

ارزیابی مشخصات میکروساختاری نانوسیم‌های TiO_2 ساخته شده به روش هیدروترمال

سعیده رضانی ثانی^{۱*} و احمد صانعی^۲

۱- گروه فیزیک، واحد رودهن، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران

۲- دانشکده مکانیک، دانشگاه تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۶/۲۷

چکیده

در این مقاله، نانوسیم‌های TiO_2 به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه Ti رشد داده شد و سپس مورفولوژی و ساختار نمونه با استفاده از تکنیک‌های SEM و XRD بررسی شد. با استفاده از الگوهای پراش، مشخصات میکروساختاری از جمله اندازه دانه‌های بلور، میکرو کرنش، کرنش حجم و ضریب بافت مورد مطالعه قرار گرفت. تصویر SEM وجود نانوسیم‌هایی با قطر ۱۱۰-۲۰ nm و طول‌هایی با ده‌ها میکرومتر را نشان داد. در مراحل رشد هیدروترمال، ابتدا یک لایه TiO_2 بر روی سطح ایجاد می‌شود که با افزایش دما، لایه به نانورق و سپس به نانومیله و در نهایت نانوسیم‌های TiO_2 تبدیل می‌شوند. به منظور بررسی مشخصات میکروساختاری، از تکنیک XRD استفاده شد. تحلیل‌های XRD وجود فاز روتایل با جهت ارجح (۱۰۱) را نشان داد که محاسبه ضریب بافت نمونه نیز آن را تایید نمود. برای محاسبه پارامترهای کرنش و اندازه بلور، از روش معمول ویلیامسون-هال (W-H) استفاده شد. با توجه به رسم نمودار W-H، اندازه بلور و میکرو کرنش به ترتیب برابر با ۲۵ nm و ۰/۰۰۸ بدست آمد. اندازه بلور با روش شرر نیز محاسبه شد و مقدار آن ۳۴/۲۶ nm بدست آمد و علت تفاوت آن با روش ویلیامسون-هال بیان شد. همچنین نتایج نشان داد که در سطح شبکه بلور، انقباض رخ داده و شبکه تحت تنش فشاری قرار گرفته است که بر اثر آن حجم ۲/۹۴ درصد کاهش یافته است. محاسبه ضریب بافت، وجود جهت ارجح (۱۰۱) فاز روتایل را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانوسیم TiO_2 ، هیدروترمال، خواص میکروساختاری، کرنش شبکه.

۱- مقدمه

ساخت ابزارهای نوری و الکترونیکی نیاز به ساختارهای پیشرفته‌ای است که از نانوساختارهای نیمه‌رسانا تشکیل شده‌اند. لایه‌های نازک انباشته شده بر روی زیرلایه‌ها، اغلب تحت تنش‌های کششی و فشاری هستند که ناشی از ضریب

مطالعات زیادی برای رشد لایه‌های نانوساختاری بر روی ساختارهایی با عدم تطابق شبکه‌ای انجام گرفته است. برای

* عهده‌دار مکاتبات: سعیده رضانی ثانی

نشانی: گروه فیزیک، واحد رودهن، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران

تلفن: ۰۲۱-۲۲۹۴۰۳۳۵، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۹۴۰۳۳۵، پست الکترونیکی: s_ramezanisani@yahoo.com

هر چند که مطالعات زیادی در مورد اثر زیرلایه‌های مختلف بر روی خواص میکروساختاری انجام شده است، اما تاکنون گزارشی برای اثر زیرلایه Ti بر روی خواص میکروساختاری نانوسیم‌های TiO_2 انجام نشده است. با انتخاب زیرلایه تیتانیوم می‌توان اثر تنش ناشی از اختلاف ضریب حرارتی بین لایه و زیرلایه را تا حد ممکن کم کرد. در این پژوهش، برای رشد نانوسیم‌های TiO_2 بر روی زیرلایه Ti، از روش هیدروترمال استفاده شد که این روش، روش ساده و کم هزینه‌تری نسبت به سایر روش‌ها می‌باشد. مشخصات ساختاری و بعضی از خواص میکروساختاری همچون اندازه بلوری دانه‌ها، میکرو کرنش، اتساع حجم و ضریب بافت شبکه با استفاده از الگوهای پراش مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، نانوسیم‌های TiO_2 به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه Ti ساخته شده‌اند. قبل از انجام آزمایش، ورقه‌های Ti ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) به ضخامت ۰/۵ mm، به مدت ۱۰ دقیقه با استون و آب مقطر شسته شدند. سپس ۶۰ mL محلول NaOH ۱۰ مولار با حلال استون (V/V) ۵٪ با یکدیگر مخلوط شده و به داخل اتوکلاو تفلون اندود به حجم ۱۲۰ mL منتقل شدند. بعد از این مرحله، ورقه‌های Ti به اتوکلاو اضافه شدند. دما و زمان واکنش به ترتیب 180°C و ۷۲ h انتخاب شدند. بعد از انجام واکنش، اتوکلاو بطور طبیعی سرد شد تا به دمای اتاق رسید. در این مرحله هر دو طرف ورقه‌های Ti با غشا سفید رنگی پوشیده شده بود. سپس به منظور تبادل یون، نمونه در محلول HCl ۰/۰۲ مولار به مدت ۸ h غوطه‌ور شد و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد تا به pH نرمال رسید. در نهایت نمونه در دمای 70°C به مدت یک ساعت پخت داده شد. بعد از سرد شدن نمونه، به منظور بررسی مورفولوژی سطح و خواص میکروساختاری از تصاویر SEM و الگوهای پراش XRD استفاده شد.

انبساط حرارتی بین لایه و زیرلایه، عدم تطبیق شبکه‌ای و یا تنش‌های ذاتی در طی لایه‌نشانی هستند. چنین تنش‌هایی نه تنها بر روی خواص مکانیکی، مقاومت در برابر خوردگی و دوام آن‌ها تاثیرگذار است، بلکه به علت تغییر شکل ساختار بلور، بر روی فعالیت شیمیایی و خواص فیزیکی مواد نیز تاثیر می‌گذارد [۱].

در سال‌های اخیر نانوساختارهای یک‌بعدی به علت شکل هندسی منحصربفردشان کانال خوبی برای انتقال الکترون‌ها، فونون‌ها و فوتون‌ها می‌باشند. در میان این مواد، نانوساختارهای یک‌بعدی TiO_2 مانند نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها به علت فعالیت فتوکاتالیستی [۲-۴]، کاربرد در سلول خورشیدی [۵] و سنسورهای گازی [۶] بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

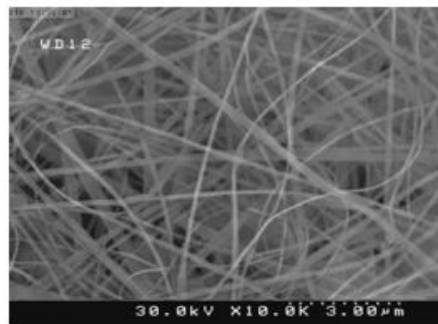
این ماده به علت پایداری شیمیایی و غیر سمی بودن آن در زمینه‌های مختلف صنعت کاربرد فراوان دارد. روش‌های مختلفی برای آماده‌سازی نانوساختارهای TiO_2 وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های سل-ژل، انباشت بخار شیمیایی و اسپری اشاره نمود [۷-۱۴]. اما در میان آن‌ها، روش هیدروترمال به علت هزینه پایین و روش ساخت ساده، به عنوان روشی کارآمد در تهیه نانوساختارهای یک‌بعدی TiO_2 به شمار می‌آید [۱۵-۱۸].

لایه‌های نازک TiO_2 ایجاد شده بر روی زیرلایه‌های مختلف، اثرات تنشی مختلفی از خود به جا می‌گذارند. شیپاتا و همکارانش [۱۹] اثر تنش پسماند در لایه نازک TiO_2 با زیرلایه‌هایی با ضریب حرارتی مختلف، همچون میکا و شیشه کوارتز را مطالعه کردند و اثرات لایه نازک TiO_2 را بر فعالیت فتوشیمیایی بررسی نمودند. داریانی و همکارانش [۲۰] نیز خواص میکروساختاری نانوسیم‌های TiO_2 را روی زیرلایه کوارتز بررسی کردند. همچنین رحمانی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ [۲۱] پدیده تنش در نانوساختارهای TiO_2 را بر روی زیرلایه سیلیکان متخلخل بررسی کردند و آن را با زیر لایه سیلیکان مقایسه کردند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشاهدات SEM

در تصویر SEM نانوسیم‌های TiO_2 رشد یافته بر روی ورق Ti در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوسیم‌هایی با قطر تقریبی ۱۱۰-۲۰ nm و طول‌هایی با ده‌ها میکرومتر موجود آمده‌اند. در مراحل رشد هیدروترمال، ابتدا یک لایه TiO_2 به علت وجود حلال بر روی سطح ایجاد می‌شود. با افزایش دما، لایه به نانورق و سپس به نانومیل تبدیل می‌شود و در نهایت با رسیدن به زمان واکنش ۷۲ ساعت، نانوسیم‌های TiO_2 شکل می‌گیرند. هر چند که در این مقاله نشان داده نشده است، در پژوهش‌های قبلی ما اثر زمان واکنش در روش هیدروترمال بر روی نانوسیم‌ها بررسی شد. تصاویر SEM رشد نانوسیم‌ها در زمان‌های واکنش (۵، ۲۰، ۳۵ و ۷۲ h) نشان داد که قطر نانوسیم‌ها با افزایش زمان واکنش، کاهش می‌یابد در حالیکه طول آنها با افزایش زمان واکنش، افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که زمانی نانومیل‌ها به نانوسیم‌ها تبدیل می‌شوند که زمان واکنش بیشتر از ۲۰ h باشد [۲۲]. بنابراین در این مقاله بهترین زمان واکنش یعنی ۷۲ h انتخاب شد.



شکل ۱: تصویر SEM نانوسیم‌های TiO_2 .

۳-۲- بررسی خواص میکروساختاری

پراش اشعه ایکس تکنیکی است که با استفاده از آن می‌توان پارامترهای ساختاری و میکرو ساختاری شبکه بلوری را

بدست آورد با استفاده از این تکنیک، بعضی از مشخصات میکروساختاری همچون اندازه بلور، میکرو کرنش، اتساع حجم و ضریب بافت شبکه را بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۱- مطالعات XRD

در شکل ۲، طیف XRD نانوسیم‌های TiO_2 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه دارای فاز روتایل (JCPDS ۰۵۱۴-۸۹) با جهت ارجح صفحه (۱۰۱) است. پیک (۱۰۱) روتایل در $\theta=35/97$ درجه کمی از مقدار استاندارد آن بزرگتر است ($\theta=35/69$) مطابق با ۸۹-۰۵۱۴ JCPDS که ناشی از انحراف ساختار بلور به علت تنش وارد شده می‌باشد.

افزایش فاصله d شبکه، به علت تنش کششی باعث انتقال زاویه به سمت مقادیرهای کوچکتر شده و برعکس کاهش فاصله d شبکه، به علت تنش فشاری منجر به انتقال زاویه به سمت مقادیرهای بزرگتر می‌شود. ملاحظه می‌شود در نمونه تهیه شده به دلیل تنش فشاری، زاویه به سمت زوایای بزرگتر از حالت استاندارد میل کرده است. مقادیر ثابت‌های شبکه a و c، با استفاده از رابطه $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ محاسبه و مقادیر $a=4/514$ و $c=3/001$ آنگستروم بدست آمدند. اندازه ذرات محاسبه شده از فرمول شرر نیز، $34/26$ nm تعیین شد.

۳-۲-۲- کرنش شبکه و اندازه بلور

برای محاسبه پارامترهای کرنش و اندازه بلور از روش ویلیامسون-هال (W-H) استفاده شده است. در این روش کرنش شبکه و اندازه بلور از رابطه زیر بدست می‌آید [۲۳]:

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\epsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

که در آن β بیشترین پهنا در نصف پیک ماکزیمم (FWHM)، λ طول موج پراش اشعه X، D اندازه بلور و ϵ میکرو کرنش است.

۳-۲-۳- کرنش حجم یا اتساع حجم

اتساع حجم به تغییر حجمی گویند که به علت کرنش به وجود می آید که به شکل زیر تعریف می شود [۲۵]:

$$\theta = \frac{\Delta V}{V} = 2\varepsilon_a + \varepsilon_c \quad (۲)$$

که در آن ε_c و ε_a به ترتیب کرنش های افقی و عمودی هستند که از رابطه $\varepsilon_c = (c - c_0)/c_0$ و $\varepsilon_a = (a - a_0)/a_0$ و روابط مذکور نیز، a و c ثابت شبکه کرنشی لایه TiO_2 و بدون کرنش هستند. $a_0 = 4.59$ و $c_0 = 2.98$ ، ثابت های شبکه برای حالت حجمی و بدون کرنش هستند.

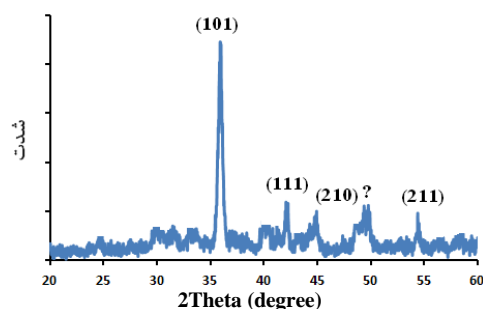
با استفاده از مقادیر ثابت شبکه لایه، مقادیر $\varepsilon_a = -0.0174$ و $\varepsilon_c = 0.0054$ بدست آمد. نتایج نشان می دهد که لایه در جهت افقی تحت کرنش منفی و در جهت عمودی تحت کرنش مثبت است. با استفاده از رابطه (۲)، مقدار اتساع حجم برابر با $\theta = -0.0294$ بدست می آید که مشاهده می شود حجم به علت تنش فشاری ۲/۹۴ درصد کاهش یافته است. چنین نتایجی در مطالعه رحمانی و همکارانش [۲۱] نیز مشاهده شده است. در کار آن ها با توجه متفاوت بودن لایه و زیرلایه، اختلاف ضریب حرارتی بین لایه و زیرلایه بوجود می آید که باعث ایجاد تنش های بیرونی نیز می شود در حالیکه در کار حاضر با توجه به اینکه زیرلایه Ti انتخاب شده تنش مذکور قابل اغماض است.

۳-۲-۴- ضریب بافت

به منظور مطالعه جهت نانوسیم ها، ضریب بافت $\text{TC}(hkl)$ برای پراش از صفحات (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۲۱۰) فاز روتایل با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۶]:

$$\text{TC}(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (۳)$$

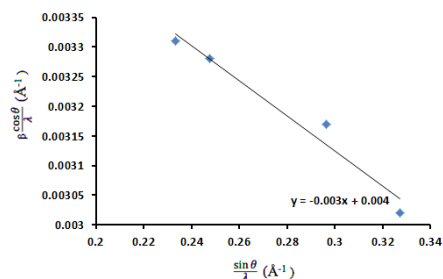
با رسم پارامتر $\beta \cos \theta / \lambda$ بر حسب $\sin \theta / \lambda$ ، خط مستقیمی بدست می آید که شیب خط مقدار میکروکرنش و عکس عرض از مبدا، اندازه بلور را نشان می دهد (شکل ۳). با توجه به رسم نمودار W-H اندازه بلور و میکروکرنش به ترتیب برابر با ۲۵ nm و ۰/۰۰۰۸ بدست می آیند. با توجه به اینکه شیب منحنی منفی است، بنابراین در سطح شبکه بلور انقباض رخ داده و شبکه تحت تنش فشاری قرار گرفته است.



شکل ۲: طیف پراش XRD نانوسیم های TiO_2 .

نکته قابل توجه اینک، اندازه ذره باروش ویلیامسون-هال، کمتر از مقدار بدست آمده با روش شرر است. علت این موضوع به شکل زیر قابل توجیه است:

دو عامل در پهن شدگی پیک XRD مهم می باشد: اندازه بلور و کرنش شبکه. در روش شرر فقط عامل اول یعنی اندازه بلور مورد توجه قرار می گیرد، در حالیکه در روش ویلیامسون-هال، هر دو عامل اندازه و کرنش شبکه در پهن شدگی XRD موثرند، به همین دلیل اندازه ذرات محاسبه شده کمی با یکدیگر متفاوتند [۲۴].



شکل ۳: منحنی (W-H) برای نانوسیم های TiO_2 .

مراجع

- [1] H. Gleskova, S. Wagne, *Applied Physcis Letters*, **79**, 2001, 3347.
- [2] J. Low, B. Cheng, J. Yu, *Applied Surface Science*, **392**, 2017, 658.
- [3] S. Ramezani-Sani, M. Rajabi, F. Mohseni, *Chemical Physics Letters*, **744**, 2020, 137217.
- [4] S. Mohmmad-Darvish, A. Morteza Ali, S. Ramezani-Sani, *Materials Chemistry and Physics*, **248**, 2020, 122872.
- [5] Y.H. Fan, C.Y. Ho, Y.J. Chang, *Scanning*, **2017**, 2017, 1.
- [6] A. Rothschild, A. Evakov, Y. Shapira, N. Ashkenasy, Y. Komen, *Surrf. Sci.*, **532**, 2003, 420.
- [7] Y. Sheng, J. Yang, F. Wang, L. Liu, H. Liu, C. Yan, Z. Guo, *Applied surface science*, **465**, 2019, 154.
- [8] J. Du, W. Qi, J. Zuo, X. Li, X. Gu, K. Li, *Journal of Chemical Research*, **41**, 2017, 253.
- [9] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano letters*, **2**, 2002, 717.
- [10] J. Wu, C. Yu, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2004, 3377.
- [11] Y. Lei, L. Zhang, J.C. Fan, *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 2001, 231.
- [12] Y. Zhu, H. Li, Y. Kaltypin, Y.R. Hccohen, A. Gedanken, *Chem. Commun.*, **6**, 2001, 2612
- [13] G. Wang, G. Li, *Eur. Phys. Journal D*, **24**, 2003, 335.
- [14] C. Xu, Y. Zhan, K. Hong, G. Wang, *Solid State commun*, **126**, 2003, 545.
- [15] H. Jinghua, L. Peihan, C. Mengwei, L. Sa, Y. Yingping, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, 2017, 9725.
- [16] N. Kitazawa, M. Aono, *International Journal of Materials Research*, **110**, 2019, 268.
- [17] C. Liu, F. Wang, S. Zhu, Y. Xu, Q. Liang, Z. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **530**, 2018, 403.
- [18] H. Qi, L. Baoshun, Z. Zhengzhong, S. Mingxia, Z. Xiuqian, *Technology-Mater.Sci. Ed*, **25**, 2010, 210.
- [19] T. Shibata, H. Irie, D.A. Try, K. Hashimoto, *J. Phy. Chem. C*, **113**, 2009, 12811.
- [20] R.S. Dariani, Z. Nafari-Qaleh, *Thin Solid Films*, **452**, 2013, 192.
- [21] N. Rahmani, R. Dariani, *Superlattices and Microstructures*, **85**, 2015, 504.
- [22] S. Ramezani-Sani, F. Mohseni, M. Javid, A. Mortezaali, *Eur. Phys. J. Plus*, **131**, 2016, 370.
- [23] G. Rene, "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials" ISTE Ltd, 2007.
- [24] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, N. Rameshbabu, *Physica B Condensed Matter*, **405**, 2010, 4256.
- [25] W.C, Elmorce, M.A. Heald, "Physic of Waves", McCraw-Hill Compant, USA, 1969.
- [26] H.C. Hsu, C.S. Cheng, C.C. Cang, S.C. Yang, S. Chang, W.F. Hsieh, *Nanotechnology*, **16**, 2005, 297.

که در آن I(hkl) شدت اندازه گیری شده با استفاده از XRD، $I_0(hkl)$ شدت استاندارد صفحه‌ها با استفاده از داده‌های JCPDS و N تعداد کل پراش‌ها می‌باشد. اگر ضریب TC مساوی ۱ باشد، شبکه جهت ارجحی ندارد در حالیکه اگر این مقدار بزرگتر از ۱ باشد، جهت ارجح در امتداد صفحه (hkl) خواهد بود. جدول ۱، مقادیر TC محاسبه شده برای صفحات (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۲۱۰) فاز روتایل را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر بدست آمده، مشاهده می‌شود که (۱۰۱) جهت ارجح رشد بلور است که با نتایج XRD مطابقت دارد.

جدول ۱: ضریب بافت صفحات (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۲۱۰) فاز روتایل.

(hkl)	(۱۰۱)	(۱۱۱)	(۲۱۰)
TC	۱/۳۶	۰/۸۶	۰/۷۳

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوسیم‌های TiO_2 به روش هیدروترمال بر روی ورقه Ti ساخته شد. که نتیجه آن رشد نانوسیم‌هایی با قطر تقریبی ۱۱۰-۵۰ nm و طول‌هایی با ده‌ها میکرومتر است. به منظور بررسی خواص میکروساختاری از آنالیز XRD استفاده شد که وجود نانوسیم‌هایی با فاز روتایل را تایید کرد و نشان داد که شبکه تحت تنش فشاری است. محاسبه ضریب بافت نیز، وجود جهت ارجح (۱۰۱) فاز روتایل را نشان داد. بررسی نقاط ضعف و قوت آن‌ها ما را به انتخاب بیوپلیمر مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی مختلف و رفع عیب‌های آن با توجه به خصوصیات آن ماده غذایی رهنمون می‌کند.