

Research Paper

# Investigation of Surface and Photocatalytic Properties of Electrodeposited Titanium Dioxide Thin Films<sup>1</sup>

Kambiz Hedayati<sup>2</sup>

Received: 2021.08.28

Revised: 2022.01.06

Accepted: 2022.02.19

## Abstract

In this paper, the titanium dioxide thin films were electrodeposited on the aluminum substrate. In electrodeposition, a pure or alloy material is deposited on a conductive or a semiconductor substrate from a solution by the passage of an electric current via two or three electrodes. The structure of TiO<sub>2</sub> thin film with 1000 nm thickness was studied by X-ray diffraction. The crystallite size of the thin film was obtained about 41 nm via Debye–Scherrer equation. Also, the crystallite size and strain of lattice calculated by Williamson–Hall equation were about 46 nm and 0.004, respectively. The film surface roughness was investigated using an atomic force microscope (AFM). The logarithmic plots of roughness as a function of scan length for titanium dioxide films indicate that the film roughness increases as the film thickness increases. The electrodeposited TiO<sub>2</sub> films exhibit anomalous scaling roughness behavior on the film thickness. The photocatalyst properties of TiO<sub>2</sub> thin films were investigated via photodegradation of two azo dyes, acid blue and acid black, under ultraviolet irradiation. The absorbance spectra indicated that the titanium dioxide thin film with 1000 nm thickness degradation 94 % both acid blue and acid black in 60 min. Also, the increasing film thickness increased degradation at the same time.

**Keywords:** *Electrodeposition, Titanium Dioxide, Surface Properties, Photocatalytic.*

---

<sup>1</sup> DOI: 10.22051/ijap.2022.38294.1245

<sup>2</sup>Associate Professor, Department of Science, Arak University of Technology, Arak, Iran.  
Email: k-hedayati@arakut.ac.ir



## بررسی ویژگی‌های سطحی و فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم الکتروانباشت شده<sup>۱</sup>

کامبیز هدایتی<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۰۶

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهرا

سال دوازدهم، پیاپی ۲۸، بهار ۱۴۰۱

صص ۸۲-۹۷

### چکیده:

در این پژوهش لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم به روش الکتروانباشت لایه‌نشانی گردید. الکتروانباشت یک روش لایه‌نشانی با کیفیت بالا بدون نیاز به شرایط دما و فشار بالا می‌باشد. در این روش با اعمال جریان الکتریکی به یک الکترولیت لایه مورد نظر بر روی زیرلایه انباشت می‌گردد. در این تحقیق از زیر لایه آلومینیوم برای لایه‌نشانی استفاده گردید. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری لایه انباشت شده از پراش اشعه ایکس استفاده شد و ساختار دی اکسید تیتانیوم، آنتاز تعیین گردید. سپس اندازه بلورک‌ها و میزان کرنش شبکه با استفاده از رابطه دبی-شرر و ویلیامسون-هال تعیین گردید. ویژگی‌های سطحی لایه‌های نازک انباشت شده با ضخامت‌های مختلف با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. میزان ناهمواری‌های سطحی لایه‌های نازک با رسم منحنی طول اسکن بر حسب زبری سطح به دست آمد و مشخص شد که لایه‌ها دارای ناهمواری سطحی ناهنجار می‌باشند. ویژگی‌های فوتوکاتالیستی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم بر روی رنگ‌های آزو اسید آبی و اسید سیاه مورد بررسی قرار گرفت و میزان تخریب رنگ-های مورد بحث با استفاده از طیف مرئی-فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** الکتروانباشت، دی اکسید تیتانیوم، ویژگی‌های سطحی، فوتوکاتالیست.

<sup>۱</sup> DOI: 10.22051/ijap.2022.38294.1245

<sup>۲</sup>دانشیار، گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران. Email: k-hedayati@arakut.ac.ir



## ۱. مقدمه

الکتروانباشت یکی از روش‌های لایه‌نشانی می‌باشد که امکان رشد لایه‌های نازک رسانا و نیمه‌رسانا به صورت خالص، آلیاژی و بس لایه‌ای را بر روی زیر لایه‌های رسانا یا نیمه‌رسانا دارا می‌باشد. این روش در مقیاس‌های صنعتی نیز با کنترل شرایط انباشت قابل استفاده می‌باشد. در الکتروانباشت لایه‌های نازک، یون‌های داخل الکترولیت با اعمال اختلاف پتانسیل بر روی زیرلایه انباشت می‌گردند. در یک سلول الکتروشیمیایی که جهت الکتروانباشت استفاده می‌شود، سه الکتروود وجود دارد. الکتروود کار یا کاتد که زیر لایه مورد استفاده جهت لایه‌نشانی است، الکتروود ثانویه یا آند که از الکتروود پلاتین برای آن استفاده می‌شود. الکتروود مرجع که در اینجا از الکتروود کالومل اشباع برای آن استفاده شده است، اختلاف پتانسیل بین الکترولیت و کاتد را در لایه نشانی محاسبه می‌نماید [۲،۱].

دی‌اکسیدتیتانیوم یک نیمه‌رسانا با سه ساختار بلوری آاناتاز، روتیل و بروکیت می‌باشد. دی-اکسیدتیتانیوم یکی از معروف‌ترین نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیست می‌باشد [۳]. الکترون‌های لایه ظرفیت نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیست با گرفتن انرژی اشعه فرابنفش برانگیخته می‌شوند. در اثر برانگیختگی الکترون‌ها، جفت الکترون و حفره تشکیل می‌شود. اگر قبل از بازترکیب، جفت الکترون و حفره به سطح ماده فوتوکاتالیست برسند می‌توانند با مولکول‌های اطراف ماده واکنش انجام دهند. واکنش الکترون و حفره با مولکول آب می‌تواند دو گروه عاملی واکنش پذیر  $\text{OH}^-$  و  $\text{O}^{2-}$  را تولید کند. این گروه‌های عاملی می‌توانند با مواد مضر و سمی مانند رنگ‌های آزو واکنش انجام داده و آن‌ها را تخریب نمایند و به آب و دی‌اکسیدکربن جداسازی نمایند [۴-۶].

در پژوهش‌های قبلی انجام شده بر روی لایه‌ها نازک دی‌اکسیدتیتانیوم، انباشت بر روی زیرلایه آلومینیوم بیشتر از روش‌های سل-ژل [۷-۹] و لایه‌نشانی به روش غوطه‌وری [۱۰، ۱۱] انجام شده است. مزیت روش الکتروانباشت نسبت به این روش‌ها امکان لایه‌نشانی در مقیاس صنعتی و با سرعت بسیار بالا است. در این پژوهش از زیر لایه آلومینیوم برای لایه‌نشانی دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده گردید تا به عنوان یک شبیه‌سازی برای مخازن آلومینیومی با یک پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم جهت تخریب رنگ‌های آزو و تصفیه پساب‌ها صنعتی شامل این مواد سمی مورد استفاده قرار گیرد. در این حالت می‌توان ماده الکترولیت را درون مخزن آلومینیومی ریخت و خود مخزن را به عنوان الکتروود کاتد در نظر گرفت. در این حالت با اعمال یک اختلاف پتانسیل مناسب به مخزن و الکتروود آند که داخل مخزن قرار دارد در مدت زمان کمتر از یک دقیقه لایه دی‌اکسیدتیتانیوم را درون مخزن لایه‌نشانی

نمود. همچنین در لایه‌نشانی‌هایی که برای دی‌اکسید تیتانیوم با روش الکتروانباشت انجام شده است بیشتر از زیرلایه‌هایی مثل FTO [۱۲] یا تیتانیوم [۱۳] استفاده شده است و برای زیرلایه‌های آلومینیومی از لایه‌های آندی مثل  $Al/Al_2O_3$  استفاده شده [۱۴، ۱۵] که در این مقالات نیز زمان لازم برای تخریب فوتوکاتالیستی بالای ۹۰٪ بیش از ۱ ساعت است، در صورتی که در تحقیق حاضر در زمان ۱ ساعت به این میزان تخریب رسیده می‌شود. همچنین نوآوری این مقاله بررسی اثر زبری نمونه‌ها بر روی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم است که در پژوهش‌های پیشین مورد بررسی قرار نگرفته است.

به منظور بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی از دو رنگ آزو اسید سیاه و اسید آبی استفاده شد که در صنایع نساجی و چرم‌سازی کاربرد دارند. علت انتخاب این دو رنگ وجود ۴ حلقه آروماتیک سمی و سرطانزا در هر دو است که رنگ‌های پایدار در محیط می‌باشند و از بین بردن آن‌ها با روش‌های مرسوم امکان پذیر نیست اما با روش فوتوکاتالیست می‌توان آن‌ها را تخریب نمود.

## ۲. بخش تجربی

مواد استفاده شده در این پژوهش پودر تیتانیوم (Ti)، آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ )، آمونیاک ( $NH_3$ )، اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ )، اسید فسفریک ( $H_3PO_4$ )، آب دو بار تقطیر ( $H_2O$ )، اسید آبی ( $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ )، اسید سیاه ( $C_{40}H_{20}CrN_6Na_3O_{14}S_2$ ) و ورق نازک آلومینیومی با ضخامت ۱ mm می‌باشد. تمامی مواد شیمیایی دارای خلوص بالای ۹۹/۹٪ و ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> است.

جهت لایه‌نشانی لایه دی‌اکسید تیتانیوم بر روی آلومینیوم، ابتدا زیرلایه آلومینیوم که یک ورق نازک آلومینیوم مربعی به طول ضلع ۸ سانتی‌متر است، با یک سمباده نرم سونش مکانیکی داده می‌شود. در مرحله بعد تمام قسمت‌های زیرلایه بجز دایره‌ای به قطر ۵ cm که لایه‌نشانی بر روی آن انجام می‌شود با یک چسب ضد اسید پوشانده می‌شود. اتصال الکتریکی با یک سیم مسی که به پشت زیرلایه آلومینیومی متصل شده است برقرار می‌گردد. لایه آلومینیومی داخل یک محلول اسید فسفریک ۵۰٪ به عنوان آند قرار می‌گیرد و کاتد را یک میله گرافیتی در نظر می‌گیریم. با اعمال یک ولتاژ ۲ V، زیرلایه را سونش شیمیایی داده که به صورت آینه‌ای در می‌آید. سپس زیرلایه با آب مقطر شستشو داده شده و درون الکترولیت قرار داده می‌شود.

<sup>1</sup> Merck Company



به منظور تهیه الکترولیت ابتدا ۱۰ g پودر تیتانیوم در ۱۰۰ ml محلول آب اکسیژنه و آمونیاک حل می شود. سپس آب اکسیژنه و آمونیاک اضافی با گرم شدن توسط یک هیتر تجزیه می شود و یک ژل زرد رنگ با فرمول شیمیایی  $TiO(OH)_2$  بدست می آید. ژل زرد رنگ در محلول ۲ M اسید سولفوریک حل می شود و یک محلول قرمز رنگ با فرمول  $TiO(SO_4)$  به دست می آید. از این پیش ماده به عنوان الکترولیت جهت انباشت اکسید تیتانیوم استفاده می شود. انباشت در شرایط پتانسیل ثابت در پتانسیل انباشت ۱/۲ V- انجام می پذیرد. شماتیکی از سلول الکتروشیمیایی استفاده شده جهت لایه نشانی در شکل ۱ نشان داده شده است. برای محاسبه بار لازم جهت لایه نشانی با ضخامت دلخواه می توان از رابطه فارادی که در رابطه (۱) بیان شده است، استفاده نمود [۱].

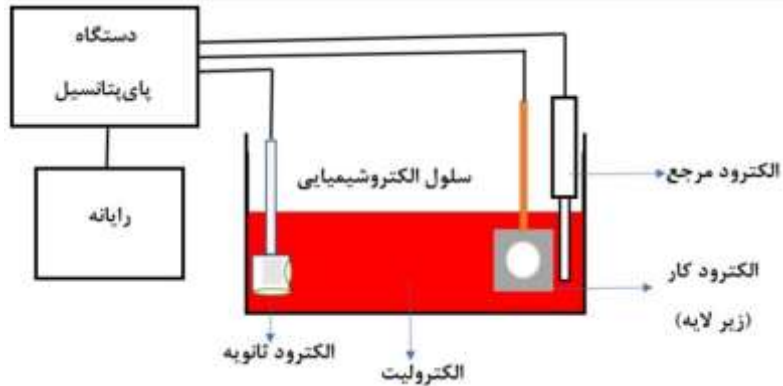
$$q = \frac{nF\rho h\pi r^2}{M} \quad (1)$$

در این رابطه  $q$  بار لازم جهت لایه نشانی،  $n$  ظرفیت ماده انباشتی،  $\rho$  چگالی،  $M$  جرم مولی،  $r$  شعاع محدوده لایه نشانی (در این پژوهش برابر ۰/۰۲۵ m) و  $F$  ثابت فارادی برابر  $96485/6 C/mol$  است. در این پژوهش ۴ لایه با ضخامت های ۲۵۰ nm، ۵۰۰ nm، ۷۵۰ nm و ۱۰۰۰ nm جهت انباشت بر روی زیرلایه آلومینیوم انتخاب گردید. در ضخامت های کمتر از ۲۵۰ nm احتمال عدم پوشش یکنواخت زیرلایه وجود دارد. در آزمایش های بررسی ویژگی های فوتوکاتالیستی که در ادامه نشان داده شده است، با افزایش ضخامت بین ۷۵۰ nm به ۱۰۰۰ nm اثر فوتوکاتالیستی تغییرات کمی داشته و در ضخامت ۱۰۰۰ nm به تخریب بالای ۹۰٪ رسیده می شود، به همین علت ضخامت های بالاتر از ۱۰۰۰ nm مورد بررسی قرار نگرفت. در این مرحله ضخامت انتخاب شده در رابطه (۱) قرار می گیرد و بار مورد نیاز جهت انباشت لایه مورد نظر به دست می آید و در دستگاه پتانسیل پای<sup>۱</sup> اعمال می شود تا لایه با ضخامت بیان شده انباشت گردد.

در این پژوهش جهت لایه نشانی از دستگاه پتانسیل پای مدل سما ۵۰۰ استفاده گردید. مطالعه ساختار بلوری و بلورک های لایه نازک از طیف سنجی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه Philips مدل PW3710 با کاتد مس ( $CuK\alpha$ ) و فیلتر Ni با طول موج پرتو ایکس  $1/54 \text{ \AA}$  استفاده گردید. ناهمواری های سطحی و زبری لایه های نازک به وسیله طیف سنجی میکروسکوپ نیروی اتمی مارک آرا با مد ضربه ای مورد مطالعه قرار گرفت. ویژگی های فوتوکاتالیستی لایه های نازک با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش مارک Shimadzu مدل UV-۲۶۰۰m مطالعه گردید.

<sup>1</sup> Potentiostat

جهت تابش اشعه فرابنفش از یک محفظه تاریک شامل ۵ لامپ به طول ۲۰ cm و توان ۸ W استفاده شد.



شکل ۱ شماتیک سلول الکتروشیمیایی برای لایه‌نشانی دی‌اکسید تیتانیوم.

### ۳. نتایج و بحث

جهت بررسی ساختار بلوری الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم انباشت شده به ضخامت ۱۰۰۰ nm بر روی زیرلایه آلومینیوم استفاده گردید. در شکل ۲ چهار قله (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط به زیرلایه آلومینیوم سازگار با کارت JCPDS شماره ۰۰-۰۰۲-۱۱۰۹ دیده می‌شود. زیرلایه دارای ساختار مکعبی و گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$  می‌باشد. لایه نازک دی-اکسید تیتانیوم دارای قله‌های با صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۲۱۳)، (۱۱۶) و (۱۰۷) است که سازگار با کارت JCPDS شماره ۰۰-۰۰۱-۰۵۶۲ دارای ساختار آاناتاز با فاز بلوری تتراگونال و گروه فضایی  $amd/141$  می‌باشد.

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبای-شرر مطابق رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۱۶].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در رابطه فوق  $D$  اندازه متوسط بلورک‌ها،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس برابر ۰/۱۵۴ nm،  $k$  برابر ۰/۹،  $\beta$  پهنا پیک در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه پراش است. با استفاده از رابطه فوق اندازه متوسط بلورک‌های دی‌اکسید تیتانیوم ۴۱ nm محاسبه گردید. در روش دبای-شرر جهت محاسبه اندازه بلورک‌ها فقط تاثیر اندازه بلورک‌ها بر پهن‌شدگی قله‌ها در نظر گرفته می‌شود. در برخی زمان‌ها



تفاوت بین ساختار شبکه و ثابت شبکه لایه و زیرلایه باعث ایجاد کرنش در لایه شده و می‌تواند بر پهن شدگی قلّه‌ها تاثیر گذار باشد. در این حالت جهت محاسبه اندازه بلورک‌ها همراه با محاسبه کرنش شبکه می‌توان از رابطه ویلیامسون- هال مطابق با رابطه (۳) استفاده نمود [۱۷].

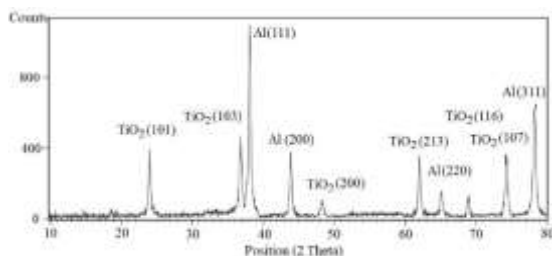
$$\beta \cos \theta = \epsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{D} \quad (3)$$

کمیت‌های رابطه فوق با رابطه دبی- شرر سازگار است و  $\epsilon$  کرنش شبکه می‌باشد. جهت محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش شبکه، نمودار  $\epsilon \sin \theta$  بر حسب  $\beta \cos \theta$  برای هر یک از قلّه‌ها رسم شده و با یک نمودار خطی برازش داده می‌شود. شیب نمودار کرنش شبکه را مشخص نموده و با استفاده از عرض از مبدا می‌توان اندازه متوسط بلورک‌ها را به دست آورد. با استفاده از نمودار شکل ۳ کرنش شبکه برابر  $0.004$  و اندازه متوسط بلورک‌ها  $46 \text{ nm}$  محاسبه گردید. با استفاده از محاسبات انجام شده مشخص گردید با در نظر گرفتن کرنش شبکه اندازه متوسط بلورک‌ها  $5 \text{ nm}$  بزرگ‌تر از حالتی است که کرنش شبکه در نظر گرفته نشود.

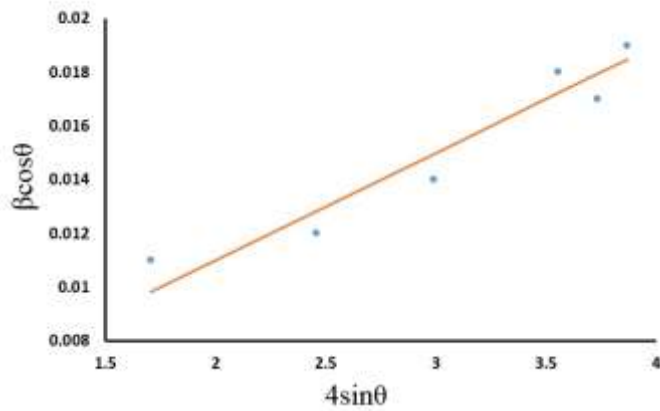
به منظور بررسی ویژگی‌های سطحی لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده گردید. تصاویر دو بعدی مربوط به لایه‌های نازک با ضخامت‌های  $250 \text{ nm}$ ،  $500 \text{ nm}$  و  $750 \text{ nm}$  و  $1000 \text{ nm}$  با ناحیه اسکن مربعی به ابعاد  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  در شکل ۴ الف تا د نمایش داده شده است.

میکروسکوپ نیروی اتمی با جاروب کردن سطح برای هر نقطه از سطح یک ارتفاع اندازه‌گیری می‌کند که به صورت یک ماتریس  $256 \times 256$  ذخیره می‌شود و نرم افزار آن را شبیه‌سازی می‌کند که به صورت شکل ۴ می‌توان آن را نمایش داد. زبری سطح بر حسب طول اسکن را می‌توان با استفاده از داده‌های اصلی دستگاه و قرار دادن آن‌ها در رابطه (۴) محاسبه نمود [۱۸].

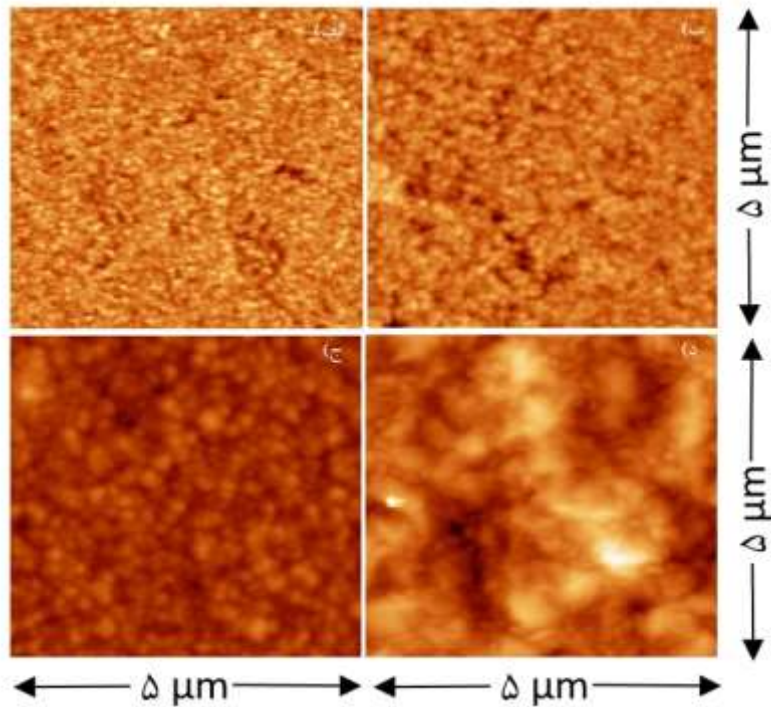
$$w(l, t) = \sqrt{\langle [h(t) - \langle h(t) \rangle]^2 \rangle} \quad (4)$$



شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم با ضخامت  $1000 \text{ nm}$  بر روی زیرلایه آلومینیوم.



شکل ۳ برازش خطی ویلیامسون- هال لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم با ضخامت ۱۰۰۰ nm.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه آلومینیوم با ضخامت‌های (الف) ۲۵۰ nm، (ب) ۵۰۰ nm، (ج) ۷۵۰ nm و (د) ۱۰۰۰ nm.



که در آن  $h$  ارتفاع هر نقطه سطح،  $l$  طول اسکن و  $t$  ضخامت لایه یا زمان انباشت آن است. برای برخی از سیستم‌ها ناهمواری سطحی بر حسب طول اسکن از مقیاس بهنجار پیروی می‌کنند. در این مقیاس برای طول‌های اسکن کوتاه و بلند از رابطه (۵) پیروی می‌کند [۱۹].

$$\begin{aligned} w(l, t) &\propto l^H & l \ll l_c \\ w(l, t) &\propto t^\beta & l \gg l_c \end{aligned} \quad (5)$$

که در آن  $H$  مؤلفه هارست،  $l_c$  طول همبستگی و  $\beta$  مؤلفه رشد نامیده می‌شود. تعدادی دیگر از سیستم‌ها از مقیاس نابهنجار پیروی می‌کنند و در این مقیاس زبری سطح با رابطه (۶) متناسب است [۲۰].

$$\begin{aligned} w(l, t) &\propto l^H t^{\beta_{loc}} & l \ll l_c \\ w(l, t) &\propto t^{\beta + \beta_{loc}} & l \gg l_c \end{aligned} \quad (6)$$

که در آن  $\beta_{loc}$  مؤلفه ناهمواری منطقه‌ای نامیده می‌شود، که نمادی از چگونگی تغییر زبری بر حسب ضخامت سطح است و اگر این مؤلفه برابر صفر شود مقیاس بهنجار می‌گردد. در روابط (۵) و (۶) اندازه طول همبستگی با تناسب رابطه (۷) بدست می‌آید.

$$l_c \propto t^{1/z} \quad (7)$$

که  $Z$  مؤلفه دینامیکی نامیده می‌شود و از رابطه (۸) به دست می‌آید.

$$z = \frac{H}{\beta} \quad (8)$$

همچنین مقدار زبری اشباع به صورت رابطه (۹) با طول همبستگی متناسب است.

$$w_s \propto l_c^\alpha \quad (9)$$

که در آن  $\alpha$  مؤلفه ناهمواری نامیده می‌شود و با رابطه (۱۰) بدست می‌آید.

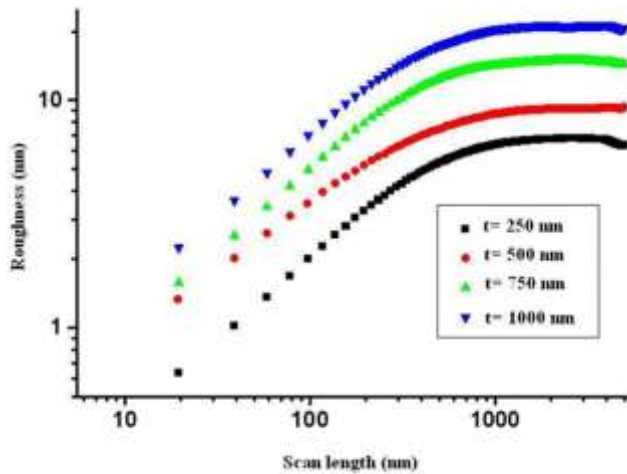
$$\alpha = H \left( 1 + \frac{\beta_{loc}}{\beta} \right) \quad (10)$$

به منظور رسم نمودار زبری بر حسب طول اسکن در مقیاس لگاریتمی - لگاریتمی برنامه‌ای به زبان فرترن نوشته شد که میزان زبری را با استفاده از رابطه (۴) بر حسب طول اسکن محاسبه نمود. سپس جهت محاسبه مقادیر زبری اشباع ( $w_s$ )، مؤلفه هارست و طول همبستگی نمودار به دست آمده در

نرم افزار اریجین توسط نمودار roughness با معادله (۱۱) برازش داده می‌شود و مقادیر این کمیت‌ها بدست می‌آید [۲۱].

$$w(l) = w_s \left[ 1 - \exp\left(-\left(\frac{l}{l_c}\right)^H\right) \right] \quad (11)$$

نتایج حاصل از برنامه نوشته شده برای ضخامت‌های ۱۰۰۰ nm، ۷۵۰ nm، ۵۰۰ nm، ۲۵۰ nm و ۱۰۰۰ nm در شکل ۵ رسم شده است. با توجه به نمودارهای رسم شده می‌توان مقادیر زبری اشباع ( $w_s$ )، مؤلفه هارست و طول همبستگی را بدست آورد که در جدول ۱ بیان شده است.



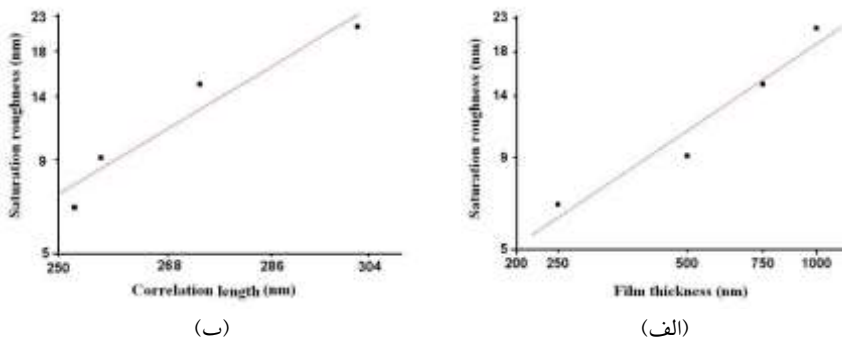
شکل ۵ منحنی طول اسکن بر حسب زبری لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه آلومینیوم در مقیاس لگاریتمی با ضخامت‌های متفاوت.

جدول ۱ مقدار طول همبستگی، مؤلفه هارست و زبری اشباع برای ضخامت‌های ۱۰۰۰ nm، ۷۵۰ nm، ۵۰۰ nm و ۲۵۰ nm.

ضخامت (nm)	طول همبستگی (nm)	مؤلفه هارست	زبری اشباع (nm)
۲۵۰	۲۵۲/۶	۰/۷۶	۶/۷
۵۰۰	۲۵۶/۸	۰/۸۹	۹/۲
۷۵۰	۲۷۳/۲	۰/۹۱	۱۴/۷
۱۰۰۰	۳۰۱/۶	۰/۹۴	۲۱/۲



به منظور بررسی نوع زبری سطح نمودار ضخامت لایه بر حسب زبری اشباع در مقیاس لگاریتمی در شکل ۶- الف رسم گردیده است. شیب این نمودار مقدار  $\beta + \beta_{loc}$  را می‌دهد که برابر با  $0/019$  است. همچنین شیب نمودار طول همبستگی بر حسب زبری اشباع در مقیاس لگاریتمی که در شکل ۶- ب نمایش داده شده است مقدار  $\beta/\beta_{loc}$  را مشخص می‌نماید که برابر با  $0/286$  است. به این ترتیب مقدار  $\beta_{loc} = 0/004$  و  $\beta = 0/015$  بدست می‌آید. در نتیجه سیستم دارای ناهمواری سطحی در مقیاس نابهنجار می‌باشد [۲۱].



شکل ۶ منحنی لگاریتمی زبری اشباع بر حسب الف) ضخامت لایه و ب) طول همبستگی برای لایه نازک دی-اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه آلومینیوم.

به منظور بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی از تخریب رنگ‌های آزو اسید آبی و اسید سیاه استفاده شد. جهت بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیستی محلول‌های اسید سیاه و اسید آبی با غلظت آلاندگی ppm ۵۰ تهیه گردید و لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم الکتروانباشت شده درون ظرفی شامل ml ۲۵ محلول رنگ آزو قرار گرفت. ظرف شامل نمونه‌ها درون یک محفظه شامل ۵ لامپ فرابنفش با توان ۸ W قرار گرفت. پس از هر ۲۰ دقیقه تابش نور فرابنفش نمونه‌ها از محفظه خارج شده و از محلول آزو اسید سیاه یا اسید آبی طیف جذب فرابنفش - مرئی گرفته شد. تابش نور فرابنفش به لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم سبب برانگیختگی الکترون‌ها از لایه ظرفیت به رسانش می‌شود و جفت الکترون- حفره تشکیل می‌دهد. جفت‌های الکترون و حفره تشکیل شده در سطح لایه نازک دی-اکسید تیتانیوم با مولکول‌های آب واکنش می‌دهند و گروه‌های عاملی  $OH^-$  و  $O^{2-}$  را تولید می‌کنند.

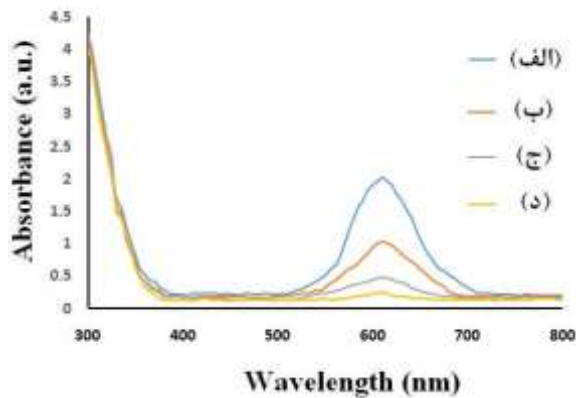
این دو گروه عاملی با مولکول‌های اسید سیاه و اسید آبی واکنش داده و باعث تخریب حلقه‌های آروماتیک این دو اسید می‌شود. در شکل ۷، طیف جذب اسید آبی را بدون قرار گرفتن در تابش اشعه فرابنفش، ۲۰ min تحت تابش اشعه فرابنفش در حضور لایه دی‌اکسید تیتانیوم الکتروانباشت شده با ضخامت ۱۰۰۰ nm و به همین ترتیب ۴۰ min و ۶۰ min تابش رسم گردیده است. همانطور که مشاهده می‌شود اسید آبی در طول موج ۶۱۰ nm دارای  $\lambda_{Max}$  می‌باشد که با تابش اشعه فرابنفش با گذشت زمان شدت آن کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تخریب این رنگ آزو است. نمودار طیف جذب اسید سیاه بر حسب زمان مطابق زمان‌های بیان شده برای اسید آبی در شکل ۸ رسم گردیده شده است. همانطور که در این شکل (۸) مشاهده می‌شود، اسید سیاه دارای  $\lambda_{Max}$  برابر ۵۸۰ nm می‌باشد. همانند اسید آبی، اسید سیاه نیز با گذشت زمان در معرض تابش اشعه فرابنفش به شدت تخریب می‌گردد. افزایش زمان تابش سبب ایجاد گروه‌های عاملی بیشتری در محیط شده و بنابراین می‌تواند درصد بیشتری از مولکول‌های مربوط به رنگ‌های آزو محلول را تخریب نماید، به همین دلیل با افزایش زمان درصد تخریب نیز افزایش یافته است.

جهت بررسی میزان تخریب رنگ‌های آزو نمودار کاهش غلظت بر حسب زمان تابش در شکل ۹- الف و نمودار درصد تخریب بر حسب زمان تابش اشعه فرابنفش در شکل ۹- ب برای اسید آبی و اسید سیاه در حضور نمونه با ضخامت ۱۰۰۰ nm رسم گردید. همانطور که مشاهده می‌شود برای هر دو اسید پس از گذشت ۶۰ min غلظت از ۱ به ۰/۰۶ کاهش یافته و در نتیجه رنگ‌های آزو ذکر شده ۹۴ درصد تخریب در مدت زمان ۶۰ min را داشتند. بررسی ویژگی‌های فوتوکالیستی به روش توضیح داده شده تکرار پذیر بوده و توسط لایه‌های نازک مشابه در زمان‌های هم‌اندازه نتایج یکسان بدست می‌آید.

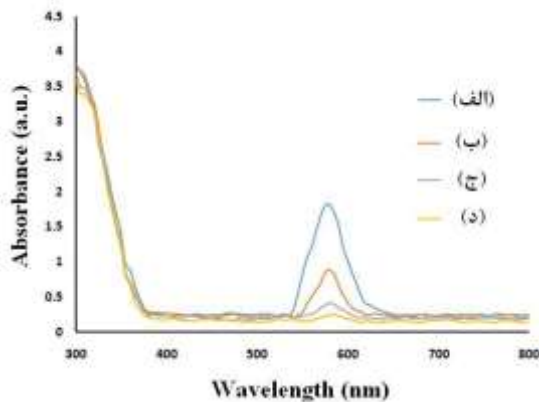
به منظور بررسی اثر ضخامت لایه‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر تخریب رنگ‌های آزو اسید آبی و اسید سیاه نمودار جذب فرابنفش - مرئی پس از گذشت ۶۰ min تابش اشعه فرابنفش در حضور لایه‌های با ضخامت‌های ۲۵۰ nm، ۵۰۰ nm، ۷۵۰ nm و ۱۰۰۰ nm بررسی گردید. در شکل ۱۰ نمودار جذب مربوط به اسید آبی و در شکل ۱۱ نمودار جذب اسید سیاه برای لایه‌های با ضخامت بیان شده رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت میزان تخریب نیز افزایش می‌یابد اما این افزایش خطی نیست و با افزایش ضخامت‌های با بازه‌های یکسان افزایش تخریب برابر ندارند. این افزایش تخریب می‌تواند ناشی از ضخامت یا افزایش میزان زبری دی‌اکسید تیتانیوم انباشت شده باشد. زیرا افزایش زبری و طول همبستگی بیانگر پستی بلندی‌های بیشتر در سطح نمونه است و



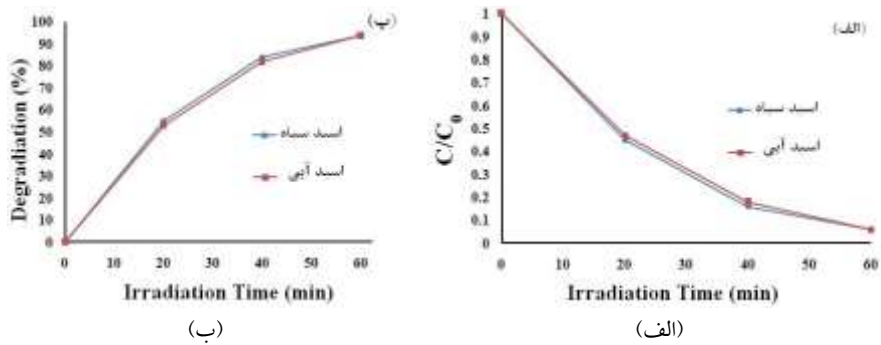
می تواند سطح مقطع موثر لایه فوتوکاتالیستی را با رنگ های آزو بیشتر کند، در نتیجه جفت الکترون-حفره های موجود در سطح افزایش می یابد و باعث افزایش تولید گروه های عاملی قوی و تخریب بیشتر رنگ های آزو و در نتیجه بهبود اثر فوتوکاتالیستی لایه های نازک شود.



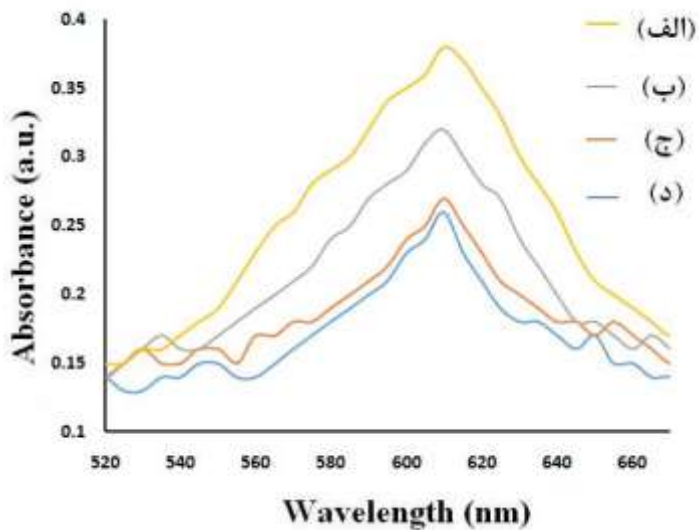
شکل ۷ طیف جذب فرابنفش- مرئی اسید آبی در حضور لایه نازک دی اکسید تیتانیوم با ضخامت ۱۰۰۰ nm در مدت زمان: الف) ۰ min، ب) ۲۰ min، ج) ۴۰ min و د) ۶۰ min تابش اشعه فرابنفش.



شکل ۸ طیف جذب فرابنفش- مرئی اسید سیاه در حضور لایه نازک دی اکسید تیتانیوم با ضخامت ۱۰۰۰ nm در مدت زمان الف) ۰ min، ب) ۲۰ min، ج) ۴۰ min و د) ۶۰ min تابش اشعه فرابنفش.

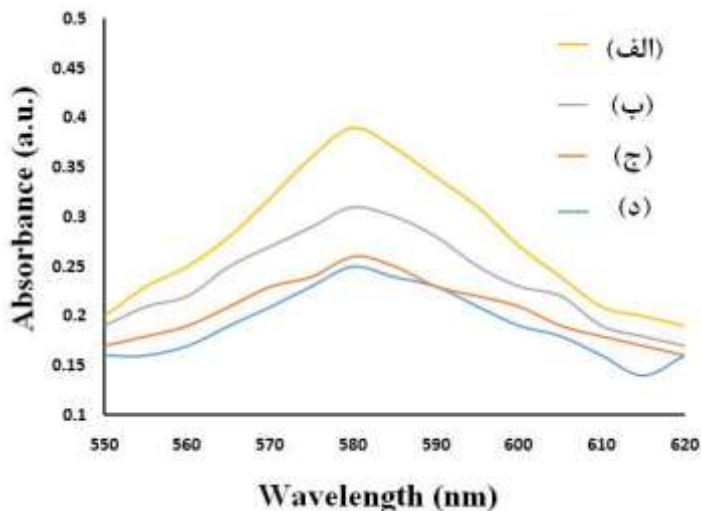


شکل ۹ الف) منحنی کاهش غلظت و ب) منحنی درصد تخریب بر حسب زمان تابش فرابنفش برای اسید سیاه و اسید آبی در حضور نمونه با ضخامت ۱۰۰۰ nm.



شکل ۱۰ طیف جذب فرابنفش - مرئی اسید آبی در حضور لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم در مدت زمان ۶۰ min تابش اشعه فرابنفش با ضخامت‌های الف) ۲۵۰ nm، ب) ۵۰۰ nm، ج) ۷۵۰ nm و د) ۱۰۰۰ nm.





شکل ۱۱ طیف جذب فرابنفش - مرئی اسید سیاه در حضور لایه نازک دی اکسید تیتانیوم در مدت زمان ۶۰ min تابش اشعه فرابنفش با ضخامت های الف) ۲۵۰ nm، ب) ۵۰۰ nm، ج) ۷۵۰ nm و د) ۱۰۰۰ nm.

#### ۴. نتیجه گیری

در این مقاله لایه نازک دی اکسید تیتانیوم به روش الکتروانداخت با چهار ضخامت متفاوت بر روی زیرلایه آلومینیوم انباشت داده شد. به منظور بررسی ویژگی های ساختاری لایه های نازک از پراش اشعه ایکس استفاده گردید. پراش اشعه ایکس نشان داد لایه انباشت شده دارای فاز آاناتاز می باشد. همچنین اندازه بلورک ها و کرنش شبکه با استفاده از روابط دبی - شرر و ویلیامسون - هال محاسبه شد. با استفاده از هر دو رابطه اندازه بلورک ها کوچکتر از ۵۰ nm محاسبه گردید. همچنین کرنش شبکه ۰/۰۰۴ محاسبه گردید. ویژگی های سطحی لایه ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی گردید. محاسبه زبری لایه ها نشان داد با افزایش ضخامت میزان زبری اشباع افزایش می یابد. همچنین ناهمواری های سطحی در مقیاس ناهنجار می باشند. ویژگی های فوتوکاتالیستی نمونه ها با بررسی اثر لایه ها بر روی دو رنگ آزو اسید آبی و اسید سیاه مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب فرابنفش - مرئی برای هر یک از این دو رنگ آزو نشان می دهد پس از یک ساعت تابش اشعه فرابنفش به رنگ آزو در حضور لایه فوتوکاتالیستی ۹۴ درصد تخریب رنگ صورت می پذیرد. همچنین افزایش ضخامت لایه در یک بازه زمانی مشخص باعث تخریب بیشتر رنگ های آزو می گردد.

## منابع

- [1] Djokic S. S., *Electrodeposition and Surface Finishing: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 1, 2014.
- [2] Koorikkat A., Payton O., Picco L., Schwarzacher W., *Imaging the Surface of a Polycrystalline Electrodeposited Cu Film in Real Time Using In Situ High-Speed AFM*. *Journal of the Electrochemical Society*, 167, 162510, 2020.
- [3] Natarajan C., Nogami G., *Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films*, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1547-1550, 1996.
- [4] Abbasi A., Ghanbari D., Salavati-Niasari M., Hamadani M., *Photo-degradation of methylene blue: photocatalyst and magnetic investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanocomposites* *Journal of materials science: Materials in electronics*, 27, 4800-4809, 2016.
- [5] Shayegan Z., Lee C. S., Haghghat F., *TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review*, *Chemical Engineering Journal*, 334, 2408-2439, 2018.
- [6] Esmaeil S., M.H.Ehsani M. H., Fazli M., *Photo-catalytic activities of La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticles*, *Optik*, 216, 16481, 2020.
- [7] Ho W., Jimmy C. Yu J. C., Lee S., *Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films coated on aluminum substrate*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 135-143, 2007.
- [8] Kwon C. H., Shin H., Kim J. H., Choi W. S., Yoon K. H., *Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide*, *Materials Chemistry and Physics*, 86, 78-82, 2004.
- [9] Yao M., Chen J., Zhao C., Chen Y., *Photocatalytic activities of Ion doped TiO<sub>2</sub> thin films when prepared on different substrates*, *Thin Solid Films* 517, 5994-5999, 2009.
- [10] Negishi N., Takeuchi K., Ibusuki T., *Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst*, *Journal of Materials Science*, 33, 5789 -5794, 1998.
- [11] Negishi N., Takeuchi K., *Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts by Dip Coating Using a Highly Viscous Solvent*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 23-31, 2001.
- [12] Anuratha K. S., Peng H. P., Xi Y., Su T. S., Wei T. C., Lin J. Y., *Electrodeposition of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film as an efficient bifunctional layer for perovskite solar cells*, *Electrochimica Acta*, 295, 662-667, 2019.
- [13] Oliva F. Y., Avalle L. B., Santos E., Camara O. R., *Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films on titanium substrates*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 175-188, 2002.
- [14] Ishikawa Y., Matsumoto Y., *Electrodeposition of TiO<sub>2</sub> photocatalyst into porous alumite prepared in phosphoric acid*, *Solid State Ionics*, 151, 213- 218, 2002.
- [15] Feng Z. S., Chen J. J., Zhang C., Zhao N., Liang Z., *Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite oxide films on aluminum foil by cathodic electrodeposition and anodizing*, *Ceramics International*, 38, 2501-2505, 2012.
- [16] Mustapha S., Tijani J. O., Ndamitsi M. M., Abdulkareem A. S., Shuaib D. T., Amigun A. T., Abubakar H. L., *Facile synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: X-ray peak profile analysis using Williamson-Hall and Debye-Scherrer methods*, *International Nano Letters*, 11, 241-261, 2021.
- [17] Abdel-Aal S. K., Abdel-Rahman A. S., *Graphene influence on the structure, magnetic, and optical properties of rare-earth perovskite* *J. Nanopart. Res.* 22, 267, 2020.
- [18] Zhou Q., Velleuer J., Heard P. J., Schwarzacher W., *Surface Roughness and Magnetic Properties of Electrodeposited NiFeMo Thin Films*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12, D7-D10, 2009.





- [19] Family F., Vicsek T., Dynamics of Fractal Surfaces, World Scientific, 1, 1991.
- [20] Hedayati K., Structural and magnetic characterization of electrodeposited Ni-Cu/Cu and Fe-Ni-Cu/Cu multilayer, Appl. Phys. A, 118, 975-979, 2015.
- [21] Nabiyouni G., Jalali Farahani B., Anomalous scaling in surface roughness evaluation of electrodeposited nanocrystalline Pt thin films, Applied Surface Science, 256, 674-682, 2009.

© 2020 Alzahra University, Tehran, Iran. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

