

تأثیر کاشت یون بر گاف انرژی نانولوله‌های TiO_2 سنتز شده به روش آندایزینگ

زهرا جدی سلطان‌آبادی^۱، نگین پیش‌کار^۱

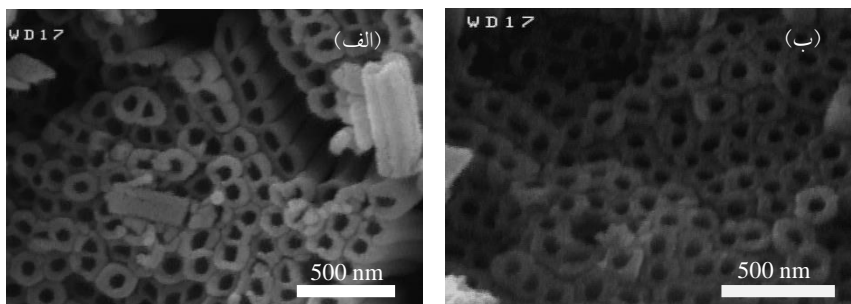
^۱باشگاه پژوهشگران جوان، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

چکیده

نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به علت داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار خوب، از مهم‌ترین مواد نانومتری هستند که مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر کاشت یون نیتروژن بر خواص اپتیکی نانولوله‌های تشکیل شده است. نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم توسط فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی در الکترولیت بر پایه‌ی اتیلن‌گلیکول حاوی نمک آمونیوم فلوراید و آب یونیزه تولید شدند و سپس نانولوله‌های سنتز شده تحت تیمار بمباران یونی قرار گرفتند. جهت بررسی تأثیر بمباران یونی بر روی خواص فیزیکی نانولوله‌های تیتانیا، مورفولوژی، ساختار فازی و خواص اپتیکی نانولوله‌ها به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز طیف‌سنجی فتولومینسانس (PL) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده تأثیر مثبت کاشت یون بر روی خواص اپتیکی نانولوله‌ها است به طوری که کاشت یون سبب تغییر در پاسخ اپتیکی و کاهش گاف انرژی نانولوله‌ها شده است.

کلید واژه: نانولوله‌های TiO_2 ، آندایزینگ، کاشت یون، گاف انرژی

در سال‌های اخیر، نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به طور گسترده به سبب کاربردهایشان در زمینه‌های مختلف مانند سلول‌های خورشید و فتوکاتالیست‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند [۱، ۲]. نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به سبب فعال بودن تحت نور فرابنفش تنها می‌توانند کمتر از ۴ درصد از نور خورشید را استفاده کنند که در خیلی از کاربردها این نانساختار را با محدودیت مواجه کرده است. بنابراین روش‌های مختلفی جهت توسعه جذب نوری در ناحیه‌ی مرئی انجام شده است [۳-۶]. در این پژوهش با استفاده از کاشت یون نیتروژن بر روی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم، گاف انرژی کاهش پیدا کرد. آندایز در حمام الکترولیت شامل دو الکترود Ti به عنوان آند و Pt به عنوان کاتد، با ولتاژ اعمالی ۷۰ ولت به مدت ۱ ساعت انجام شد. الکترولیت شامل اتیلن‌گلیکول، نمک آمونیوم فلوراید و آب دی‌یونیزه است. بعد از سنتز نانولوله‌ها، یکی از نمونه‌ها تحت بمباران با یون‌های نیتروژن با انرژی ۳۰ کیلو الکترون-ولت و دز 1×10^{17} یون در سانتی‌متر مربع قرار گرفت. نمونه دیگر هم بدون بمباران یونی به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. هر دو نمونه تحت تیمار حرارتی (آنیل) در کوره‌ی فشار هوا در دمای $400^\circ C$ به مدت یک ساعت قرار گرفتند. شکل ۱ تصاویر FESEM نانولوله‌های رشد یافته قبل از بمباران یونی (شکل ۱-الف) و بعد از بمباران یونی (شکل ۱-ب) را نشان می‌دهد.



شکل ۱: تصاویر FESEM نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (الف) تیمار نشده و (ب) تیمار شده با بمباران یونی تحت دز 1×10^{17} یون در سانتی‌متر

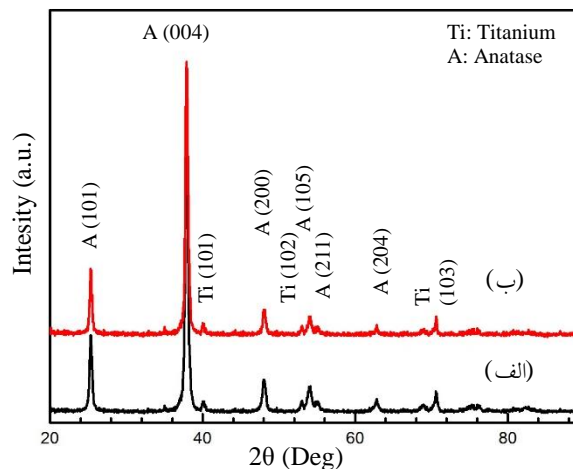
مربع

با توجه به شکل مشخص است که در هر دو نمونه، نانولوله‌ها با موفقیت شکل گرفته‌اند. تفاوت آشکاری بین نانولوله‌های تیمار شده و تیمار نشده مشاهده نمی‌شود بنابراین کاشت یون بر مورفولوژی نانولوله‌ها تاثیر منفی نداشته است و سبب تخریب نشده است.

شکل ۲ الگوهای پراش پرتوی ایکس نانولوله‌های تیمار نشده و تیمار شده توسط بمباران یونی را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش مربوط به تیتانیوم و فاز آناتاز در هر ۲ نمونه تیمار نشده و تیمار شده مشاهده می‌شود. هیچ پیک دیگری مانند روتایل و بروکیت مشاهده نمی‌شود، که به دلیل دمای آنیل حرارتی می‌باشد. با استفاده از عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع می‌توان اندازه‌ی دانه‌ی کریستالی را محاسبه کرد. به کمک رابطه‌ی شرر (رابطه‌ی ۱) اندازه‌ی دانه‌ی کریستالی برحسب پهنای پیک در نصف ارتفاع بدست می‌آید [۷].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

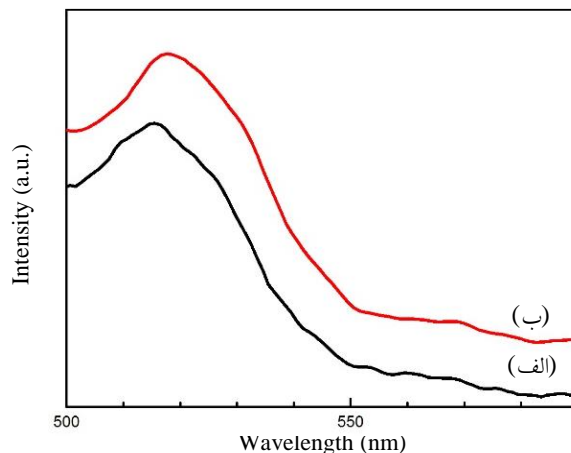
که در این رابطه D اندازه‌ی دانه‌ی کریستالی، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع مربوط به صفحه‌ی (۱۰۱) در زاویه‌ی 2θ مربوط به آن، K ثابت معین با مقدار حدوداً ۰/۹۴ و λ طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است. اندازه‌ی دانه برای نمونه‌ی تیمار نشده با کاشت یون حدود ۱۹/۶۳ نانومتر تخمین زده شد. این اندازه برای نمونه‌ی تیمار شده به حدود ۳۱/۶۹ نانومتر افزایش یافت. بنابراین می‌توان دریافت که کاشت یون می‌تواند سبب تغییر در خواص ساختاری و بویژه در سایز دانه شود.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (الف) تیمار نشده و (ب) تیمار شده با بمباران یونی تحت دز 1×10^{17} یون در سانتی‌متر مربع

طیف فتولومینسانس نانولوله‌های تهیه‌شده در ۳۸۰ نانومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک PL نانولوله‌های تیمار نشده و تیمار شده توسط بمباران یونی به ترتیب در حدود ۵۱۵ نانومتر و ۵۱۸ نانومتر آشکار شده است. با توجه به نتایج مشاهده شده در مکان پیک نمونه‌ها، مشخص است که پیک مربوط به نانولوله‌های تیمار شده به سمت طول موج‌های بلندتر و در نتیجه گاف انرژی کمتر منتقل شده است. این کاهش در مقدار گاف انرژی می‌تواند به سبب تفاوت در سایز کریستالی

باشد. با توجه به گزارشات بدست آمده، با افزایش سایز کریستالی مقدار گاف انرژی کاهش می یابد که این کاهش می تواند مربوط به محدودیت کوانتومی باشد [۸]. بنابراین تیمار توسط بمباران یونی با یون های نیتروژن می تواند سبب تغییر در مکان پیکها به سمت طول موج های بزرگتر شده و در نتیجه سبب پاسخ اپتیکی بهتر می شود.



شکل ۳: طیف فتولومینسانس نانولوله های دی اکسید تیتانیوم (الف) تیمار نشده و (ب) تیمار شده با بمباران یونی تحت دز 1×10^{17} یون در سانتی متر مربع

نتیجه گیری

بنابراین کاشت یون نیتروژن روشی موثر در بهینه سازی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم است که می تواند سبب تغییر در ساختار نانولوله ها شود که این تغییرات می تواند سبب بهبود پاسخ اپتیکی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم شده و کاهش در مقدار گاف انرژی مشاهده شود.

مراجع

- [1] W. C. Chen, M. H. Yeh, L. Y. Lin, R. Vittal and K. C. Ho, Double-wall TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells: A study of growth mechanism, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6** (2018) 3907–3915.
- [2] T.A. Otitoju, A.L. Ahmad, B.S. Ooi, Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **47** (2017) 19–40
- [3] S. D. Delekar, A. D. Dhodamani, K. V. More, Structural and Optical Properties of Nanocrystalline TiO₂ with Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Photovoltaic Studies Using Ru (II) Sensitizers *ACS Omega*, **3** (2018) 2743–2756.
- [4] H. Y. Wang, G. M. Wang, Y. C. Ling, M. Lepert, C. C. Wang, J. Z. Zhang and Y. Li, Photoelectrochemical study of oxygen deficient TiO₂ nanowire arrays with CdS quantum dot sensitization, *Nanoscale*, **4** (2012) 1463–1466.
- [5] Z. Gyori, Z. Konya and A. Kukovecz, Visible light activation photocatalytic performance of PbSe quantum dot sensitized TiO₂ Nanowires, *Appl. Catal. B-Environ*, **179** (2015) 583–588.
- [6] M. Z. Ge, C. Y. Cao, J. Y. Huang, S. H. Li, S. N. Zhang, S. Deng, Q. S. Li, K. Q. Zhang and Y. K. Lai, Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review, *Nanotechnology Rev*, **5** (2015) 0049.
- [7] V. Vetrivel, K. Rajendran, V. Kalaiselvi, Synthesis and characterization of Pure Titanium dioxide nanoparticles by Sol-gel method, *Chemtech Res*, **7** (2015) 1090–1097.
- [8] T. Guang-Lei, H. Hong-Bo, S. Jian-Da, Effect of Microstructure of TiO₂ Thin Films on Optical Band Gap Energy, *Chinese Physics Letters*, **22** (2005) 1787.