

بررسی و مقایسه رفتار نوری لایه های نانو ساختار غیر همگن TiO_2 و TiO_2/Al_2O_3

ایمان عابدی^۱، ابوالقاسم نورمحمدی^{۲*}، علیرضا آقایی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد
^۲ استادیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی نانو فناوری، دانشکده علوم و فناوری های نوین، دانشگاه اصفهان
^۳ دانشیار، عضو هیئت علمی پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۳/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۴/۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۴/۲

چکیده پوشش های نانوفوتوکاتالیست، در معرض تابش فوتون های پرا انرژی، توانایی حذف ترکیبات سمی آلی از محیط های گازی و آبی را دارا می باشند. اما این پوشش ها به دلیل سطح ویژه کم، نسبت به نانوذرات کارایی کمتری از خود نشان می دهند. برای بهبود کارایی باید ریزساختار این پوشش ها را تصحیح کرد. در این تحقیق، سنتز لایه نانوفوتوکاتالیست غیر همگن TiO_2/Al_2O_3 با استفاده از فرایند سل-ژل انجام شد. از قطعه های کوارتز به صورت زیر لایه استفاده شد و سپس، به روش لایه نشانی چرخشی، به ترتیب سل های TiO_2 و Al_2O_3 بر روی زیر لایه کوارتزی نشانده شدند و به ترتیب در دمای ۸۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شدند. تبلور فازهای گاما آلومینا و آناتاز به کمک پراش سنجی اشعه ایکس تایید شد. اندازه بلورک های لایه آناتاز به کمک میکروسکوپ الکترون-رویشی حدود ۳۰ نانومتر به دست آمد. از آنالیز طیف سنجی جذبی UV جهت محاسبه گاف انرژی استفاده شد و با توجه به طول موج جذب، گاف اصلی محاسبه شده برای TiO_2 ، ۳/۸۱ eV و برای TiO_2/Al_2O_3 ، ۴/۴۷ eV به دست آمد. طیف های نشری به دست آمده توسط آنالیز فوتولومینسانس جهت تایید وجود تپی جای اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه حاصل شده نشان داد که با افزودن Al_2O_3 ، ممکن است تپی جای اکسیژن خنثی پایدار شوند.

کلمات کلیدی: نانوفوتوکاتالیست ها، لایه غیر همگن، اکسید تیتانیوم، اکسید آلومینیوم، تپی جاهای اکسیژن.

Characterization and Comparison of the Nanostructured Heterogeneous TiO_2/Al_2O_3 and TiO_2 Films

I. Abedi¹, A. Nourmohammadi^{2*} and A. Aghaei³

¹Islamic Azad University, Najaf Abad Branch, Department of Materials Engineering

² Department of Nanotechnology, Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, Isfahan

³Ceramic Research Institute, Materials and Energy Research Center (MERC)

Abstract Nano photo-catalyst coatings, exposed to high-energy photons, have the ability to remove toxic organic compounds from gaseous and aqueous environments. But these coatings, due to lower surface area, are less efficient than nanoparticles. Microstructure of these coatings should be modified in order to improve their efficiency. In this study, nanostructured TiO_2/Al_2O_3 heterogeneous films were synthesized by the sol-gel method. Quartz sheets were used as the substrates, and Al_2O_3 and TiO_2 sols were, in turn, deposited on these substrates by the spin coating method, respectively. The deposited layers were sintered at 800°C and 500°C, respectively. Crystallization of gamma-alumina and anatase phases was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The average crystallite size of the anatase films was measured to be about 30 nm by using scanning electron microscopy (SEM). UV-vis absorption spectroscopy was used to calculate the energy gap, and based on the measured absorption wavelengths; the total gaps were calculated to be 3.81 eV and 4.47 eV, for TiO_2 and TiO_2/Al_2O_3 layers, respectively. The emission spectra obtained by the photoluminescence analysis were used to confirm the oxygen vacancy formation. Our results showed that, by the addition of Al_2O_3 , neutral oxygen vacancies may be thermodynamically stable stabilized in TiO_2 .

Keywords: Nano photocatalysts, Heterogeneous film, Titanium Dioxide, Alumina, Oxygen Vacancies.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: گروه مهندسی نانو فناوری، دانشکده علوم و فناوری های نوین دانشگاه اصفهان، اصفهان، خیابان هزار جریب کدپستی ۷۳۴۱۱-۸۱۷۴۶، ایران.

تلفن: ۰۳۱-۳۷۹۳۴۴۰۴، دورنگار: ۰۳۱-۳۷۹۳۲۷۸۱، پیام نگار: a.nourmohammadi@sci.ui.ac.ir

مقدمه

این روش بوده و اگرچه مغناطیسی کردن دی‌اکسید تیتانیوم به کمک ذرات فرومگنتیک به جداسازی آن کمک می‌کند، ولی در مجموع این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و در ضمن محدود به محیط‌های آبی می‌باشد [۸،۹]. لذا امروزه تلاش برای ایجاد پوشش‌های تیتانیایی با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا مدنظر می‌باشد.

روش‌های گوناگونی برای ایجاد پوشش و لایه‌های نانوفوتوکاتالیست TiO_2 مانند رسوب شیمیایی بخار [۱۰]، کاشت یونی با منبع پلاسمایی [۱۱]، رسوب‌دهی با لیزر [۱۲]، پراکنش مغناطیسی [۱۳] و فرآیند سل-ژل [۱۴،۱۵] به کار رفته است. روش رسوب شیمیایی و فیزیکی بخار هزینه‌بر بوده و در مقابل، روش سل-ژل، روشی ارزان با قابلیت اجرایی آسان به شمار می‌رود و برای ایجاد پوشش‌های نانوفوتوکاتالیست، برای مصارف حذف آلودگی‌های محیط‌های آبی و گازی مقرون به صرفه است.

پوشش‌های نانوفوتوکاتالیست TiO_2 می‌توانند به صورت دو یا چند جزئی، همگن و غیرهمگن، تولید شوند که این امر سبب بهبود خواص و افزایش راندمان نانوفوتوکاتالیست می‌گردد. در نانوفوتوکاتالیست‌های همگن، قسمت عمده‌ای از فوتوکاتالیست در تماس با عامل آلوده کننده نیست و این موجب کاهش راندمان فوتوکاتالیست می‌شود، لذا برای حل این مشکل باید به دنبال سنتز نانوفوتوکاتالیست‌های غیرهمگن بود، زیرا سطح تماس با عامل آلوده کننده نسبت به حالت همگن افزایش یافته و راندمان فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد. در این تحقیق لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO_2/Al_2O_3 به جای فوتوکاتالیست فاز مخلوط این دو ماده سنتز شده است. زیرا با توجه به جذب و نشر نور بالای آلومینا که ناشی از گاف انرژی مستقیم آن است و توان جذب پایین نور توسط دی‌اکسید تیتانیوم که ناشی از گاف انرژی غیرمستقیم آن می‌باشد، تولید این نانوفوتوکاتالیست سبب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم شده است. همچنین با توجه به تماس مستقیم ماده فوتوکاتالیست با محلول حاوی مولکول‌های آلی در لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن

آلودگی‌های زیست محیطی، ناشی از صنعتی شدن جوامع یکی از مشکلات پیش روی بشر در قرن حاضر است و بر طرف نمودن این مشکل از چالش‌های جوامع علمی به شمار می‌رود. اگرچه امروزه نانوفیلترها به منظور جداسازی آلاینده‌ها، گسترش قابل ملاحظه‌ای یافته‌اند، اما حذف آلودگی‌های زیست محیطی اقدامی موثر در جهت حل این معضل به شمار می‌رود. در میان روش‌های حذف آلودگی‌های زیست محیطی، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها به دلیل نداشتن اثرات جنینی از اهمیت بیشتری برخوردار است. فوتوکاتالیست‌ها، نیم‌رساناهایی هستند که در معرض نور با شدت بالا، توانایی اکسید کردن ترکیبات آلی را خواهند داشت. در حضور نور با شدت بالا، الکترون نوار ظرفیت تهیج شده و به نوار هدایت منتقل می‌شود که در نتیجه آن، در نوار ظرفیت حفره‌ای ایجاد می‌شود. حفره‌ها و الکترون‌های ایجاد شده در این فرآیند، در حضور اکسیژن و آب می‌توانند رادیکال‌های هیدروکسیل را به منظور تجزیه ترکیبات آلی، به وجود آورند [۱-۳].

فوتوکاتالیست نیم‌رسانا یک تکنولوژی پیشرفته است که در سیستم‌های زیست محیطی مثل تصفیه هوا، ضد عفونی آب، اصلاح باطله‌های خطرناک و تصفیه آب به کار می‌رود [۵،۴]. از میان این نیم‌رساناهای فوتوکاتالیست که شامل ZnS ، CdS ، ZnO ، TiO_2 ، Fe_2O_3 و غیره می‌باشند، TiO_2 به دلایلی چون خنثی بودن از نظر بیولوژیکی و شیمیایی، غیرسمی بودن، فعالیت فوتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، مقاومت در برابر خوردگی نوری و قیمت نسبتاً پایین کاربرد بیشتری در این زمینه دارد [۱]. به همین دلیل، توجه علمی و تکنیکی چشمگیری به خواص فوتوکاتالیستی نانوپودر TiO_2 معطوف شده است. از زمانی که فوجی شیما و هوندا تجزیه فوتوکاتالیستی آب در حضور دی‌اکسید تیتانیوم را کشف کردند، خاصیت فوتوکاتالیستی این ماده به شدت مورد مطالعه قرار گرفت [۷،۶]. استفاده از پودر دی‌اکسید تیتانیوم در جهت حذف مواد سمی در پساب‌ها رایج بوده و امروزه نانوپودر دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل داشتن سطح ویژه بالا از قابلیت بیشتری در این زمینه برخوردار است. بازیابی پودر از مشکلات

پیش‌ماده با اسیدها به‌خوبی واکنش دهند. سپس مخلوط ۶/۵ مول آب دوبار تقطیر و ۰/۲۷ مول اتانول بسیار آرام و به‌مدت ۲ ساعت به‌محلول فوق اضافه شد و مجدداً به‌مدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی، هم‌زده شد تا فرایند هیدرولیز در محلول به‌خوبی صورت گیرد. سپس ۱/۱ مول اتیلن‌گلیکول (مرک با خلوص ۹۹/۵ درصد) به‌محلول فوق اضافه شد و در نهایت چند قطره اسید کلریدریک (مرک با خلوص ۳۷ درصد) به سل اضافه شد تا pH آن در بازه حدودی ۲/۵-۳/۵ قرار گیرد. در انتها ظرف حاوی سل با گاز نیتروژن پرشد و به‌مدت ۱۵ الی ۲۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی، هم‌زده شد تا سلی شفاف و پایدار تشکیل شود. سپس نمونه لایه‌نشانی شده گاما آلومینا را درون دستگاه لایه‌نشانی چرخشی قرار داده و توسط قطره‌چکان چند قطره از سل TiO_2 تهیه شده، بر روی نمونه فوق چکانده شد، به‌طوری که کاملاً سطح نمونه از سل پوشانده شد. سپس دستگاه با سرعت ۳۰۰۰ رادیان بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه شروع به‌کار کرد و پس از آن نمونه را از داخل دستگاه خارج شده و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد. در نهایت نمونه فوق به‌مدت ۲ ساعت و در دمای ۵۰۰ درجه‌سانتی‌گراد عملیات حرارتی شد و بدین صورت لایه‌ای از TiO_2 با فاز آاناتاز بر روی نمونه شامل لایه گاما آلومینا، ایجاد شد. به‌این ترتیب لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO_2/Al_2O_3 به‌روش سل-ژل و توسط لایه نشانی چرخشی سنتز شد.

به‌منظور مقایسه و بررسی رفتار نوری نانوفوتوکاتالیست فوق یک نمونه دیگر شامل لایه نانوفوتوکاتالیست TiO_2 خالص نیز با روش ذکر شده در بالا، بدون لایه نشانی Al_2O_3 بر روی کوارتز، تهیه شد.

برای بررسی تشکیل فازهای TiO_2 و Al_2O_3 از دستگاه پراش پرتو ایکس استفاده شد. در پژوهش حاضر به‌علت اینکه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO_2/Al_2O_3 به‌صورت لایه سنتز شده است، نمی‌توان از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها استفاده نمود، زیرا در نمونه‌های تهیه شده، به‌دلیل اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی لایه TiO_2 و Al_2O_3 ، تنش در لایه ایجاد می‌شود و به‌دلیل وجود تنش و در نتیجه کرنش تغییر محسوسی در پهنای خطوط پراش اشعه ایکس ایجاد

به‌جای فوتوکاتالیست فاز مخلوط این دو ماده، لایه‌لایه بودن نانوفوتوکاتالیست سبب بهبود فعالیت و افزایش راندمان آن می‌شود. با توجه به خواص برتری که با استفاده از ترکیب لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO_2/Al_2O_3 مشاهده شده، تولید این نانوفوتوکاتالیست دارای اهمیت بسیار است و می‌تواند گامی مهم در تولید فوتوکاتالیست‌های پیشرفته در کشور باشد.

۲- نحوه آزمایش

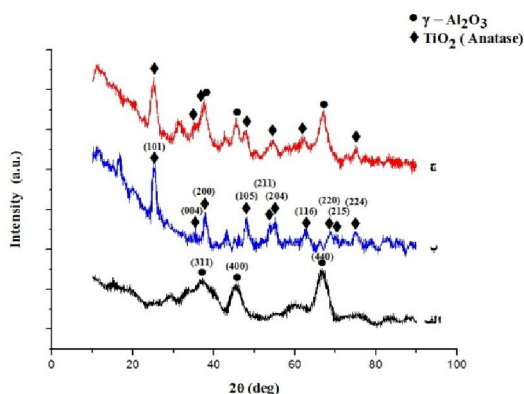
ابتدا ۲۰ مول اتانول (مرک با خلوص ۹۹ درصد) به ۱ مول کلرید آلومینیوم ۵ آب (مرک با خلوص ۹۸ درصد) به‌آرامی و به‌مدت زمان ۲۰ دقیقه اضافه شد. سپس محلول حاصل به‌مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی، به‌هم زده شد. سپس ۲ مول استیل استون (مرک با خلوص ۲۵ درصد) به‌محلول حاضر که در حال به‌هم خوردن بود، به آرامی و به‌مدت زمان ۳۰ دقیقه اضافه شد. در انتها ظرف حاوی سل با گاز نیتروژن پرشده و به‌مدت ۵ الی ۱۰ ساعت بر روی همزن مغناطیسی، هم‌زده شد تا فرایند هیدرولیز به‌خوبی انجام شود تا سلی شفاف و پایدار به رنگ نارنجی تشکیل شود. سپس زیرلایه کوارتزی را درون دستگاه لایه‌نشانی چرخشی قرار داده و توسط قطره‌چکان چند قطره از سل Al_2O_3 تهیه شده، بر روی زیرلایه فوق چکانده شد، به‌طوری که کاملاً سطح کوارتز از سل پوشانده شد. سپس دستگاه با سرعت ۲۰۰۰ رادیان بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه شروع به‌کار کرد و پس از آن نمونه را از داخل دستگاه خارج شده و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد. در نهایت نمونه فوق به‌مدت ۳ ساعت و در دمای ۸۰۰ درجه‌سانتی‌گراد عملیات حرارتی شد و بدین صورت لایه‌ای از Al_2O_3 با فاز گاما بر روی زیرلایه کوارتزی ایجاد شد.

به‌منظور تهیه سل TiO_2 ، ابتدا ۴ مول اسید استیک گلاسیال (مرک با خلوص ۱۰۰ درصد) و سپس ۱ مول استیل استون، در حین هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی به ۱ مول تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (مرک با خلوص ۹۷ درصد) به‌آرامی و به مدت نیم‌ساعت اضافه شد. سپس محلول حاصل به‌مدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی، هم‌زده شد تا

در تکنیک طیفسنجی فوتولومینسانس به وسیله پرتو لیزری که پس از عبور از فیلترها و عدسی ها و آینه، به صورت کاملا موازی در آمده، به وسیله یک عدسی بر روی نمونه آزمایش (TiO_2/Al_2O_3 و TiO_2) متمرکز شد. با تابش تحریک، الکترون های نوار ظرفیت پس از جذب فوتون و برانگیختگی به نوار هدایت رفته و پس از برگشت به نوار ظرفیت فوتون را از خود ساطع می کند، فوتون های منتشر شده به وسیله دکتور جهت تجزیه و تحلیل و رسم نمودار مربوطه به کامپیوتر منتقل شد و به وسیله نرم افزار اوربجین و یک زیر برنامه مخصوص پردازش پیک (Peak Fitter Toolbox) نمودارهای آن رسم گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس لایه Al_2O_3 ، TiO_2 و TiO_2/Al_2O_3 را نشان می دهد. با توجه به الگوها، تمام پیک های مشاهده شده در الگوی لایه Al_2O_3 و TiO_2 در الگوی لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO_2/Al_2O_3 ظاهر شده اند و هیچ پیک اضافی در الگوی لایه نانوفوتوکاتالیست فوق نمایان نشده است. این بدان معنی است که لایه های Al_2O_3 با TiO_2 به طور جداگانه سنتز شده اند و در شرایط سنتز لایه نانوفوتوکاتالیست، هیچ فاز جدیدی ایجاد نشده و فقط لایه TiO_2 به طور غیرهمگن روی لایه Al_2O_3 نشانده شده است.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس: الف) Al_2O_3 ، ب) TiO_2 و ج)

TiO_2/Al_2O_3

می شود. لذا برای محاسبه اندازه بلورک باید از روشی استفاده نمود که تاثیر تنش و در نتیجه کرنش شبکه را نیز در محاسبه اندازه بلورک در نظر بگیرد. به همین دلیل به منظور محاسبه اندازه بلورک در نانوفوتوکاتالیست فوق از روش ویلیامسون-هال استفاده شد. رابطه ویلیامسون-هال به فرم زیر می باشد:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\epsilon \sin \theta \quad (\text{معادله ۱})$$

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (معمولا لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ می باشد)، D اندازه دانه، A ثابت (معمولا $A=1$)، ϵ کرنش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن و θ زاویه براگ می باشد.

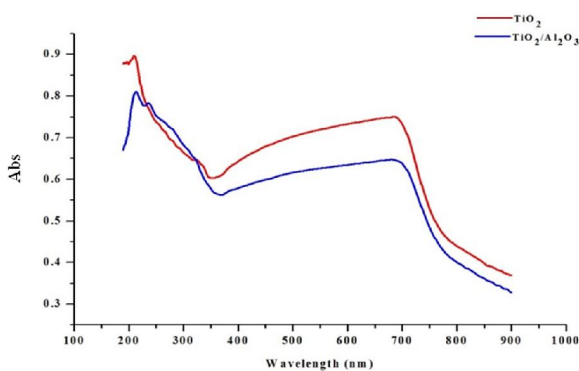
همان طور که از نوع معادله مشخص است اگر داده های مربوط به $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای تمامی پیک ها در الگوی پراش اشعه ایکس در زوایای مختلف، رسم شود باید بر روی یک خط راست واقع شوند که از روی شیب آن می توان کرنش و از روی عرض از مبدا آن می توان اندازه دانه را تعیین نمود.

به منظور تعیین خواص نوری نمونه ها، آنالیز طیفسنجی جذبی نور UV-vis انجام گرفت. اساس کار جذب نور UV به ویژه در مواد نیم رسانا، مربوط به انتقال الکترونی لایه های بیرونی اتم می باشد که این جذب نشان دهنده برانگیختگی اتم ماده مورد نظر در اثر تابش نور UV می باشد که در نهایت منجر به یک توانایی فوتوکاتالیستی و کاتالیستی در ماده مورد نظر می شود. همچنین داده های عبوری و انعکاسی جهت محاسبه گاف انرژی برای نمونه های TiO_2/Al_2O_3 و TiO_2 نیز قابل استفاده است. بدین صورت که طول موج لبه جذب با استفاده از معادله (۲) برای نمونه های فوق به دست آمد [۱۶]. سپس با قرار دادن این طول موج های جذب در معادله (۳) گاف انرژی برای نمونه ها تخمین زده شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{معادله ۲})$$

$$E(\text{ev}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{معادله ۳})$$

با توجه به شکل (۴) طول موج لبه جذب با استفاده از معادله ۲ برای نانوفوتوکاتالیست لایه نازک TiO_2 ، ۳۲۵ نانومتر و برای نانوفوتوکاتالیست لایه نازک غیرهمگن $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۲۷۷ نانومتر به دست آمد [۸۱]. با قرار دادن این طول موج‌های جذب در معادله ۳ گاف انرژی تخمین زده شده برای TiO_2 ، 3.81 eV و برای $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، 4.47 eV می‌باشد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ دارای شانه‌های جذب متعدد می‌باشد که ناشی از زیرترازهای اپتیکی درون گاف انرژی TiO_2 از عیوب نقطه ای می‌باشد و جذب موثر نمونه را افزایش خواهد داد.

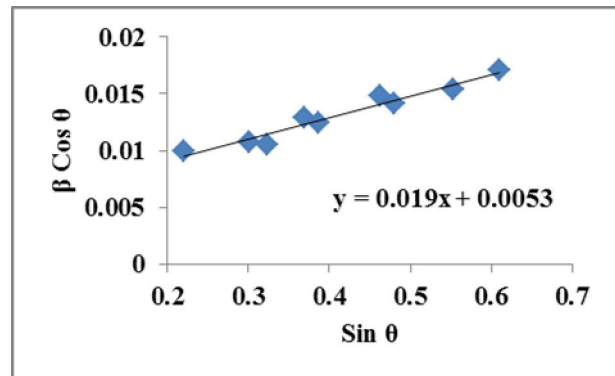


شکل ۴. طیف‌های جذبی TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

شکل‌های (۵-الف، ب و ج) طیف نشری به دست آمده از آنالیز فوتولومینسانس TiO_2 را نشان می‌دهد که این طیف‌های نشری، در طول موج تحریک ۲۲۵، ۳۲۵ و ۴۰۰ نانومتر ثبت شده است. که بعد از طیف‌نمایی‌هایی در طول موج‌های مختلف و مشاهده اینکه رفتار نمونه‌ها در برابر این طول موج بهتر است و موقعیت قله‌ها را واضح‌تر به دست می‌دهد، انتخاب شد.

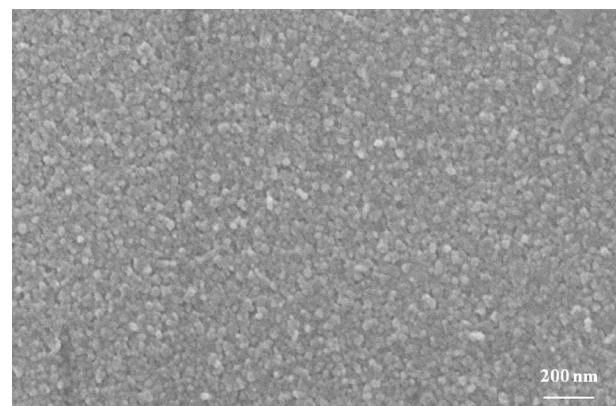
از آنجا که تابش یک عیب نقطه ای گاوسی است، برای مشخص کردن موقعیت قله‌ها، طیف‌های ثبت شده توسط نرم‌افزار اوربجین و یک زیر برنامه مخصوص پردازش پیک (Peak Fitter Toolbox)، تحلیل شد. در شکل ۵الف مشاهده می‌شود که طیف‌های اندازه‌گیری شده متشکل از چهار قله لگاریتم نرمال (توزیع گاوسی) می‌باشد. زیرا نشر لومینسانس ترکیبات اکسیدی به صورت ترکیب چند عامل نشر که هر یک به صورت یک تابع گاوسی نشر می‌نمایند، می‌باشد. قله‌ها شامل طول موج‌های ۳۶۸ و ۳۹۰ نانومتر (محدوده‌ی طیف فرابنفش)،

شکل (۲) نمودار ویلیامسون- هال نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد که بر اساس این نمودار اندازه بلورک TiO_2 ، ۲۶ نانومتر و مقدار کرنش ۰/۰۱۹ به دست می‌آید.

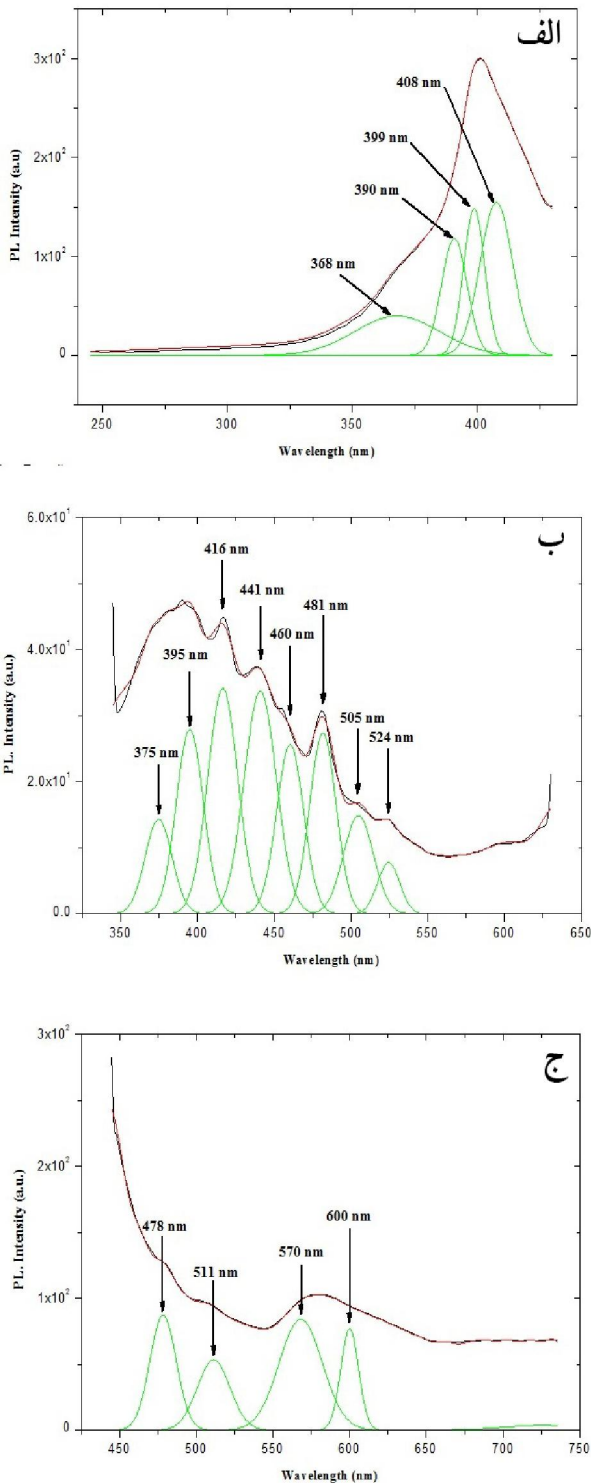


شکل ۲. نمودار ویلیامسون- هال نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

شکل (۳) نشان‌دهنده تصویر میکروسکوپ الکترون- روبشی نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد، این تصویر نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌های TiO_2 در نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست فوق در مقیاس نانو بوده و حدود ۳۰ نانومتر گزارش می‌شود و نتایج به دست آمده از محاسبات ویلیامسون- هال را تایید می‌کند. در عین حال شکل (۳) نشان‌دهنده یکنواختی پوشش تولید شده است. تولید یک لایه نازک یکنواخت مناسب بررسی اپتیکی فصل مشترک $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. برای کاربرد عملی ساخت لایه‌های نازک و با درصد تخلخل بیشتر می‌تواند فعالیت لایه را افزایش دهد.



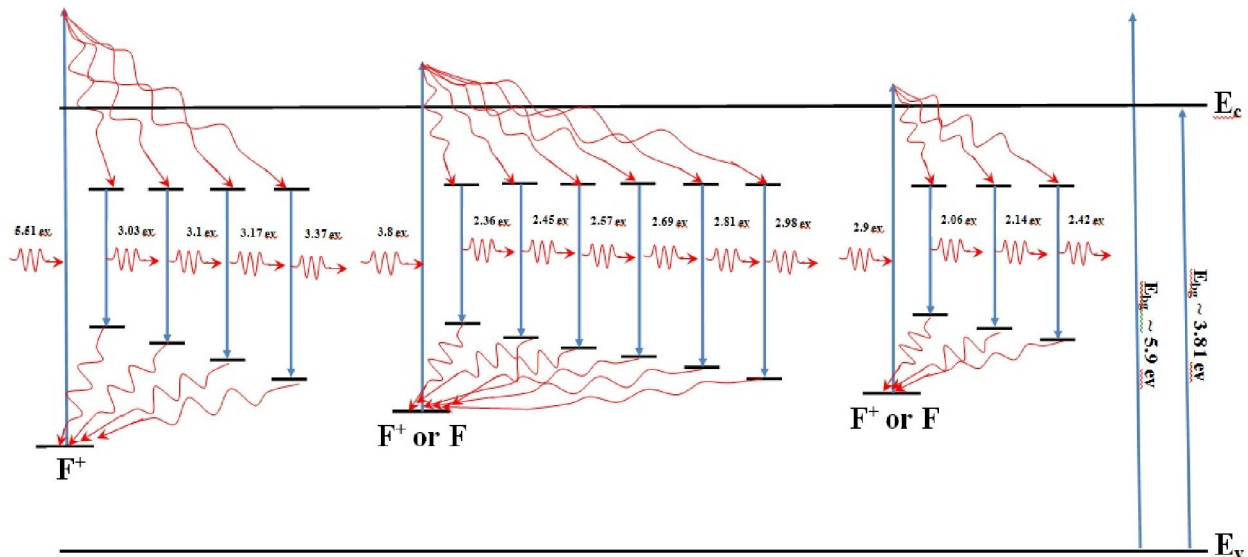
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترون- روبشی نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰.



شکل ۵. طیف نشری فوتولومینسانس TiO_2 با طول موج تحریک الف) ۲۲۵ نانومتر، ب) ۳۲۵ نانومتر و ج) ۴۲۵ نانومتر.

۳۹۹ و ۴۱۶ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور بنفش) می‌باشند. در شکل (۵-ب) مشاهده می‌شود که طیف‌های اندازه‌گیری شده متشکل از هشت قله لگاریتم نرمال (توزیع گاوسی) می‌باشد که قله‌ها شامل طول موج ۳۷۵ و ۳۹۵ نانومتر (محدوده‌ی طیف فرابنفش) و ۴۱۶ نانومتر (محدوده طیفی نور بنفش) و ۴۴۱ و ۴۶۰ و ۴۸۱ و ۴۶۰ نانومتر (محدوده طیفی نور آبی) و ۵۰۵ و ۵۲۴ نانومتر (محدوده طیفی نور سبز) می‌باشند. همچنین در شکل (۵-ج) مشاهده می‌شود که طیف‌های اندازه‌گیری شده متشکل از چهار قله لگاریتم نرمال (توزیع گاوسی) می‌باشد که قله‌ها شامل طول موج‌های ۴۷۸ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور آبی) و ۵۱۱ و ۵۷۰ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور سبز) و ۶۰۰ نانومتر (محدوده طیفی نور نارنجی) می‌باشد [۱۷]. قله‌های ۳۶۸، ۳۹۰، ۳۹۹ و ۴۰۸ نانومتر مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار e^+ می‌باشند که به نام مرکز رنگ F^+ شناخته می‌شوند. این مرکز رنگ ناشی از وجود تهی‌جای اکسیژن می‌باشد که به نظر می‌رسد در TiO_2 این تهی‌جای اکسیژن پایدار است و قله‌های ۳۷۵، ۳۹۵، ۴۱۶، ۴۴۱، ۴۶۰، ۴۷۸، ۴۸۱، ۵۰۵، ۵۱۱، ۵۲۴ و ۵۷۰ و ۶۰۰ نانومتر ممکن است مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار e^+ باشند یا مربوط به نشر ناشی از نقاط بدون بار الکتریکی (خنثی) بوده که به نام مرکز F شناخته می‌شوند که هر دو مرکز رنگ، ناشی از وجود تهی‌جای اکسیژن می‌باشند [۱۸].

در شکل (۶) نتایج تجربی مربوط به گذارهای بین نواری شامل جذب و نشر مربوط به ساختار TiO_2 که به دلیل عیوب نقطه‌ای باردار و خنثی ایجاد شده‌اند به صورت یک نمای شماتیک نشان داده شده است. به کمک این شکل مطالعه زیرترازهای فعال اپتیکی به خوبی امکان پذیر است زیرا تمامی گذارهای اپتیکی محتمل میان این زیرترازهای در این شکل ترسیم شده است. برای نمونه شانه‌های جذب که انرژی بیش از 3.8eV دارند، احتمالاً ناشی از جذب مرکز رنگ F^+ می‌باشند.



شکل ۶. شماتیک مربوط به ساختار الکترونی لایه خالص TiO_2 به منظور نمایش بهتر موقعیت‌های انرژی ایجاد شده توسط عیوب نقطه‌ای باردار و خنثی.

(محدوده‌ی طیفی نور نیلی) و ۴۴۳، ۴۵۵، ۴۷۰ و ۴۸۰ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور آبی)، ۵۰۲، ۵۱۶، ۵۳۰ و ۵۳۸ نانومتر (محدوده طیفی نور سبز) و ۵۸۹ و ۶۰۰ نانومتر (محدوده طیفی نور نارنجی) می‌باشند [۱۷]. قله‌های ۳۷۲، ۳۸۷، ۴۰۰ و ۴۱۰ نانومتر مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار e^- می‌باشد که به مرکز رنگ F^+ شناخته می‌شوند. سایر قله‌های موجود در شکل‌های (۷-ب، ج و د) ممکن است مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ بدون بار الکتریکی (خنثی) یا مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار e^+ می‌باشند که به مرکز F شناخته می‌شوند. هر دو مرکز رنگ، ناشی از وجود تهی‌جای اکسیژن می‌باشند که به نظر می‌رسد با افزودن Al_2O_3 تهی‌جای اکسیژن خنثی پایدار می‌شود [۱۸].

حل‌پذیری و قابلیت نفوذ یون‌های آلومینیوم به درون ساختار اکسید تیتانیوم در درصدهای مولی کم (تا ۵ mol%) پدیده‌ی شناخته شده‌ای است که بیشتر گزارش شده است [۱۹]. نتایج ما به خوبی نشان می‌دهد که آلومینیوم وارد شده به درون ساختار اکسید تیتانیوم، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر ساخت الکترونی ناشی از عیوب نقطه‌ای در مرز $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ می‌گذارد.

در شکل (۸) نتایج تجربی مربوط به گذارهای بین نواری شامل جذب و نشر که به دلیل عیوب نقطه‌ای خنثی و باردار ایجاد شده‌اند، به صورت یک نمای شماتیک نشان داده شده است.

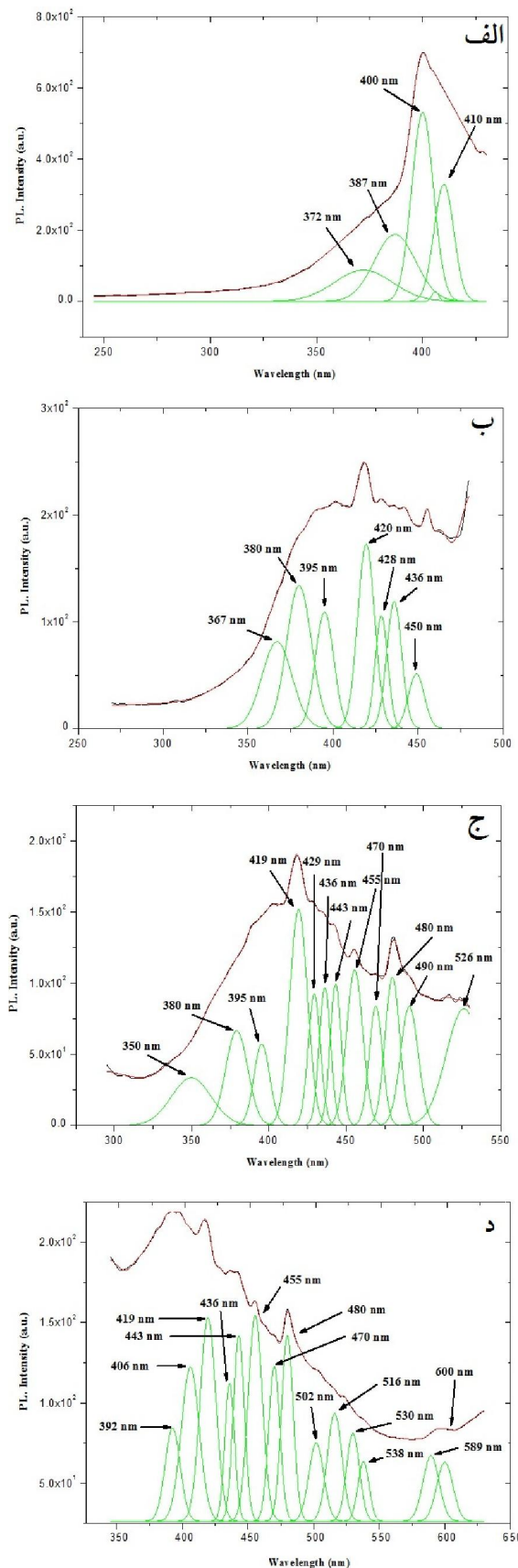
شکل (۷-الف، ب، ج و د)، طیف نشری به دست آمده از آنالیز فوتولومینسانس $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد که این طیف‌های نشری، در طول موج تحریک ۲۲۵، ۲۵۰، ۲۷۵ و ۳۲۵ نانومتر ثبت شده است. طول موج های تحریک ۲۲۵، ۲۵۰، ۲۷۵ و ۳۲۵ نانومتر به کمک طیف‌نمایی‌هایی در طول موج‌های مختلف و تعیین حداکثر شدت نشر انتخاب شد. برای مشخص کردن موقعیت قله‌ها، آن‌ها را توسط نرم‌افزار اورجین و یک زیر برنامه مخصوص برازش پیک (Toolbox Peak Fitter)، تحلیل کردیم. با توجه به شکل (۷-الف) قله‌های شامل طول موج‌های ۳۷۲ و ۳۸۴ نانومتر (محدوده‌ی طیف فرابنفش)، ۴۰۰ و ۴۱۰ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور بنفش)، در شکل (۷-ب) قله‌های شامل طول موج‌های ۳۶۷، ۳۸۰ و ۳۹۵ نانومتر (محدوده‌ی طیف فرابنفش) و ۴۲۰ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور بنفش)، ۴۲۸ و ۴۳۶ نانومتر (محدوده طیفی نور نیلی) و ۴۵۰ نانومتر (محدوده طیفی نور آبی)، در شکل ۷-ج قله‌های شامل طول موج‌های ۳۵۰، ۳۸۰ و ۳۹۵ نانومتر (محدوده‌ی طیف فرابنفش)، ۴۱۹ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور بنفش)، ۴۲۹ و ۴۳۶ نانومتر (محدوده طیفی نور نیلی)، ۴۴۳، ۴۵۵، ۴۷۰، ۴۸۰ و ۴۹۰ نانومتر (محدوده طیفی نور آبی) و ۵۲۶ نانومتر (محدوده طیفی نور سبز)، در شکل (۷-د) قله‌ها شامل طول موج‌های ۳۹۲ نانومتر (محدوده‌ی طیف فرابنفش)، ۴۰۶ و ۴۱۹ نانومتر (محدوده‌ی طیفی نور بنفش)، ۴۳۶ نانومتر

۴- نتیجه گیری

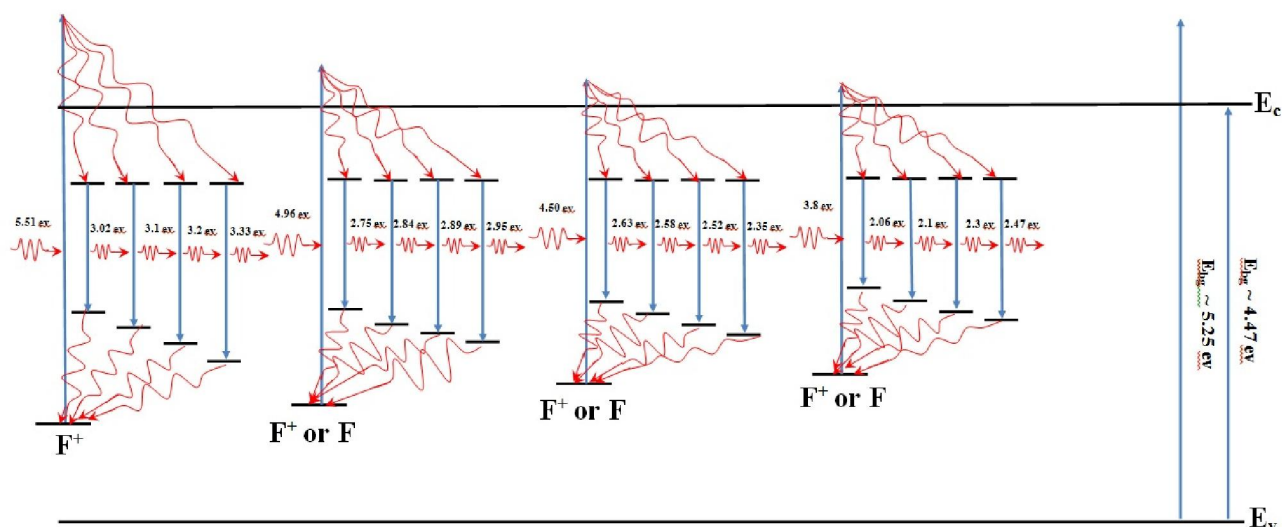
۱. با توجه به تست آنالیز طیفسنجی جذبی UV و با توجه به طول موج جذب، گاف انرژی محاسبه شده برای TiO_2 ، $3/81 eV$ و برای TiO_2/Al_2O_3 ، $4/47 eV$ می باشد.
۲. طیف نشری به دست آمده از آنالیز فوتولومینسانس TiO_2 و TiO_2/Al_2O_3 نشان می دهد که قله های طیف های نشری، مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار e^+ می باشند که به مرکز رنگ F^+ شناخته می شوند یا مربوط به نشر ناشی از نقاط بدون بار الکتریکی (خشی) می باشند که به مرکز F شناخته می شوند که هر دو مرکز رنگ، ناشی از وجود تهی جای اکسیژن می باشند. به نظر می رسد در TiO_2 این تهی جای اکسیژن پایدار است.
۳. طیف نشری به دست آمده از آنالیز فوتولومینسانس TiO_2/Al_2O_3 نشان می دهد که با افزودن Al_2O_3 تهی جای اکسیژن خشی پایدار می شود.

مراجع

1. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochem and Photobio. C: Photochem*, vol. 1, pp. 1-21, 2000.
2. S.K. Lee, S. McIntyre, A. Mills, "Visible illustration of the direct, lateral and remote photocatalytic destruction of soot by titania", *Journal of Photochem And Photobio. A: chem*, vol. 162, pp. 203-206, 2004.
3. K. I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO_2 photocatalyst", *Journal of Photochem And Photobio. A: chem*, vol. 134, pp. 139-142, 2000.
4. Y. Lin, "Photocatalytic activity of TiO_2 nanowire arrays", *Materials Letters*, vol. 62, pp. 1246-1248, 2008.
5. Ma, G. K. L. Goh, T. S. Zhang, J. Ma, "Hierarchically structured anatase nanotubes and membranes", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 124, pp. 162-168, 2009.
6. R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadochenko, "Preparation, testing and characterization of doped TiO_2 active in the peroxidation of biomolecules under visible light", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 5994-6003, 2005.
7. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J. M. Herrmann, "Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO_2 films prepared by PECVD and sol-gel methods", *Materials Research Bulletin*, vol. 39, pp. 1445-1458, 2004.
8. J. A. Byrne, B. R. Egging, N. M. D. Brown, B. Mckinney, M. Rouse, "Immobilisation of TiO_2 powder for the treatment of polluted water", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 17, pp. 25-36, 1998.
9. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J. M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renaut, M. Lacroix, "Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO_2 -films prepared by sol-gel methods", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 331-342, 2002.



شکل ۷. طیف نشری فوتولومینسانس TiO_2/Al_2O_3 با طول موج تحریک (الف) ۲۲۵ نانومتر، (ب) ۲۵۰ نانومتر، (ج) ۲۷۵ نانومتر و (د) ۳۲۵ نانومتر.



شکل ۸. شماتیک مربوط به ساختار الکترونی لایه غیرهمگن $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ نمایش دهنده موقعیت‌های انرژی ایجاد شده توسط عیوب نقطه‌ای باردار و خنثی.

15. J. Yu, X. Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO_2 thin films", *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 1293-1301, 2000.

16. Y. Huang, Y. Cai, D. Qiao, H. Liu, "Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO_2 nanocrystals", *Particuology*, vol. 9, pp. 170-173, 2011.

۱۷. ز. محمدپور، م. سروری، "روش‌های شناسایی نانوساختارها (روش‌های طیفسنجی نوری)"، دانشکده علوم پایه گروه شیمی، دانشگاه شیراز، ۱۳۸۷.

18. V. Chaudhary, A. K. Srivastava, J. Kumar, "On the Sol-gel Synthesis and Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles", *Materials Research Society*, vol. 1352, pp. 759-765, 2011.

19. Pae, Young Il, and Jong Rack Sohn. "Effect of Al_2O_3 addition and WO_3 modification on catalytic activity of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$ for ethylene dimerization." *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 28, pp 1763-1770, 2007.

10. Z. Ding, X. Hub, P. Yueb, G. Q. Lua, P. F. Greenfield, "Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solid by chemical vapor deposition", *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 173-182, 2001.

11. K. Babau, R. Hatada, "Synthesis and properties of TiO_2 thin films by plasma source ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 136, pp. 241-243, 2001.

12. M. Terashima, N. Inoue, S. Kashiwabara, R. Fujimoto, "Photocatalytic TiO_2 thin-films deposited by a pulsed laser deposition technique", *Applied Surface Science*, vol. 169-170, pp. 535-538, 2001.

13. W. Zhang, S. Zhu, Y. Li, F. Wang, "Photocatalytic property of TiO_2 film deposited by pulsed DC magnetron sputtering", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 20, pp. 31-34, 2004.

14. J.S. Kim, H. K. Joo, T. K. Lee, K. Itoh, M. Murabayashiy, "Photocatalytic Activity of TiO_2 Films Preserved under Different Conditions: The Gas-Phase Photocatalytic Degradation Reaction of Trichloroethylene", *Catalysis of Journal*, vol. 194, 484-486, 2000.