

بررسی اثر نرخ بازپخت در بلوری کردن ساختارهای نانولوله ای دی اکسید تیتانیوم و حالت های به دام افتادگی با استفاده از اسپکتروسکوپی جذبی-عبوری فمتو ثانیه

محمد پور ، فاطمه^۱؛ ساکی، محمد^۱؛ علیپورزاده، محمد^۲؛ مرادی، محمود^۲

^۱بخش فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، تهران

^۲ دانشکده علوم، بخش فیزیک، دانشگاه شیراز، شیراز

چکیده

نانولوله های دی اکسیدتیتانیوم یکی از مواد پرکاربرد در ساخت و سنتز سلول های خورشیدی می باشند. ویژگی این نانولوله به شدت وابسته به شرایط ساخت و سنتز می باشد. در این مقاله با استفاده از اسپکتروسکوپی جذبی-عبوری فمتو ثانیه به بررسی طول عمر حفره ها، الکترونهای در دام افتاده و آزاد جهت یافتن شرایط مناسب بازپخت نانولوله ها پرداخته می شود. بر اساس نتایج به دست آمده بازپخت نانولوله های دی اکسیدتیتانیوم در دمای ۵۰۰ °C با نرخ ۶۰ °C min⁻¹ منجر به بروز بیشترین طول عمر الکترون های آزاد میشود.

The effect of the annealing rate on the crystallinity and trapping states of TiO₂ nanotubes by using Femto Second Spectroscopy

Fatemeh, mohammadpour¹; saki, Mohammad¹ ; Alipourzadeh, Mohammad¹; Moradi, mahmood²

¹ Physics department, farhangian university, Tehran

² Science faculty, Physics department, Shiraz University, shiraz

Abstract

Titanium dioxide nanotubes are one of the most widely used materials in the fabrication and synthesis of solar cells. The feature of this nanotube are highly dependent on the conditions of synthesis and fabrication process. In this paper, by using Femto second absorption-transmitted spectroscopy, we investigate the lifetime of holes, trapped electrons and free electrons to find suitable conditions for annealing of nanotubes. Based on the results, the annealing of titanium dioxide nanotubes at a temperature of 500 °C and 60 °C min⁻¹ rate of Heating have More lifetime of free electrons Compared to the other process.

PACS No. 72, 81

مقدمه

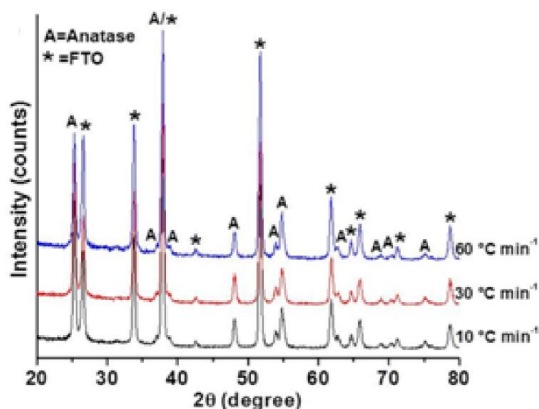
کار برده می شود. دومین پالس توسط پروب شلیک می شود که حالت سیستم را بطور دقیق بعد از یک تأخیر زمانی تعریف شده بین دو پالس نشان می دهد. استفاده ترکیبی از لیزر پالس- کوتاه و دستگاه آشکارساز چند کاناله به ما اجازه می دهد که بنیادی ترین وقایع فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را مستقیماً در زمان واقعی دنبال کنیم. این روش اطلاعاتی کلیدی برای فهم عمیق فرایند های اصلی که در مقیاس زمانی فمتو و پیکوثانیه رخ می دهد فراهم می کند.

طیف سنجی جذبی عبوری پمپ- پروب فمتو ثانیه مجموعه ای توانمند از دستگاه ها است که برای مشخصه یابی تغییرات ساختاری و الکترونیکی حالت های برانگیخته در مدت زمان فوق العاده کوتاه در بسیاری از سیستم های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به کار برده می شود. در این روش، دو پالس فوق العاده کوتاه به نمونه شلیک میشود. اولین پالس توسط پمپ شلیک می شود و برای تحریک کردن نمونه و شروع فعالیت های دینامیکی به

(خروجی ۷۷۵ nm، ۱ kHz و پهنای پالس ۱۵۰ fs) و با به کار بردن یک سیستم آشکار ساز جذبی-عبوری (سیستم فراسریع TAPPS Helios، انجام شد. طول موج برانگیختگی با تولید هارمونیک سوم^۳ (۲۵۸ nm) تولید شد و با پهنای پالسی کوچک تر از ۱۵۰ و انرژی ۲۰۰ nJ بر پالس مشخصه یابی شد.

نتایج و بحث در آن ها

ساختار نانو لوله های تولید شده به روش آندایز آمورف است. به همین جهت از فرایند بازپخت کامل که شامل گرم کردن نمونه و سپس سردسازی آن می باشد برای بلوری شدن ساختار استفاده میکنیم. نمودارهای پراش پرتو X در شکل ۱ نشان می دهد که فرایند بازپخت نمونه را از حالت آمورف به کریستال تبدیل می کند.



شکل ۱: نمودارهای پراش پرتو X برای نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه و با نرخ های مختلف.

نمونه های کریستالی شده با نرخ های مختلف با طول موج تولید شده با هارمونیک سوم (۲۵۸ نانومتر) برانگیخته شدند و رفتار آن ها با پهنای پالسی کوچک تر از ۱۵۰ فمتوثانیه انرژی ۲۰۰ نانوذول مشخصه یابی شد. هنگامی که تحریک نوری بزرگ تر از گاف انرژی باشد الکترون ها و حفره ها تولید می شوند و با گذر زمان فرایند هایی چون بازترکیب و یا گذارهای درون نواری و بین نواری اتفاق می افتد. از آنجا که طیف جذبی بر حسب طول موج، ترکیبی از جذب سه گونه مستقل حفره ها، الکترون های آزاد و در دام افتاده را نشان می دهد، برای محاسبه طول عمر حامل های مختلف از نمودارهای پروفایل زمانی جذب استفاده می شود. در این حالت نمونه ها با سه طول موج مختلف ۵۵۰، ۸۰۰ و ۱۲۵۰

آندایز یک فرایند الکتروشیمیایی برای تشکیل یک لایه ضخیم اکسیدی روی یک سطح فلزی است که در سال های گذشته از آن برای تولید نانو لوله های TiO_2 در ابعاد و اندازه های مختلف استفاده میشود. اما ساختار نانو لوله های تولید شده به این روش آمورف است. به همین جهت از فرایند بازپخت کامل^۱ که شامل گرم کردن نمونه و سپس سردسازی آن می باشد برای بلوری شدن ساختار استفاده میکنیم. همچنین با کنترل طول مدت و نرخ سرد و گرم سازی نمونه می توان نرخ بلورینگی نانولوله ها را تغییر داد [۱]. در این مقاله اثر نرخ بازپخت بر میزان حالت های در دام افتادگی الکترون های آزاد، الکترون های در دام افتاده و حفره ها با تکنیک اسپکتروسکوپی جذبی-عبوری فمتوثانیه بررسی می شود.

روش کار

تیتانیوم به روش تبخیری روی شیشه کوارتز لایه نشانی شد. بمنظور ساخت نانولوله های دی اکسیدتیتانیوم، آندایز در یک سلول الکتروشیمیایی دو الکتروده که پلاتین بعنوان الکترود کار استفاده شد، انجام شد. آندایز در این سیستم تحت ولتاژ ۶۰V و دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی گراد صورت می پذیرد. در این آزمایش الکترولیت مورد استفاده شامل ۰.۳ درصد وزنی NH_4F و ۲ درصد حجمی آب در اتیلن گلیکول می باشد و به مدته ۱۰ دقیقه طول می کشد. پس از آن نمونه با آب شسته و با هوای گرم خشک میشود. نانو لوله های به دست آمده از این فرایند آمورف میباشند. به همین جهت از فرایند بازپخت کامل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ رشد های ۱۰، ۳۰ و $60^\circ\text{C min}^{-1}$ استفاده کرده تا نمونه های مورد نظر تولید شوند.

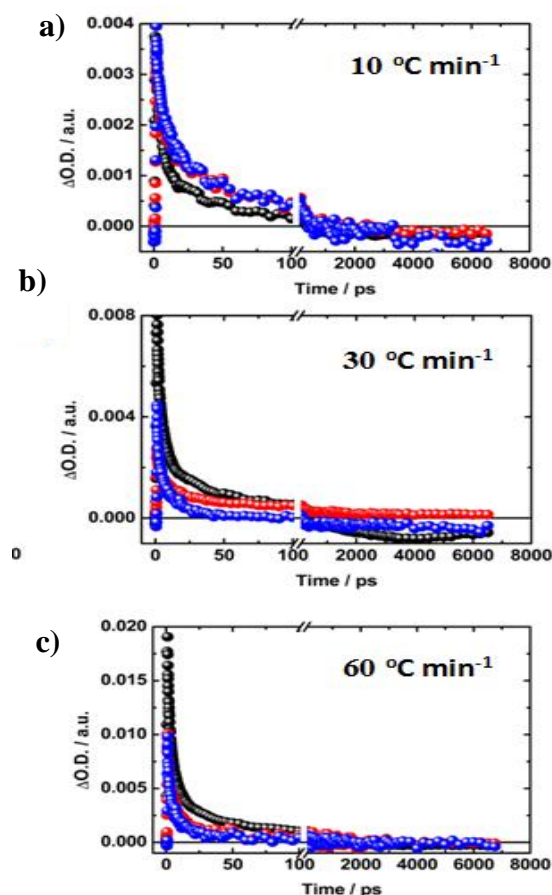
به منظور مطالعه فرایند انتقال بار تحت برانگیختگی نوری^۲ فوتوآند های مختلف TiO_2 ، اسپکتروسکوپی جذبی گذرا بر پایه آزمایش های پمپ-پروب فمتوثانیه انجام شد. آزمایش های پمپ-پروب روی نانولوله های TiO_2 با ضخامت $3\ \mu\text{m}$ که روی شیشه های کوارتز رشد داده شده و در دمای 500°C با نرخ گرم کردن ۱۰، ۳۰ و $60^\circ\text{C min}^{-1}$ بلوری شده اند، انجام شد. آزمایش های پمپ-پروب در این مقاله با لیزر Clark MXR CPA-۲۱۱۰

¹ Annealing

²Photo-excitation

³Third harmonic generation

SEM از سر نانولوله ها در شکل ۲-a، c و e نشان می دهد که قطر خارجی نانولوله ها حدود ۱۴۰ تا ۱۶۰ نانومتر است و به شرایط بازپخت بستگی ندارد. بررسی بیشتر این تصاویر نشان می دهد که در شرایط بازپخت با نرخ بالا بردن دمای کند $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ۱۰، به طور واضح دیواره داخلی و خارجی نانولوله ها از هم جدا می شود، شکل ۲-a. شکل ۲-c و f نشان می دهد که در



شکل ۲: پروفایل زمانی جذب داده ها برای لایه های نانولوله ای TiO_2 به ضخامت ۳ میکرومتر که روی شیشه کوارتز رشد داده شده و در دمای 500°C با نرخ (a) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ، (b) $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و (c) $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ بازپخت شده اند. نمودار سیاه رنگ مربوط به طول موج ۵۵۰ nm، قرمز مربوط به طول موج ۸۰۰ nm و آبی طول موج ۱۲۰۰ nm بترتیب منطبق بر جذب حفره ها، الکترون های در دام افتاده و الکترون های آزاد را نشان می دهد.

شرایط بازپخت با نرخ بالا بردن دمای سریع، دیواره های داخلی و خارجی از هم جدا نمی شوند. درواقع، روند بازپخت دو دیواره را با هم ترکیب کرده و بنابراین یک ساختار لوله ای تک-دیواره بدست می آید.

نانومتر که طول موج بیشینه جذب مربوط به حفره ها، الکترون های در دام افتاده و الکترون های آزاد هستند [۳]. تحریک شده و به آن ها اجازه داده می شود تا در طول زمان، خود را بازآرایی کنند. سپس نمودار های فروافت؛ شکل ۱، با سه تابع نمایی و با وارد کردن یک پارامتر افست برازش می شوند (در ۵۵۰، ۸۰۰ و ۱۲۵۰ نانومتر مطابق با جذب حفره ها، الکترون های در دام افتاده و آزاد) و از این طریق طول عمر حامل های بار محاسبه می شود. داده های بدست آمده در جدول ۱ گردآوری شده اند. در شکل ۱ نمودار های (a)، (b) و (c) پروفایل زمانی جذب داده ها برای لایه های نانولوله ای TiO_2 به ضخامت ۳ میکرومتر که روی شیشه کوارتز رشد داده شده و در دمای 500°C با نرخ (a) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ، (b) $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و (c) $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ بازپخت شده اند، نشان داده شده است. نمودار سیاه رنگ مربوط به طول موج ۵۵۰ nm، قرمز مربوط به طول موج ۸۰۰ nm و آبی طول موج ۱۲۰۰ nm بترتیب منطبق بر جذب حفره ها، الکترون های در دام افتاده و الکترون های آزاد را نشان می دهد.

نتایج بدست آمده بعد از برازش نمودار ها که طول عمر مربوطه برای حفره ها، الکترون های در دام افتاده و آزاد را نشان می دهند در جدول ۱ گردآوری شده است.

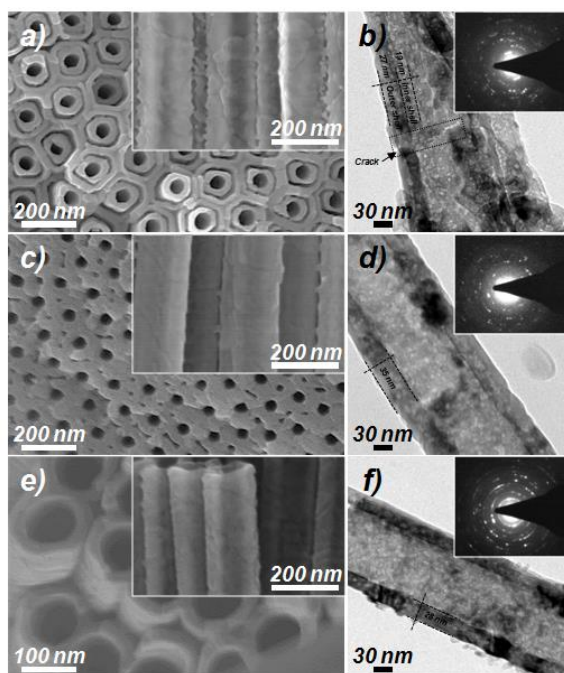
همانطور که داده ها در جدول ۱ نشان می دهد، اختلاف واضحی در مقادیر طول عمر (τ_3) الکترون های آزاد دیده می شود. طول عمر الکترون های آزاد به طور قابل توجهی با افزایش نرخ بازپخت فوتوآند ها از ۱۰ به $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ افزایش می یابد. همچنین افزایش کوچکی در طول عمر الکترون ها با افزایش بیشتر نرخ بازپخت تا $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ دیده می شود

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ و انتقالی^۶ (در این مقاله از میکروسکوپ Philips CM 30 T/STEM و FE-SEM, Hitachi 4800 استفاده شده است) نانولوله های بلوری شده با نرخ های بازپخت متفاوت را نشان میدهد. تصاویر

⁴ Decay curves

⁵Scanning electron microscope (SEM)

⁶Transmission electron microscopy (TEM)



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تونلی از نانولوله های بازپخت شده با نرخ های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ درجه بر دقیقه بترتیب از بالا به پایین $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ بازپخت شده اند در جدول ۲ جمع آوری شده است. اندازه بلوره ها به دو روش تعیین شده است:

(۱) با استفاده از داده های XRD و به کار بردن معادله شرر^۷

(۲) بررسی های TEM

نرخ گرم کردن ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	داده های بدست آمده از XRD	داده های بدست آمده از TEM
۱۰	1 ± 35	1 ± 34
۳۰	1 ± 36	1 ± 35
۶۰	1 ± 34	---

جدول (۲): اندازه میانگین دانه های TiO_2 برای نانولوله های بازپخت شده با نرخ های گرم کردن مختلف.

جمع بندی

باتوجه به نتایج فوق، طول عمر الکترون های آزاد با افزایش نرخ بازپخت فوتوآند ها از ۱۰ به $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ افزایش چشم گیری می یابند. همچنین با افزایش بیشتر نرخ بازپخت تا $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ افزایش کوچکی در طول عمر الکترون ها دیده می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می دهد که بازپخت سریع لوله ها منجر به یک مورفولوژی پایدار و نانولوله هایی تک دیواره میشود.

مرجع ها

- [۱] A. Ghicov, S. P. Albu, R. Hahn, D. Kim, T. Stergiopoulos, J. Kunze, C.-A. Schiller, P. Falaras, P. Schmuki, *Chem. Asian J.* **4**, 520 (2009).
 [۲] W. Wei, K. Lee, S. Shaw, P. Schmuki, *J. Chem. Commun.* **48**, 4244 (2012).
 [۳] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *J. Chem. Rev.* **95**, 49 (1995).

sample	λ/nm	a_1	τ_1/ps	a_2	τ_2/ps	a_3	τ_3/ps	I_0
10°C/min	550	0.39		0.53		0.08		-7.69E-5
	800	0.30	5.1	0.60	35.6	0.10	551	-2.30E-4
	1200	0.16		0.77		0.07		-2.57E-4
30°C/min	550	0.49		0.47		0.04		-1.09E-4
	800	0.46	4.3	0.47	36.7	0.07	1115	-1.20E-4
	1200	0.21		0.73		0.06		-1.56E-5
50°C/min	550	0.45		0.48		0.07		-2.33E-4
	800	0.48	5.0	0.47	30.0	0.05	1339	-7.95E-5
	1200	0.17		0.74		0.09		-1.901E-4

جدول (۱): داده های بدست آمده با پرازش نمودار های عبوری با سه

تابع نمایی (در ۵۵۰، ۸۰۰ و ۱۲۵۰ نانومتر) بمنظور بررسی نسبت حضور گونه های مختلف (حفره ها، الکترون های دردام افتاده و آزاد)

تصویر TEM در شکل ۲-b نشان می دهد که یک روند بازپخت کند، ساختار موجداری در دیواره ها بوجود می آورد که به طور عمده به حضور دیواره داخلی لوله ها نسبت داده می شود که در این مورد یک بافت متخلخل را نشان می دهد. در مورد این لوله ها، مرز های دانه ها بطور واضح در دیواره لوله ها قابل مشاهده است و باعث بوجود آمدن ترک هایی در دیواره لوله ها شده است. بر عکس، بازپخت سریع لوله ها یک مورفولوژی پایدار را نشان می دهد و جدایی واضحی در دیواره لوله ها دیده نمی شود، شکل ۲-d و f. علاوه بر این، با مقایسه بین لوله هایی که با نرخ های مختلفی بازپخت شده اند، اختلافی در ضخامت دیواره لوله ها دیده می شود. ضخامت دیواره نانولوله های بلوری شده با نرخ گرم کردن $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ حدود ۲۸ nm است، در حالی که ضخامت دیواره ها در نرخ $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ حدود ۳۵ nm است. در تطابق با این روند، دیده می شود که نانولوله هایی که با نرخ $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ بازپخت شده اند ضخامت دیواره ای حدود ۴۶ nm دارند که ۲۷ nm آن مربوط به دیواره خارجی و ۱۹ nm آن مربوط به دیواره داخلی است.

در کنار تأثیر نرخ بازپخت بر مورفولوژی نانولوله ها، بلورینگی آن ها هم به کندی تحت تأثیر این فاکتور است. در واقع، همان طور که الگو های SAED در شکل ۲ نشان می دهد، بازتاب نوعی فاز آناتاس نانولوله های TiO_2 با افزایش نرخ بازپخت روشن تر (شدت بیشتر) می شود، به این معنی که نرخ بازپخت سریع منجر به نانولوله هایی با درجه بلورینگی بالاتری می شود. علیرغم این، با تغییر شرایط بازپخت، تفاوت چندانی در اندازه میانگین بلوره ها دیده نمی شود. اندازه میانگین بلوره های نانولوله های TiO_2 که در دمای 500°C و با نرخ های ۱۰، ۳۰ و

⁷Sherrer equation