً همانند حالت تاریکی می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که نمونه بازپخت شده در  $600^{\circ}\text{C}$  دارای بیشترین حساسیت نسبت به نور لامپ جیوه می‌باشد.



## پیشنهادات

در ادامه این تحقیقات موارد ذیل پیشنهاد می‌گردد:

- ۱- بررسی اثر نوع و غلظت اسید بکار رفته بر روی خواص فیزیکی و فوتوالکتروشیمیایی.
- ۲- بررسی اثر تابش نور فرابنفش در حین فرایند آندیزاسیون شیمیایی بر مورفولوژی نمونه‌ها.
- ۳- استفاده از یک حلال الکترولیت دیگر به غیر از اتیلن گلیکول، جهت آرایش نانولوله های  $TiO_2$  با عناصر فلزی و غیر فلزی از قبیل Fe، C و N.
- ۴- مطالعه روش آندیزاسیون شیمیایی بر روی دیگر فلزات از قبیل مس و تنگستن.

- [1] Michael Kohler and Wolfgang Fritzsche, *Nanotechnology*, Wiley-VCH (2007).
- [2] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Physical L Review B*. **15** (1977) 3229-3225.
- [3] X. Zhai, J. Jiang, L. Angew, *Chem., Int. Ed.* **44** ( 2005) 5115-5121.
- [4] Pierre.A. C, Pajonk. G. M, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4243-4248.
- [5] Wu. J. J, Yu. C. C, *J. Phys. Chem.B.* **108** ( 2004) 3377-3382.
- [6] Wu.J. M, Shih.H. C, Wu.W.T, *Chem. Phys. Lett.* **413** (2005) 490-495.
- [7] Liu. S, Huang. K, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **85** (2004)125-131.
- [8] Yahya Alivov, Michael Klopfer, Sabee Molloy, *Nanotechnology.* **21** (2010) 505706 (5pp).
- [9] Mingxia Xia, Qinglin Zhang, Hongxing Li, Guozhang Dai, Hongchun Yu, Taihong Wang, Bingsuo Zou, Yanguo Wang, *Nanotechnology.* **20** (2009) 055605 (8pp).
- [10] Wen. B, Liu. C, Liu. Y, *New J. Chem.* **29** ( 2005) 969-975.
- [11] Haripriya E. Prakasam, Karthik Shankar, Maggie Paulose, Oomman K.Varghese, Craig A. Grimes, *J. Phys. Chem. C.* **111** (2007) 7235-7241.
- [12] Wu. J.M, *J. Cryst. Growth.* **269** (2004) 347-357.
- [13] Akshay Kumar, Anuj R. Madaria, Chongwu Zhou, *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010) 7787–7792.
- [14] Ulrike Diebold, *Surface Science Reports* . **48** (2003) 53-249.
- [15] Chin. Jung Lin , Yi. Hsien Yu , Szu. Ying Chen , and Ya. Hsuan Liou, *Engineering and Technology.* **65** (2010) 1094-1099.
- [16] Y.C. Lim, Z.Zainal, M.Z.Hussein, W.T.Tan, *Malaysian Journal of Chemistry.* **11**(2009)129-135.
- [17] Chin Wei Lai, Srimala Sreekantan, *Journal of Nanomaterials.* **2011** (2011) 142463, 7 pages.
- [18] Zainovia Lockman, Srimala Sreekantan, Syahriza Ismail, L. Schmidt. Mende, J.L.Mac Manus Driscoll, *Journal of Alloys and Compounds* **503** (2010) 359–364.

- [19] R.Mechiakh, R.Bensaha, *Acta Cryst.***63** (2007) 241-247.
- [20] Srimala Sreekantan , Roshasnorlyza Hazan, Zainovia Lockman, *Thin Solid Films.* **518** (2009) 16–21.
- [21] Jingfei Chen, Jia Lin, Xianfeng Chen, *Journal of Nanomaterials.* **2010** (2010) .
- [22] H Yin, H Liu, W.Z Shen, *Nanotechnology.* **21** (2010) 035601 (7pp).
- [23] Srimala Sreekantan, Khairul Arifah Saharudin, Zainovia Lockman, Teoh Wah Tzu, *Nanotechnology.* **21** (2010) 365603 (8pp).
- [24] Elton N. Kaufmann, *John Wiley & Sons, Inc.* (2003).
- [25] [http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM principle.html](http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM_principle.html).
- [26] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science.* **252** (2006) 7844–7848.
- [27] Brent Fultz, James Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer (2007).
- [28] J.F. Smith , *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25** (2004) 497-506.
- [29] Timothy H. Gfroerer, Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* (2000).
- [30] Craig J. Sansonetti, Marc L. Salit, Joseph Reader. *APPLIED OPTICS* . **35**( 1996) 74-77.
- [31] S. J. Limmer, T. P. Chou, G. Z. Cao, *Journal of Materials Science.* **39** (2004)895-901.
- [32] Chongmu Lee, Changyun Jin, Hyunsoo Kim, Hyoun Woo Kim, *Current Applied Physics.* **10** (2010) 1017–1021.
- [33] ] Chae. S. Y, Park. M. K, Lee. S. K, Kim. T. Y, Kim. S. K, Lee. W. I, *Chem. Mater.* **15**(2003) 3326-3332.
- [34] Zhongbiao Wu, Sen Guo, Haiqiang Wang , Yue Liu. *Electrochemistry Communications.* **11** (2009) 1692–1695.
- [35] Jyh-Ming Wu, HanC Shih, Wen-Ti Wu, *Nanotechnology.* **17** (2006) 105–109.
- [36] Lei. Y, Zhang. L. D, Fan. J. C, *Chem. Phys. Lett.***338**(2001) 231-238.
- [37] Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, *Chem. Rev.***107** (2007) 2891–2959.

- [38] Craig A. Grimes, Gopal K. Mor, TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications. *Springer* (2009).
- [39] J. M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**(2005) 2100-2108.
- [40] Z. Su, W. Zhou, *Adv. Mater.* **20** (2008) 3663-3669.
- [41] T. P. Feist, and P. K. Davies, *J. Solid State Chem.* **101**(1992) 275-282.
- [42] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* **90** (2006) 2011–2075.
- [43] K. Rajeshwar, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, *Encyclopedia of Electrochemistry*. Chapter 1, pp. 3 -53, Wiley VCH, Weinheim (2001).
- [44] F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio, *Electrochimica Acta.* **55** (2010) 2246-2251.
- [45] Can Wang, B.L. Cheng, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang, *Thin Solid Films.* **485** (2005) 82 – 89.
- [46] Daude N, Gout C, Jounin C, *Phys. Rev. B.* **15** (1977) 3229-3235.
- [47] Withana S, Micha T, *J. Electrochem. Soc* **129** (1982) 1240-1245.
- [48] Yahya Alivov, Mahesh Pandikunta, Sergey Nikishin, Z. Y. Fan, *Nanotechnology.* **20** (2009) 225602 (6pp).
- [49] Shi J, Chen J, Feng Z, Chen T, Lian Y, Wang X, Li C, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 693-699.
- [50] Hsyi-En Chenga, Chia-Chuan Chen, *Journal of The Electrochemical Society*, **155** (2008) 604-607.
- [51] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Akira Fujishima, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (2005) 8269–8285.

## **Abstract**

In this study we have studied morphological, structural, optical and photo-electrochemical properties of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanostructures grown by chemical anodization on titanium foil. In order to characterize our samples we have used various apparatus including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), photoluminance (PL) and the current-voltage (I-V) measurements.

The studied samples in this research are prepared using ethylene glycol electrolyte solution together with ammonium fluoride (acid) in different conditions of applied voltage, temperature of electrolyte solution, concentration of water in electrolyte and annealing temperature. FESEM images indicate the formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different aspects of internal diameter, wall thickness and length in different growth conditions. X-ray diffraction spectra of the samples indicate the formation of samples in polycrystalline structure in anatase phase with (101) as the preferred orientation and in some instances of rutile phase with (110) as the main orientation. The PL spectra show emissions in the ultraviolet (band to band recombination), blue and green (crystal defect-related recombinations) regions. The photo-electrochemical properties of the samples (the I-V measurements) in dark and under ultraviolet irradiation show that not only the surface morphology but also the crystallinity of the sample affects on its light sensitivity.

**Keywords:** titanium dioxide, nanostructure, chemical anodization, morphology, structural properties, optical properties, photo-electrochemical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

**Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>  
Nanostructures**

By:

**Mohammad Amiri Shahrivar**

Supervisor:

**Dr. Hosein Eshghi**

February 2012