



افزایش تخریب فتوکاتالیستی و بهبود ویژگی الکتریکی نانومیله‌های TiO_2 با تأثیر آلاینده‌ی آلومینیم اکسید و دمای کلسینه

مهران ریاضیان*

گروه فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن، مازندران

چکیده: در پژوهش اخیر، تهیه و ساخت نانومیله‌های تیتانیت TiO_2 با آلاینده‌ی آلومینیم اکسید به روش سل-ژل و همراهی زدایش بازی گزارش شده است. ریخت‌شناسی، بررسی سطح، بررسی ساختار نانوبلورک‌ها، ویژگی‌های الکتریکی و فعالیت فتوکاتالیستی این نانوذرات مشخص شده است. تخریب فتوکاتالیستی یکی از آلاینده‌های شایع صنعت نساجی به نام متیلن‌بلو در محلول آبی شامل نانومیله‌های تیتانیت تحت تابش نور فرابنفش انجام شده است. حضور آلومینیم اکسید در ماتریس (زمینه) نانومیله‌های تیتانیت، فعالیت فتوکاتالیستی و ویژگی‌های الکتریکی را به دلیل افزایش پایداری حرارتی و افزایش مساحت موثر نانوذرات ارتقاء می‌دهد. در این پژوهش، وابستگی دمای کلسینه نانوذرات به ویژگی‌های فتوکاتالیستی و الکتریکی بررسی شده است. ثابت دی‌الکتریک، ظرفیت خازنی، ضریب کیفیت و مقاومت الکتریکی نانومیله‌های تهیه شده نیز معین شده و نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که نانومیله‌های تیتانیت آلاینده با آلومینیم اکسید دارای ثابت دی‌الکتریک بالاتر، فعالیت فتوکاتالیست بالاتر، جریان نشتی پایین‌تر، کرنش شبکه پایین‌تر و پایداری حرارتی بیشتر نسبت به حالت خالص هستند. بنابراین، نانومیله‌های آلاینده، می‌توانند جایگزین مناسبی برای اکسید سیلیکون در گیت دی‌الکتریک‌های ترانزیستورهای اثر میدانی باشند.

واژگان کلیدی: تخریب فتوکاتالیستی، نانومیله تیتانیت، آلاینده‌ی اکسید آلومینیم، دی‌الکتریک.

m.riazian@toniau.ac.ir

۱- مقدمه

های تولید شده با پرتو نور فرابنفش در دو سوی مخالف و به تاخیر انداختن بازترکیب جفت الکترون-حفره میسر می‌شود [۴-۷]. آلومینیم اکسید به دلیل پایداری حرارتی بالا، ویژگی‌های مکانیکی بسیار خوب و کارایی فتوکاتالیستی ویژه و همچنین، ساختار متخلخل به‌عنوان یک افزودنی بسیار مفید به ساختار نیم رساناها افزوده می‌شود. به دلیل ثابت دی‌الکتریک بالا و مقاومت در برابر محلول‌های بازی، پوشش TiO_2-SiO_2 و TiO_2 - Al_2O_3 توجه بسیاری از پژوهشگران را به استفاده از این مواد در گیت دی‌الکتریک ترانزیستورهای اثر میدانی^۱ و ترانزیستورهای

آلاینده‌های رنگی نساجی که ترکیب‌های پیچیده آلی دارند به روش‌های متعارف و معمولی تجزیه نمی‌شوند. یکی از روش‌های کارآمد، روش اکسایش پیشرفته^۱ است. این روش بر مبنای تخریب فتوکاتالیستی نانوذراتی مانند تیتانیت تحت تابش نور فرابنفش و تولید رادیکال‌های آزاد حمله کننده به گروه‌های پیچیده کربنی است [۱-۳]. نانوساختارهای یک بعدی نیم‌رساناها و فلزات می‌توانند فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیت را تغییر و ارتقاء دهند. این عمل با فراهم کردن جدایش سریع الکترون‌ها و حفره-

2- Field Effect Transistors (FET)

1 - Advanced Oxidation Processes

اثر میدانی فلز-اکسید-نیم‌رسانا^۱ جلب کرده است. ضخامت موثر اکسید SiO₂ در این نوع ترانزیستورها نزدیک به سه تک لایه (کمتر از ۱ nm) است که به دلیل پدیده تونل‌زنی و نشت عناصر سبک از لایه‌های نازک به محدودیت فیزیکی و افزایش جریان نشتی در گیت منجر می‌شود [۸ و ۹]. این محدودیت‌ها سبب معرفی گیت دی‌الکتریک‌های جایگزین و بهینه می‌شود. موادی با ضریب دی‌الکتریک بالا مانند La₂O₃، HfO₂ و Al₂O₃ می‌توانند به‌عنوان بافر (میانگیر) در عایق‌ها به کار روند [۱۰-۱۲]. آلومینیوم اکسید بطور گسترده‌ای به شکل فوتوکاتالیست، جاذب، چندسازه، سرامیک و محافظ کاتالیست به خاطر مساحت سطح و حجم حفره بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳-۱۵]. خازن‌های الکترولیتی آلومینیومی که مزایای بسیار ارزنده‌ای در ظرفیت و قیمت دارند، کاربرد زیادی در مدارهای الکترونیکی و الکترونیکی دارند. فیلم‌های اکسیدی آنودی از نوع سدی که بر آلومینیوم شکل می‌گیرند، نقش مهمی را به صورت فیلم‌های دی‌الکتریک در خازن‌های الکترولیتی آلومینیومی بازی می‌کنند [۱۶].

۲- بخش تجربی

مراحل سنتز با به کارگیری پیش ماده‌ها در پژوهش پیشین گزارش شده است [۱۷]. برنامه کلسینه به صورت گرادیان $\frac{C^{\circ}}{قیقه}$ ۱۰ و زمان توقف ۲ ساعت و خنک شدن با همان گرادیان دمایی بود. تمام مراحل آزمایش سه بار تکرار و نتایج کاملاً یکسان حاصل شد. الگوهای پراش پرتو ایکس به مدل (GBC-MMA 007) و پراش نگار Cu-K α در طول موج 1.54 \AA با گام 0.2° و با سرعت دقیقه/درجه ۱۰ انجام شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری به مدل (CM10 Philips) برای مطالعه ساختار و ریخت-شناسی نانومیله‌ها استفاده شد. میکروسکوپ روبشی اثر میدانی به مدل (S-4160 Hitachi) برای بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات به کار گرفته شد. میکروسکوپ نیروی اتمی به مدل (Switzerland Easy Scan 2 Flex) برای بررسی توپوگرافی و سطح نانومیله‌های تیتانیت در آب دیونیزه با نسبت مولی ۱:۲۰ و تولید تعلیق آبی ۰/۴۰٪ رقیق شد. ترکیب حاصله به مدت ۲۰

1 - Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors (MOS FET)

دقیقه با دستگاه فراصوت (Sono Swiss SW 40KHz) مرتعش شده تا ذرات به طور کامل از هم جدا شوند. از محلول رقیق شده $150 \mu\text{L}$ بر لام شیشه‌ای که با اتانول و استون در دستگاه فراصوت پاک شده و با جریان نیتروژن خشک شده، ریخته شد. اندازه‌گیری از لایه تشکیل شده در دمای 20°C و رطوبت نسبی محیط ۴۵٪ با نوک تیر سیلیکونی در مد ضربه‌ای انجام شد. تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو با نانومیله‌های تیتانیت معیاری از فعالیت فتوکاتالیستی آن‌ها است. تخریب فتوکاتالیستی در دمای اتاق و محلول اولیه متیلن بلو با غلظت $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ انجام شد. در تمام مراحل آزمایش دمای محیط در $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$ با تهویه کوچکی ثابت نگه داشته شد. تعلیق واکنش با افزودن ۵۰ mg فتوکاتالیست در ظرفی به محتوای ۱۰۰ mL متیلن بلو با غلظت اشاره شده، تهیه شد. قبل از تابش دهی، ظرف واکنش با دستگاه فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی همگن و یکنواخت شد تا تعادل جذب-واجذب سطحی برقرار شود. در ادامه محلول واکنش تحت تابش لامپ فرابنفش (Philips ۲۵۳/۷ nm) و شدت تابش $\frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2}$ ۳۳/۶ در زمان‌های (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰) دقیقه قرار گرفت. در پایان هر بازه زمانی، ۲۰ mL از محلول برداشته شد و با سانتری فوژ با ۵۰۰۰ rpm جداسازی انجام گرفت و در نهایت از فیلتر $0.2 \mu\text{m}$ عبور داده شد تا تمام ذرات فتوکاتالیست از محلول باقیمانده حذف شد. در انتها، طیف جذبی محلول فیلتر شده با دستگاه طیف‌سنجی دیجیتالی (VARIAN, UV-Vis 50 Scan) معین شد که با مشخص شدن جذب بیشینه در $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ (شکل ۱) اندازه‌گیری شدت تابش جذبی برای هر نمونه فتوکاتالیستی در این طول موج انجام شد.

۳- بررسی ویژگی و ساختار

مطابق جدول ۱ و ۲ مشخصات پیک‌های پراش پرتو ایکس و فازهای بلوری نانومیله‌های خالص و آلائیده نشان داده شده است [۱۷]. مطابق این داده‌ها در دمای کلسینه 300°C و حالت بدون کلسینه‌شدگی، به دلیل نظم کوتاه برد شبکه، بیشتر ساختار بی‌شکل و نشان دهنده اندازه کم بلورشدگی است. مشخص شده است که حضور آلومینیم در شبکه تیتانیت بر بلورشدگی فازها و اندازه بلورشدگی آن تاثیر قابل توجهی دارد [۱۸-۲۰]. در دماهای کلسینه 600°C و 900°C ، افزایش شدت پیک‌ها

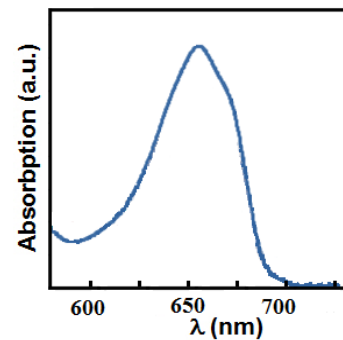
جدول ۲: محاسبه اندازه و ضرایب ساختاری نانوبلورک های خالص و آلییده نانو میله های TiO_2 .

فاز بلوری	حالت خالص			حالت آلییده		
	رابطه شرر- دیای		رابطه ویلیامسون - هال	رابطه شرر- دیای		رابطه ویلیامسون - هال
	D (nm)	D (nm)	D (nm)	D (nm)	D (nm)	
بدون کلسینیگی	۷۴/۵۳	۶۴/۲۰	۴۸/۸	۷۷/۵۷	۳۴/۲۳	۷۶/۱۰
۳۰۰	۶۴/۷۵	۷۹/۴۲	۱۳/۸	۸۹/۷۷	۷۷/۵۷	۳۹/۹
۶۰۰	۱۴/۸۰	۶-۱۵۰	۷۶/۷	۰۳/۹۰	۲۲/۷۹	۹۲/۸
۹۰۰	۸۲/۹۱	۹۸/۶۶	۲۷/۷	۶۵/۱۰۶	۹۲/۱۱۰	۳۸/۸

شکل ۲، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانومیله های خالص تیتانیت را که در دمای $900^\circ C$ کلسینه شده اند را، نمایش می دهد. قطر میانگین نانومیله ها 43 nm و طول میانگین آن ها 400 nm است. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی از نانومیله های تیتانیت در شکل های ۳ و ۴ نمایش داده شده است. در حالت بدون کلسینه، ذراتی به شکل ریسمان در پوشش کروی دیده می شود. به نظر می رسد نانومیله ها از رشد همین نانوریسمان های نازک شکل گرفته اند. پوشش های کروی فقط در حالت خالص دیده می شود و قطری در حدود 560 nm دارند. این تنها به دلیل اثر متوقف کنندگی نانوذرات آلییده است که رشد نانوبلورک های تیتانیت را متوقف می سازد. شکل های ۳ و ۴، نشان می دهند که نانومیله ها در دماهای بالاتر از $600^\circ C$ شکل می گیرند. در حالت آلییده ذرات ریسمان شکل در نواحی مجزا در حالت بدون کلسینه دیده می شوند که با افزایش دمای کلسینه به نانومیله تغییر شکل می دهند. در هر دو حالت آلییده و خالص با افزایش دمای کلسینه، تجمع و تراکم ذرات بیشتر می شود. نانوذرات آلومینیم اکسید، شکل و قطر نانومیله های تیتانیت را تغییر می دهند. افزایش قطر نانومیله ها از طریق حضور این ذرات مجزا در فضای بین صفحه ای نانوبلورک ها و اتصال مرزخانه ها که سبب محدودشدگی پخش سطحی و کاهش انحناء نانوبلورک است، ممکن می شود.

ریخت شناسی سطح نانومیله های خالص و آلییده تیتانیت در شکل ۵ نمایش داده شده است. مطابق این تصاویر جزیره ها شکل فشرده ای با ملحقاتی به شکل بازو به وسعت 2 تا $3/5\text{ }\mu\text{m}$ در حالت خالص و حدود $10\text{ }\mu\text{m}$ در حالت آلییده دارند. دو عامل مهم در شکل گیری بازو جزیره ها که گل شکل هستند موثر می باشند. الف) نفوذ سر اتم ها^۲ با تراکم بالا در ماتریس تیتانیت و یا

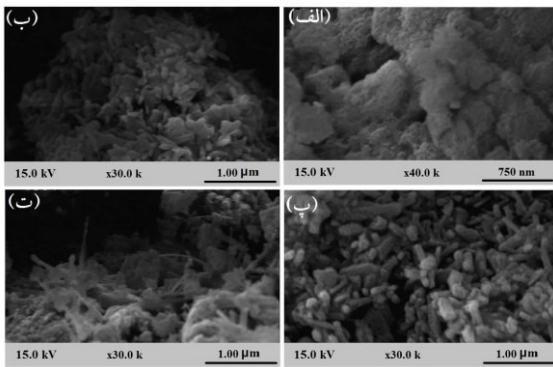
نشان دهنده افزایش بلورشدگی فازهای بلوری است. با افزایش دمای کلسینه، اندازه و قطر نانوبلورک ها به دلیل افزایش طول پیوند شیمیایی و انبساط صفحات بلوری، افزایش می یابد. کرنش شبکه (ε) نانوبلورک ها در نانومیله های تیتانیت از رابطه پهنای پیک در نصف بیشینه پیک های پر شدت پراش پرتو ایکس و $\sin \theta$ مطابق رابطه ویلیامسون-هال^۱ بدست می آید [۳۱]. مطابق جدول ۳ مقادیر کرنش و اندازه بلورک ها در حالت آلییده بیش از حالت خالص محاسبه شده است. همچنین، با افزایش دمای کلسینه کرنش شبکه به دلیل افزایش درجه بلور شدگی و نظم بیش تر شبکه کاهش می یابد.



شکل ۱: طول موج حداکثر جذب برای رنگ متیلن بلو.

جدول ۱: مشخصات پر شدت ترین پیک های طیف پراش پرتو ایکس (زاویه، فاصله بین صفحات (d) و اندازه بلورک ها (D)). (D)، تریب پیک های طیف پراش پرتو ایکس (زاویه، فاصله بین صفحات (d) و اندازه بلورک ها (D)).

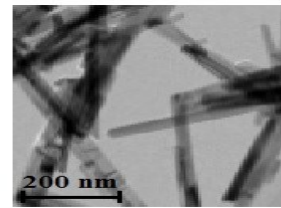
فاز بلوری	حالت خالص											
	بدون کلسینیگی			۳۰۰°C			۶۰۰°C			۹۰۰°C		
	2θ	d (nm)	D(nm)	2θ	d (nm)	D(nm)	2θ	d (nm)	D(nm)	2θ	d (nm)	D(nm)
آنتاز	۳۳/۲۵	۳۵۱/۰	۱۱	۱۵/۲۵	۳۵۲/۰	۳۴	۶۰/۲۵	۳۴۶/۰	۵۴	۲۰/۲۵	۳۵۵/۰	۶۰
روتایل	۵۵/۱۷	۲۳۳/۰	۷	۶۸/۲۷	۲۲۶/۰	۱۸	۵۶/۲۷	۲۳۳/۰	۳۱	۸۰/۲۷	۲۲۰/۰	۱۴۵
TiO ₂	۲۰/۳۳	۱۶۹/۰	۴	۲۱/۳۳	۱۶۵/۰	۹	۰۰/۳۳	۲۷۱/۰	۱۳	۳۵/۳۳	۱۶۹/۰	۲۴
TiO ₂	۱۰/۲۹	۳۰۶/۰	۴	۰۰/۲۹	۳۰۸/۰	۷	۲۸/۲۹	۳۰۵/۰	۱۲	۸۰/۲۹	۱۹۹/۰	۲۴
حالت آلییده												
آنتاز	۵۶/۲۵	۳۴۲/۰	۹	۵۱/۲۵	۳۴۸/۰	۳۹	۳۳/۲۵	۳۴۲/۰	۴۸	۲۴/۲۵	۳۵۲/۰	۶۱
روتایل	۷۳/۲۷	۲۲۱/۰	۲۲	۳۲/۲۷	۲۲۸/۰	۴۴	۳۳/۲۵	۳۲۵/۰	۸۰	۸۰/۲۷	۲۲۰/۰	۲۰۶
TiO ₂	۳۲/۲۴	۳۵۵/۰	۱۸	۲۶/۲۴	۳۶۶/۰	۴	۳۳/۲۵	۳۶۲/۰	۸۶	۹۸/۲۳	۳۶۹/۰	۸۱
AlO ₃ H	۵۶/۳۴	۲۵۸/۰	۱۴	۹۴/۳۴	۲۳۸/۰	۴۹	۳۳/۲۵	۲۲۹/۰	۵۲	۸۱/۳۴	۲۵۶/۰	۵۹
AlO ₃	۰۰/۱۴	۶۳۱/۰	۲۳	۹۴/۱۳	۶۳۸/۰	۴۹	۳۳/۲۵	۶۳۲/۰	۵۹	۲۸/۱۴	۵۷۹/۰	۷۵



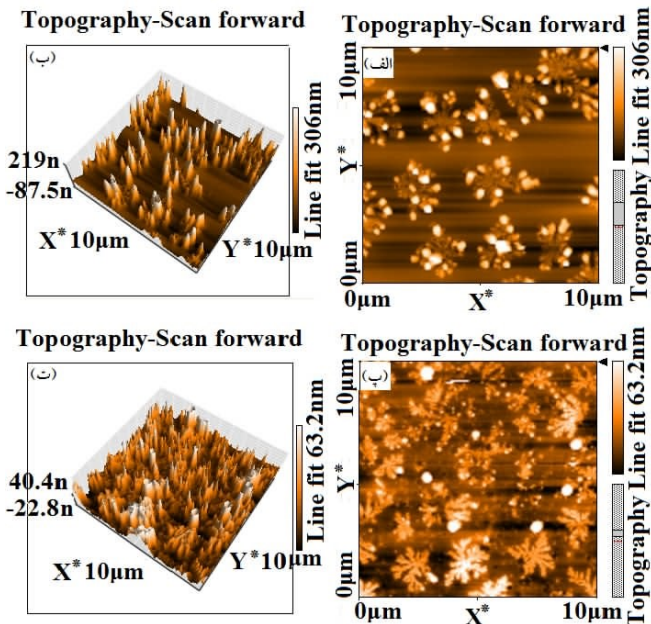
شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله های آلاییده، (الف) بدون کلسینه شدگی و کلسینه شده در ب) 300°C (پ) 900°C (ت) 600°C .

پارامترهای زبری سطح مانند زبری میانگین $S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ مقدار میانی زبری $S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ و جذر مربعی میانگین زبری $S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z(x_i))^2}$ در مقطعی به مساحت $10 \mu\text{m}^2$ در جدول ۴ نمایش داده شده است. داده های جدول ۳ نشان می دهند که زبری سطوح نانومیله های خالص از نانومیله های آلاییده بیشتر است، همچنین، ارتفاع ماکزیمم زبری در نمای سه بعدی سطوح نانومیله های خالص از سطوح نانومیله های آلاییده بیشتر است.

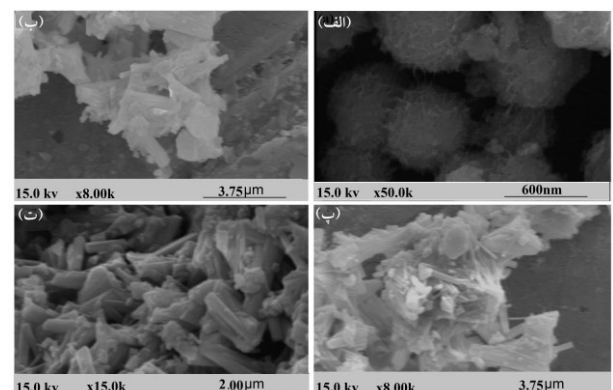
بخش بزرگ تری از تیتانیت نشست داده شده که از جزیره های موجود به بیرون درز پیدا می کند. ب) مانند ساختارهای فرکتال (شکست دار) که شامل انباشت و تجمع نانوذرات هستند، اندازه طولی جزیره ها با افزایش مقدار تیتانیت یا آلاینده که نواحی فرکتال بین بازوها را اشغال می کنند، افزایش می یابند. اتم های تیتانیت یا آلاینده تمایل به پر کردن این نواحی را دارند و در رشد شعاعی^۱ شرکت نمی کنند. کاهش رشد شعاعی وسعت جزیره ها را محدود می کند و آن ها را به صورت ساختارهایی مجزا حفظ می کند [۳۲]. پارامترهای زبری سطح مانند زبری میانگین $S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ مقدار میانی زبری $S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ و جذر مربعی میانگین زبری $S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z(x_i))^2}$ در مقطعی به مساحت $10 \mu\text{m}^2$ در جدول ۳ نمایش داده شده است. داده های جدول ۳ نشان می دهند که زبری سطوح نانومیله های خالص از نانومیله های آلاییده بیشتر است. همچنین، ارتفاع ماکزیمم زبری در نمای سه بعدی سطوح نانومیله های خالص از سطوح نانومیله های آلاییده بیشتر است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانومیله های خالص که در دمای 900°C کلسینه شده است.

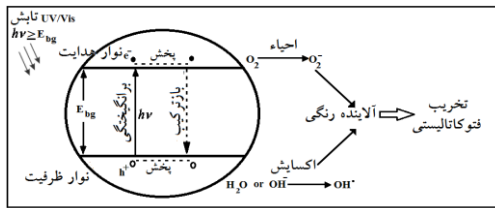


شکل ۵: (الف) و (ب) تصاویر دو و سه بعدی AFM از حالت بدون کلسینه شدگی نانو میله های خالص TiO_2 ، (پ) و (ت) تصاویر دو و سه بعدی AFM از حالت



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله های خالص، (الف) بدون کلسینه شدگی و کلسینه شده در ب) 300°C (پ) 600°C (ت) 900°C .

^۱ - Radial growth

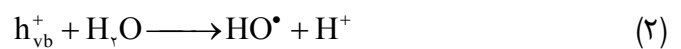
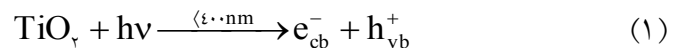


شکل ۶: نمودار طرح واکنش های فتوکاتالیستی نانومیله های تیتانیت.

جدول ۳: پرامترهای زبری سطوح نانومیله های خالص و آلاینده تیتانیت.

نمونه ها	S _a (nm)	S _q (nm)	S _m (pm)	h _{max} (nm)
نانومیله های خالص	۳۴/۹۷	۵۴/۵۹	۵۴/۹۸	۲۱۹/۰۰
نانومیله های آلاینده	۱۰/۱۹	۱۴/۶۱	۴۶/۰۰	۴۴/۰۰

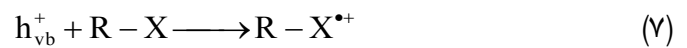
فرایند فتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش های اکسایش پیشرفته با برانگیختگی در سطح نانوذرات TiO₂ به عنوان فتوکاتالیست و ایجاد نوار ظرفیت و هدایت در نزدیکی مولکول آب HO[•] تولید می کند.



در فرایند فتوکاتالیستی وجود مولکول اکسیژن غیرمحلول به عنوان جاذب الکترون لازم است. مولکول های اکسیژن با جذب الکترون ضمن جلوگیری از بازترکیب نوار ظرفیت و هدایت، با تولید آنیون های رادیکالی سوپراکساید و رادیکال هیدرو پروکسیل به بقای زنجیره اکسایش فرایند فتوکاتالیستی کمک می کند.



از سوی دیگر، مولکول های آلی با جذب بر نوار ظرفیت فتوکاتالیست مستقیم با انتقال الکترون به فتوکاتالیست، اکسید می شود [۲۳ و ۲۴].



دو عامل مهم در فرایند فتوکاتالیست، pH و غلظت فتوکاتالیست است. pH در HO[•] تولید شده تاثیرگذار خواهد بود. در کنار زنجیره اکسایش منجر به تولید رادیکال های HO[•]، زنجیره واکنش های دیگر که نتیجه برانگیختگی نوری با منابع اکسید کننده H₂O/HO[•] یا H₂O₂ و یا هر اکسید کننده دیگر وجود خواهد داشت. طرح واره شکل ۶، سازوکار فرایند تخریب فتوکاتالیستی را نمایش می دهد.

مدل سینتیکی لانگمیر- هینشلوود^۱ به طور گسترده در توصیف سینتیک تخریب فتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی به کار می رود [۲۳ و ۲۴]. مطابق این مدل، سرعت واکنش عبارت است از:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

که r بر حسب (mol/L.min)، C غلظت تعادلی رنگ یا آلاینده بر حسب (mg/L)، t زمان بر حسب دقیقه، k ثابت سرعت بر حسب (1/min) و K ثابت لانگمیر بر حسب (L/mol) است. این معادله به یک رابطه شبه مرتبه اول^۲ تقریب زده می شود.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2)$$

معادله (۸) را می توان به شکل معادله لگاریتمی ساده کرد:

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = kt \quad (3)$$

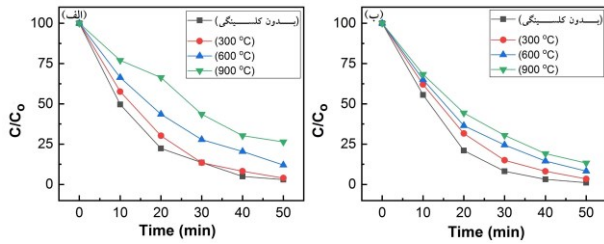
که C غلظت رنگ در زمان t بر حسب (mg/L)، C₀ غلظت اولیه رنگ در زمان t=0 بر حسب (mg/L) و k ثابت سرعت جمله شبه مرتبه اول بر حسب (1/min) و t زمان تابش بر حسب دقیقه است. با استفاده از رابطه (۹) نمودار Ln(C₀/C) را بر حسب t، زمان تابش برای نانوکاتالیست مورد نظر با دماهای کلسینه متفاوت، در شکل ۱۲ رسم شده است که شیب این نمودار k است. داده های سینتیکی، کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی را با استفاده از نانومیله های TiO₂ در جدول ۵ نشان می دهند.

شکل ۷ نمودار کاهش جذب رنگ متیلن بلو در طول موج ۶۶۰ nm را که نشان دهنده تخریب فتوکاتالیستی است نمایش می دهد. غلظت نسبی رنگ نسبت به غلظت اولیه بر حسب زمان در شکل ۸ دیده می شود. غلظت نسبی متیلن بلو در محلول آبی در

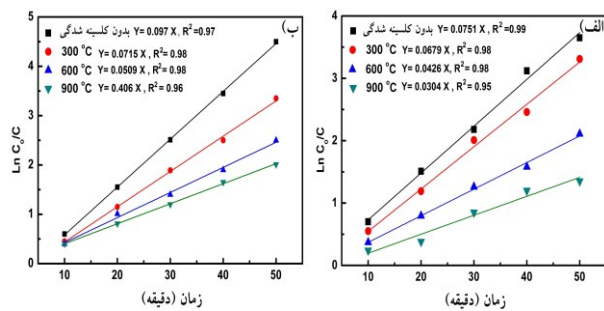
1- Langmuir- Hinshelwood

2- Pseudo-first order

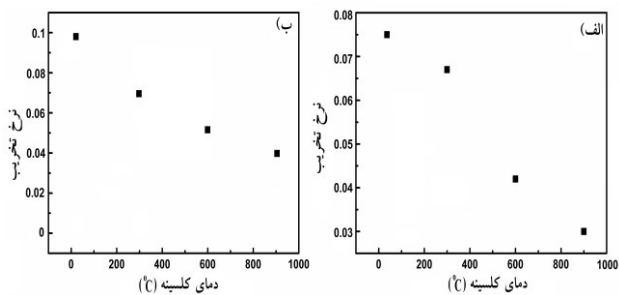
مقیاس لگاریتمی $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ برحسب زمان تابش پرتو فرابنفش به صورت خطی در شکل ۹ نشان داده شده است [۶]. این نمودارها برای نانومیله‌های خالص و آلاینده که در دماهای متفاوت کلسینه شده‌اند، رسم شده است. اندازه‌گیری فعالیت فتوکاتالیستی، متغیرهای تخریب فتوکاتالیستی، ضریب همبستگی (R^2) و سرعت تخریب فتوکاتالیستی (k) در جدول ۴ آورده شده است. مطابق شکل‌های ۸ و ۹، سرعت تخریب با نانومیله‌ها با افزایش دمای کلسینه در هر دو حالت خالص و آلاینده کاهش می‌یابد (شکل ۱۰). این کاهش به احتمال به دلیل افزایش اندازه نانوذرات است. مطابق داده‌ها، شیب نزولی نمودارها در حالت آلاینده بیشتر از حالت خالص است که نشان دهنده سرعت تخریب بزرگ‌تر در حالت آلاینده است. این افزایش در حالت آلاینده به افزایش پایداری حرارتی، مساحت موثر سطح، تخلخل سطح و تاخیر در بازترکیب الکترون-حفره نسبت داده می‌شود [۳۲]. رشد مساحت موثر سطح با کاهش اندازه نانوذرات به معنی ارتقاء و افزایش تعداد مکان‌های فعال است که بر آن‌ها پذیرنده‌ها و دهنده‌های الکترون جذب سطحی می‌شوند و در واکنش اکسایش-کاهش شرکت می‌کنند. از طرفی، آلاینده‌های نانومیله‌های تیتانیت با آلومینیم اکسید روشی موثر برای افزایش سطوح جاذب در آب و گروه‌های هیدروکسیلی و همچنین، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به دلیل پایداری فاز بلوری و تسریع در رشد فاز بلوری روتایل نسبت به آناتاز است.



شکل ۸: (الف) و (ب) به ترتیب درصد تخریب رنگ متیلن بلو برای نانومیله‌های خالص و آلاینده TiO_2 تحت تابش نور فرابنفش.



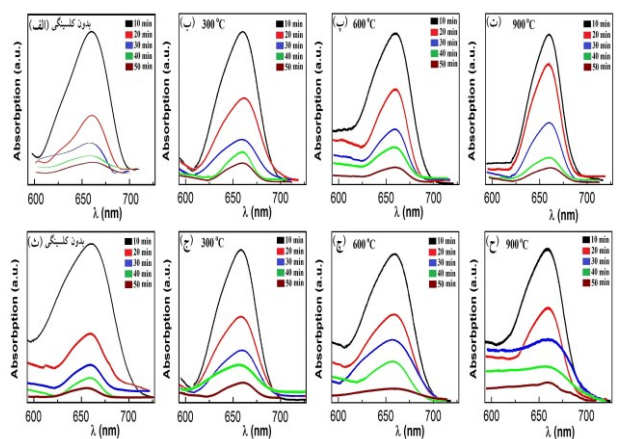
شکل ۹: نمودار غلظت نسبی متیلن بلو در مقیاس لگاریتمی بر حسب زمان (برای الف) نانومیله‌های خالص تیتانیت، (ب) نانومیله‌های آلاینده تیتانیت.



شکل ۱۰: آهنگ تخریب فتوکاتالیستی بر حسب دمای کلسینه برای (الف) نانومیله‌های خالص تیتانیت، (ب) نانومیله‌های آلاینده تیتانیت.

جدول ۴: داده‌های فعالیت فتوکاتالیستی نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت.

نمونه	دمای کلسینه °C	ضریب همبستگی (R^2)	ضریب $k \left(\frac{1}{\text{min}}\right)$
بدون کلسینگی		۰/۹۹	۰/۰۷۵۱
حالت خالص	۳۰۰	۰/۹۸	۰/۰۶۷۹
	۶۰۰	۰/۹۹	۰/۰۴۲۶
	۹۰۰	۰/۹۵	۰/۰۳۰۴
بدون کلسینگی		۰/۹۷	۰/۰۹۷۰
حالت آلاینده	۳۰۰	۰/۹۸	۰/۰۷۱۵
	۶۰۰	۰/۹۸	۰/۰۵۰۹
	۹۰۰	۰/۹۶	۰/۰۴۰۶



شکل ۷: بالا، نمودار جذب بر حسب طول موج در دماهای کلسینه متفاوت برای نانومیله‌های خالص و پایین برای نانومیله‌های آلاینده TiO_2 .

با مقایسه جدول ۵، نمونه‌ها دارای ثابت دی الکتریک بالا هستند و می‌توانند به‌عنوان ماده مناسبی در گیت دی الکتریک‌های ترانزیستورهای اثر میدانی مطرح شوند. مطابق رابطه پول-فرانکل ۱ چگالی جریان از رابطه

$$J = AT^2 \exp \frac{1}{K_{BT}} \left[\left(\frac{57.7 \text{ eV}}{kd} \right)^{\frac{1}{2}} - \phi_t \right] \quad (5)$$

داده می‌شود که k ثابت دی‌الکتریک، K_B ثابت بولتزمن، d جدایش بین دو الکتروود بر حسب آنگستروم، ϕ_t ارتفاع چاه پتانسیل و A ثابت ریچاردسون^۲ است که مقدار آن $120 \frac{A}{\text{cm}^2 \cdot K^2}$ است. طبق این رابطه، ثابت دی‌الکتریک بالاتر سبب جریان نشستی و تونلی کم‌تر در این مواد می‌شود. بنابراین، حالت آلاینده دارای جریان نشستی کم‌تر از حالت خالص بوده به گونه‌ای که استفاده از آن‌ها به‌عنوان گیت دی‌الکتریک در ترانزیستورهای اثر میدانی کاربرد دارد.

جدول ۵: مقاومت الکتریکی، ضریب کیفیت، ظرفیت خازنی و ثابت دی الکتریک نمونه‌های قرص نانومیله‌های تیتانیت.

نمونه	دمای کلسینه °C	R (MΩ)	Q _F	C (pF)	k
حالت خالص	بدون کلسینگی	۸/۶۱	۲/۸۷	۵/۷۲	۱۰/۷۹
	۳۰۰	۶/۰۵	۳/۱۹	۹/۷۱	۱۳/۲۱
	۶۰۰	۵/۴۳	۳/۲۲	۶/۵۹	۲۰/۶۰
حالت آلاینده	بدون کلسینگی	۱۴/۳۲	۲/۱۸	۷/۵۰	۱۷/۳۳
	۳۰۰	۱۱/۶۶	۳/۹۴	۸/۸۲	۱۸/۲۹
	۶۰۰	۱۰/۹۱	۴/۱۹	۸/۰۷	۱۸/۶۵
	۹۰۰	۱۰/۵۲	۴/۸۱	۹/۵۰	۲۰/۷۸

۴- نتیجه‌گیری

نتایج تجربی نشان دادند که سنتز نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت به روش سل-ژل، روش مناسبی برای ساخت مواد نانوفتوکاتالیست با ثابت دی الکتریک بالاست. دمای کلسینه و افزودن آلاینده‌ای همچون آلومینیم اکسید در ویژگی‌های نانو ساختاری مانند اندازه، کرنش، انرژی فعالسازی و ویژگی‌های الکتریکی تاثیر گذارند. آهنگ تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با افزایش دمای کلسینه نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت کاهش می‌یابند. فعالیت فتوکاتالیستی نانومیله‌های آلاینده تیتانیت

به منظور تعیین مقاومت الکتریکی (R)، ثابت دی الکتریک (k) و ظرفیت خازنی (C) قرص نازک و مسطحی از پودر نانومیله‌های تیتانیت با دستگاه قرص‌ساز دستی بدون هیچ افزودنی تهیه می‌شود. با چسب نقره و سیم نقره، الکترودهایی ظریف در دو سوی قرص ساخته می‌شود. مشخصه‌های الکتریکی اشاره شده با دستگاه LCR متر دیجیتال به مدل (Mastech MS 5308) در فرکانس ۱۲۰ KHz مطالعه می‌شود. ظرفیت خازنی و ثابت دی الکتریک از طریق رابطه $C = k \frac{A\epsilon_0}{d}$ محاسبه می‌شود که C ظرفیت خازنی اندازه‌گیری شده، $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ گذردهی دی‌الکتریک خلاء، مساحت سطح قرص 0.93 cm^2 و ضخامت قرص‌های ساخته شده در گستره $1/9 \text{ mm} \leq d \leq 1/7 \text{ mm}$ است.

مطابق داده‌های جدول ۵، مقاومت الکتریکی، ظرفیت خازنی، ثابت دی‌الکتریک و ضریب کیفیت (Q_F) برای نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت تعیین شده است. ضریب کیفیت بالاتر نشان دهنده سرعت اتلاف کمتر انرژی از دست داده شده نسبت به انرژی ذخیره شده است که با رابطه

$$Q_F = \frac{\text{انرژی ذخیره شده}}{\text{یکل انرژی اتلاف شده}} \quad (4)$$

تعریف می‌شود. از رابطه $D_F = \frac{1}{Q_F}$ برای اندازه‌گیری سرعت اتلاف انرژی خازن استفاده می‌شود و این کمیت وابسته به حضور آلاینده، دمای کلسینه، ساختار، اندازه نانوبلورک‌ها، شیمی پیش ماده‌ها و نوع مواد دی الکتریک است. از داده‌های جدول ۵ مشخص است که Q_F با افزایش دمای کلسینه، افزایش می‌یابد.

مطابق جدول ۵، مقاومت الکتریکی نمونه‌های قرصی از نانومیله‌ها با افزایش دمای کلسینه، کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل افزایش نظم، آرایش، رشد بلورک‌ها و کاهش کرنش شبکه با افزایش دمای کلسینه است. افزایش دمای کلسینه سبب بازآرایی و افزایش نظم مکان‌های اتمی و نانوبلورک‌ها می‌شود. در مقایسه با حالت خالص، حالت آلاینده دارای مقاومت الکتریکی بیشتری به دلیل حضور آلومینیم اکسید در ماتریس تیتانیت نشان می‌دهد. ظرفیت خازنی و ثابت در الکتریک با افزایش دمای کلسینه، افزایش می‌یابند. این افزایش را می‌توان به کاهش نقایص شبکه، کرنش شبکه و افزایش تعداد دوقطبی‌های الکتریکی با جهت‌گیری ارجح با افزایش دمای کلسینه نسبت داد.

1- Pool- Frankel

2- Richardson

Fabrication of Co_3O_4 Nanostructures as an Effective Photocatalyst for Degradation and Removal of Organic Contaminants, ” Journal of Nanostructures, 8(1),89-96, 2018.

[6] S. Poorarjmand , M. Kargar Razi , A.R. Mahjoob, M. Khosravi, “Photocatalytic degradation of Congo Red dye by using nano ZnO and Ni-Co-ZnO nanocomposites,” Journal of Nanoanalysis, 5(2), 99-105, 2018.

[7] M.R. Gholipour, C.T. Dinh, F. Béland, T.O. Do, “Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting,” Nanoscale, 7(18), 8187-8208,2015.

[8] M. Riazian, A. Bahari, “The growth of thin Titanium oxide (TiO_2) film and nano size TiO_2 powder,” International Journal of Physical Sciences, 6(15), 3604-3615, 2011.

[9] L.N. Liu, W.M. Tang, P.T. Lai, “Advances in La-Based High-k Dielectrics for MOS Applications,” Coatings, 9(4), 217, 2019.

[10] M. Rahman, J. G. Kim, D. H. Kim, T. W. Kim, “Characterization of Al Incorporation into HfO_2 Dielectric by Atomic Layer Deposition.,” Micromachines,10(6),361.

[11] B. Nketia-Yawson, G.D. Tabi, Y.Y. Noh, “Polymer Electrolyte Blend Gate Dielectrics for High-Performance Ultrathin Organic Transistors: Toward Favorable Polymer Blend Miscibility and Reliability,” ACS applied materials & interfaces, In Press, 2019.

[12] R.Y. Khosa, J.T. Chen, M. Winters, K. Pálsson, R. Karhu, J. Hassan, N. Rorsman, E. Ö. Sveinbjörnsson, “Electrical characterization of high k-dielectrics for 4H-SiC MIS devices,” Materials Science in Semiconductor Processing, 98, 55-58, 2019.

[13] P. Hassanpour, Y.Panahi, A.Ebrahimi-Kalan, A. Akbarzadeh, , S. Davaran, A.N. Nasibova, R. Khalilov, and Kavetsky, Biomedical applications of aluminium oxide nanoparticles. Micro & Nano Letters, 13(9), 1227-1231, 2018.

[14] K.Ravindhranath, and M.Ramamoorthy, “ Nano aluminum oxides as adsorbents in waterremediation methods a review” Rasayan J. Chem, 10, 716-722, 2017.

[15] K. Nikoofar, Y. Shahedi and F.J. Chenarboo, “Nano Alumina Catalytic Applications in Organic

از نمونه خالص بیشتر است. ثابت دی‌الکتریک و ضریب کیفیت نمونه‌های قرصی از نانومیله‌های خالص و آلاییده تیتانیت با افزایش دمای کلسینه، افزایش می‌یابند. مقاومت الکتریکی نانومیله‌های خالص و آلاییده، با افزایش دمای کلسینه کاهش می‌یابد. زبری سطح نانومیله‌های آلاییده از نمونه‌های خالص کمتر است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که نانومیله‌های تیتانیت آلاییده با اکسید آلومینیم دارای ثابت دی‌الکتریک بالاتر، فعالیت فتوکاتالیست بالاتر، جریان نشتی پایین‌تر، کرنش شبکه پایین‌تر و پایداری حرارتی بیشتر نسبت به حالت خالص هستند. بنابراین این نانومیله‌های آلاییده، جایگزین مناسبی برای اکسید سیلیکون در گیت دی‌الکتریک‌های ترانزیستورهای اثر میدانی هستند.

تشکر و قدردانی

نویسنده این مقاله تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن به دلیل حمایت و در اختیار قرار دادن امکانات پژوهشی، اعلام می‌دارد.

۵- مراجع

[1] A.S. Alshammari, A. Bagabas, N. Alarifi, R. Altamimi, “Effect of the Nature of Metal Nanoparticles on the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B,” Topics in Catalysis. In Press, 1-9, 2019.

[2] M. Salimi, M. Behbahani, H.R. Sobhi, M. Gholami, A.J. Jafari, R.R. Kalantary, M. Farzadkia, A. Esrafil, “A new nano-photocatalyst based on Pt and Bi co-doped TiO_2 for efficient visible-light photo degradation of amoxicillin”, New Journal of Chemistry,” 43(3),1562-8, 2019.

[3] M. Riazian, “Electrical properties and enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 nanorods doped with SiO_2 ,” South African Journal of Chemistry, 70, 189-199, 2017.

[4] S.D. Balgude, Y. A. Sethi, B.B. Kale, D.P. Amalnerkar, P. V. Adhyapak, ”ZnO decorated Sn_3O_4 nanosheet nano-heterostructure: a stable photocatalyst for water splitting and dye degradation under natural sunlight,” RSC advances, 9(18), 1089-1096,2019.

[5] A. Abbasi, M. Ahmadi Golefidi, M. Mohammad Beigi , N. Sadri , M. Abroudi, “Facile

nanostructured TiO₂ coating” Journal of Thermal Spray Technology, 16(5-6), 881-886, 2007.

Transformations,” Mini-Reviews in Organic Chemistry, 16(2), 102-110, 2019.

[16] N. Koslowski, S. Sanctis, R.C. Hoffmann, M. Bruns, and J. J. Schneider, “Synthesis, dielectric properties and application in a thin film transistor device of amorphous aluminum oxide Al_x O_y using a molecular based precursor route,” Journal of Materials Chemistry C, 7(4), 1048-1056, 2019.

[17] M. Riazian, “Synthesis of pure and aluminum oxide doped TiO₂ nanorods and study of lattice strain and activation energy of crystalline phases,” Indian Journal of Chemistry, 53A, 1377-1383, 2014.

[18] L.N. Elliott, J.S. Behra, , N. Hondow, R. A. Bourne, A. Hassanpour, , J.L. Edwards, S. Sutcliffe, and T. N. Hunter, “Characterisation of polyphosphate coated aluminium-doped titania nanoparticles during milling. Journal of colloid and interface science,” 548, 110-122, 2019.

[19] X. Xu, Y. Feng, P. Yang, B. Zhang, Y. Wang, Q. Wang, X. Fan, and H. Ding, “The influence of trace elements on the microstructures and properties of the aluminum conductors. Results in Physics,” 11, 1058-1063, 2018.

[20] R. Y. Khosa, J. T. Chen, M. Winters, K. Pálsson, R. Karhu, J. Hassan, N. Rorsman and E. Ö. Sveinbjörnsson, “Electrical characterization of high k-dielectrics for 4H-SiC MIS devices,” Materials Science in Semiconductor Processing, 1;98, 55-8, 2019.

[21] M. D. Bhatt, J. S. Lee, “Effect of lattice strain on nanomaterials in energy applications: A perspective on experiment and theory,” International Journal of Hydrogen Energy. 22, 42(25),16064-107, 2017.

[22] J. Ivancoa, T. Haberb, J.R. Krenna, F. P. Netzera, R. Reselb and M.G. Ramseya, “Sexithiophene films on ordered and disordered TiO₂ (110) surfaces: Electronic, structural and morphological properties,” Surf Sci, 601, 178-188, 2007.

[23] S. Samadi, E. Khalili and M. R. Allahgholi, “Degradation of Methyl Red under Visible Light Using N,F-TiO₂/SiO₂/rGO Nanocomposite” Journal of Electronic Materials, In press, 2019.

[24] G.J. Yang, C.J. Li, X.C. Huang, C.X. Li and Y.Y. Wang, “Influence of silver doping on photocatalytic activity of liquid-flame-sprayed-



The Increase of the Photodegradation and the Improvement of the Electrical Properties of Titanate Nanorods doped by Aluminum Oxide and Calcination Temperature

M. Riazian*

Islamic Azad University, Tonekabon Branch

Abstract: In present research, fabrication of doped TiO₂ nanorods by importing aluminum oxide as dopant via using the sol-gel method and alkaline corrosion are reported. The morphologies, topography, nano crystal structures and electrical properties of TiO₂ nanorods are characterized. Degradation rate of methylen blue (MB) in its aqueous solution under UV irradiation is investigated as an amount of photocatalytic activity. The presence of aluminum oxide dopant to the TiO₂ matrix promotes the photocatalytic activity because of the thermal stability and raising the surface area. Dependence between photocatalytic activity and calcination temperatures is specified. Dielectric constant, capacity, quality factor and resistance are measured. Moreover, the effects of aluminum oxide dopant and calcination temperatures on surface topography, crystallization of phases, dielectric constant, electrical resistance, lattice strain and activation energy of nanoparticles formation are studied. The obtained results show that aluminum oxide-doped TiO₂ nanorods have higher dielectric constant, higher photocatalytic activity, less leakage current, less roughness surface, less lattice strain and higher thermal stability. Therefore, these nanorods have the potential to be a suitable candidate as a gate dielectric material for

Keywords: Photodegradation, Titanate Nanorods, Doping, Aluminum Oxide, Dielectric