

## مطالعه ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاییده با آهن

محبوبه یگانه\*، فاطمه بدیعان باغ‌سیاهی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران

دریافت: 1396/04/26 ویرایش نهایی: 1396/11/08 پذیرش: 1396/11/16

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاییده با آهن در غلظت مولی Fe/Ti از 1 تا 10% و دمای بازپخت 400 تا 800 °C توسط طیف‌سنجی پراش اشعه X، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) و طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه نانوذرات سنتز شده با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی از 6 تا 100 nm تخمین زده شد. مطالعات اپتیکی طیف‌سنجی بازتاب پخشی نشان داد که آرایش اکسید تیتانیوم با فلزات واسطه می‌تواند اثر قابل توجهی بر روی ویژگی‌های جذبی نانوذرات اکسید تیتانیوم در ناحیه مرئی داشته باشد. محاسبات گاف انرژی با استفاده از مشتق دوم نمودار تاک نشان می‌دهد که گاف انرژی برای نمونه‌های با مقدار ناخالصی بیشتر و بازپخت در دمای بالاتر می‌تواند کاهش یافته و به مقدار 2/5 eV برسد.

کلیدواژگان: نانوذرات اکسید تیتانیوم، آرایش با آهن، ویژگی‌های اپتیکی، طیف‌سنجی بازتاب پخشی

### مقدمه

سطحی، اندازه ذرات و غیره در گستره دمایی بین 400 تا 1000 °C رخ می‌دهد [2]. ویژگی‌های عملکردی دی‌اکسید تیتانیوم را می‌توان با مقداری آرایش بهبود بخشید. عناصری مانند Fe، Nb، Ta، V، Al، H، Cr، Zr و Ca به‌عنوان ناخالصی در مقالات زیادی گزارش شده‌اند [1]. در میان انواع فلزات واسطه، آهن به‌علت نزدیک بودن مقدار شعاع یونی Fe<sup>3+</sup> به شعاع یونی Ti<sup>4+</sup>، به‌عنوان کاندیدای مناسب جهت آرایش در نظر گرفته شده است. بنابراین، می‌توان استنباط کرد احتمالاً یون آهن به‌راحتی می‌تواند در شبکه بلوری TiO<sub>2</sub> نفوذ کند [3]. به‌عنوان مثال در TiO<sub>2</sub> خالص، طول عمر میانگین یک جفت الکترون-حفره در حدود 30 نانوثانیه است، اما آرایش این ذرات

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) کاربردهای گسترده‌ای در ابزارهای فتوولتایی<sup>1</sup>، حسگرهای گازی و کاتالیست‌ها دارند [1]. به‌علت طیف وسیع کاربردی این ماده، بررسی خواص ساختاری، ترکیبات فازی، میزان و محتویات ناخالصی در این ترکیب مهم است. اکسید تیتانیوم خالص در سه ساختار آاناتاز، روتایل و بروکایت یافت می‌شود که روتایل فاز پایدار، آاناتاز در دمای اتاق و تا حدود 600 °C پایدار و بروکایت نیمه پایدار است و تحت گرما به‌طور برگشت‌ناپذیر به فاز روتایل تبدیل می‌شوند. گذار آاناتاز به روتایل در یک دمای معین اتفاق نمی‌افتد، بلکه بسته به ویژگی‌های پودر آاناتاز از قبیل محتویات ناخالصی، انحراف از استوکیومتری<sup>2</sup>، مساحت

\*نویسنده مسئول: mahboubeh.yeganeh@yahoo.co.uk

<sup>1</sup> Photovoltaic

<sup>2</sup> Stoichiometry

مورد مطالعه قرار گرفته‌است. همچنین با استفاده از نتایج طیف سنجی XRD و DRS، ورود یون‌های آهن به‌داخل شبکه  $\text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه تلاش شده‌است تا گاف انرژی با توجه به فقدان لبه جذب متمایز در طیف DRS که در تشابه با پژوهش‌های دیگر نیز برای نانوذرات  $\text{TiO}_2$  آلاینده به فلزات واسطه مشاهده شده است، با استفاده از روش مشتق اول و دوم طیف جذبی محاسبه گردد. نانوذرات آلاینده با آهن مورد مطالعه در این پژوهش، در غلظت‌های مختلف مولی آهن به تیتانیوم از 1 تا 10 درصد به‌روش سل-ژل سنتز شده‌اند. یکی از مزایای استفاده از روش سل-ژل برای تهیه نانوذرات این است که در حالی که کنترل بر غلظت آلاینده وجود دارد، بازپخت ثانویه را می‌توان در محیط‌های مختلف انجام داد که در پی آن میزان تهی جایگاه‌های اکسیژن در پودر آماده شده، قابل تغییر است.

### کارهای آزمایشگاهی

در این پژوهش نمونه‌های نانوذرات  $\text{TiO}_2$  آلاینده با آهن توسط روش سل-ژل در نسبت‌های مختلف مولی  $\text{Fe}/\text{Ti}$  (1%، 3%، 5%، 8%، 10%) تهیه گردیده است. سل اولیه از کلرید آهن (III) 6 آب، تترا ایزوپروپیل ارتوتیتانات ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ )، اتانول، اسید سیترات و استیل استن ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) تشکیل شده‌است. مخلوط حاصل در دمای  $40^\circ\text{C}$  هم‌زده، حل و سپس در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت 6 ساعت رفلکس شد. این مرحله برای تشکیل کامل پیوندها و هیدروکسی‌ها تا تشکیل نانو ذرات در محلول است. سپس سل در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت 14 ساعت در حمام باز به آرامی حرارت دید. گرما به منظور ایجاد واکنش‌های شیمیایی برای توسعه پلیمریزاسیون و تبخیر حلال، تا زمانی که ژل قهوه‌ای

با 0.5% آهن (III)، طول عمر حامل‌های بار را می‌تواند به دقیقه و یا ساعت افزایش دهد [1-6]. همچنین دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل گاف انرژی بزرگی که دارد  $E_g \approx 3.2 \text{ eV}$ ، تنها نور نزدیک به فرابنفش و بنابراین فقط 3%-5% طیف خورشیدی که به زمین می‌رسد را جذب می‌کند. آلاینش  $\text{TiO}_2$  با  $\text{Fe(III)}$  می‌تواند آستانه جذب را به ناحیه نور مرئی بکشاند که منجر به عملکرد بهتر فوتوکاتالیستی آن می‌شود [8-5 و 3]، علاوه بر این می‌تواند انرژی فعال سازی<sup>1</sup> گذار آاناتاز به روتایل را کاهش دهد [4].

یکی دیگر از مزایای دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با  $\text{Fe(III)}$  کاربرد بالقوه آن در دستگاه‌های اسپیترونیک است. فرومغناطیس در دمای اتاق در  $\text{TiO}_2$  (آاناتاز) آلاینده با کبالت توسط ماتسوموتو<sup>2</sup> و همکاران مشاهده شده است [9]، که فعالیت‌های تحقیقاتی جدیدی را در زمینه  $\text{TiO}_2$  آلاینده با فلزات واسطه آغاز نموده است. ممان مغناطیسی بزرگی توسط اورلو<sup>3</sup> و همکاران در مورد لایه نازک نیم‌رسانای اکسید تیتانیوم که با آهن و کبالت آلاینده شده بود، مشاهده شده است [10]. در پژوهش اخیر ما نیز، خواص مغناطیسی نمونه پودرهای نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاینده با آهن در غلظت‌های 1 و 5% که در دمای 400، 600 و  $800^\circ\text{C}$  بازپخت شده بود مورد بررسی با طیف سنجی اسکونید قرار گرفت و نظم مغناطیسی با دمای  $T_c$  حدود 350 K در نمونه با ناخالصی 5% که در دمای  $800^\circ\text{C}$  بازپخت شده بود مشاهده شد [11].

در این پژوهش، علاوه بر بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات آلاینده با آهن در طیف گسترده‌ای از غلظت آهن در مقایسه با دیگر تحقیقات [12-15]، اثر بازپخت ثانویه در دماهای مختلف 400، 600 و  $800^\circ\text{C}$

<sup>1</sup> Activation energy

<sup>2</sup> Matsumoto

<sup>3</sup> Orlov

### نتایج و بحث

طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های با ناخالصی 3%، 8% و 10% آهن که در دماهای 600، 400 و 800°C بازپخت شده‌اند در شکل 1 (الف، ب و ج) نشان داده شده‌اند. نمونه‌های بازپخت شده در دمای 400°C هم فاز آاناتاز و هم روتایل را با غلبه فاز آاناتاز نشان می‌دهد. هنگامی که دمای بازپخت به 600°C افزایش می‌یابد، فاز روتایل به آاناتاز غالب می‌شود. بالاخره در دمای بازپخت 800°C فاز آاناتاز ناپدید می‌شود و تنها فاز روتایل برای همه نمونه‌های با غلظت‌های مختلف ناخالصی وجود دارد به جز نمونه با ناخالصی 10% آهن که فاز شبه‌بروکایت<sup>5</sup> نیز در کنار روتایل مشاهده می‌شود.

نمونه‌ها هیچ قله پراش آهن یا ترکیبات آهن را نشان نمی‌دهد که تشکیل محلول جامد آهن-تیتانیوم را که در آن مشارکت یون‌های آهن در داخل شبکه بلوری دی‌اکسید تیتانیوم و جایگزین شدن آهن به دلیل شعاع یونی مشابه را پیشنهاد می‌کند.

به منظور بررسی محتوی فاز نمونه‌ها، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده در غلظت‌های مختلف که در دمای 400°C بازپخت شده‌اند، با استفاده از روش اسپور-مایرز [16] طبق معادله

$$X_A = 1 - X_R = (1 + 1.26 * I_{27.5} / I_{25.3})^{-1}$$

1

مرطوب به دست آید، مورد نیاز است. در طی گرمادهی مداوم در این دما، پلیمریزاسیون بین اسید سیترات، استیل استن و کمپلکس‌ها رشد می‌یابد. در نهایت مانند ژل چسبنده‌تر می‌شود و سپس ژل فوق به‌طور کامل با گرمادهی مستقیم بر روی صفحه داغ 150°C و به مدت 1 ساعت خشک می‌شود که باعث می‌شود تا ترکیبات آبی-الکلی از محیط فرار کرده و فقط ترکیبات کربن‌دار-آلی باقی بمانند. محصول نهایی ژل متخلخل سیاه-قهوه‌ای است که به‌عنوان آئروژل شناخته می‌شود. آئروژل به دست آمده، کوبیده و خرد می‌شود و در دماهای 600، 400 و 800°C به مدت 1 ساعت در کوره (در مجاورت هوا) حرارت داده می‌شود و سپس تا دمای اتاق سرد می‌شود.

### مشخصه‌یابی نمونه‌ها

ساختار بلوری پودرهای آماده شده در غلظت‌های مختلف و بازپخت در دماهای مختلف توسط پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه دی هشت ادونس بروکر<sup>1</sup> و اشعه  $CuK\alpha 1$  با طول موج 0/1540156 nm در حالی که  $2\theta$  از 20° تا 70° تغییر می‌کرد، مورد بررسی قرار گرفت.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگیلی و الگوی پراش الکترونی نمونه‌ها توسط یک میکروسکوپ الکترونی تراگیلی تفنگ گسیل میدانی جی ای او ال 2100 اف<sup>2</sup> که در 200 kV کار می‌کند، ثبت شده است. مطالعات طیف‌سنجی بازتاب پخشی<sup>3</sup> (DRS) نیز با دستگاه اوانتس<sup>4</sup> مدل Avaspec-2048-TEC مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>3</sup> Diffuse reflectance spectroscopy

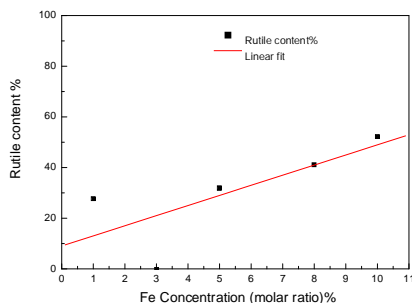
<sup>4</sup> Avantes

<sup>5</sup> Pseudobrookite

<sup>1</sup> D8 advance Bruker system

<sup>2</sup> JEOL 2100F field emission gun transmission electron microscope (FEG TEM)

که در آن A و R نمایانگر فازهای آناتاز و روتایل هستند مورد مطالعه قرار گرفت.  $I_{23.5}$  و  $I_{27.5}$  به ترتیب شدت نسبی قله‌های (110) روتایل در  $2\theta=27.5^\circ$  و (101) آناتاز  $2\theta=25.3^\circ$  می‌باشند. شکل 2 نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ناخالصی، میزان فاز روتایل در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین به نظر می‌رسد که اثر عمده آلیس آهن، کاهش فاز بلوری آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش غلظت آهن و در نتیجه افزایش فاز روتایل در الگوی XRD باشد.

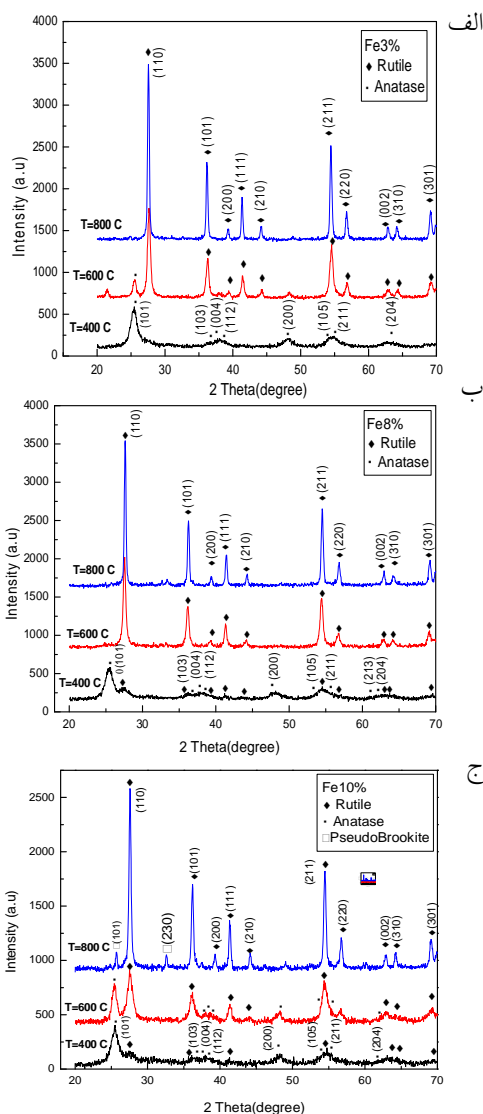


شکل 2. تغییر میزان فاز روتایل با تغییر درصد آلیس.

تصویر برداری TEM و الگوی پراش الکترونی به منظور بررسی تغییرات اندازه ذرات برحسب غلظت آلیس و دمای بازیخت به کار گرفته شد که نتایج به دست آمده در جدول 1 خلاصه شده است. تصاویر TEM نمونه‌های با ناخالصی 8% که در دماهای مختلف بازیخت شده است در شکل 3 نشان داده شده است.

جدول 1. اندازه ذرات در غلظت‌های مختلف آلیس و دمای بازیخت متفاوت

		d (nm)		
		800	600	400
غلظت آهن	دما (°C)			
	1%	97-50	20-3	14-10
	3%	88-49	34-14	40-18
	5%	100-50	30-22	11-6
	8%	76-33	34-13	44-30
10%	27-21	33-7	100-33	

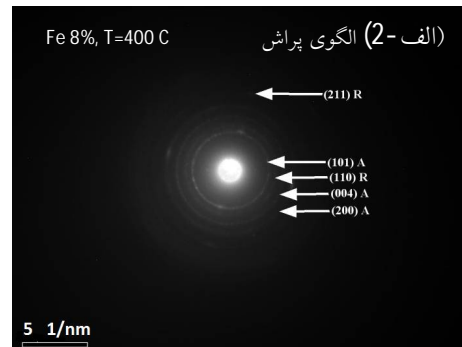
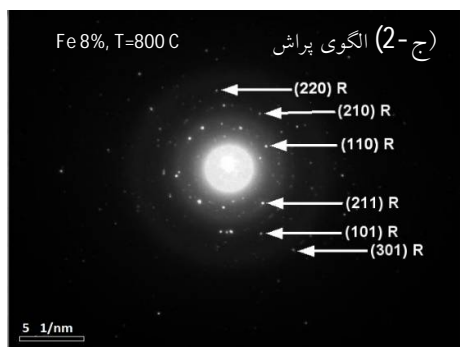
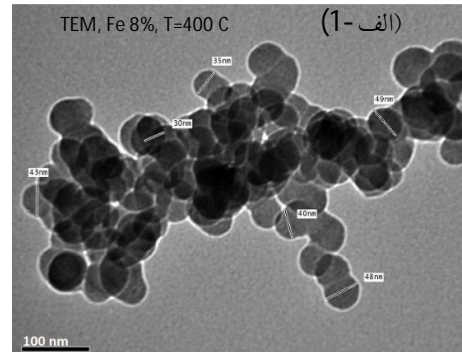
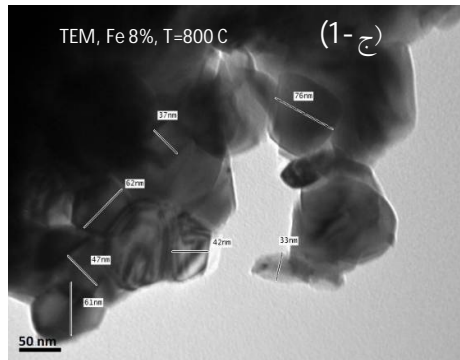


شکل 1. طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های با ناخالصی (الف) 3%، (ب) 8% و (ج) 10% آهن بازیخت شده در دماهای متفاوت.

الف

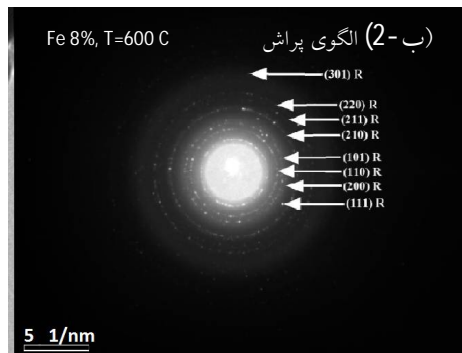
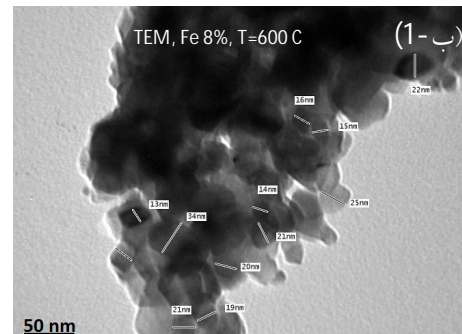
ب

ج



شکل 3. تصاویر TEM و الگوی پراش الکترونی نمونه‌های با ناخالصی 8% در دماهای بازپخت مختلف.

تقریباً در بیشتر نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت، افزایش در اندازه ذرات مشاهده می‌شود. افزایش اندازه ذرات می‌تواند مستقیماً با تشکیل فاز روتایل در رابطه باشد [17] که نتایج XRD نمونه‌ها (شکل 1) نیز آن را تأیید می‌کند. چن و همکاران<sup>1</sup> [18] بیان کرده‌اند هنگامی که تشکیل بلورهای روتایل در نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم وجود دارد، اندازه ذرات روتایل به صورت ناگهانی افزایش می‌یابد. آن‌ها افزایش از 28 تا 106 nm را در دمای بازپخت 750 °C گزارش کردند. از طرف دیگر در دمای بازپخت 800 °C، با افزایش ناخالصی آهن، کاهش در اندازه ذرات دیده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که سینتیک<sup>2</sup> رشد ذرات در طول بازپخت در این دما با افزایش غلظت آهن پایین



<sup>2</sup> Kinetics

<sup>1</sup> Chen et al.

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad 4$$

که  $R_{\infty}$  بازتاب نمونه مورد مطالعه نسبت به یک ماده مرجع ( $R_{\infty} = \frac{R_{sample}}{R_{spectron}}$ ) است و  $F(R_{\infty})$  تابع

کوبلکا-مانک تخفیف یافته<sup>7</sup> نامیده می‌شود.

تابع کوبلکا-مانک دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با آهن در غلظت‌های مختلف و در دماهای بازپخت متفاوت با استفاده از طیف‌سنجی بازتاب پخشی در شکل 4 نمایش داده شده است. آلاینش با آهن در کنار قله جذبی مربوط به  $TiO_2$  تا حوالی 400 nm برای نمونه‌های 1% و 3% بازپخت شده در 400 °C و 600 °C و تا حوالی 500nm برای سایر نمونه‌ها، نوار جذبی را تا حدود 1000nm گسترده می‌کند. افزایش جذب در ناحیه مرئی وابسته به جذب یون‌های آهن در دی‌اکسید تیتانیوم است که این امر نشان‌دهنده نفوذ یون‌های آهن از سطح به درون حجم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. البته با توجه به این‌که در این پژوهش از بازپخت در دمای بالا برای تهیه و بلورینه شدن نانوذرات استفاده شده است، بنابراین نفوذ آهن از سطح به درون حجم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم همان‌گونه که در تحلیل آنالیز XRD نیز ذکر گردید، مورد انتظار است.

بررسی طیف جذبی نانوذرات آلاینده با آهن نشان می‌دهد که قله جداگانه مربوط به  $Fe_2O_3$  که در ناحیه 740 تا 1100nm قرار دارد، نظیر آنچه که در کار وو و همکاران [14] قبل از بازپخت نانوذرات و یا گانش و همکاران [15] گزارش شده است، مشاهده نمی‌شود. در مورد نتایج گانش و همکاران قله مربوط به  $Fe_2O_3$  در طیف سنجی XRD نیز دیده می‌شود.

می‌آید. از آنجایی که در مورد نانوذرات احتمالاً رشد اندازه در فرآیندهای سطح غالب است، بنابراین می‌توان حضور آهن را به‌عنوان کاهش دهنده انرژی آزاد سطحی و در پی آن کاهش نیروی پیش‌برنده ترمودینامیکی<sup>3</sup> برای رشد ذرات دانست [14].

بررسی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌های مورد مطالعه با آنالیز طیف عبوری پخشی توسط تبدیل ریاضی داده‌های بازتاب پخشی و مقایسه داده‌های تبدیل یافته برای طول موج‌های متفاوت انجام می‌شود تا اطلاعات مفید طیف استخراج گردد. یکی از مفیدترین تبدیل‌های داده‌های بازتاب عبوری پخشی توسط نظریه کوبلکا-مانک<sup>4</sup> ارائه گردیده است و زمانی قابل استفاده است که ابعاد ذرات تحت مطالعه قابل مقایسه با کوچکتر از طول موج نور ورودی است و بازتاب پخشی دیگر این اجازه را نمی‌دهد که مشارکت بازتاب، شکست و پراش (یعنی وقوع پراکندگی<sup>5</sup>) را مجزا دانست.

در این نظریه فرض می‌شود، هنگامی که یک لایه از مخلوط ذرات کوچک با ضخامت  $du$  در جهت عمود بر سطح تحت تابش قرار می‌گیرد، شار پخشی رو به پایین<sup>6</sup>  $i$ ، توسط جذب با عامل  $kidu$  همچنین با یک مقدار  $sidu$  توسط پراکندگی، کاهش می‌یابد. مقادیر  $k$  و  $s$  ضرایب جذب و پراکندگی نامیده می‌شوند. در پاسخ معادله دیفرانسیلی این نظریه، بازتاب  $R$  برحسب تابعی از بازتاب در پس‌زمینه زیرلایه، ضخامت لایه،  $k$  و  $s$  بیان می‌شود. در حالت حدی نمونه‌های بی‌نهایت ضخیم، ضخامت هیچ تأثیری در مقدار  $R$  ندارد. در این حالت معادله کوبلکا-مانک در هر طول موجی به‌صورت زیر درمی‌آید:

<sup>6</sup> Downward diffuse flux

<sup>7</sup> Remission

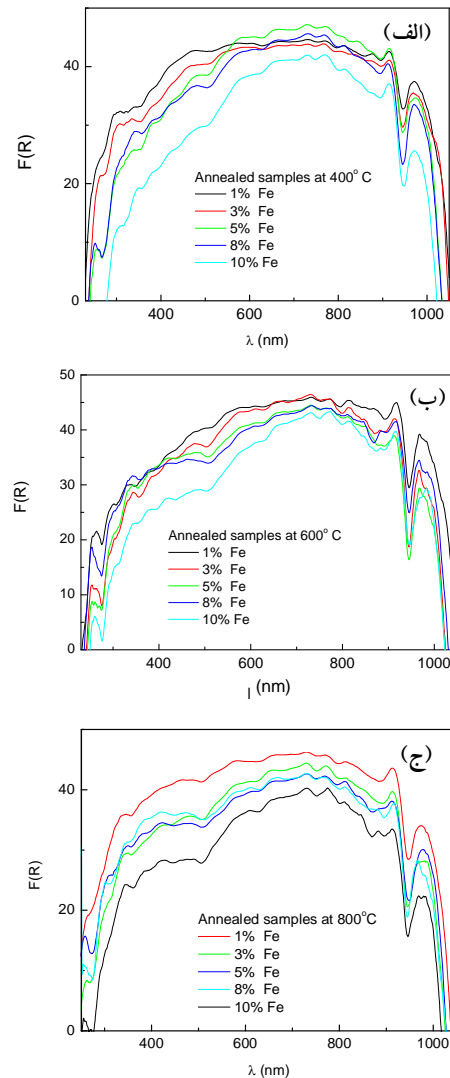
<sup>3</sup> Thermodynamic driving force

<sup>4</sup> Kubelka-Munk

<sup>5</sup> Scattering

پژوهش، افزایش جذب و گستره جذب در مقایسه با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در تحقیقات فوق مشهود است. در مطالعه طیف بازتاب پخشی نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاینده با آهن توسط کنگ و همکاران [13] جابه‌جایی سرخ گسترده و افزایش جذب در گستره  $2/1$  تا  $2/6 \text{ eV}$  دیده می‌شود. این افزایش جذب طبق محاسبات نواری بر پایه روش تابعی چگالی گروه کنگ در اثر حضور نوار جایگزیده درون گاف نواری  $\text{TiO}_2$  است که به واسطه ترازهای  $3d$  آهن تشکیل می‌شود.

همان‌گونه که در طیف بازتاب پخشی مشاهده شد، لبه جذب اپتیکی برای همه نمونه‌ها تا حدود  $1000 \text{ nm}$  جابه‌جا شده است. تغییرات رنگ نمونه‌ها از قهوه‌ای کم‌رنگ به قهوه‌ای پررنگ همراه با افزایش آلاینش، استفاده از بازپخت در دمای بالا و عدم مشاهده قله جداگانه مربوط به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  چنانچه پیش از این ذکر شد، می‌تواند بیانگر این مطلب باشند که یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  درون حجم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نفوذ کرده‌اند. به‌منظور بررسی بیشتر مشارکت آهن در ساختار دی‌اکسید تیتانیوم، تغییرات پارامتر شبکه حاصل از تفسیر الگوی پراش، که از موقعیت قله (101) آاناتاز بازپخت شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  و قله (101) روتایل در دمای  $600^\circ\text{C}$  در شکل 5 رسم شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود موقعیت قله (101) به سمت مقادیر کوچکتر  $d$  با افزایش غلظت آهن جابه‌جا می‌شود. این کاهش با ایجاد تهی‌جایگاه‌های اکسیژن که به‌عنوان نقص‌های جبران‌کننده بار هنگام آلاینش با آهن ایجاد می‌شوند، مطابقت دارد.

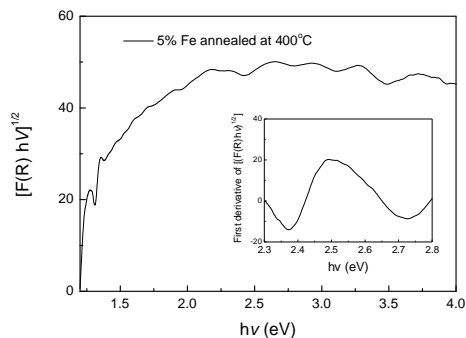


شکل 4. نمودار  $F(R)$  برحسب  $\lambda$  نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با آلاینش آهن در غلظت‌های متفاوت و دمای بازپخت (الف)  $400^\circ\text{C}$ ، (ب)  $600^\circ\text{C}$  و (ج)  $800^\circ\text{C}$ .

نتایج نشان می‌دهد که طیف جذبی نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش از نظر افزایش جذب در ناحیه مرئی در تشابه با طیف جذبی گزارش شده توسط و همکاران در بررسی نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاینده با آهن و همچنین ناگاونی و همکاران [19] در بررسی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با مس و آهن است. البته با توجه به تفاوت در نحوه سنتز نمونه‌ها در این

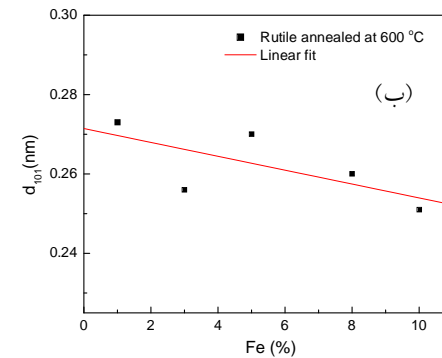
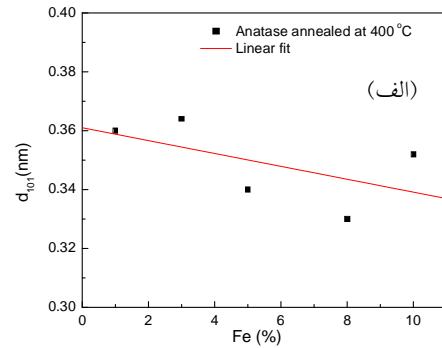
پیچیدگی‌های ساختار گاف نواری را نشان می‌دهد که در آن در کنار قله گاف انرژی، گذار نوارهای انرژی دیگری نیز وجود دارند که احتمالاً به دلیل نوارهای انرژی ناخالصی ایجاد شده‌اند.

مقایسه محاسبات مشتق اول و دوم با نمودارهای جذب (شکل 4)، نشان می‌دهد که گاف انرژی برای نانوذرات آلائیده با 1% و 3% آهن که در دمای 400 °C بازپخت شده‌اند، به ترتیب برابر با 3/3 و 3/2 eV است و برای سایر نمونه‌ها این گاف برابر با 2/45 تا 2/5 eV است. کاهش مقدار گاف انرژی مشاهده شده را می‌توان به دلیل تشکیل نوار ناخالصی زیر نوار رسانش دانست.



شکل 6. نمودار Tauc برای محاسبه گاف انرژی نمونه  $\text{TiO}_2$  با ناخالصی 5% و بازپخت شده در 400 °C. نمودار مشتق اول هم در داخل شکل جای گذاری شده است.

سینگ و همکاران [20] با مطالعه نوار Fe 2p با طیف سنجی XPS و مشاهده حالت‌های  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  بیان کردند که یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  در ماتریس  $\text{Ti}^{4+}$  نوار ناخالصی زیر نوار رسانش<sup>10</sup> (CB) تشکیل می‌دهند که می‌توانند مانند تله‌های کم عمق<sup>11</sup> رفتار نمایند و الکترون‌های نوری<sup>12</sup> را حبس نمایند و می‌تواند بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها را مهار نماید. در واقع یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$ ، الکترون‌های نوری را حبس و  $\text{Fe}^{2+}$  تشکیل می‌شود که



شکل 5. تغییرات پارامتر شبکه به دست آمده از موقعیت الف) قله (101) آناناز بازپخت شده در دمای 400 °C و ب) قله (101) روتایل بازپخت شده در دمای 600 °C.

با توجه به اینکه طیف بازتاب پخششی (یا منحنی تابع تخفیف یافته مربوطه) از برهم‌نهی نوارهای جذبی در طول موج‌های مختلف نتیجه می‌شود، بنابراین آنالیز منحنی‌های طیفی در این نوارها با گرفتن مشتق منحنی‌های به دست آمده آسان‌تر است. برای محاسبه گاف انرژی باید نقطه انحنای<sup>8</sup> در نمودار تاک<sup>9</sup> که از رسم تغییرات  $(F(R)hv)^{1/2}$  برحسب  $hv$  ایجاد می‌شود را به دست آورد. نقطه انحنای در نمودار مشتق اول نمودار تاک به صورت یک قله ظاهر می‌شود (شکل 6) که برای افزایش دقت در به دست آوردن این نقطه از نمودار مشتق دوم که در نقطه انحنای مقدار صفر را دارد، استفاده می‌شود. بررسی مشتق مرتب Z اول و دوم نمودار تاک

<sup>11</sup> shallow trap

<sup>12</sup> Photogenerated electrons

<sup>8</sup> Inflection point

<sup>9</sup> Tauc

<sup>10</sup> Conduction band



characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films, *Applied Surface Science* 256 (2009) 85-89.

[4] R. Alexandrescu, I. Morjan, M. Scarisoreanu, R. Birjega, E. Popovici, I. Soare, L. Gavrilă-Florescu, V.I. Sandu, F. Dumitrache, G. Prodan, E. Vasile, E. Figgemeier, Structural investigations on TiO<sub>2</sub> and Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by laser pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8438-8445.

[5] J.H. Jho, D.H. Kim, S.-J. Kim, K.S. Lee, Synthesis and photocatalytic property of a mixture of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> doped with Fe by mechanical alloying process, *Journal of Alloys and Compounds* 459 (2008) 386-389.

[6] K. Melghit, O.S. Al-Shukeilia, I. Al-Amri, Effect of M-doping (M = Fe, V) on the photocatalytic activity of nanorod rutile TiO<sub>2</sub> for Congo red degradation under the sunlight, *Ceramics International* 35 (2009) 433-439.

[7] M. Hirano, T. Joji, M. Inagaki, H. Iwata, Direct formation of iron (III)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structure property, *Journal of American Ceramic Society* 87 (1) (2004) 35-41.

[8] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He, Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 572-579.

[9] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma, Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide, *Science* 291 (2001) 854-856.

[10] G. Talut, H. Reuther, J. Grenzer, S. Zhou, Origin of ferromagnetism in iron implanted rutile single crystals, *Hyperfine Interactation* 191 (2009) 95-102.

Fe<sup>2+</sup> در هنگام اندازه‌گیری‌های XPS در خلأ آشکارسازی می‌شود. بنابراین آشکارسازی Fe<sup>2+</sup> به‌طور غیرمستقیم تشکیل نوار ناخالصی Fe<sup>3+</sup> زیر CB را تأیید می‌کند که با افزودن ناخالصی آهن، گاف نواری TiO<sub>2</sub> باریک می‌شود.

### نتیجه‌گیری

به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی ملاحظه می‌شود که ناخالصی آهن می‌تواند تأثیر به‌سزایی در افزایش طیف جذبی در ناحیه مرئی داشته باشد و منجر به عملکرد بهتر این ذرات در کاربردهای فوتوکاتالیستی شود. از طرفی با بررسی طیف جذبی و نتایج حاصل از طیف‌سنجی XRD نشان داده‌شد که یون‌های آهن به داخل شبکه TiO<sub>2</sub> نفوذ کرده‌اند. نتایج طیف‌سنجی اپتیکی و مقایسه آن با نتایج طیف‌سنجی فوتوالکترون (XPS) [11] نمونه‌های مورد مطالعه، نشان می‌دهد که نوار ناخالصی Fe<sup>3+</sup> در زیر نوار رسانش تشکیل می‌شود که می‌تواند عاملی برای کاهش گاف انرژی محاسبه شده باشد.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان از طرف دانشگاه کوثر بجنورد با شماره قرارداد 9608291615 حمایت شده‌اند.

### مرجع‌ها

[1] A.M. Tonejc, I. Djerdi, A. Tonejc, Evidence from HRTEM image processing, XRD and EDS on nanocrystalline iron-doped titanium oxide powders, *Materials Science and Engineering B* 85 (2001) 55-63.

[2] F.C. Gennari, D.M. Pasquevich, Kinetics of the anatase-rutile transformation in TiO<sub>2</sub> in the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 1571-1578.

[3] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, J. Zhang, Influence of Fe ions in

- properties, *Electrochimica Acta* 111 (2013) 284-291.
- [19] K. Nagaveni, M.S. Hegde, G. Madras, Structure and Photocatalytic Activity of  $Ti_{1-x}M_xO_{2+\delta}$  (M=W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method, *Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 20204-201212.
- [20] M. Xing, Y. Wu, J. Zhang, F. Chen, Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped  $TiO_2$  for the degradation of MO, *Nanoscale* 2 (2010) 1233-1239.
- [11] M. Yeganeh, N. Shahtahmasebi, A. Kompany, M. Karimipour, F. Razavi, N.H.S. Nasralla, L. Šiller, The magnetic characterization of Fe doped  $TiO_2$  semiconducting oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Physica B* 511 (2017) 89-98.
- [12] C. Adan, A. Bahamonde, M. Fernandez-Garcia, A. Martines-Arias, Structure and activity of nanosized iron-doped anatase  $TiO_2$  catalysts for phenol photocatalytic degradation, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 11-17.
- [13] N.C. Khang, N.V. Khanh, N.H. Anh, D.T. Nga, N.V. Minh, The origin of visible light photocatalytic activity of N-doped and weak ferromagnetism of Fe-doped  $TiO_2$  anatase, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2 (2011) 015008 (4pp).
- [14] Q. Wu, Q. Zheng, R. Krol, Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated  $Ti^{4+}$  in Fe/ $TiO_2$  nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 7219-7226.
- [15] I. Ganesh, P.P. Kumar, A.K. Gupta, P.S.C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Preparation and characterization of Fe-doped  $TiO_2$  powders for solar light response and photocatalytic applications, *Processing and Application of Ceramics* 6 (2012) 21-36.
- [16] R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixture with an X-ray diffractometer, *Analytical Chemistry* 29 (1957) 762-769.
- [17] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from  $TiO_2$ , *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3481-3487.
- [18] Q. Chen, H. Liu, Y. Xin, X. Cheng,  $TiO_2$  nanobelts – Effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic