

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

فاطمه دبیر<sup>۱</sup>، رسول صراف ماموری<sup>\*</sup>، نسترن ریاحی نوری<sup>۲</sup>، وحید احمدی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، گروه سرامیک، تهران، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشگاه نیرو، پژوهشکده شیمی و مواد، گروه مواد غیر فلزی، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۷/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۲/۲۱

**چکیده** در این مطالعه، فاز نیتريد تیتانیوم (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 تیتانیوم و سپس عملیات حرارتی آن در اتمسفر آمونیا می‌باشد. 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 XRD، SEM 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 می‌شود. مناسبترین درصد استوکیومتری برابر با نسبت اتمی تیتانیوم به نیتروژن ۱/۰۹، در دمای عملیات حرارتی ۸۵۰ °C به دست آمد.

کلمات کلیدی: گرافن سه بعدی، نیتريد تیتانیوم، روش شیمیایی، خواص ساختاری.

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

Fatemeh Dabir<sup>1</sup>, Rasol Sarraf-Mamoory<sup>\*</sup>1, Nastaran Riahi-Noori<sup>2</sup>, Vahid Ahmadi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Tarbiat Modares University, Faculty of Engineering and Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Niroo Research Institute, Chemistry and Materials Research Center, Tehran, Iran

<sup>3</sup> 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 three-dimensional 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 حسگرها [۲]، سلول‌های سوختی [۳]، باتری‌ها [۴] و سلول‌های الکتروشیمیایی [۵] پیدا کرده است. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای سنتز گرافن سه بعدی، رسوب بخار شیمیایی<sup>۱</sup> (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 تیتانیم، دسته‌ای از مواد کاربردی بسیار مهم هستند که خواص بسیار قابل توجهی مانند سختی، هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی بالا دارند. کامپوزیت‌های TiN-3DG می‌توانند در باتری‌های لیتیومی و سلول‌های خورشیدی قابل استفاده باشند [۸].

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

مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه کامپوزیت TiN-3DG، شامل گرافن سه بعدی سنتز شده به روش CVD، تیتانیم ایزوپروپوکساید<sup>۲</sup> (آلدریچ<sup>۳</sup>) و اتانول (مرک<sup>۴</sup>) بود. برای تهیه گرافن سه بعدی با روش CVD، فوم نیکل به ضخامت ۰/۵ mm به عنوان شابلون انتخاب و در کوره لوله‌ای تحت جریان گازهای Ar و H<sub>2</sub> تا دمای ۱۰۰۰ °C 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 PMMA غوطه‌ور شد. در نهایت پس از حذف نیکل با استفاده از HCl و حذف PMMA 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 ۰/۵ ml پیش ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید در ۵ ml 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 ۲ ساعت به طول انجامید و در تمام این مدت برای تسریع فرآیند نفوذ یون‌های تیتانیم داخل تخلخل‌های 3DG، دمای آب داخل حمام آب، ۵۰ °C ثابت نگاه‌داشته 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 (۷۵۰-۸۵۰) °C در اتمسفر آمونیا (NH<sub>3</sub>) 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 XRD، SEM و EDX استفاده شد. برای بررسی اثر دما در استوکیومتری پوشش‌ها، آنالیز XPS مورد استفاده قرار گرفت.

<sup>2</sup> Titanium isopropoxide

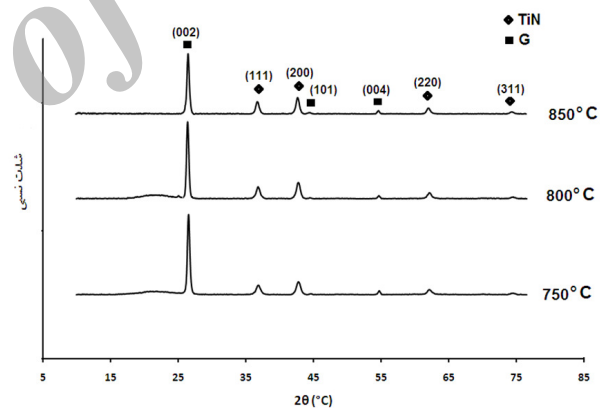
<sup>3</sup> Aldrich

<sup>4</sup> Merck

<sup>1</sup> 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، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. 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 ۶۲ درجه به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) ساختار نمک طعام TiN می‌باشند [۱۰]. این نتایج نشان می‌دهد فاز تشکیل شده، TiN کاملاً بلورین با ساختار مکعبی نمک طعام می‌باشد. 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 XRD می‌تواند بیانگر خالص بودن نیتريد تیتانیم سنتز شده باشد.



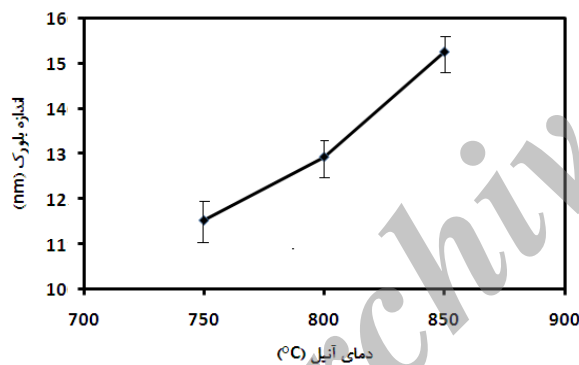
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های TiN-3DG تهیه شده در دماهای مختلف.

این پژوهش برای هر سه دمای مختلف، پیک (۲۰۰) به عنوان پیک اصلی در نظر گرفته شد.

شکل (۲) منحنی مربوط به رابطه اندازه بلورک‌ها با دمای عملیات 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 مستقیم اندازه بلورک با دما باشد.

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + K^2 + L^2)}{a^2} \quad \text{معادله (۲)}$$



شکل ۲. رابطه اندازه بلورک‌ها با دمای عملیات حرارتی.

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 می‌دهد. ثابت شبکه محاسبه شده برای هر سه نمونه در دماهای مختلف متفاوت از ثابت شبکه تئوری مربوط به فاز TiN استوکیومتری می‌باشد که این امر را می‌توان به عواملی مثل وجود تنش‌های فشاری، وجود فازهای غیراستوکیومتری و یا حضور اتم‌های ناخالصی مثل اتم اکسیژن در شبکه نیتريد تیتانیم نسبت داد. اتم اکسیژن می‌تواند جانشین بخشی از اتم‌های نیتروژن در ساختار TiN شده و در نهایت منجر به تشکیل فاز  $TiN_xO_y$  گردد. به عبارت دیگر می‌توان گفت فاز  $TiN_xO_y$  یک فاز میانی و محلول

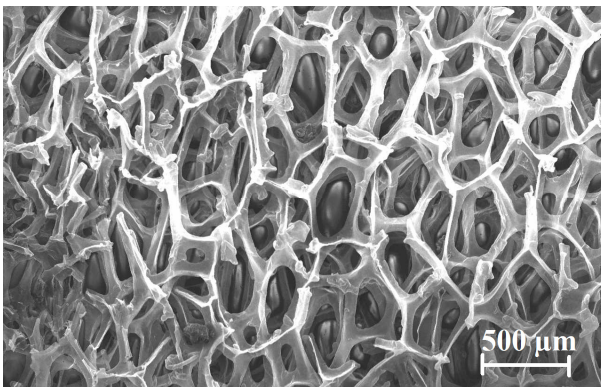
با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> معادله (۱) می‌توان اندازه بلورک‌ها را تخمین زد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{معادله (۱)}$$

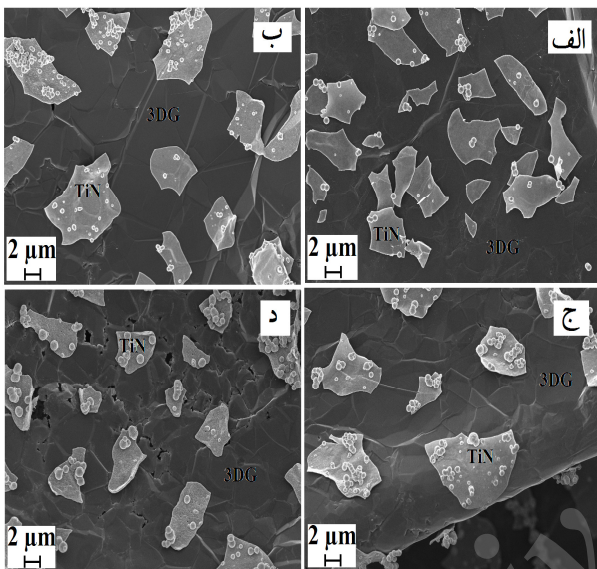
در رابطه بالا، D، اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $\beta$  همان FWHM<sup>۲</sup> یا عرض پیک اصلی در نصف شدت بیشینه آن و  $\theta$  موقعیت پیک اصلی بر حسب رادیان می‌باشد [۱۱]. در

<sup>۱</sup> Scherer

<sup>۲</sup> Full Width at Half Maximum



شکل ۳. تصویر SEM سطح گرافن سه بعدی سنتز شده با روش CVD.



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

تصاویر SEM گرافن سه بعدی بعد از اعمال نیتريد تیتانيم (شکل ۴) نشان می‌دهد که TiN روی سطح گرافن و حتی داخل تخلخل‌های آن به صورت لایه‌های نازک و به صورت جزیره جزیره رسوب کرده است. دلیل ناپیوستگی لایه 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 نیتريد تیتانيم دانست. در تصویر SEM نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ °C شکل (د)، 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 نیتريد تیتانيم و گرافن، منجر به جدا شدن لایه‌های نیتريد تیتانيم تشکیل شده بر روی سطح گرافن شده است. بنابراین

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 TiO (۰/۴۱۸۵ nm) قرار دارد. البته باید به این نکته توجه کرد که این قانون برای ساختارهای بدون عیب و غیر نانو منجر به محاسبات دقیق‌تر می‌شود [۱۳].

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

دمای عملیات حرارتی (°C)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه (nm)
۷۵۰	۱۱/۵۳۳	۰/۴۲۲۸
۸۰۰	۱۲/۹۳۰	۰/۴۲۲۹
۸۵۰	۱۵/۲۴۰	۰/۴۲۳۱

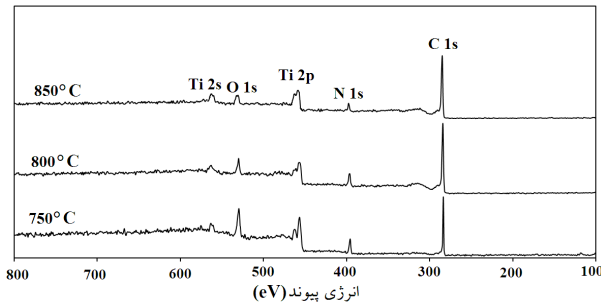
همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود با افزایش دمای عملیات حرارتی، ثابت شبکه به صورت جزئی تغییر کرده که دلیل تغییر ثابت شبکه با دما را می‌توان به تغییر میزان تنش‌های فشاری و مقدار اتم اکسیژن نسبت داد. در قسمت تحلیل نتایج XPS بیشتر به این نکته پرداخته خواهد شد.

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 چین‌ها و موج‌هایی بر روی سطح گرافن مشاهده می‌شود. سطوح موج به علت اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فوم نیکل و گرافن در طول فرآیند CVD ایجاد شده‌اند [۱۴ و ۱۵].

<sup>1</sup> Wrinkle

<sup>2</sup> Ripple

N1s، Ti2p و O1s هستند [۱۶ و ۱۷]. مقادیر کمی عناصر و نسبت‌های اتمی N/O، Ti/O و Ti/N که در دماهای مختلف از طیف‌های XPS استخراج شده، در جدول (۲) ارائه گردیده است.



شکل ۶. طیف‌های XPS پوشش‌های TiN تهیه شده در دماهای مختلف.

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

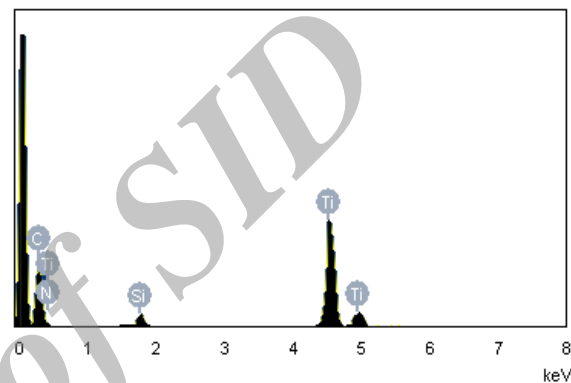
Ti/N	Ti/O	N/O	Ti	O	N	دمای عملیات حرارتی (°C)
۰/۸۲۸	۱/۳۸	۱/۶۷۱	۹/۲۰	۶/۶۴	۱۱/۱	۷۵۰
۰/۸۸	۱/۷۲	۱/۹۵	۸/۱	۴/۷	۹/۲	۸۰۰
۱/۰۹	۲/۲۳	۲/۰۴۸	۹/۱۵	۴/۱	۸/۴	۸۵۰

با توجه به جدول (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]. همان‌طور 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 استوکیومتری و

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 می‌دهد. نتایج آنالیز EDS انجام شده بر روی این نانوذرات شکل (۵) نشان می‌دهد 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 می‌باشد.

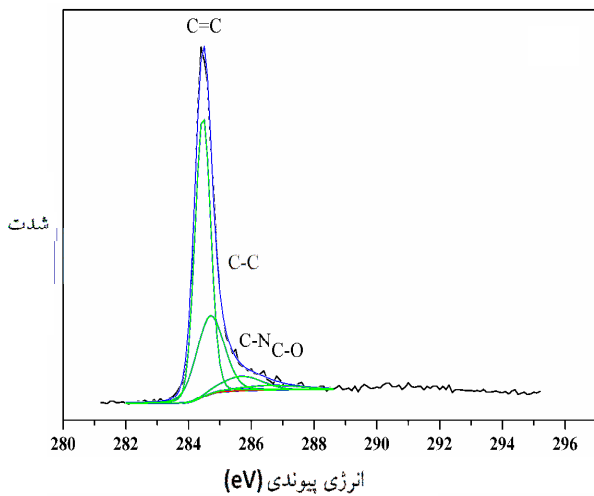


شکل ۵. آنالیز EDS انجام شده بر روی ذرات.

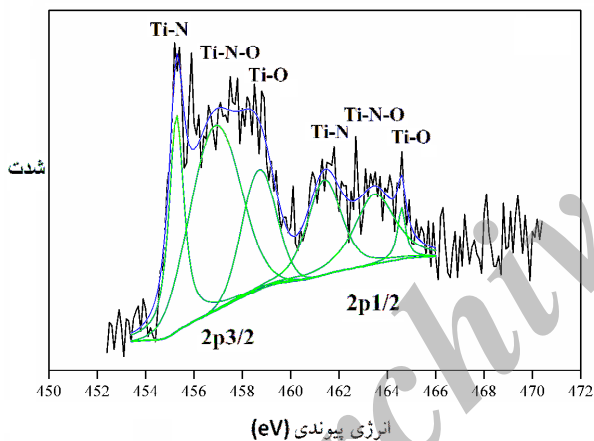
با توجه به این‌که آنالیز XRD صورت گرفته بر روی نمونه‌ها، نشان‌دهنده رسوب فاز TiN بدون حضور هر گونه ناخالصی بود، می‌توان چنین نتیجه گرفت که ذرات رسوب کرده بر روی لایه‌های TiN نیز از جنس نیترید تیتانیم می‌باشد. در واقع در ابتدا فاز نیترید تیتانیم به صورت لایه‌های جدا از هم بر روی سطح گرافن رسوب کرده و 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 می‌باشد.

برای ارزیابی دقیق‌تر استوکیومتری 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، ۴۵۶ و ۵۳۰ الکترون - ولت می‌باشد که به ترتیب متعلق به C1s،

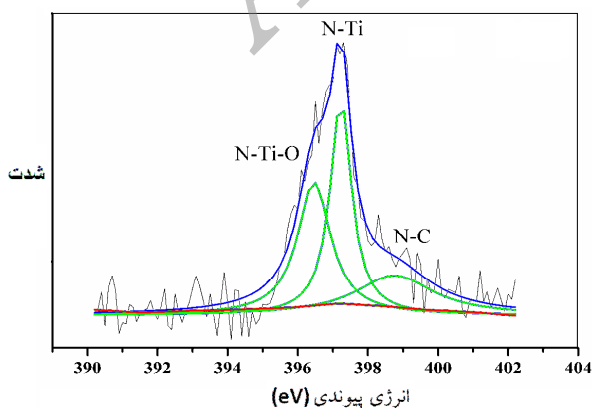
(به عنوان مثال در لبه‌های گرافن) به صورت موضعی بالا رفته و مقدار اندکی از اتم‌های کربن بتوانند با اتم‌های نیتروژن جایگزین شوند.



شکل ۷. طیف XPS با قدرت تفکیک بالا بر روی پیک C1s نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ °C



شکل ۸. طیف XPS با قدرت تفکیک بالا بر روی پیک Ti2p نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ °C



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

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

برای بررسی‌های بیشتر، آنالیز XPS با قدرت تفکیک بالا بر روی پیک‌های C1s، Ti2p و N1s نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ °C به ترتیب در شکل‌های (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  $sp^2$  می‌باشد 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-C، C-N و C-O می‌باشند.

پیک Ti2p (شکل ۸) شامل پیک‌های 2p1/2 و 2p3/2 مربوط به پیوندهای Ti-O، Ti-N و N-Ti-O می‌باشد. از آنجایی که در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها هیچ پیکی متعلق به فاز دی‌اکسید تیتانیم مشاهده نشد، می‌توان نتیجه گرفت که علت حضور پیک Ti-O در طیف XPS، تشکیل اکسیدهای تیتانیومی 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 می‌باشد. فاز  $TiN_xO_y$  در اثر اکسید شدن سطحی 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 N-Ti، N-Ti-O و N-C می‌باشد. 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 طیف N1s پایین‌تر است. شاید بتوان گفت در طی عملیات 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 بسیار زیادی دارد و عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ °C نمی‌تواند منجر به درصد بالای دوپ شدن گرافن شود. البته ممکن است میزان انرژی در قسمت‌های معیوب ساختار گرافن

7. 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.
8. 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.
9. Gray, D., McCaughan, A., Mookerji, B., Crystal Structure of Graphite, Graphene and Silicon, *Physics for Solid State Applications*, 2009.
10. 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.
11. Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physics Review*, 1939, 56, 978.
12. 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.
13. Zukalova, M., Prochazka, J., Bastl, Z., Duchoslav, J., Rubacek, L., Havlicek, D., Kavan, L., Facile Conversion of Electrospun TiO<sub>2</sub> into Titanium Nitride/Oxynitride Fibers, *American Chemical Society*, 2010.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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- نتیجه‌گیری

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 ۹۰۰ °C منجر به جدا شدگی لایه نیتریدی از سطح گرافن شد. نتایج XPS حضور پیک N-Ti-O را در سطح پوشش‌ها نشان داد که بیانگر تشکیل فاز اکسی نیتریدی TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> بر روی سطح فاز TiN می‌باشد.

#### مراجع

1. Katsnelson, M. I., Graphene: carbon in two dimensions, *Materials today*, 2007, 10 (1-2).
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 Reports*, 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.
4. 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.
5. 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 Chemical Society*, 2012, 134 (48), 19532–19535.
6. 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.