

صلى الله عليه وسلم

تشکر و قدردانی :

با استعانت از پروردگار منان لازم می دانم مراتب سپاس و قدردانی خود را که زبان از گفتن آن قاصر است از استاد راهنمای گرانقدر جناب آقای دکتر علی بهاری داشته باشم. استادی که علاوه بر هدایت و راهنمایی علمی همچون شمعی مشفق و دلسوز روشنگر راهم بودند. از استادان بزرگوار جناب آقای دکتر کوروش نوذری و جناب آقای دکتر فرشاد صحبت زاده مشاورهای پایان نامه اینجانب نیز نهایت تقدیر و سپاس را تقدیم می کنم.

همچنین از آقای مهندس نادر پوربخشیان مسئول آزمایشگاه های دانشگاه آزاد اسلامی بخاطر مساعدت و همکاری ایشان در پیشرفت و تسریع پژوهش اینجانب تشکر و قدردانی می نمایم. از تمام دوستان و همراهانی که به نحوی در پیشرفت کارم از وجود ارزشمندشان سود بردم سپاسگزارم. از پدر و مادر بسیار گرانقدر و مهربانم نهایت مراتب سپاس را دارم. در نهایت از همسر عزیز و مهربانم و فرزندم که در طول تحصیلم با وجود دوری و مشکلاتم همواره همراه و مشوق من بوده اند صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

تقدیم به :

ستاره های زندگی

همسر م و محمد امین



دانشگاه مازندران
دانشکده علوم پایه

جهت اخذ درجه ی دکتری رشته فیزیک حالت جامد

عنوان:

رشد و بررسی ویژگی های نانوساختاری مواد دی الکتریک فلزی

استاد راهنما:

دکتر علی بهاری

اساتید مشاور:

دکتر کوروش نوذری و دکتر فرشاد صحبت زاده

نگارش:

مهران ریاضیان

تیر ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه

	فصل اول : تیتانیم
۱	۱-۱ مقدمه
۴	۲-۱ دی اکسید تیتانیم
۵	۱-۲-۱ فاز روتایل
۶	۲-۲-۱ فاز آناتاز
۸	۳-۲-۱ فاز بروکیت
۹	۴-۲-۱ فازهای دیگر دی اکسید تیتانیم
۹	۳-۱ خاصیت های دی اکسید تیتانیم
۹	۱-۳-۱ خاصیت فوق آب دوستی
۱۰	۲-۳-۱ خاصیت دی الکتریکی دی اکسید تیتانیم
۱۰	۳-۳-۱ خاصیت فتوکاتالیستی
۱۲	۴-۱ کاربردهای دی اکسید تیتانیم
۱۴	۵-۱ نتیجه گیری
	فصل دوم : روش های سنتز TiO_2
۱۶	۱-۲ مقدمه
۱۶	۲-۲ روش های سنتز TiO_2
۱۷	۱-۲-۲ تولید صنعتی TiO_2
۱۸	۲-۲-۲ روش های تحقیقاتی
۱۸	۱-۲-۲-۲ روش هیدروترمال
۲۲	۲-۲-۲-۲ روش حلال گرمایی
۲۴	۳-۲-۲-۲ روش مکانوشیمیایی
۲۵	۴-۲-۲-۲ روش های مایسل و مایسل معکوس
۲۸	۵-۲-۲-۲ روش اکسیداسیون مستقیم

۲۹	۶-۲-۲-۲ روش نشست بخار شیمیایی
۳۰	۷-۲-۲-۲ روش نشست بخار فیزیکی
۳۱	۸-۲-۲-۲ روش سونوشیمی
۳۳	۹-۲-۲-۲ روش میکروموج
۳۴	۱۰-۲-۲-۲ روش سل-ژل
۳۶	۱-۱۰-۲-۲-۲ بررسی مواد اولیه در روش سل-ژل
۳۶	۲-۱۰-۲-۲-۲ چگونگی انجام فرآیند روش سل-ژل
۳۸	۳-۱۰-۲-۲-۲ هیدرولیز
۳۹	۴-۱۰-۲-۲-۲ رسوب و پلی مری شدن مونومرها برای تشکیل ذرات
۴۲	۵-۱۰-۲-۲-۲ زمان دهی (کهنه سازی)
۴۳	۶-۱۰-۲-۲-۲ عملیات گرمایی
۴۷	۷-۱۰-۲-۲-۲ بررسی فیزیکی سل ها
۵۱	۸-۱۰-۲-۲-۲ روش سل-ژل در سنتز نانومیله های TiO_2
۵۲	۹-۱۰-۲-۲-۲ مزایا و معایب روش سل-ژل
۵۴	۳-۲ نتیجه گیری
	فصل سوم : اثر فتوکاتالیست
۵۶	۱-۳ مقدمه
۵۹	۲-۳ مفهوم فتوکاتالیست
۶۲	۳-۳ مکانیسم فتوکاتالیست
۶۳	۴-۳ نتیجه گیری
	فصل چهارم : سنتز نانوذرات و مطالعه ساختاری
۶۵	۱-۴ مقدمه
۶۵	۲-۴ نانوذرات کامپوزیتی TiO_2-SiO_2
۶۵	۱-۲-۴ ساخت نانوذرات کامپوزیتی TiO_2-SiO_2
۶۸	۲-۲-۴ مطالعه ساختاری نانوذرات کامپوزیتی TiO_2-SiO_2
۸۶	۳-۲-۴ تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو به وسیله نانوذرات کامپوزیتی TiO_2-SiO_2

۹۱	۳-۴ نانومیله های TiO_2 و نانومیله های آلییده شده با SiO_2
۹۱	۱-۳-۴ ساخت نانومیله های خالص TiO_2 و نانومیله های آلییده شده با SiO_2
۹۵	۲-۳-۴ مطالعه ساختاری نانومیله های TiO_2 و نانومیله های آلییده شده با SiO_2
۱۱۰	۴-۴ نانوذرات کامپوزیتی $TiO_2-CuO-SiO_2$
۱۱۱	۱-۴-۴ ساخت نانوذرات کامپوزیتی $TiO_2-CuO-SiO_2$
۱۱۵	۲-۴-۴ مطالعه ساختاری نانوذرات کامپوزیتی $TiO_2-CuO-SiO_2$
۱۲۹	۵-۴ نتیجه گیری
	فصل پنجم : نتیجه گیری
۱۳۱	۱-۵ نتیجه گیری
۱۳۶	۲-۵ پیشنهادها برای مطالعات آینده
۱۳۸	منابع

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۶	شکل ۱-۱. ساختار فاز روتایل
۷	شکل ۱-۱. ساختار فاز آناتاز
۸	شکل ۱-۱. ساختار فاز بروکیت
۱۹	شکل ۲-۱. تصویر TEM از نانوذرات TiO_2 بدست آمده از روش هیدروترمال
۲۰	شکل ۲-۲. تصویر TEM از نانوميله های TiO_2 بدست آمده از روش هیدروترمال
۲۱	شکل ۲-۳. تصویر SEM از نانوسيم های TiO_2 و تصویر الحاقی تصویر TEM از تک نانوسيم بدست آمده از روش هیدروترمال
۲۲	شکل ۲-۴. تصویر TEM از نانولوله های TiO_2 بدست آمده از روش هیدروترمال
۲۳	شکل ۲-۵. تصویر TEM از نانوميله های TiO_2 بدست آمده از روش حلال گرمایی با نسبت وزنی پیش ماده/حلال/مواد فعال سطحی = ۱:۵:۳
۲۴	شکل ۲-۶. تصویر TEM از نانوسيم های TiO_2 بدست آمده از روش حلال گرمایی
۲۶	شکل ۲-۷. تشکیل میسل معکوس در ژل حاوی سورفکتانت
۲۸	شکل ۲-۸. تصاویر TEM از نانوذرات TiO_2 به شکل شاتل و در قسمت الحاقی به شکل گرد که توسط ژنگ تولید شده است.
۳۰	شکل ۲-۹. تصاویر SEM از رشد نانوميله های TiO_2 در $650^\circ C$
۳۱	شکل ۲-۱۰. تصاویر SEM از نانوسيم های TiO_2 ساخته شده به روش PVD
۳۲	شکل ۲-۱۱. تصاویر TEM از (A) نانولوله ها و (B) ویسکرهای TiO_2 ساخته شده به روش سونوشیمی
۴۱	شکل ۲-۱۲. نمایش طرحواره روش سل-ژل
۴۶	شکل ۲-۱۳. کاهش نیروهای سطحی در حفره هایی با اندازه متفاوت در جریان خشک شدن.
۴۹	شکل ۲-۱۴. نمایش سد فضایی با مولکول های سورفکتانت جذب شده به سطح ذره
۵۱	شکل ۲-۱۵. لایه دوگانه الکتریکی روی سطح منفی- بار شده. h فاصله سطح ذره و V_R پتانسیل رانش است.
۶۳	شکل ۳-۱. نمودار شماتیک واکنش های فتوکاتالیستی

- شکل ۴-۱. طرحواره مراحل ساخت نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. ۶۷
- شکل ۴-۲. تصاویر ساخت کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ، (a) مخلوط کردن پیش ماده ها، (b) خشک کردن محصول (c) نمونه های کلسینه شده (d) مرحله نهایی و نام گذاری نمونه ها. ۶۸
- شکل ۴-۳. کرنش یکنواخت و غیر یکنواخت. ۷۱
- شکل ۴-۴. (a) طیف های XRD از نمونه ۱۰۰ جدول ۲ در دماهای کلسینه مختلف ... ۷۲
- شکل ۴-۵. (a) طیف های XRD از نمونه ۲۰۰ جدول ۲ در دماهای کلسینه مختلف ... ۷۳
- شکل ۴-۶. (a) طیف های XRD از نمونه ۳۰۰ جدول ۲ در دماهای کلسینه مختلف ... ۷۳
- شکل ۴-۷. (a) طیف های XRD از نمونه ۴۰۰ جدول ۲ در دماهای کلسینه مختلف ... ۷۴
- شکل ۴-۸. (a) طیف های XRD از نمونه ۵۰۰ جدول ۲ در دماهای کلسینه مختلف ... ۷۴
- شکل ۴-۹. (a) طیف های XRD از نمونه ۶۰۰ جدول ۲ در دماهای کلسینه مختلف ... ۷۵
- شکل ۴-۱۰. (a) طیف های XRD از نمونه های بدون دمای کلسینه ولی با محتوای TiO_2 مختلف... ۷۵
- شکل ۴-۱۱. (a) طیف های XRD از نمونه های در دمای کلسینه 300°C ولی با محتوای TiO_2 مختلف... ۷۶
- شکل ۴-۱۲. (a) طیف های XRD از نمونه های در دمای کلسینه 500°C ولی با محتوای TiO_2 مختلف... ۷۶
- شکل ۴-۱۳. (a) طیف های XRD از نمونه های در دمای کلسینه 700°C ولی با محتوای TiO_2 مختلف... ۷۶
- شکل ۴-۱۴. (a) طیف های XRD از نمونه های در دمای کلسینه 900°C ولی با محتوای TiO_2 مختلف... ۷۷
- شکل ۴-۱۵. اندازه نانوبلورک های فاز بلوری آنتاز که با معادله شرر محاسبه گردیدند. ۷۸
- شکل ۴-۱۶. اندازه نانوبلورک های فاز بلوری روتایل که با معادله شرر محاسبه گردیدند. ۷۸
- شکل ۴-۱۷. اندازه نانوبلورک های فاز بلوری آنتاز برحسب درصد محتوای TiO_2 در کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. ۷۹
- شکل ۴-۱۸. اندازه نانوبلورک های فاز بلوری روتایل برحسب درصد محتوای TiO_2 در کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. ۷۹
- شکل ۴-۱۹. رابطه کرنش شبکه و محتوای فاز بلوری روتایل برحسب دمای کلسینه. ۸۱

- شکل ۴-۲۰. کرنش شبکه برحسب محتوای فاز بلوری روتایل در کامپوزیت. ۸۲
- شکل ۴-۲۱. تصاویر FE-SEM از نمونه های پودری. ستون ها نشان دهنده دمای کلسینه و سطرها بیانگر شماره نمونه طبق جدول (۴-۲) می باشند. ۸۳
- شکل ۴-۲۲. تصویر TEM از نانوذرات کامپوزیتی TiO_2-SiO_2 مربوط به نمونه ۱۰۰ که در دمای $900^\circ C$ کلسینه شده است. ۸۴
- شکل ۴-۲۳. طیف های FTIR مربوط به نمونه های پودری مطابق جدول (۴-۲)، (a) دمای کلسینه $900^\circ C$ ، (b) دمای کلسینه $500^\circ C$ و (c) بدون دمای کلسینه می باشد. ۸۵
- شکل ۴-۲۴. طیف های FTIR مربوط به نمونه های پودری در دماهای کلسینه ثابت ولی محتوای TiO_2 متفاوت طبق جدول (۴-۲). ۸۶
- شکل ۴-۲۵. ساختار شیمیایی رنگ متیلن بلو. ۸۷
- شکل ۴-۲۶. (a) تصویر فتورآکتور و (b) اسپکتروفتومتر به کار گرفته شده در تعیین غلظت متیلن-بلو. ۸۸
- شکل ۴-۲۷. طول موج حداکثر جذب برای رنگ متیلن بلو. ۸۸
- شکل ۴-۲۸. نمودار سینتیکی کارایی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو (غلظت اولیه رنگ 100 mg/L و مقدار کامپوزیت TiO_2-SiO_2 0.5 g/L می باشد). ۹۰
- شکل ۴-۲۹. طرحواره روند ساخت نانومیله TiO_2 . ۹۳
- شکل ۴-۳۰. تصاویر ساخت نانومیله TiO_2 ، (a) مخلوط کردن پیش ماده ها، (b) نمونه ژله ای در حال خشک شدن (c) سانتری فوژ (d) کلسینه کردن در کوره. ۹۳
- شکل ۴-۳۱. طیف های XRD از نانومیله خالص TiO_2 در دماهای کلسینه مختلف. ۹۵
- شکل ۴-۳۲. طیف های XRD از نانومیله های TiO_2 آلاینده شده با SiO_2 در دماهای کلسینه مختلف. ۹۶
- شکل ۴-۳۳. اندازه نانوبلورک های فازهای بلوری نانومیله های خالص TiO_2 که با معادله شرر محاسبه گردیدند. ۹۸
- شکل ۴-۳۴. اندازه نانوبلورک های فازهای بلوری نانومیله های TiO_2 آلاینده شده با SiO_2 که با معادله شرر محاسبه گردیدند. ۹۸
- شکل ۴-۳۵. رابطه خطی بین $4\sin\theta$ و $\beta\cos\theta$ (نمودار ویلیامسون-هال) برای (a) نانومیله خالص TiO_2 با دماهای کلسینه مختلف. (b) نانومیله های TiO_2 آلاینده شده با SiO_2 . ۹۹

- شکل ۴-۳۶. کرنش شبکه بر حسب دمای کلسینه (a) نانومیله خالص TiO_2 . (b) نانومیله های TiO_2 آلییده شده با SiO_2 .
۱۰۰
- شکل ۴-۳۷. تصاویر FE-SEM از نانومیله های خالص TiO_2 . (a) بدون کلسینه شدگی، (b) دمای کلسینه 300°C ، (c) دمای کلسینه 600°C ، (d) دمای کلسینه 900°C .
۱۰۱
- شکل ۴-۳۸. تصاویر FE-SEM از نانومیله های آلییده TiO_2 با SiO_2 (a) بدون کلسینه شدگی، (b) دمای کلسینه 300°C ، (c) دمای کلسینه 600°C ، (d) دمای کلسینه 900°C .
۱۰۲
- شکل ۴-۳۹. (a) تصویر TEM از نانومیله های خالص TiO_2 و (b) نانومیله های آلییده TiO_2 با SiO_2 که در دمای 900°C کلسینه شده است.
۱۰۳
- شکل ۴-۴۰. تصویرهای بالا مربوط به تصاویر AFM دوبعدی، سه بعدی و اسکن فاز از جلو نمونه پودری بدون کلسینه کردن برای نانومیله های TiO_2 می باشند.
۱۰۵
- شکل ۴-۴۱. تصویرهای بالا مربوط به تصاویر AFM دوبعدی، سه بعدی و اسکن فاز از جلو نمونه پودری بدون کلسینه کردن برای نانومیله های TiO_2 از یک نانوتجمع منفرد می باشند.
۱۰۵
- شکل ۴-۴۲. تصویرهای بالا مربوط به تصاویر AFM دوبعدی، سه بعدی و اسکن فاز از جلو نمونه پودری بدون کلسینه کردن برای نانومیله های آلییده TiO_2 با SiO_2 می باشند.
۱۰۶
- شکل ۴-۴۳. طیف FTIR برای نمونه نانومیله خالص TiO_2 ، در دماهای مختلف کلسینه. نمونه های پودری با استفاده از KBr به شکل قرص در آمدند و طیف نگاری جذبی FTIR در ناحیه 400 تا 4000Cm^{-1} .
۱۰۸
- شکل ۴-۴۴. طیف FTIR برای نمونه نانومیله نانومیله های آلییده TiO_2 با SiO_2 ، در دماهای مختلف کلسینه. نمونه های پودری با استفاده از KBr به شکل قرص در آمدند و طیف نگاری جذبی FTIR در ناحیه 400 تا 4000Cm^{-1} .
۱۰۸
- شکل ۴-۴۵. تصویر قرص تهیه شده برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی و ظرفیت خازنی.
۱۰۹
- شکل ۴-۴۶. طرحواره روند ساخت کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-CuO-SiO}_2$.
۱۱۲
- شکل ۴-۴۷. تصاویر وسایل و مراحل ساخت نمونه های پودری و پوششی کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-CuO-SiO}_2$ (a) مخلوط کردن پیش ماده ها، (b) مرحله ژله ای شدن (c) خشک و کلسینه کردن (d) نمونه های پودری و پوششی بر روی زیر لایه شیشه ای.
۱۱۳
- شکل ۴-۴۸. ساختار فاز (a) تنوریت و (b) آاناتاز
۱۱۶

- شکل ۴-۴۹. طیف های XRD برای ضریب مولی ۰/۵ از کامپوزیت $TiO_2-CuO-SiO_2$ در دماهای کلسینه مختلف. ۱۱۶
- شکل ۴-۵۰. طیف های XRD برای ضریب مولی ۱ از کامپوزیت $TiO_2-CuO-SiO_2$ در دماهای کلسینه مختلف. ۱۱۷
- شکل ۴-۵۱. رابطه خطی بین $4\sin\theta$ و $\beta\cos\theta$ (نمودار ویلیامسون-هال) برای (a) نمونه ها با ضریب مولی ۰/۵ و دماهای کلسینه مختلف. ۱۲۰
- شکل ۴-۵۲. کرنش شبکه بر حسب دمای کلسینه (a) نمونه ها با ضریب مولی ۰/۵. (b) نمونه ها با ضریب مولی ۱. ۱۲۰
- شکل ۴-۵۳. اندازه نانوبلورک های فازهای بلوری آاناتاز و روتایل که با معادله شرر محاسبه گردیدند (a) نمونه ها با ضریب مولی ۰/۵. (b) نمونه ها با ضریب مولی ۱. ۱۲۱
- شکل ۴-۵۴. نمودار LnD بر حسب دمای کلسینه (a) ترکیب با ضریب مولی ۰/۵. (b) ترکیب با ضریب مولی ۱. ۱۲۲
- شکل ۴-۵۵. تصاویر SEM از پوشش $TiO_2-CuO-SiO_2$ بر روی زیر لایه شیشه در دمای.... ۱۲۴
- شکل ۴-۵۶. تصاویر SEM از نانوپودرهای $TiO_2-CuO-SiO_2$ برای ترکیب با ضریب مولی.... ۱۲۴
- شکل ۴-۵۷. تصاویر SEM از نانوپودرهای $TiO_2-CuO-SiO_2$ برای ترکیب با ضریب مولی.... ۱۲۵
- شکل ۴-۵۸. نتایج تحلیل EDX برای نمونه های پودری (a) ترکیب با ضریب مولی ۰/۵، (b) ترکیب با ضریب مولی ۱. ۱۲۶
- شکل ۴-۵۹. نتایج تحلیل EDX برای نمونه های پوششی (a) ترکیب با ضریب مولی ۰/۵، (b) ترکیب با ضریب مولی ۱. ۱۲۷
- شکل ۴-۶۰. نتایج تحلیل EDX برای نمونه های پودری در حالت بدون دمای کلسینه و ترکیب با ضریب مولی ۱. (a) ناحیه میله ای و (b) ناحیه توده ای. ۱۲۷
- شکل ۴-۶۱. طیف FTIR برای نمونه پودری کامپوزیت $TiO_2-CuO-SiO_2$ در دماهای مختلف کلسینه (a) ترکیب با ضریب مولی ۰/۵، (b) ترکیب با ضریب مولی ۱. ۱۲۹

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۲	جدول ۱-۱. مشخصات و ویژگی های کلی عنصر تیتانیم
۴	جدول ۱-۲. مشخصات و ویژگی های کلی عنصر تیتانیم
۶۷	جدول ۴-۱. پیش ماده ها و ضرایب مولی به کار رفته در سنتز کامپوزیت TiO_2-SiO_2 .
۶۸	جدول ۴-۲. نتایج XRF مربوط به ضریب وزنی پیش ماده ها به کار رفته در سنتز کامپوزیت TiO_2-SiO_2 .
۸۰	جدول ۴-۳. تحلیل طیف های XRD برای نمونه های جدول ۲....
۸۱	جدول ۴-۴. کرنش شبکه و محتوای فاز بلوری روتایل برای نمونه هایی با درصد مختلف محتوای TiO_2 و دماهای کلسینه مختلف.
۹۰	جدول ۴-۵. داده های سینتیکی کارایی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از نانوذرات TiO_2-SiO_2 .
۹۲	جدول ۴-۶. پیش ماده ها و ضرایب مولی به کار رفته در سنتز نانومیله های خالص TiO_2 و نانومیله های آلاینده شده با SiO_2 .
۹۷	جدول ۴-۷. تحلیل طیف های XRD برای نانومیله های خالص TiO_2 و اندازه بلورک ها.
۹۷	جدول ۴-۸. تحلیل طیف های XRD برای نانومیله های آلاینده های TiO_2 با SiO_2 و اندازه بلورک ها.
۱۰۰	جدول ۴-۹. کرنش شبکه برای نانومیله خالص TiO_2 آلاینده شده با SiO_2 .
۱۰۷	جدول ۴-۱۰. پارامترهای زبری سطح نانومیله های TiO_2 مطابق شکل های ۴-۳۸ تا ۴-۴۰.
۱۱۰	جدول ۴-۱۱. ضخامت، ظرفیت خازنی، ثابت دی الکتریک...
۱۱۲	جدول ۴-۱۲. پیش ماده ها و ضرایب مولی به کار رفته در سنتز کامپوزیت $TiO_2-CuO-SiO_2$.
۱۱۸	جدول ۴-۱۳. تحلیل طیف های XRD برای دو ضریب مولی ۰/۵ و ۱ مطابق جدول ۴-۱۲ برای کامپوزیت $TiO_2-CuO-SiO_2$. اندازه بلورک ها از معادله شرر به دست آمده است.
۱۲۲	جدول ۴-۱۴. انرژی فعال سازی تشکیل فازهای بلوری آناتاز و تنوریت در کامپوزیت $TiO_2-CuO-SiO_2$.
۱۲۸	جدول ۴-۱۵. ترکیب شیمیایی به دست آمده از تحلیل EDX.

رشد و بررسی ویژگی های نانوساختاری مواد دی الکتریک فلزی

چکیده :

در کار حاضر ویژگی نانوساختاری یک اکسید فلزی (TiO_2) که علاوه بر اینکه یک ماده خوب دی الکتریک برای تولیدات آتی نانوترانزیستورهای اثر میدانی است، به عنوان یک ماده ی فتوکاتالیستی کاربرد دارد، مورد مطالعه قرار دادیم. برای این منظور از روش های XRF, XRD, SEM, EDX, TEM، طیف نمایی فرابنفش در محدوده مرئی و FTIR استفاده شده است. ویژگی های نانوساختاری، اندازه بلورک ها، کرنش شبکه، انرژی فعال سازی تشکیل فاز بلوری، پیوند های شیمیایی و ریخت شناسی سطح ذرات را مورد بررسی قرار دادیم. همچنین تاثیر متغیرهایی چون غلظت مولی پیش ماده ها، حضور ناخالصی و دمای کلسینه شدگی در روش مرطوب سل- ژل را تجزیه و تحلیل کردیم.

در خواص ساختاری این اکسید، فازهای بلوری تشکیل شده نقش بسیار مهمی را بازی می کنند به گونه ای که حضور ناخالصی هایی چون CuO ، SiO_2 و نظایر آن تاثیر به سزایی در اندازه و رشد بلورک ها، متوقف کردن رشد یک فاز بلوری و به طور کلی ویژگی های فیزیکی - شیمیایی TiO_2 دارند. دریافتیم که این اکسید یک ماده با ضریب دی الکتریک بالا و همچنین یک فتوکاتالیست بسیار خوب است. با توجه به تشکیل زیر لایه میانی بی شکل بین اکسید تیتانیوم و زیر لایه سیلیکونی، که می تواند سبب کاهش جریان نشتی و تونل زنی و مانع نفوذ بور از لایه گیت دی الکتریک فرا نازک شود، به این نتیجه رسیدیم که TiO_2 را می توان به صورت یک ماده مناسب گیت دی الکتریک در ترانزیستورهای اثر میدانی و نیز یک مخرب آلاینده های ترکیبات آلی چون متیلن بلو معرفی نماییم.

واژه های کلیدی:

اکسید تیتانیوم، نانوساختارها، نانوکامپوزیت ها، گیت دی الکتریک و روش سل- ژل.

فصل اول

تیتانیم

۱-۱ مقدمه

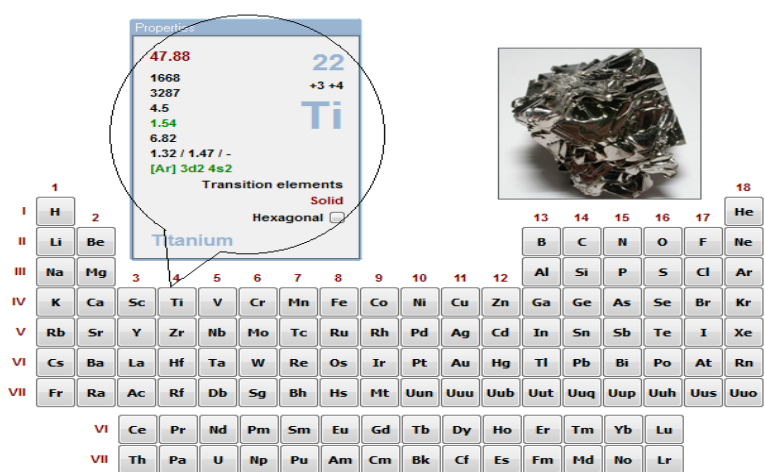

تیتانیم (واژه لاتین تیتانز^۱، اولین فرزند پسر گایا^۲) در سال ۱۷۹۱ در انگلستان توسط ویلیام گرگور^۳ که متوجه وجود عنصر جدیدی در ایلمنیت شده بود، کشف شد. این عنصر چند سال بعد توسط هنریک کلاپورث^۴ شیمیدان آلمانی در کانی روتیل دوباره کشف گردید. در سال ۱۷۹۵، این عنصر جدید را بر اساس تیتان^۵ در اساطیر یونان نامگذاری نمود. ماتو هانتز^۶ در ۱۹۱۰ بوسیله حرارت دادن $TiCl_4$ با سدیم در بمب فولادی در دمای $700-800^\circ C$ برای اولین بار تیتانیم فلزی خالص (%) (۹۹/۹) تهیه کرد. فلز تیتانیم تا سال ۱۹۴۶ خارج از آزمایشگاه کاربردی نداشت. در این سال، ویلیام جاستین کرویل^۷ اثبات نمود که می توان تیتانیم را بوسیله کاهش تتراکلرید تیتانیم با منیزیم بصورت تجاری تولید کرد؛ (این روش امروزه همچنان مورد استفاده قرار می گیرد). ویژگی های عنصر تیتانیم در جدول ۱-۱ آورده شده است.

تیتانیم بطور طبیعی دارای ۵ ایزوتوپ پایدار تیتانیم ۴۶، تیتانیم ۴۷، تیتانیم ۴۸، تیتانیم ۴۹ و تیتانیم ۵۰ است که فراوان ترین آنها تیتانیم ۴۸ (فراوانی طبیعی (% ۷۳/۸) می باشد. ۱۱ رادیوایزوتوپ هم برای این عنصر شناسایی شده است که پایدارترین آنها تیتانیم ۴۴ بانیمه عمر ۶۳ سال، تیتانیم ۴۵ با نیمه عمر ۱۸۴/۸ دقیقه، تیتانیم ۵۱ با نیمه عمر ۵/۷۶ دقیقه و تیتانیم ۵۲ با نیمه عمر ۱/۷ دقیقه هستند. سایر ایزوتوپهای پرتوزا، نیمه عمری کمتر از ۳۳ ثانیه دارند که نیمه عمر بیش تر آن ها کم تر از نیم

-
- 1-Titans
 - 2- Gaia
 - 3- William Gregor
 - 4- Heinrich Klaproth
 - 5- Titan
 - 6- Matthew A. Hunter
 - 7- William Justin Kroll

ثانیه می‌باشد. ایزوتوپ‌های تیتانیم از نظر وزن اتمی بین $99/39 \text{ amu}$ (تیتانیم ۴۰) و $96/57 \text{ amu}$ (تیتانیم ۴۸) قرار دارند. حالت فروپاشی اولیه قبل از فراوان‌ترین ایزوتوپ (تیتانیم ۴۸) جذب الکترون و حالت اولیه پس از آن ارسال بتا می‌باشد. محصول فروپاشی اولیه قبل از تیتانیم ۴۸ ایزوتوپ‌های عنصر ۲۱ (اسکاندیم) و محصول اولیه پس از آن ایزوتوپ‌های عنصر ۲۳ (وانادیم) می‌باشد.

جدول ۱-۱. مشخصات و ویژگی‌های کلی عنصر تیتانیم [۱].

	
عمومی	
Titanium, Ti, 22	نام، علامت اختصاری، شماره
فلز انتقالی	گروه شیمیایی
4, 4, d	گروه، تناوب، بلوک
4507 kg/m^3 , 6	جرم حجمی، سختی
فلزی نقره‌ای 	رنگ
خواص اتمی	
$1 \times 10^{-26} \text{ kg}$	وزن اتمی
$1 \times 10^{-10} \text{ m}$	شعاع اتمی calc.
136 pm	شعاع کووالانسی

[Argon]3d ² s ²	ساختار الکترونی				
2, 8, 10, 2	e ⁻ بازای هر سطح انرژی				
ادامه جدول ۱ 4 (آمفوتریک)	درجه اکسیداسیون (اکسید)				
شش گوش	ساختار کریستالی				
خواص فیزیکی					
جامد	حالت ماده				
1941 K (3034 °F)	نقطه ذوب				
3560 K (5949 °F)	نقطه جوش				
10.64 10 ⁻⁶ m ³ /mol	حجم مولی				
421 kJ/mol	گرمای تبخیر				
15.45 kJ/mol	گرمای هم‌جوشی				
0.49 Pa at 1933 K	فشار بخار				
4140 m/s at 293.15 K	سرعت صوت				
متفرقه					
1.54 (درجه پائولینگ)	الکترونگاتیویته				
520 J/kg*K	ظرفیت گرمایی ویژه				
2.34 10 ⁶ /Ωm	رسانایی الکتریکی				
21.9 W/m*K	رسانایی گرمایی				
658.8 kJ/mol	1 st پتانسیل یونیزاسیون				
1309.8 kJ/mol	2 nd پتانسیل یونیزاسیون				
2652.5 kJ/mol	3 rd پتانسیل یونیزاسیون				
4174.6 kJ/mol	4 th پتانسیل یونیزاسیون				
9581 kJ/mol	5 th پتانسیل یونیزاسیون				
11533 kJ/mol	6 th پتانسیل یونیزاسیون				
13590 kJ/mol	7 th پتانسیل یونیزاسیون				
16440 kJ/mol	8 th پتانسیل یونیزاسیون				
18530 kJ/mol	9 th پتانسیل یونیزاسیون				
20833 kJ/mol	10 th پتانسیل یونیزاسیون				
پایدارترین ایزوتوپها					
DP	DE MeV	DM	نیم عمر	NA	iso
⁴⁴ scandium	0.268	ε	1 E9 s	{syn.}	⁴⁴ Ti
			⁴⁶ Ti با ۲۴ نوترون پایدار است.	8.0%	⁴⁶ Ti
			⁴⁷ Ti با ۲۵ نوترون پایدار است.	7.3%	⁴⁷ Ti
			⁴⁸ Ti با ۲۶ نوترون پایدار است.	73.8%	⁴⁸ Ti
			⁴⁹ Ti با ۲۷ نوترون پایدار است.	5.5%	⁴⁹ Ti
			⁵⁰ Ti با ۲۸ نوترون پایدار است.	5.4%	⁵⁰ Ti

۲-۱ دی اکسید تیتانیم

دی اکسید تیتانیم از اکسیدهای فلزی است که در زندگی روزمره کاربرد فراوانی دارد. این ماده پودر سفیدرنگی است که دارای سه فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت است. ویژگی های این فازها در جدول ۲-۱ آمده است. پودر این ماده به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می شود. گاف انرژی این ماده حدود $3/2 \text{ eV}$ (برای آناتاز) است که می تواند نور فرابنفش را جذب کند. از این خاصیت می توان به عنوان جاذب نور فرابنفش در کرم های ضد آفتاب استفاده کرد. دو خاصیت مهم این ماده که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می سازد، خواص فتوکاتالیستی و فوق آب دوستی آن است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان ها، تسریع واکنش های فتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح و لایه های ضد مه و شیشه های خود تمیزشونده استفاده می شود.

جدول ۲-۱. مشخصات فیزیکی فازهای TiO_2 [۳ و ۲].

فاز بلوری	روتایل	آناتاز	بروکیت
ساختار بلوری	چار گوشه	چار گوشه	راست گوشه
چگالی (gr/cm^3)	۴/۲۷	۳/۹۰	۴/۱۳
ضریب شکست	۲/۶۰۹	۲/۴۸۸	۲/۵۸۳
سختی	۲/۷۲	۲/۵۲	۲/۶۳
تراوایی	۱۲۴	۴۸	۷۸
نقطه ذوب	1825°C	استحاله به فاز روتایل	استحاله به فاز روتایل
نقطه جوش	2972°C		

۱-۲-۱ فاز روتایل

روتایل متعلق به گروه فضایی چار گوشه یا تتراگونال [□] است. یاخته واحد با بردارهای a ، b و c تعریف می شود و شامل دو اتم تیتانیم و ۴ اتم اکسیژن است به طوری که یون (Ti) در (0,0,0) و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ قرار دارد و یون های اکسیژن (O) در $(u, u, 0)$ و $(u + \frac{1}{4}, u - \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ قرار می گیرند. پارامترهای شبکه توسط پراش پرتو ایکس و نوترون تعیین می شود که در دمای ۳۰۰ K عبارت اند

$$a = b = 4/587 \text{ \AA} \text{ و } c = 2/954 \text{ \AA} \text{ و } u = 0/305 \text{ \AA}$$

هر اتم تیتانیم در مرکز ساختار و شش اتم اکسیژن به طور متقارن در گوشه های یک شبکه هشت وجهی منتظم آن را احاطه کرده اند. در شبکه هشت وجهی TiO_2 ، طول پیوند Ti-O، $1/983 \text{ \AA}$ بوده و مربوط به رأسی است که زاویه ی کمی بزرگ تر از طول استوایی ($2/946 \text{ \AA}$) دارد. شکل ۱-۱ ساختار فاز روتایل را نشان می دهد. این فاز پایداری حرارتی بیش تری نسبت به دو فاز آاناتاز و بروکیت دارد.