اثر دمای عملیات حرارتی بر خواص ساختاری کامپوزیت نیترید تیتانیوم-گرافن سه بعدی نانوساختار سنتز شده به روش شیمیایی

فاطمه دبیر'، رسول صراف ماموری*'، نسترن ریاحی نوری `، وحید احمدی ّ

['] دانشگاه تربیت مدرس، دانشکاه فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، گروه سرامیک، تهران، ایران ^۲ پژوهشگاه نیرو، پژوهشکاه شیمی و مواد، گروه مواد غیر فلزی، تهران، ایران ۲ دانشگاه تربیت مدرس، دانشکاه مهندسی برق و کامپیوتر، تهران، ایران تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۷/۲۴، تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۲/۲۱

چکیده در این مطالعه، فاز نیترید تیتانیم (TiN) به روش شیمیایی بر روی سطح و داخل ساختار متخلخل گرافن سه بعدی (3DG) رسوب داده شد. این روش شامل غوطهور کردن 3DG داخل یک محلول حاوی یونهای نیتانیم و سپس عملیات حرارتی آن در اتمسفر آمونیا می باشد. در این مقاله اثر دمای عملیات حرارتی بر نوع فازهای تشکیل شده، مورفولوژی و استوکیومتری آنها بررسی شده است. بدین منظور نمونهها در سه دمای مختلف ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی و سپس تحت آنالیزهای SEM، XRD و XPS قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به افزایش ثابت شبکه و اندازه بلورکها و نیز کاهش میزان اکسیژن داخل ساختار TiN می شود. مناسبترین درصد استوکیومتری برابر با نسبت اتمی تیتانیم به نیتروژن ۱۰۹۹، درا دمای عملیات حرارتی ۲ محکوب در می میزان اکسیژن داخل ساختار ۲۰۰

كلمات كليدى: گرافن سه بعدى، نيتريد تيتانيم، روش شيميايي، خواص ساختاري.

Effect of Annealing Temperature on Structural Properties of Nanostructured TiN-3DG Composite Synthesized by Chemical Method

Fatemeh Dabir¹, Rasol Sarraf-Mamoory^{*1}, Nastaran Riahi-Noori², Vahid Ahmadi³

¹ Tarbiat Modares University, Faculty of Engineering and Technology, Tehran, Iran
² Niroo Research Institute, Chemistry and Materials Research Center, Tehran, Iran
³ Tarbiat Modares University, Faculty of Electrical and Computer Engineering, Tehran, Iran

Abstract In this study, titanium nitride (TiN) phase was deposited on the surface and into porous structure of threedimensional graphene (3DG) by chemical method. This method consists of immersing of 3DG into a solution containing Ti ions and annealing under ammonia atmosphere. In this paper, effect of annealing temperature on type of synthesized phases, their morphology, and stoichiometry was investigated. For this purpose, the samples were annealed at three different temperatures of 750, 800, and 850 °C and analyzed by XRD, SEM and XPS. The results showed that increasing of annealing temperature results in increasing of lattice parameter and crystallite size, while decreasing of oxygen content inside TiN structure. Annealing at 850 °C was resulted to the most stoichiometric composition with titanium/ nitrogen atomic ratio of 1.09.

Keywords: Three-dimensional Graphene, Titanium Nitride, Chemical Method, structural Properties.

۱ – مقدمه

گرافن به عنوان یک نانوماده دوبعدی، بخش وسیعی از تحقیقات حوزه علم مواد را به علت ویژگیهای منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی به خود اختصاص داده است [۱]. البته اخیراً گرافن سه بعدی (3DG) نیز مطرح شده و به علت دارا بودن ساختار منحصر به فرد بسیار متخلخل با سطح ویژه زیاد، رسانایی الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی برجسته، کاربردهای فراوانی در بخشهای مختلف از قبیل سلولهای الکتروشیمیایی [۵] پیدا کرده است. یکی از رایج ترین روشها برای سنتز گرافن سه بعدی، رسوب بخار شیمیایی' (CVD) با استفاده از فومهای نیکل یا مس به عنوان شابلون و سپس حذف نیکل یا مس با عملیات شیمیایی میباشد [۶].

اخیراً کامپوزیتهای گرافن با برخی از نانومواد به طور موفقیت آمیزی توسط روشهای مختلف سنتز شدهاند. این کامپوزیتها ویژگیهای بهبود یافتهای نسبت به هر یک از اجزای خود دارند. از گرافن سه بعدی به عنوان بستری برای رشد نانوموادهای مختلف مثل اکسیدها، سولفیدها، هیدروکسیدها و نانولولههای کربنی استفاده شده است [۷] اما در مورد سنتز نانوکامپوزیتهای پایه گرافنی با مواد نیتریدهای فلزات انتقالی گزارشهای اندکی در دسترس است. این در حالی است که نیتریدهای فلزات انتقالی به خصوص نیترید بسیار قابل توجهی مانند سختی، هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی بالا دارند. کامپوزیتهای GTM-3DG میتوانند در باتریهای لیتیمی و سلولهای خورشیدی قابل استفاده باشند ایر].

در این مطالعه، نیترید تیتانیم با استفاده از یک روش شیمیایی بر روی گرافن سه بعدی رسوب داده شده و سپس اثر دمای عملیات حرارتی بر روی خواص ساختاری کامپوزیت TiN-3DG بررسی گردید.

۲– روش تحقیق

TiN- مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه کامپوزیت -TiN 3DG، شامل گرافن سه بعدی سنتز شده به روش CVD، تیتانیم ایزوپروپوکساید^۲ (آلدریچ⁷) و اتانول (مرک[†]) بود.

برای تهیه گرافن سهبعدی با روش CVD، فوم نیکل به ضخامت mm /۵ سه عنوان شابلون انتخاب و در کوره لولهای تحت جریان گازهای Ar و H₂ تا دمای C° ۱۰۰۰ حرارت داده شد. بعد از رسیدن به این دما، بخار اتانول به عنوان پیشماده کربنی وارد محفظه واکنش گردید و این فرآیند ۱۰ دقیقه به طول انجامید. سپس به منظور حفاظت ساختار گرافن در طی مراحل بعدی، فوم نیکل دارای پوشش گرافن داخل محلول مراحل بعدی، فوم نیکل دارای پوشش گرافن داخل محلول ایرا میلا و حذف MMA با استفاده از استون، گرافن سه بعدی به دست آمد.

برای سنتز TiN بر روی گرافن سه بعدی، ابتدا یک محلول اتانولی حاوی یونهای تیتانیم (شامل ml /۰ پیش ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید در ml ۵ حلال اتانول) تهیه شد. مرحله بعدی فرآیند، غوطهور کردن 3DG داخل محلول تهیه شده به منظور جذب موثر یونهای تیتانیم میباشد. فرآیند غوطهوری به مدت مرایند نفوذ یونهای تیتانیم میباشد. فرآیند غوطهوری به مدت فرآیند نفوذ یونهای تیتانیم داخل تخلخلهای 3DG، دمای آب داخل حمام آب، $2^\circ \cdot 6$ ثابت نگهداشته شد و پس از آن نمونهها از محلول خارج و در هوا خشک گردیدند. پس از آن نمونهها به مدت ۳ ساعت در محدوده دمایی $2^\circ (-0.4 - 0.4)$ و در اتمسفر آمونیا (NH_3) تحت عملیات حرارتی (در یک کوره لولهای) قرار گرفتند.

برای تعیین فازهای موجود در ساختار پوششها، بررسی مورفولوژی سطحی و آنالیز ترکیب شیمیایی به ترتیب از SEM ،XRD و EDX استفاده شد. برای بررسی اثر دما در استوکیومتری پوششها، آنالیز XPS مورد استفاده قرار گرفت.

www.SID.ir

² Titanium isopropoxide

³ Aldrich

⁴ Merck

¹ Chemical Vapor Deposition

۳– نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پوششهای TiN-3DG تهیه شده در سه دمای مختلف ۷۵۰ به ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. در الگوی پراش هر سه نمونه، پیک قرار گرفته در ۲۶ درجه متعلق به صفحه (۰۰۲) گرافن است [۹]. سه پیک دیگر در زوایای ۳۶، ۴۳ و ۲۶ درجه به ترتیب مربوط به صفحههای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۰۰) ساختار نمک طعام ۲۵ می باشند [۱۰]. این نتایج نشان می دهد فاز تشکیل شده، TiN می باشند [۱۰]. این نتایج نشان نمک طعام می باشد. هیچ پیک دیگری که نشان دهنده فازهای ناخالصی از قبیل تیتانیم فلزی یا اکسیدهای تیتانیم باشد، در الگوی پراش نمونهها مشاهده نگردید که در محدوده دقت باشد. TX می تواند بیانگر خالص بودن نیترید تیتانیم سنتز شده باشد.



$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{(1)}$$

در رابطه بالا،D اندازه بلورک، λ طول موج اشعه ایکس، β همان ^۲FWHM یا عرض پیک اصلی در نصف شدت بیشینه آن و θ موقعیت پیک اصلی بر حسب رادیان میباشد [۱۱]. در

از روی الگوی پراش اشعه ایکس نمونهها می توان اطلاعات دیگری مانند ثابت شبکه فاز TiN را نیز تخمین زد. با توجه به ساختار مکعبی فاز TiN، می توان از معادله (۲) برای محاسبه ثابت شبکه (a) استفاده کرد. در این رابطه، d فاصله بین صفحات (hkl) است [۱۲].

این پژوهش برای هر سه دمای مختلف، پیک (۲۰۰) به عنوان

دمای عملیا ت حرارتی را نشان میدهد. همانطور که مشخص

است، افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به افزایش اندازه

بلورک شده و با افزایش درجه حرارت، سرعت نفوذ و حرکت

اتمها نیز بیشتر میشود و این امر میتواند دلیلی بر رابطه

شکل (۲) منحنی مربوط به رابطه اندازه بلورکها با

پیک اصلی در نظر گرفته شد.

مستقيم اندازه بلورك با دما باشد.





جدول (۱) مقادیر اندازه بلورک و ثابت شبکه به دست آمده از روی الگوی پراش اشعه x را برای نمونههای عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف نشان می دهد. ثابت شبکه محاسبه شده برای هر سه نمونه در دماهای مختلف متفاوت از ثابت شبکه تئوری مربوط به فاز TiN استوکیومتری می باشد که این امر را می توان به عواملی مثل وجود تنشهای فشاری، وجود فازهای غیراستوکیومتری و یا حضور اتمهای ناخالصی مثل اتم اکسیژن در شبکه نیترید تیتانیم نسبت داد. اتم اکسیژن می تواند جانشین بخشی از اتمهای نیتروژن در ساختار TiN شده و در نهایت منجر به تشکیل فاز vox TiN گردد. به عبارت دیگر می توان گفت فاز vix TiN یک فاز میانی و محلول

¹ Scherer

² Full Width at Half Maximum

www.SID.ir

جامدی از فازهای مکعبی TiN و TiO میباشد. بنابراین مطابق با قانون Vegard، ثابت شبکه فاز TiN_xO_y بین ثابت شبکه فازهای TiN (۰/۴۲۴۱ nm) و ۰/۴۱۸۵ nm) قرار دارد. البته باید به این نکته توجه کرد که این قانون برای ساختارهای بدون عيب و غير نانو منجر به محاسبات دقيق تر مي شود [١٣].

جدول ۱. اندازه بلورک و ثابت شبکه فاز TiN در دماهای مختلف عملیات

حرارتي.						
ثابت شبکه (nm)	اندازه بلورک	دمای عملیات حرارتی				
	(nm)	(°C)				
•/4777	11/088	۷۵۰				
•/۴۲۲۹	17/98.	٨٠٠				
•/۴۲٣١	10/74.	٨۵٠				

همان طور که در جدول (۱) مشاهده می شود با افزایش دمای عملیات حرارتی، ثابت شبکه به صورت جزئی تغییر کرده که دلیل تغییر ثابت شبکه با دما را میمی توان به تغییر میزان تنشهای فشاری و مقدار اتم اکسیژن نسبت داد. در قسمت تحليل نتايج XPS بيشتر به اين نكته پرداخته خواهد شد.

شکل (۳) تصویر SEM سطح گرافن سه بعدی سنتز شده با روش CVD و شکل (۴) تصاویر SEM سطح پوششهای TiN-3DG در دماهای مختلف را نشان میدهد. تصویر SEM گرافن سه بعدی ماهیت بسیار متخلخل آن را آشکار میکند که در واقع ساختار سه بعدی متخلخل و به هم پیوسته فوم نیکل را به خود گرفته است. در تصاویر SEM شکل (۴)، وجود چین ٰها و موج ٔهایی بر روی سطح گرافن مشاهده میشود. سطوح مواج به علت اختلاف ضرایب انبساط حراراتی فوم نیکل و گرافن در طول فرآیند CVD ایجاد شدهاند [۱۴و ۱۵].





شکل ۴. تصاویر SEM سطح کامپوزیتهای TiN-3DG تهیه شده در دماهای (الف) C ° ۷۵۰، (ب) C ° ۸۰۰ (ج) C ° ۸۵۰ و (د) C ° ۹۰۰.

تصاویر SEM گرافن سه بعدی بعد از اعمال نیترید تیتانیم (شکل ۴) نشان میدهد که TiN روی سطح گرافن و حتى داخل تخلخلهاى آن به صورت لايههاى نازک و به صورت جزيره جزيره رسوب كرده است. دليل ناپيوستگي لايه TiN رسوب کرده روی سطح گرافن را میتوان ناشی از ناهموار بودن خود سطح گرافن به عنوان زیرلایه و نیز اختلاف زیاد ضرایب انبساط حرارتی گرافن و نیترید تیتانیم دانست. در تصویر SEM نمونه عملیات حرارتی شده در دمای C° ۹۰۰ شکل (۴د)، جدا شدگی لایههای رسوب کرده از سطح گرافن قابل مشاهده است. افزایش بیش از حد دمای عملیات حرارتی به دلیل افزایش عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی فازهای نیترید تیتانیم و گرافن، منجر به جدا شدن لایههای نیترید تیتانیم تشکیل شده بر روی سطح گرافن شده است. بنابراین

Wrinkle

² Ripple

میتوان نتیجه گرفت که یک دمای بهینه برای عملیات حرارتی نمونهها وجود دارد.

تصاویر SEM نمونههای TiN-3DG، رسوب ذراتی را بر روی لایههای TiN نشان می دهد. نتایج آنالیز EDS انجام شده بر روی این نانوذرات شکل(۵) نشان می دهد که این نانوذرات شامل عناصر Ti و N بوده و پیکهای مربوط به عناصر C و Si به ترتیب ناشی از حضور گرافن و زیرلایه کوارتز می باشد.



با توجه به این که آنالیز XRD صورت گرفته بر روی نمونهها، نشاندهنده رسوب فاز TiN بدون حضور هر گونه ناخالصی بود، می توان چنین نتیجه گرفت که ذرات رسوب کرده بر روی لایههای TiN نیز از جنس نیترید تیتانیم می باشد. در واقع در ابتدا فاز نیترید تیتانیم به صورت لایههای جدا از هم بر روی سطح گرافن رسوب کرده و با گذشت زمان، این فاز به جای رسوب کردن بر روی سطح گرافن، بر روی لایههای نیتریدی اولیه و به صورت ذرات تشکیل شده است، زیرا انرژی مورد نیاز برای جوانهزنی ذرات TiN بر روی سطح گرافن بسیار بیشتر از انرژی مورد نیاز برای رسوب آن بر روی لایه TiN با ساختار و ترکیب شیمیایی یکسان می باشد.

برای ارزیابی دقیق تر استو کیومتری فاز TiN و اثر دما بر روی آن، آنالیز XPS بر روی سه نمونه عملیات حرارتی شده در سه دمای ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت که نتایج آن در شکل (۶) ارائه شده است. طیف XPS هر سه نمونه شامل ۴ پیک قرار گرفته در حدود ۲۸۴/۵، ۳۹۷، ۶۵۶ و ۱۵۳۰ نمونه را کترون – ولت می باشد که به ترتیب متعلق به cls

Ti2p ،N1s و Ols و Ols هستند [۱۶و ۱۷]. مقادیر کمی عناصر و نسبتهای اتمی N/O، N/O و Ti/N که در دماهای مختلف از طیفهای XPS استخراج شده، در جدول (۲) ارائه گردیده است.



جدول ۲. مقادیر کمی و نسبتهای اتمی استخراج شده از طیفهای XPS.

Ti/N	Ti/O	N/O	Ti	0	N	دمای عملیات حرارتی (°C)
•/٨٢٨	١/٣٨	1/9V1	٩/٢٠	9/94	11/1	v۵۰
•/\\	۲۷/۱	۱/۹۵	٨/١	۴/۷	٩/٢	٨
١/•٩	۳۲/۲	۲/•۴۸	۹/۱۵	4/1	٨/۴	۸۵۰

با توجه به حدول (۲)، با افزایش دمای عملیات حرارتی میزان اتم اکسیژن کاهش و نسبتهای اتمی N/O و Ti/O افزایش یافته که نشاندهنده کاهش میزان اکسیژن داخل ساختار پوششهای TiN با دما میباشد و کاهش مقدار اکسیژن منجر به کاهش ضریب مقاومت الکتریکی فاز نیتریدی میشود [۱۸]. همان طور که قبلاً در قسمت آنالیز XRD بیان شد، تغییر ثابت شبکه فاز TiN با تغییر دمای عملیات حرارتی را میتوان به تغییر مقدار ناخالصی اکسیژن در ساختار TiN نسبت داد که نتایج XPS نیز تاییدی بر تاثیر دمای عملیات حرارتی بر روی مقدار اکسیژن میباشد.

یکی از پارامترهای مهم که تحت تاثیر دمای عملیات حرارتی است و خود نیز تاثیر زیادی بر خواص الکتریکی پوششهای TiN دارد، نسبت اتمی Ti/N میباشد. در حالت استوکیومتری این نسبت به عدد ۱ نزدیکتر و با دور شدن از حالت استوکیومتری این نسبت نیز از عدد ۱ فاصله میگیرد. کمترین مقاومت الکتریکی فاز TiN در حالت استوکیوتری و

نسبت اتمی Ti/N برابر با ۱ به دست می آید [۱۹]. با توجه به نتایج XPS، نسبت اتمی Ti/N در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای C° ۸۵۰ (۱/۰۹) به عدد یک و حالت استوکیومتری نزدیکتر است.

برای بررسی های بیشتر، آنالیز XPS با قدرت تفکیک بالا بر روی پیکهای Cls، Ti2p و N1s نمونه عملیات حرارتی شده در دمای [°] ۸۵۰ به ترتیب در شکل های (۷)، (۸) و (۹) نشان داده شده است. در طیف C1s (شکل ۷)، پیک اصلی قرار گرفته در انرژی پیوند ۲۸۴/۴۶ eV مربوط به پیوند کربن-کربن با هیبریداسیون sp² می باشد که مشخصه پیوندهای C=C در صفحه گرافن میباشد. پیکهای ضعیفتر دیگر که در ۲۸۴/۷، ۲۸۵/۷ و ۲۸۶/۶ الکترون– ولت قرار دارند، به ترتیب مربوط به پیوندهای C-N، C-C و C-O می باشند.

پیک Ti2p شکل (۸) شامل پیکهای 2p1/2 و 2p3/2 مربوط به پیوندهای N-Ti-O ،Ti-O میباشد. از آنجایی که در الگوى پراش اشعه ايكس نمونهها هيچ پيكى متعلق به فاز دىاكسيد تيتانيم مشاهده نشد، مى توان نتيجه گرفت كه علت حضور پیک Ti-O در طیف XPS، تشکیل اکسیدهای تیتانیمی آمورف ناشی از اکسیداسیون سطحی است . پیک N-Ti-O ناشی از حضور فاز TiN_xO_y و پیک Ti-N ناشی از حضور فاز TiN مى باشد. فاز TiNxOy در اثر اكسيد شدن سطحى فاز TiN و بر روی سطح آن تشکیل شده و از آنجا که آنالیز XPS یک آنالیز سطحی میباشد، پیکهای مربوط به حضور این فاز را ارائه کرده است.

پیک N1s (شکل ۹) شامل پیکهای N1s و N-C می باشد. پیک N-Ti ناشی از وجود فاز استوکیومتری TiN و پیک N-Ti-O ناشی از تشکیل فاز اکسی نیتریدی TiN_xO_y بوده و شدت پیک N-C در مقایسه با پیکهای دیگر طيف N1s پايين تر است. شايد بتوان گفت در طي عمليات حرارتی در اتمسفر آمونیا، درصد بسیار کمی از اتمهای کربن در ساختار گرافن با اتمهای نیتروژن دوپ شدهاند. البته به علت پیوند کوالانسی قوی بین اتمهای کربن در ساختار گرافن، دوپ کردن گرافن با اتمهای نیتروژن نیاز به صرف انرژی ۸۵۰ $^{\circ}$ C بسیار زیادی دارد و عملیات حرارتی در دمای نمی تواند منجر به درصد بالای دوپ شدن گرافن شود. البته ممکن است میزان انرژی در قسمتهای معیوب ساختار گرافن

(به عنوان مثال در لبه های گرافن) به صورت موضعی بالا رفته و مقدار اندکی از اتمهای کربن بتوانند با اتمهای نیتروژن جايگزين شوند.



شکل ۷. طیف XPS با قدرت تفکیک بالا بر روی پیک Cls نمونه عملیات



حرارتی شده در دمای C° ۸۵۰.

ثدت

390

392

394

شکل ۹. طیف XPS با قدرت تفکیک بالا بر روی پیک N1s نمونه عملیات حرارتی شده در دمای C° ۸۵۰.

396

398

انرژی پیوندی (eV)

400

402

404

- Cao, X., Zheng, B., Rui, X., Shi, W., Yan, Q., Zhang, H., Metal Oxide-Coated Three-Dimensional Graphene Prepared by the Use of Metal–Organic Frameworks as Precursors, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014,
- 53, 1404–1409.
- Wen, Z., Cui, S., Pu, H., Mao, S., Yu, K., Feng, X., Chen, J., Metal Nitride/Graphene Nanohybrids: General Synthesis and Multifunctional Titanium Nitride/Graphene Electrocatalyst, *Advanced Materials*, 2011, 23, 5445–5450.
- Gray, D., McCaughan, A., Mookerji, B., Crystal Structure of Graphite, Graphene and Silicon, *Physics for Solid State Applications*, 2009.
- Subramanian, B., Jayachandran, M., Characterization of reactive magnetron sputtered nanocrystalline titanium nitride (TiN) thin films with brush plated Ni interlayer", *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37, 1069– 1075.
- Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physics Review*, 1939, 56, 978.
- Galvanetto, E., Galliano, F.P., Borgioli, F., Bardi, U., Lavacchi, A., XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings, *Thin Solid Films*, 2001, 384, 223-229.
- Zukalova, M., Prochazka, J., Bastl, Z., Duchoslav, J., Rubacek, L., Havlicek, D., Kavan, L., Facile Conversion of Electrospun TiO₂ into Titanium Nitride/Oxynitride Fibers, *American Chemical Society*, 2010.
- Bello, A., Fabiane, M., Dodoo-Arhin, D., Ozoemena K.I., Manyala, N., Silver Nanoparticles Decorated on a Three-Dimensional Graphene Scaffold for Electrochemical Applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, 75, 109-114.
- Chae, S.J., Güneş, F., Kim, K.K., Kim, E.S., Han, G.H., Kim, S.M., Shin, H.J., Yoon, S., Choi, J., Park, M.H., Yang, C.W., Pribat, D., Lee, Y.H., Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation, Advanced Materials, 2009, 21, 2328–2333.
- Liu, M., Dong, Y., Wu, Y., Feng, H., Li, J., Titanium Nitride Nanocrystals on Nitrogen-Doped Graphene as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19, 14781 – 14786.
- Jiang, N., Zhang, H.J., Bao, S.N., Shen, Y.G., Zhou, Z.F., XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias, Physica B, 2004, 352, 118–126.
- Barhai, P.K., Kumari, N., Banerjee, I., Pabi, S.K., Mahapatra, S.K., Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering, Vacuum, 2010, 84, 896–901.
- Brat, T., Parikh, N., Tsai, N. S., Sinha, A. K., Poole, J., Wickersham, C., Characterization of titanium nitride films sputter deposited from a high□purity titanium nitride target, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1987, 5(6), 1741-1748.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، کامپوزیت نانوساختار TiN-3DG، با غوطهور کردن 3DG داخل یک محلول حاوی یونهای تیتانیم و سپس عملیات حرارتی در اتمسفر آمونیا سنتز شد. نتایج XRD نشان دهنده تشکیل فاز بلوری TiN بودند. هیچ پیک دیگری که نشان دهنده فازهای ناخالصی از قبیل تیتانیم فلزی یا اکسیدهای تیتانیم باشد، در الگوی پراش اشعه ایکس نمونهها مشاهده نشد. افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به افزایش ثابت شبکه و اندازه بلورکهای TiN، کاهش میزان اکسیژن و بهبود استوکیومتری فاز نیتریدی گردید. از طرفی با توجه به تصاویر SEM افزایش بیش از حد دمای عملیات حرارتی تا نتایج XPS حضور پیک O-T-N را در سطح پوششها نشان داد که بیانگر تشکیل فاز اکسی نیتریدی از مرمی TiN بر روی سطح فاز TiN میباشد.

مراجع

- 1. Katsnelson, M. I., Graphene: carbon in two dimensions, *Materials today*, 2007, 10 (1-2).
- Yavari, F., Chen, Z., Thomas, A. V., Ren, W., Cheng, H. M., Koratkar, N., High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network, Scientific Reports1, 2011, Article number:166.
- 3. Maiyalagan, T., Dong, X., Chen, P., Wang, X., Electrodeposited Pt on three-dimensional interconnected graphene as a free-standing electrode for fuel cell application, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 5286–5290.
- Ji, H. X., Zhang, L.L., Pettes, M. T., Li, H. F., Chen, S. S., Shi, L., Piner, R., Ruoff, R. S., Ultra-Thin Graphite Foam: A Three-Dimensional Conductive Network for Battery Electrodes, *Nano Letters*, 2012, 12, 2446–2451.
- Wu, Z. S., Sun, Y., Tan, Y. Z., Yang, S., Feng, X., Müllen, K., Three-Dimensional Graphene-Based Macro and Mesoporous Frameworks for High-Performance Electrochemical Capacitive Energy Storage, *Journal of American. Chemistry Society*, 2012, 134 (48), 19532– 19535.
- Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Pei, S., Cheng, H. M., Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nature Materials*, 2011, 10, 424–428.