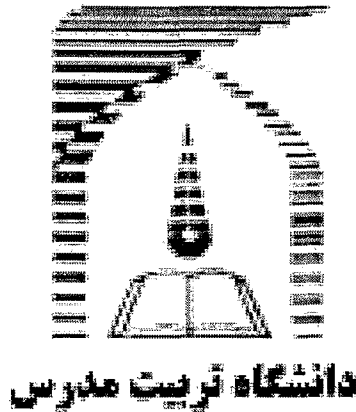


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد فیزیک (امی-مولکولی)

عنوان:

رشد و مطالعه بلورهای نانویی دی اکسید تیتانیوم TiO_2 با استفاده از
طیفسنجی Raman، FTIR و XRD در دماهای بالا

نگارش:

علی شیرپایی

استاد راهنما:

دکتر رسول ملک فر

تیرماه ۱۳۸۷

۱۳۸۷ / ۷ / ۱۷



۱۰۲۵۷۴

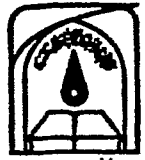


تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه آقای علی شیرپایی اخمقیه رشته فیزیک گرایش (اتمی و مولکولی) تحت عنوان: «رشد و مطالعه بلورهای نانویی دی اکسید تیتانیوم TiO_2 با استفاده از طیف سنجی FTIR, Raman و XRD در دماهای بالا» از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

| اعضای هیات داوران | نام و نام خانوادگی | رتبه علمی | امضاء |
|---------------------------------|----------------------|-----------|---|
| ۱- استاد راهنما | دکتر رسول ملک فر | دانشیار |  |
| ۲- استاد ناظر داخلی | دکتر اسماعیل ساعی ور | دانشیار |  |
| ۳- استاد ناظر داخلی | دکتر احمد مشاعی | استادیار |  |
| ۴- استاد ناظر خارجی | دکتر حبیب تجلی | استاد |  |
| ۵- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی | دکتر اسماعیل ساعی ور | دانشیار |  |

۱۰۲۵۷۳



بسمه تعالی

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته ^{فیزیک} است که در سال ۸۷ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر ^{سید علی} ^{مکرم}، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر — و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر — از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجوی تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب ^{علی شریانی} دانشجوی رشته ^{فیزیک} مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: ^{علی شریانی}
تاریخ و امضا: ^{۱۷/۴/۲۰}

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

محمد لاریجانی
۸۷/۹/۲۶

تقدیم به

مادر مهربانم

پدر بزرگوارم

برادران

و

فواهران عزیزم

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش پروردگار مهربان را که توفیق داد دوره کارشناسی ارشد را با انجام این پژوهش به پایان برسانم. در این جا لازم است از تمام کسانی که در انجام این پایان نامه به من لطف داشته‌اند تشکر نمایم. از استاد راهنمای گرامی ام آقای دکتر رسول ملک‌فر به خاطر همه راهنمایی‌ها و بزرگواری‌هایشان متشکرم؛ از اساتید گرامی که زحمت مطالعه و داوری این تحقیق را متقبل شدند تشکر می‌کنم و در پایان از همه دوستان و عزیزانی که به هر نحو در انجام این پژوهش مرا یاری کردند قدردانی می‌نمایم.

چکیده

در این پایان نامه نانوبلورهای دی اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل با چهار ماده تترابوتیل تیتانیت $Ti(OBu)_4$ ، اتانول، اسید کلریدریک و آب تولید شدند و پس از پایان ساخت پودرهای نانویی، جهت اطمینان از خلوص آن ها و بررسی نوع فاز ایجاد شده در مقایسه با ساختارهای کپه‌ای دی اکسید تیتانیوم، نمونه ها تحت تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفتند. مشخص گردید که نمونه های تولید شده همگی TiO_2 هستند و هیچگونه ناخالصی در ساختارهای نمونه های تولید شده وجود ندارد. همچنین میزان فاز روتایل در ساختار ها و اندازه بلور ها با استفاده از این بررسی بدست آمد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه ها، اندازه بلورها تعیین و مشخص گردید که نمونه‌های بدست آمده شکل نانویی دارند و در یک دمای خاص توزیع نانو ذرات برای فاز آناتاز در دمای $500^\circ C$ تعیین و مشخص گردید. همچنین برای تعیین ضرایب اپتیکی هر دو نمونه فازی آناتاز و روتایل با استفاده از روابط پاشندگی کرامرز- کرونیگ¹، از طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) بازتابی استفاده شد. علاوه بر تعیین ضرایب اپتیکی، به مطالعه مدهای ارتعاشی ساختارهای نانویی TiO_2 در این طیف سنجی نیز پرداخته شد. نانوپودرهای تولید شده، با استفاده از طیف سنجی پس پراکندگی رامان (Raman) در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفتند. سپس جهت بررسی انتقال فاز از آناتاز به روتایل در دماهای بالا پودرهای نانویی را به شکل قرص درآورده و در داخل کوره مخصوص که دمای آن تا $1200^\circ C$ قابل افزایش است با چیدمان خاصی قرار داده و بتدریج با بالا بردن دما به بررسی تغییر پهنا و جابجایی² مد ها نسبت به اندازه و نوع فاز بلورهای نانویی (آناتاز و روتایل) در نتیجه افزایش دما پرداخته شد. همچنین منشا احتمالی تغییرات مدها، شامل پهن شدگی و جابجایی‌های گوناگون با افزایش دما مورد مطالعه قرار گرفته و با افزایش دما سهم مربوط به جفت‌شدگی فونون‌های نوری به دو فونون (فرآیند سه فونون) و جفت‌شدگی سه فونون و مرتبه بالاتر (فرآیند چهارفونون) برای هر دو فاز آناتاز و روتایل بحث و بررسی گردید.

کلید واژه: محلولی-ژله‌ای، پراش اشعه X، میکروسکپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی پس پراکندگی رامان، آناتاز، روتایل، دی اکسید تیتانیوم، دمای بالا، جفت‌شدگی فونون - فونون،

¹ - Kramers-Kronig

² - Blue shift

| | |
|---|----|
| فصل اول: | ۱ |
| معرفی ساختارهای دی اکسید تیتانیوم و کاربردهای آن | ۱ |
| ۱-۱: مقدمه | ۲ |
| ۲-۱: ساختارهای دی اکسید تیتانیوم | ۳ |
| ۱-۲-۱: فاز روتایل | ۳ |
| ۲-۲-۱: فاز آناتاز: | ۴ |
| ۳-۲-۱: فاز بروکیت | ۴ |
| ۴-۲-۱: فاز کالومبیت | ۵ |
| ۵-۲-۱: فاز بادلایت | ۶ |
| ۳-۱: نحوه انتقال فاز در نانوذرات TiO_2 (آناتاز \leftarrow بروکیت \leftarrow روتایل) | ۷ |
| ۴-۱: تاثیرات انتقال فاز | ۸ |
| ۱-۴-۱: اثر محیط | ۸ |
| ۲-۴-۱: اثر آلاییده ها | ۹ |
| ۳-۴-۱: اثر اندازه روی انتقال فاز | ۱۰ |
| ۴-۴-۱: اثر سنتز | ۱۵ |
| ۵-۴-۱: اثر بروکیت در انتقال فاز | ۱۶ |
| ۵-۱: کاربردهای دی اکسید تیتانیوم | ۱۸ |
| ۱-۵-۱: کاربرد در سلول های خورشیدی | ۱۸ |
| ۲-۵-۱: کاربرد دی اکسید تیتانیوم در حسگرها | ۲۱ |
| ۳-۵-۱: خاصیت آبدوستی دی اکسید تیتانیوم | ۲۶ |
| ۴-۵-۱: خاصیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم | ۲۸ |
| ۵-۵-۱: کاربردهای دیگر دی اکسید تیتانیوم | ۲۹ |
| فصل دوم: | ۳۲ |
| تهیه بلورهای نانویی TiO_2 به روش محلولی-ژلهای (Sol - Gel) | ۳۲ |
| ۱-۲: مقدمه | ۳۳ |
| ۱-۱-۲: اثر PVP | ۳۵ |
| ۲-۱-۲: اثر [BMIM] [PF ₆] | ۳۶ |
| ۲-۲: تولید بلور نانویی TiO_2 به کمک ماده تترابوتیل تیتانیت و اتانول | ۳۶ |
| ۱-۲-۲: روش تهیه | ۳۶ |
| ۲-۲-۲: فرآیند خشک سازی | ۳۹ |

| | |
|-----|---|
| ۴۰ | ۳-۲-۲: فرآیند آسیاب |
| ۴۰ | ۴-۲-۲: فرآیند تکلیس |
| ۴۱ | ۵-۲-۲: تبدیل به قرص: |
| ۴۲ | ۶-۲-۲: روش آزمایش طیفسنجی رامان در دمای بالا |
| ۴۴ | فصل سوم: |
| ۴۴ | بررسی شکل و اندازه نانولورهای TiO_2 با استفاده از XRD و SEM |
| ۴۵ | ۱-۳: بررسی نمونه های تولید شده توسط پراش اشعه X (XRD) |
| ۴۵ | ۱-۱-۳: مقدمه |
| ۵۳ | ۲-۳: بررسی نمونه های تولید شده توسط تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) |
| ۵۳ | ۱-۲-۳: میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM): |
| ۵۶ | ۲-۲-۳: بررسی نمونه های نانویی تولید شده با SEM: |
| ۶۱ | فصل چهارم: |
| ۶۱ | بررسی طیف های FT-IR بلور های نانویی TiO_2 و تعیین ضرایب اپتیکی آنها |
| ۶۲ | ۱-۴: مقدمه |
| ۶۲ | ۲-۴: طیفسنجی فروسرخ (FT-IR) |
| ۶۴ | ۳-۴: طیفسنجی بازتابی FT-IR بلورهای نانویی تولید شده |
| ۶۷ | ۴-۴: روابط کرامرز - کرونیگ |
| ۷۱ | ۵-۴: تحلیل ضرایب اپتیکی نمونه های TiO_2 |
| ۷۴ | فصل پنجم: |
| ۷۴ | بررسی تأثیر عوامل مختلف در جابجایی و پهنشدگی مدهای رامان TiO_2 با افزایش دما |
| ۷۵ | ۱-۵: مقدمه |
| ۷۶ | ۲-۵: مدل دبابی (Debye) |
| ۷۷ | ۳-۵: ارتعاشات شبکه |
| ۸۰ | ۴-۵: پدیده پراکندگی رامان |
| ۸۱ | ۵-۵: دستگاه طیف سنجی رامان |
| ۸۳ | ۶-۵: ارائه مدل کلاسیکی برای پراکندگی رامان |
| ۸۷ | ۷-۵: توصیف کوانتومی از پراکندگی رامان |
| ۸۹ | ۸-۵: بررسی نظری عوامل موثر بر پهن شدگی و جابه جایی طیف های رامان بلورهای نانویی TiO_2 |
| ۸۹ | ۱-۸-۵: توقیف فونوهای نوری: |
| ۹۰ | ۲-۸-۵: اثر اندازه و توقیف فونونی در مدهای رامان: |
| ۹۵ | ۳-۸-۵: اثر فشار سطحی |
| ۹۶ | ۴-۸-۵: خلاء اکسیژن حاصل از گرمادهی و غیراستوکیومتری: |
| ۱۰۱ | ۹-۵: بحث و محاسبه جابجایی و پهن شدگی مدهای رامان |
| ۱۱۹ | فصل ششم: |

| | |
|---|-----|
| نتیجه گیری، جمع بندی و پیشنهادات..... | ۱۱۹ |
| ۱-۶: نتایج تهیه و پراش XRD..... | ۱۲۰ |
| ۲-۶: نتایج حاصل از SEM و طیفسنجی FT-IR..... | ۱۲۰ |
| ۳-۶: نتایج حاصل از طیفسنجی پس پراکندگی رامان..... | ۱۲۱ |
| ۴-۶: جمع بندی و پیشنهادات..... | ۱۲۳ |
| منابع..... | ۱۲۴ |
| چکیده انگلیسی..... | ۱۳۰ |

| | |
|---|-----|
| جدول ۱-۱: خواص فیزیکی اکسید تیتانیوم..... | ۲ |
| جدول ۱-۲: مشخصات تترا بوتیل تیتانیت..... | ۳۷ |
| جدول ۲-۲: مشخصات اسید کلریدریک..... | ۳۷ |
| جدول ۳-۲: مشخصات اتانول..... | ۳۷ |
| جدول ۱-۳: اطلاعات مربوط به پراش XRD فاز آاناتاز در دمای $500^{\circ}C$ | ۵۲ |
| جدول ۱-۵: جابجایی مدهای فرکانسی فاز آاناتاز با افزایش دما..... | ۱۰۵ |
| جدول ۲-۵: جابجایی مدهای فرکانسی فاز روتایل با افزایش دما..... | ۱۰۶ |
| جدول ۳-۵: γ پارامتر Grüneisen محاسبه شده برای مدهای آاناتاز..... | ۱۱۴ |
| جدول ۴-۵: پارامترهای برون یابی جابجایی و پهن شدگی رامان در فاز آاناتاز TiO_2 | ۱۱۵ |
| جدول ۵-۵: پارامترهای برون یابی جابجایی و پهن شدگی رامان در فاز روتایل TiO_2 | ۱۱۶ |
| جدول ۵-۶: دما و فشار لگاریتمی بدست آمده برای مدهای رامان فاز آاناتاز جهت محاسبه ناهماهنگی ذاتی..... | ۱۱۸ |
| جدول ۵-۷: دما و فشار لگاریتمی بدست آمده برای مدهای رامان فاز روتایل جهت محاسبه ناهماهنگی ذاتی..... | ۱۱۸ |

- شکل ۱-۱: شبکه چهاروجهی بلور روتایل ۳
- شکل ۲-۱: شبکه چهاروجهی بلور آاناتاز ۴
- شکل ۳-۱: شبکه شش گوشه بلور بروکیت ۵
- شکل ۴-۱: شبکه هشت وجهی بلور کالومبیت ۶
- شکل ۵-۱: شبکه مونوکلینیک بلور بادلایت ۶
- شکل ۶-۱: انتقال فاز از آاناتاز به روتایل ۷
- شکل ۷-۱: تغییرات انرژی آزاد بر حسب اندازه دانه برای سه فاز آاناتاز، بروکیت و روتایل ۱۱
- شکل ۸-۱: ارتباط بین اندازه دانه‌ها در فاز آاناتاز و بروکیت ۱۳
- شکل ۹-۱: تغییرات اندازه بلور و مساحت سطح با pH های مختلف ۱۵
- شکل ۱۰-۱: طیف رامان پودرهای حرارت داده شده تا $450^{\circ}C$ بمدت ۲ ساعت برای pH های مختلف
- ◆ آاناتاز و ▼ بروکیت ۱۶
- شکل ۱۱-۱: دمای ابتدایی و انتهایی انتقال فاز آاناتاز به روتایل، • دمای ابتدایی و O دمای انتهایی انتقال آاناتاز به روتایل و □ دمای انتهایی انتقال بروکیت ۱۷
- شکل ۱۲-۱: شکلی کلی از ساختار و اجزای سلول خورشیدی حساس شده به رنگینه ۱۹
- شکل ۱۳-۱: اساس کار سلول خورشیدی حساس شده به رنگینه ۱۹
- شکل ۱۴-۱: اثرگذاری هیدروژن بر مقاومت حسگر SnO_2 از طریق واکنش با اکسیژن سطحی ۲۲
- شکل ۱۵-۱: چگونگی تعامل بین اکسیژن جو و بدنه نیمه‌هادی TiO_2 تغییر فشار اکسیژن در جو اطراف حسگر باعث تغییر در تعداد جاهای خالی اکسیژن و در نتیجه تعداد حامل‌ها می‌شود. از این رو مقاومت حسگر تغییر می‌کند..... ۲۴

- شکل ۱-۱۶: سطح مقطع رنگدانه یک پوشش ضدزنگ در معرض تابش نور..... ۳۱
- شکل ۱-۲: زمان زل شدگی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تابعی از مقدار PVP ۳۵
- شکل ۲-۲: کوره مورد استفاده برای خشک کردن نمونه‌ها در آزمایشگاه ۳۹
- شکل ۳-۲: دستگاه آسیاب مورد استفاده در آزمایشگاه ۴۰
- شکل ۲-۴: کوره مورد استفاده در تکلیس نمونه‌های TiO_2 ۴۱
- شکل ۲-۵: چیدمان ویژه کوره دمای بالا برای مطالعه طیف رامان نمونه‌های TiO_2 در دو فاز آناتاز و روتایل ۴۳
- شکل ۲-۶: چگونگی تابش پرتولیزر بر روی نمونه‌های فاز آناتاز و روتایل TiO_2 در داخل کوره با افزایش دما ۴۳
- شکل ۳-۱: دستگاه پراش اشعه X ۴۸
- شکل ۳-۲: الگوهای پراش XRD نمونه‌های فاز آناتاز و روتایل در دماهای $400^\circ C$ ، $500^\circ C$ ، $950^\circ C$ به روش سل-ژل ۴۹
- شکل ۳-۳: اندازه نیم پهنای نوار) برای فاز آناتاز (بالا) در دمای $400^\circ C$ ، $500^\circ C$ و فاز روتایل (پایین) $950^\circ C$ ۵۰
- شکل ۳-۴: میکروسکوپ الکترونی روبشی ۵۶
- شکل ۳-۵: افزایش رشد دانه بندی بلورهای نانویی آناتاز در دمای $500^\circ C$ و روتایل در دمای $950^\circ C$ ۵۷
- شکل ۴-۵: توزیع میله‌ای بلورهای نانویی TiO_2 برای فاز آناتاز در دمای $500^\circ C$ ۵۹
- شکل ۴-۵: نحوه توزیع بلورهای نانویی TiO_2 برای فاز آناتاز در دمای $500^\circ C$ ۵۹
- شکل ۴-۱: دستگاه هیدرولیکی بکار رفته برای تبدیل نمونه‌های پودری به شکل قرص ۶۳
- شکل ۴-۲: دستگاه طیف سنج FTIR ۶۵
- شکل ۴-۳: طیف IR بازتابی بلورهای نانویی TiO_2 در فاز آناتاز در دمای $400^\circ C$ ۶۶
- شکل ۴-۴: طیف IR بازتابی بلورهای نانویی TiO_2 در فاز روتایل در دمای $950^\circ C$ ۶۶
- شکل ۴-۵: قسمت‌های موهومی و حقیقی \hat{n} و $\hat{\epsilon}$ مربوط به بلورهای نانویی TiO_2 در فاز آناتاز ۷۳
- شکل ۴-۶: قسمت‌های موهومی و حقیقی \hat{n} و $\hat{\epsilon}$ مربوط به بلورهای نانویی TiO_2 در فاز روتایل ۷۳

- شکل ۵-۱: دستگاه طیف سنج رامان ۸۲
- شکل ۵-۲: وابستگی اندازه فرکانس مد اصلی 143cm^{-1} بر حسب اندازه ذره ۹۳
- شکل ۵-۳: طیف رامان محاسبه شده برای پایین ترین مد فرکانس آناتاز برای نمونه های $1/6\text{nm}$ ، 20nm و 1000nm در دمای اتاق ۹۴
- شکل ۵-۴: وابستگی فشار پهنای خطوط مد فعال رامان E_g (a) حالت کپه ای (b) حالت نانو ساختاری ۹۶
- شکل ۵-۵: تصویر AFM سطح (1×1) - $\text{TiO}_2(110)$ ۹۸
- شکل ۵-۶: تصویر STM سطح $\text{TiO}_2(110)$ حرارت داده شده توسط UHV تا 1100K ، برجسب A نشان دهنده محل خالی اکسیژن است ۹۹
- شکل ۵-۷: تخمین اثر گرمایی لیزر آرگون، علامت های توپر بیانگر پهنای خط (بالا) و فرکانس (پایین) با افزایش توان لیزر بدون گرمادهی در دماهای بالا با توان خروجی لیزر 200mw ۱۰۲
- شکل ۵-۸: طیف رامان نانوذرات TiO_2 در فاز آناتاز در محل نمونه با افزایش دما ۱۰۳
- شکل ۵-۹: طیف رامان نانوذرات TiO_2 در فاز روتایل در محل نمونه با افزایش دما ۱۰۴
- شکل ۵-۱۰: جابجایی مدهای رامان در فاز آناتاز نانوذرات TiO_2 با افزایش دما ۱۰۷
- شکل ۵-۱۱: جابجایی مدهای رامان در فاز روتایل نانوذرات TiO_2 با افزایش دما ۱۰۷
- شکل ۵-۱۲: تغییرات FWHM برای مدهای مختلف در فاز آناتاز نانوذرات TiO_2 با افزایش دما ۱۰۸
- شکل ۵-۱۳: تغییرات FWHM برای مدهای مختلف در فاز روتایل نانوذرات TiO_2 با افزایش دما ۱۰۹
- شکل ۵-۱۴: انواع مختلف مدهای رامان دی اکسید تیتانیوم ۱۰۹
- شکل ۵-۱۵: وابستگی فشار فرکانس مدهای فعال رامان ۱۱۶

پیش‌گفتار:

تهیه بلورهای نانویی دی‌اکسید تیتانیوم به روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی انجام می‌گیرد و در همین راستا عوامل مختلف در نانویی شدن این بلورها و تعیین میزان خلوص آنها مورد بررسی قرار گرفته است. این عوامل شامل تغییر pH، زمان تکلیس، غلظت مواد مورد استفاده، مواد پیش‌برنده و ... می‌باشد که در نهایت بهینه‌سازی و یا بهینه‌سازی مقدار مواد مورد استفاده نتیجه‌گیری می‌شود. برای بلورهای نانویی دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش دما و همچنین تغییر فشار، فازهای مختلف نتیجه‌گیری شده و برای روش‌های مختلف این انتقال فاز مورد در یک محدوده دمایی گزارش شده است. این اختلاف در انتقال فاز را ناشی از تغییراندازه نانوبلورها، اثر محیط، نوع سنتز، حضور آلاینده‌ها و چند عامل دیگر دانسته‌اند و با تغییر هر یک از این عوامل نتایج‌های خاص را بدست آورده‌اند. تأثیر هر یک از این عوامل در انتقال فاز از آناز به روتایل بررسی گردیده است. این بلورهای نانویی کاربردهای زیادی در سلول‌های خورشیدی، حسگرها، فوتوکاتالیست‌ها، رنگدانه‌ها و ... دارد. کارایی هر یک از فازهای مختلف بلورهای نانویی دی‌اکسید تیتانیوم در هر یک از این کاربردها با چیدمان خاص روش خود مورد بررسی قرار گرفته است. فازهای مختلف این بلورهای نانویی تحت تجزیه و تحلیل پراش اشعه X، تصویر SEM و TEM و طیف‌سنجی FT-IR و طیف‌سنجی پس‌پراکندگی رامان قرار گرفته است و تغییر در این طیف‌ها به روش‌های خاص خود مورد بررسی قرار داده شده است. تغییر در مدهای مختلف طیف‌سنجی پس‌پراکندگی رامان را ناشی از تغییر اندازه نانوبلورها، غیراستوکیومتری، فشار سطحی و جفت‌شدگی فونون - فونون (فرآیند سه فونون و فرآیند چهارفونون) عنوان کرده‌اند. با توجه به این که با افزایش دما اندازه نانوبلورها تغییر می‌کند و در نتیجه فشار سطحی نیز دستخوش تغییر می‌شود، لذا بایستی با روش خاص این تغییر طیف‌ها باید مورد مطالعه قرار گیرد. تغییر در طیف رامان نانوبلورها یک سهم حجمی و یک سهم دمایی دارد لذا با افزایش دما می‌توان به سهم دمایی آن پی برد و برای مطالعه دقیق بایستی همان اندازه نانوبلور با افزایش فشار نیز مورد بررسی قرار گیرد. از آن‌جایی که با افزایش دما فقط مدهای خاص فاز آناز از فاز روتایل با افزایش دما می‌بایست تمام مدهای مشاهده شده برای هر دو فاز آناز و روتایل با افزایش دما این سهم‌ها (سهم دمایی) تعیین و میزان جفت‌شدگی فونون‌های نوری به دو فونون (فرآیند سه فونون) و جفت‌شدگی سه فونون و مرتبه بالاتر (فرآیند چهارفونون) مورد مطالعه قرار گیرد.

فصل اول:

معرفی ساختارهای دی اکسید تیتانیوم و
کاربردهای آن

۱-۱ : مقدمه

قبل از بررسی ساختارهای اکسید تیتانیوم بطور مختصر با خواص فیزیکی، شیمیایی و اپتیکی آن آشنا می‌شویم:

تیتانیوم یکی از عناصر شیمیایی گروه دوم واسطه جدول تناوبی با عدد اتمی ۲۲ است. رنگ آن سفید و از نظر استحکام مانند فولاد است و پایداری خوبی در مقابل خوردگی دارد. آرایش الکترونی آن در لایه آخر بصورت $3d^2 4s^2$ بوده و در طبیعت به صورت سنگ معدن استخراج می‌شود که مهمترین آنها روتایل و ایلمنیت (تیتانات آهن (II)) می‌باشد. [۱-۲]
خواص فیزیکی اکسید تیتانیوم در جدول زیر داده شده است:

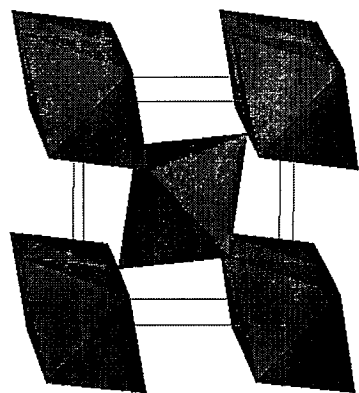
جدول ۱-۱ خواص فیزیکی اکسید تیتانیوم [۳]

| خواص | روتایل | آناناز | بروکیت |
|-----------------------|-----------|-----------------|-----------------|
| ساختار بلور | تتراگونال | تتراگونال | اورتورومبیک |
| چگالی (g/cm^3) | ۴/۲۷ | ۳/۹۰ | ۴/۱۳ |
| ضریب شکست | ۲/۷۲ | ۲/۵۲ | ۲/۶۳ |
| سختی | ۷-۷/۵ | ۵/۵-۶ | ۵/۵-۶ |
| تراوایی | ۱۱۴ | ۴۸ | ۷۸ |
| نقطه ذوب (سانتی گراد) | ۱۸۲۵ | تبدیل به روتایل | تبدیل به روتایل |

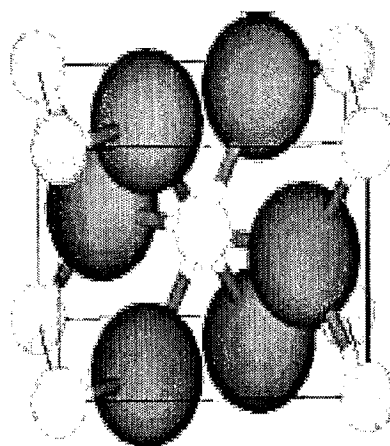
۲-۱: ساختارهای دی اکسید تیتانیوم

۱-۲-۱: فاز روتایل^۱

ساختار روتایل در شکل (۱-۱) آمده است؛ روتایل متعلق به گروه فضایی چهاروجهی $P4_2/mnm$ می‌باشد. سلول واحد با بردارهای شبکه a و c تعریف می‌شود سلول واحد شامل دو اتم تیتانیم و چهار اتم اکسیژن است بطوریکه یون‌های Ti در $(0,0,0)$ و $(1/2, 1/2, 1/2)$ و یون‌های O در $\pm(u, u, 0)$ و $\pm(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ می‌باشد. پارامترهای شبکه بوسیله پراش اشعه X و نوترون تعیین می‌گردد که در $15^\circ K$ عبارتند از: $a = 4.587 \text{ \AA}$ ، $c = 2.954 \text{ \AA}$ ، $u = 0.305$. هر اتم تیتانیم در مرکز ساختار و شش اتم اکسیژن بطور متقارن در گوشه‌های یک شبه هشت وجهی منظم، آنرا احاطه کرده‌اند. شبکه هشت وجهی TiO_2 شکسته می‌شود و طول پیوند Ti-O (1.98 \AA) مربوط به راس زاویه کمی بزرگتر از طول پیوند استوایی (1.95 \AA) می‌شود. چهار یون O استوایی با یک چیدمان منظمی هم صفحه با لبه بلند (2.954 \AA) در جهت محور c را اشغال می‌کنند و لبه کوتاه (2.53 \AA) بطور مورب نسبت به صفحه تعریف شده در جهت محور a قرار می‌گیرند (شکل-۱b).



(b)



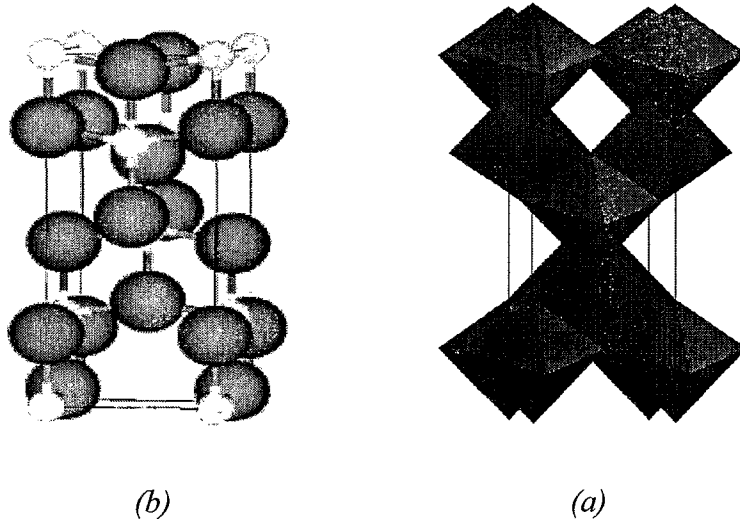
(a)

شکل ۱-۱: شبکه چهاروجهی بلور روتایل [۴]

^۱-Rutile

۱-۲-۲: فاز آناتاز^۱:

دارای ساختار چهار وجهی متعلق به گروه $I4/amd$ است و سلول واحده آن شامل دو اتم TiO_2 با یون های Ti در $(0,0,0)$ و $(1/4,1/2,0)$ و یون های O در $(0,0,\bar{u})$ و $(0,0,u)$ و $(0,\frac{1}{2},u+\frac{1}{4})$ و $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u)$ می باشد. همانند روتایل a, c و u چندین مرتبه پراش اشعه X و یا پراش نوترون تعیین می گردد که در $300^\circ K$ عبارتند از: $a=3/789A^\circ$, $c=9/502A^\circ$, $u=0/208$. هر یون Ti با شش یون O در شبکه هشت وجهی احاطه می شود. هشت وجهی $Ti-O$ منظم نیست و فاصله پیوندی $Ti-O$ همانند روتایل ($1/98A^\circ$) و $1/93A^\circ$ بترتیب برای طول پیوند $Ti-O$ بلند و کوتاه (می باشد. هشت وجهی بشکل سری زیگزالی در امتداد a و b با هر چهار قسمت لبه هشت وجهی متصل می شود. (شکل b-۲)



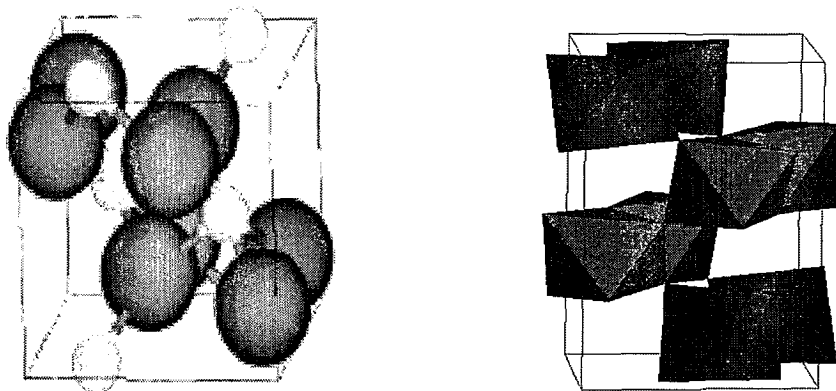
شکل ۱-۲: شبکه چهاروجهی بلور آناتاز [۴]

۱-۲-۳: فاز بروکیت^۲

دارای شکل بلوری ارتورومبیک می باشد. در دسته بندی فضای متعلق به گروه فضایی $pbca$ است. این ماده مانند دو ساختار دیگر TiO_2 چند شکلی است و در دماهای بالاتر $750^\circ C$ به فاز روتایل تبدیل می شود. بروکیت از نظر رنگ و سختی و چگالی تشابه زیادی با روتایل دارد. شکل بلوری آن به صورت شبه شش گوشه است. اندازه بردارهای شبکه واحد آن $a=9/184A^\circ$, $b=5/447A^\circ$, $c=5/145A^\circ$ و چگالی نسبی آن $4/123 gr/cm^3$ و جهت گیری فضایی آن معمولاً (111) است [۵].

¹-Anatase

²-Brookite



شکل ۱-۳: شبکه شش گوشه بلور بروکیت [۵]

مطالعه طیفسنجی رامان و پراش اشعه X در فشار بالا نشان می‌دهد که آناتاز و روتایل به ساختار کالومبیت^۱ تبدیل می‌شود. فشاری که این انتقال رخ می‌دهد وابسته به مواد آغازین دارد. آناتاز در فشار ۴-۸ GPa به کالومبیت تبدیل می‌شود در حالیکه روتایل دستخوش یک انتقال کند در ۱۰ GPa به کالومبیت می‌باشد. ساختار کالومبیت در بازه ۱۲-۱۷ GPa به بادلایت^۲ تبدیل می‌شود. این ساختار پیچیده‌تر از کالومبیت است. ساختارهای مختلفی برای دی‌اکسید تیتانیوم در حالت‌های فشار بالا گزارش شده است که در اینجا فقط دو مورد آن آورده می‌شود.

۱-۲-۴: فاز کالومبیت^۳

این ساختار در شکل (۱-۴) نشان داده شده است سلول واحد آن بشکل اورتورومبیک بوده و از نظر فضایی متعلق به گروه Pbcn با بردارهای شبکه $a=4/541\text{\AA}$ ، $b=5/493\text{\AA}$ ، $c=4/906\text{\AA}$ می‌باشد. چهار TiO_2 در سلول واحد وجود دارد با یون‌های Ti در $\pm(0, u, \frac{1}{2})$ و $\pm(\frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ و یون‌های O در $\pm(x, y, z)$ و $\pm(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$ و $\pm(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z})$ و $\pm(\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z)$ می‌باشد. مطالعات پراش اشعه X در فشار بالا مقادیر مختصات پارامتر شبکه (u, x, y, z) را بصورت $(0/412, 0/376, 0/286, 0/171)$ تعیین می‌کند. همانند فاز آناتاز و روتایل هر یون Ti با شش یون O احاطه می‌شود. شبکه هشت وجهی با کاتیون‌های جابجا شده از مرکز هشت‌وجهی شکسته می‌شود. فاصله پیوند Ti-O از $1/91\text{\AA}$ به $2/05\text{\AA}$ با

^۱-Columbite

^۲-Baddeleyite

^۳-Columbite