



بررسی پراکندگی ناشی از میدان الکتریکی در نانوبلورهای TiO_2

مجید شب‌زنده قراملکی

گروه فیزیک، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: m-shabzنده@iau-ahar.ac.ir

چکیده

ترکیبی از میدان الکتریکی خارجی و پراکندگی رامان، به‌عنوان یک روش جدید برای مطالعه نانوبلورهای دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است. این روش می‌تواند به‌طور گسترده‌ای برای به‌دست آوردن خواص آوایی مواد مورد استفاده قرار گیرد. در این مقاله، ما ساخت نانوذرات TiO_2 و محدودیت آن‌ها در آزمایشگاه خود را با یک فرآیند سل-ژل اصلاح شده ساده گزارش می‌کنیم. علاوه بر این، نانوبلورهای دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده با پراش اشعه ایکس و تکنیک‌های رامان پراکندگی برگشتی مشخص شدند. علاوه بر این، اثرات یک میدان الکتریکی جریان مستقیم خارجی بر روی حالت‌های داخلی و خارجی شبکه نانوبلورها توسط داده‌های رامان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ما نشان می‌دهد که میدان الکتریکی خارجی اعمال شده می‌تواند برهمکنش قوی ایجاد کند و حالت‌های فعال رامان را گسترش دهد، شدت تقویت و تغییرات اوج احتمالی در طیف‌های رامان را می‌توان مشاهده کرد. در این مقاله سعی بر این است که تاثیر میدان الکتریکی روی نانوذرات بررسی شود.

کلیدواژه: پراکندگی برگشتی رامان، میدان الکتریکی DC، پراش پرتو ایکس، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، آاناتاز.

مقدمه

الکترومغناطیسی پراکندگی رامان، می‌تواند برای توضیح بسیاری از ویژگی‌های مهم شدت نوار رامان استفاده شود. گشتاور دو قطبی، القا شده در یک مولکول توسط یک میدان الکتریکی خارجی، متناسب با میدان است که در رابطه (۱) [۱۰] نشان داده شده است.

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \right] E \quad (1)$$

در جایی که α تانسور قطبش پذیری مولکول است، α_0 مقدار تعادل عنصر تانسور قطبش پذیری است و q نشان دهنده انحراف از تعادل است. دو قطبی القایی نور را در فرکانس نوری موج نور فرودی ساطع یا پراکنده می‌کند. پراکندگی رامان به این دلیل رخ می‌دهد که ارتعاش مولکولی می‌تواند قطبش پذیری را تغییر دهد. این تغییر توسط مشتق قطبش پذیری $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)$ توصیف می‌شود، و شدت پراکندگی متناسب با مجذور گشتاور دو قطبی القایی است، یعنی مربع مشتق قطبی پذیری، $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)^2$. بنابراین، اگر یک ارتعاش تغییر قابل توجهی در قطبش پذیری ایجاد نکند، مشتق قطبی پذیری نزدیک به صفر و شدت باند رامان ضعیف خواهد بود. ارتعاشات یک بخش بسیار قطبی، مانند پیوند O-H به طور کلی ضعیف است.

یک میدان الکتریکی خارجی معمولی تغییر زیادی در گشتاور دو قطبی ایجاد نمی‌کند و کشش یا خم شدن اتصال چیزی را تغییر نمی‌دهد. فقط میدان‌های الکتریکی قوی خارجی می‌توانند بر ابرهای الکترونی توزیع شده تأثیر بگذارند. ابر الکترونی در پیوند دو گانه به راحتی در یک میدان الکتریکی خارجی تغییر شکل می‌دهد. خم شدن یا کشش پیوند به طور قابل توجهی توزیع چگالی الکترون را تغییر می‌دهد و باعث تغییر زیادی در گشتاور دو قطبی القایی و شدت مد رامان می‌شود.

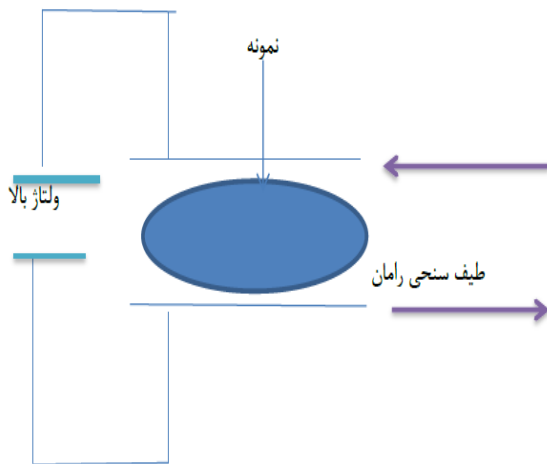
در این کار، ما اثر میدان‌های الکتریکی خارجی (بیش از ۳۰ کیلوولت بر سانتی‌متر) را بر روی حالت‌های فونون

نانو ذرات فلز واسطه و اکسید فلز با خواص جالب به طور گسترده در زمینه‌های مختلفی مانند دستگاه‌های الکترونیکی، کاتالیزور، فناوری محیط زیست، زیست شناسی، حساس به رنگ و پزشکی استفاده می‌شود. در میان ذرات، نانو ذرات TiO_2 به دلیل واکنش پذیری بالا، هزینه کم، ماهیت غیر سمی و پایداری شیمیایی، کاربردهای امیدوارکننده‌ای در زمینه ضد رسوب دارند. در همین حال TiO_2 می‌تواند به عنوان عوامل ضد باکتریایی [۱] عمل کند که بر اساس برهم کنش نور با نانو ذرات فلزی پراکنده، که به دلیل فعالیت‌های فتوکاتالیستی زیاد و گسترده‌شان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند.

بلورهای نانومتری TiO_2 به عنوان یک ماده جدید نیمه هادی با گاف انرژی در حدود ۳،۲ الکترون ولت هستند در مقایسه با گاف انرژی گالیوم آرسناید ۱،۴ الکترون ولت، نانو ذرات TiO_2 دارای خواص بسیار عالی مانند اثر فوتوکاتالیستی با راندمان بالا [۲]، مقاومت مکانیکی بالا، [۳] و همچنین کاربردهای بیولوژیکی و محیطی است [۴].

در سال‌های اخیر، پراکندگی رامان ناشی از میدان الکتریکی به ابزاری جذاب برای بررسی تغییرات میدان‌های الکتریکی در لایه‌های بار-فضایی در سطوح و سطوح مشترک نیمه‌رسانا تبدیل شده است [۵] پراکندگی می‌تواند باعث بهبود مدهای مجاز شبکه یا از نظر تئوری باعث فعال‌سازی مدهای ممنوع شود. ما یک روش جایگزین را توصیف می‌کنیم که توسط آن یک میدان الکتریکی خارجی قوی می‌تواند طیف‌های رامان را تغییر دهد و پیامدهای آن را برای شدت مد مطالعه کند. تأثیر پراکندگی ناشی از میدان، قبلاً برای برخی از نیمه-هادی‌ها مانند ZnO , KTP , KDP غیره مورد بررسی قرار گرفته است [۵-۶-۷]. می‌توان بیان کرد که میدان‌های الکتریکی خارجی می‌توانند به طور قابل توجهی بر مدهای فونون در نیمه‌هادی‌ها و ویژگی پیزوالکتریک آن تأثیر بگذارند [۸-۹]. یک توصیف کلاسیک ساده از میدان

رامان پراکندگی برگشتی نمونه‌ها در پیکربندی‌های ذکر شده به طور همزمان ثبت شد (شکل ۲) آزمایش‌های رامان در یک هندسه پراکندگی برگشتی انجام شد و طیف‌های رامان در دمای اتاق به دست آمد. دومین هارمونیک از لیزر ندمیوم-یتریوم لیتیوم فلوراید با توان لیزر کم‌تر از ۱۰۰ میلی‌وات در سطح نمونه و زمان نوردهی ۴ ثانیه بود.



شکل ۲: شما تیکی از مجموعه آزمایشی مورد استفاده در این تحقیق

نتایج و بحث

با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس به دست آمده (شکل ۱) و با استفاده از فرمول معروف دبی شرر،

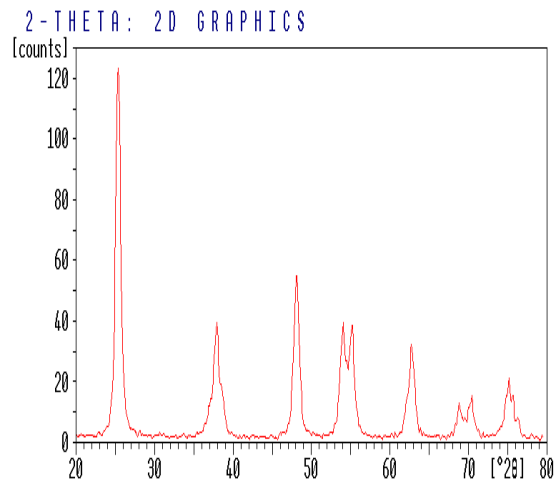
$$D = (k\lambda/\beta \cos \theta)$$
 اندازه دانه ذره، $k=0/94$ ثابت شرر، λ طول موج اشعه ایکس β نصف ماگزیمم پیک پراش و θ زاویه پراش، میانگین اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده محاسبه شد. اندازه بلورها عمدتاً در محدوده ۳۰ تا ۳۵ نانومتر برای نانو ذرات فاز آاناتاز بود. یک سری از طیف‌های رامان پراکنده معمولی از نانوبلورهای TiO₂ تحت تأثیر میدان‌های الکتریکی خارجی DC بالا در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است که ناحیه طیفی متفاوتی را نشان می‌دهد. طیف رامان ثبت شده، تایید شد که پودر فاز آاناتاز نانوکریستالی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تولید شده است (شکل ۳). دو پیک رامان در

نانوبلورهای TiO₂ با استفاده از انرژی‌های برانگیختگی یک لیزر ۵۳۲ نانومتری، که باند گاف انرژی کم‌تری نسبت به TiO₂ دارد، بررسی کردیم. برای بررسی این تأثیر برای نانو ذرات TiO₂، از منبع DC با ولتاژ بالا استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

نانوبلورهای TiO₂ در فاز آاناتاز به روش سل-ژل در دمای اتاق سنتز شدند [۱۱]. در این روش از چهار ماده متشکل از تترا بوتیل تیتانات Ti(OBu)₄، اتانل، آب و اسید هیدروکلریک HCl استفاده شده است.

تحت شرایط هم زدن ثابت تترا بوتیل تیتانات و مخلوطی از اسید و آب یونیزه شده به اتانول اضافه شد. پس از ژل شدن، ژل مرطوب خشک شد و پودرهای جمع آوری شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت آنیل شدند تا نانو بلورهای TiO₂ بدست آید. اندازه، مورفولوژی و ساختار نمونه‌های با اندازه نانو با استفاده از طیف‌سنجی پراکندگی برگشتی رامان و پراش XRD مشخص شد (شکل ۱).



ANAT450.SM

شکل ۱: یک الگوی پراش پرتو ایکس از نانو ذرات TiO₂ سنتز شده. این الگو نشان می‌دهد که فاز آاناتاز وجود داشته است

نمونه به شکل دیسک مسطح با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر فشرده شد. سپس میدان‌های الکتریکی DC بالا در دو جهت به این قرص آاناتاز اعمال شد، یعنی میدان الکتریکی موازی یا عمود بر محور قرص است. طیف‌های

همانطور که در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است، طیف پایین پایینی رامان، طیف قرص نانوکریستالیت TiO_2 را بدون میدان الکتریکی خارجی نشان می‌دهد. با تغییر میدان الکتریکی خارجی، شدت طیف رامان با افزایش میدان الکتریکی افزایش می‌یابد. طیف بالایی طیف تخلیه نگهدارنده نمونه است که به معنای ناپایداری نانوبلور TiO_2 در این مقدار میدان الکتریکی خارجی است.

افزایش آشکار و افزایش شدت مدهای رامان در طیف قبل از تخلیه وجود دارد و شدت نسبی مدهای رامان که با تغییر میدان الکتریکی به دست می‌آید، به طور چشم‌گیری تغییر می‌کند. این طیف‌ها در زیر میدان‌های الکتریکی ۵ کیلوولت بر سانتی‌متر تقریباً ثابت می‌مانند، اما در میدان‌های الکتریکی بالای ۱۰ تا ۲۵ کیلوولت بر سانتی‌متر تقویت می‌شوند.

با این حال، در حالت کلی، باید بیان کنیم که نانوبلورهای TiO_2 در فاز آناتاز خود در محدوده ولتاژ DC صفر تا ۲۸ کیلوولت بر سانتی‌متر، در مقایسه با سایر نیمه‌هادی‌های گزارش شده، پایداری الکتریکی نسبی دارند.

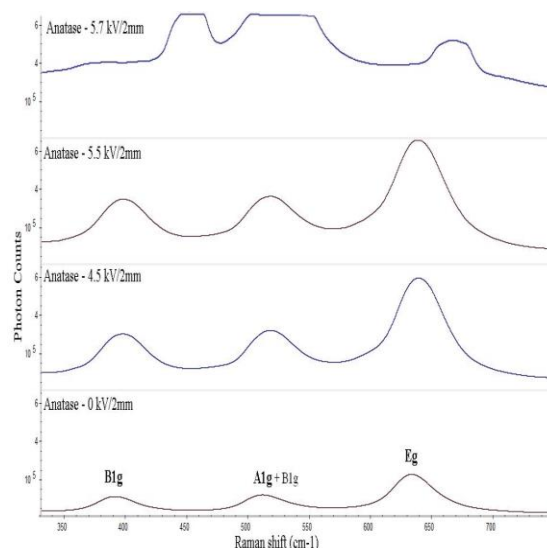
از سوی دیگر، وجود تغییرات در شدت نوارها را می‌توان بر اساس تغییرات قطبش پذیری نانوبلورها با تأثیر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین مولکولی توضیح داد. در واقع، این پدیده به این دلیل اتفاق می‌افتد که میدان الکتریکی خارجی که بر روی نانوذرات اثر می‌گذارد، باعث خم شدن یا کشش ابرهای الکترونی توزیع شده می‌شود و باعث تغییر زیادی در گشتاور دوقطبی القایی نانوذرات می‌شود [۱۳-۱۴].

با این حال، هیچ حالت جدیدی ناشی از میدان الکتریکی خارجی در آزمایش ما مشاهده نشد.

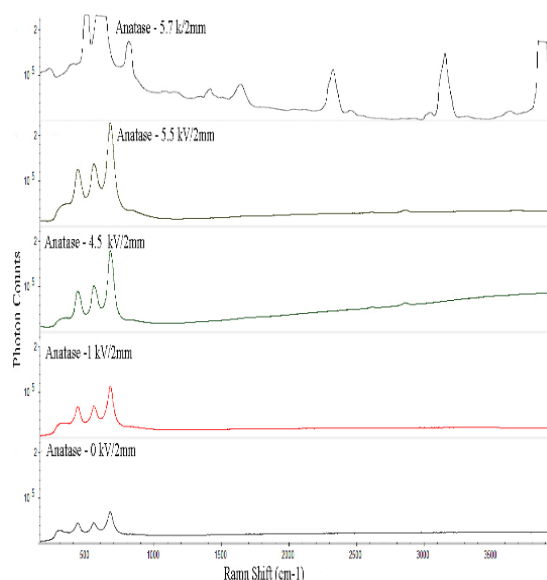
نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، ما با موفقیت نشان دادیم که نانوبلورهای TiO_2 سنتز شده ما به روش سل-ژل تحت اثر میدان تا ۲۸ کیلوولت بر سانتی‌متر پایداری نسبتاً الکتریکی دارند. ما با استفاده از پراکندگی رامان، تأثیر میدان‌های الکتریکی را بر روی حالت‌های رامان نانوبلورهای TiO_2 بررسی کردیم. تمام شدت‌های طیفی رامان تمایل به افزایش با افزایش میدان

390 cm^{-1} و 635 cm^{-1} به ترتیب به B_{1g} (۱)، E_g (۳) فاز آناتاز اختصاص دارند، پیک در 515 cm^{-1} مدهای دوتایی از A_{1g} (۱)، g (۳)، B_{1g} (۲) است [۱۲].



شکل ۳: یک سری معمولی از طیف‌های رامان نانوبلورهای TiO_2 تحت تأثیر میدان‌های الکتریکی DC بالا. طیف پایین در ۰ کیلوولت بر سانتی‌متر است، بدون میدان الکتریکی، و طیف بالایی، طیف تخلیه نگهدارنده نمونه است. در ناحیه طیفی $300-800 \text{ cm}^{-1}$



شکل ۴: یک سری معمولی از طیف‌های رامان نانوبلورهای TiO_2 تحت تأثیر میدان‌های الکتریکی DC بالا. طیف پایین در ۰ کیلوولت بر سانتی‌متر است، بدون میدان الکتریکی، و طیف بالایی، طیف تخلیه نگهدارنده نمونه است. در ناحیه طیفی $300-4000 \text{ cm}^{-1}$

الکتریکی خارجی از مقدار آستانه حدود ۳۰ کیلو ولت بر سانتی متر داشتند. علاوه بر این، این روش می تواند به عنوان یک تکنیک کاوشگر برای نظارت بر کیفیت سنتز نانوذرات با حساسیت قابل توجهی بالاتر از روش پراکندگی برگشتی رامان استفاده شود. به این معنی که در برخی موارد که پراکندگی رامان افزایش شدت مد را نشان نمی دهد، روش فعلی ما منجر به افزایش حالت های رامان با مرتبه چهار برابر بزرگی می شود.

منابع

- [1] Muhammad, Z., Papadopoulou, E.L., Giulia, S., 2018, et al Fabrication of Visible Light-Induced Antibacterial and Self-Cleaning Cotton Fabrics Using Manganese Doped TiO_2 Nanoparticles. ACS Appl. Bio Mater, 1, 4, 1154–1164.
- [2] Mori, K., 2004, Surface Finishing R&D Center Central Research Laboratories Niho Parkerizing Co. Ltd. Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles Photocatalysis, Journal of Soc. Powder Technology, Japan, 41, 750-756.
- [3] Dionigi, Ch., Calestani, G., Ferraroni, T., Ruani, G., Leonarda, F., Andrea Migliori, L., Nozar, P., Palles, D., 2005, Template evaporation method for controlling Anatase Nanocrystal size in ordered macroporous TiO_2 , Journal of Colloid Interface Sci, 290, 201-208.
- [4] Daniel Blake, M., Ching Maness, P., Huang, Z., Edward, J., Wolfrum, and Huang, J., 1999, Application of the Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells, The National Renewable Laboratory, 28, 1-50.
- [5] Jeong, T. S. and Youn, C. J., 2006, Quenching Effect of the Raman Modes Induced by an Electric Field in Bulk ZnO, Journal of the Korean Physical Society, 49, 1510_1513.
- [6] Varela, A. T., Sasaki, J. M., Guedes, I., Freire, P. T. C., Ayala, A. P., J. Mendes Filho, F. E. A., Melo, and Chaves, A. S., 2000, Electric Field Induced Phase Transition in KDP Crystal Near, arXiv: cond-mat 0001364 v1.
- [7] Bushiri, M. J., Mahadevan Pillai, V. P., Ratheesh, R., Nayar, V. U., 1999, Raman spectra of KTP crystal in an in situ electric field, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60, 1983–1988.
- [8] Meng, J. F., Katiyar, R. S., Zou, G. T, and Wang, X. H., 1997, Raman Phonon Modes and Ferroelectric Phase Transitions in Nanocrystalline Lead Zirconate Titanate, Journal of phys. stat. sol. (a), 164, 851.
- [9] Klingshirm, C., 2005, Semiconductor Optics, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- [10] Ricardo Aroca, Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd, the Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2006.
- [11] Wang, C.C, and Y. Ying, J., 1999, Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals, Chem. Mater, 11, 3113-3120.
- [12] Samara, G. A, and Peercy, P. S., 1973, Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants and Raman Spectra of TiO_2 , Physical Review B, 7.
- [13] Vo-Dinh, T., 1998, Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic Nanostructures, trends in analytical chemistry, 17.
- [14] Maroulis, G., 2006, Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields; Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability, Imperial College Press.