نشریه علوم و مهندسی سطح

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

سنتز آبی-گرمایی لایه‌های نازک TiO_2 با پیش‌ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید: اثر دما و پایدارکننده CTAB بر ویژگی‌های ساختاری فوتوآند

حدیث تربتیان، محمدباقر رحمانی*، سکینه محمد شفیع

گروه ماده چگال و نانوفیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

واژگان کلیدی:
دی‌اکسید تیتانیوم
آبی-گرمایی
نانوساختار
تیتانیم ایزوپروپوکساید
لایه نازک

تاریخ دریافت:
١٤٠٥/٠٤/٢٢
تاریخ بازنگری:
١٤٠٥/٠٥/١٤
تاریخ پذیرش:
١٤٠٥/٠٥/١٧

چکیده

با توجه به افزایش تقاضا برای منابع انرژی پاک، سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ‌دانه (DSSC) به دلیل هزینه پایین و سهولت ساخت، به‌عنوان یکی از فناوری‌های امیدبخش تولید انرژی مطرح هستند. در این پژوهش، لایه‌های نازک TiO_2 به روش آبی–گرمایی و با استفاده از پیش‌ماده تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) سنتز شدند. اثر دمای سنتز (١٠٠، ١١٥، ١٣٠ °C) و غلظت پایدارکننده CTAB (٣، ٦ و ١٣٫٥ mM) بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری نمونه‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار روتایل بوده و افزایش دمای سنتز موجب افزایش اندازه بلورک‌ها و بهبود نسبی کیفیت بلوری شد. همچنین، افزایش غلظت CTAB رشد بلورها را تسهیل کرده و با افزایش تدریجی اندازه بلورک‌ها همراه بود. تصاویر FESEM تحول ریختار از ذرات کروی به ساختارهای گل‌مانند متشکل از نانومیله‌ها را با افزایش دما نشان داد، درحالی‌که افزایش غلظت CTAB موجب افزایش تدریجی قطر و طول نانومیله‌ها و ابعاد ساختارهای گل‌مانند شد. نتایج UV–Vis نیز کاهش گاف نواری و افزایش جذب نوری را در برخی شرایط سنتز نشان داد که بیانگر تأثیر دمای سنتز و غلظت CTAB بر خواص نوری لایه‌های TiO_2 است.

DOI: https://doi.org/10.22034/issst.2026.2094337.1676

Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Thin Films Using Titanium isopropoxide as a Precursor: Effects of Temperature and CTAB Surfactant on the Structural Properties of Photoanodes

Abstract

With the growing demand for clean energy sources, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted considerable attention as one of the most promising photovoltaic technologies owing to their low cost and simple fabrication process. In this study, TiO_2 thin films were synthesized by the hydrothermal method using titanium isopropoxide (TTIP) as the precursor. The effects of synthesis temperature (100, 115, and 130 °C) and CTAB surfactant concentration (3, 6, and 13.5 mM) on the structural, morphological, and optical properties of the samples were systematically investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that all samples exhibited the rutile phase, while increasing the synthesis temperature promoted crystallite growth and slightly improved the crystalline quality. In addition, increasing the CTAB surfactant concentration facilitated crystal growth, resulting in a gradual increase in crystallite size. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images revealed a morphological evolution from spherical particles to flower-like architectures composed of nanorods with increasing synthesis temperature. Furthermore, increasing the CTAB surfactant concentration led to a gradual increase in the diameter and length of the nanorods, as well as the overall size of the flower-like structures. UV–Vis analysis showed a reduction in the optical band gap and enhanced light absorption under specific synthesis conditions, demonstrating that both the synthesis temperature and the CTAB surfactant concentration significantly influence the optical properties of TiO_2 thin films.

Keywords: titanium dioxide; hydrothermal; nanostructure; titanium isopropoxide; thin film

* *Corresponding author E-mail: mbrahmani@yahoo.com*

١- مقدمه

افزایش مداوم تقاضای جهانی انرژی، محدود بودن منابع سوخت‌های فسیلی و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از مصرف آن‌ها، ضرورت توسعه منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر را بیش‌ازپیش آشکار ساخته است. پیش‌بینی می‌شود تقاضای جهانی انرژی تا سال ٢٠٥٠ همچنان روندی افزایشی داشته باشد؛ ازاین‌رو توسعه فناوری‌های مبتنی بر انرژی خورشیدی مانند سلول‌های خورشیدی به‌عنوان یکی از پایدارترین منابع انرژی، موردتوجه گسترده پژوهشگران قرار گرفته است [١, ٢]. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ‌دانه (DSSCs[1]) به دلیل هزینه ساخت پایین، فرآیند تولید ساده، انعطاف‌پذیری و عملکرد مناسب در شرایط نوری مختلف، از مهم‌ترین فناوری‌های نسل سوم سلول‌های خورشیدی محسوب می‌شوند که در آن‌ها فوتوآند نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد دستگاه دارد [٣, ٤].

در میان نیمه‌رساناهای اکسیدی، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل پایداری شیمیایی بالا، زیست‌سازگاری، قیمت مناسب، سمیت پایین، ویژگی‌های اپتوالکترونیکی مطلوب و سطح ویژه زیاد، یکی از پرکاربردترین مواد برای ساخت فوتوآند در DSSC ها به شمار می‌رود [٥]. این ماده در سه فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت وجود دارد که هر یک ویژگی‌های ساختاری و الکترونی متفاوتی دارند. در میان این فازها، روتایل از نظر ترمودینامیکی پایدارترین فاز TiO_2 به شمار می‌رود و تشکیل آن به عواملی نظیر نوع پیش‌ماده، روش سنتز یا لایه‌نشانی و شرایط عملیات حرارتی وابسته است [٦]. عملکرد TiO_2 در کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی به شدت به فاز بلوری، اندازه بلورک‌ها، ریخت‌شناسی سطح و میزان تخلخل وابسته است. اگرچه فاز آناتاز به دلیل موقعیت مناسب نوار رسانش، تحرک بالاتر الکترون‌ها و خواص مطلوب انتقال بار، به‌طور گسترده به‌عنوان فوتوآند در DSSC ها مورداستفاده قرار می‌گیرد، مطالعات نشان داده‌اند که فاز روتایل نیز به دلیل پایداری ساختاری و شیمیایی بالا و همچنین نقش آن در بهبود جدایش حامل‌های بار در فصل مشترک‌ها، می‌تواند عملکرد فوتوالکتروشیمیایی سامانه را بهبود بخشد [٧]. همچنین گاف نواری پهن این ماده (حدود ٣ eV) تقریباً مربوط به طول‌موج ٤١٣ nm است، ازاین‌رو بازتاب نوری بسیار بالا در طول‌موج‌های مرئی دارد و درعین‌حال یک جاذب قوی اشعه ماوراءبنفش نیز است [٨, ٩].

عملکرد فوتوآندهای TiO_2 علاوه بر ماهیت ذاتی ماده، به شرایط سنتز نیز وابسته است. پارامترهایی نظیر دما، زمان رشد، نوع پیش‌ماده و حضور پایدارکننده‌ها می‌توانند بر رشد بلورها، اندازه بلورک، ریختار سطح و ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک TiO_2 تأثیر قابل‌توجهی داشته باشند [١٠, ١١]. در میان روش‌های مختلف سنتز، روش آبی-گرمایی به دلیل سادگی، هزینه پایین، امکان رشد مستقیم روی زیرلایه و قابلیت کنترل مناسب ریختار و بلورینگی، یکی از مؤثرترین روش‌ها برای تهیه لایه‌های نازک TiO_2 محسوب می‌شود [١٢]. در این روش، دما، فشار و ترکیب شیمیایی محیط واکنش نقش تعیین‌کننده‌ای در رشد بلورها دارند و می‌توانند منجر به تشکیل ساختارهای یک‌بعدی و سلسله‌مراتبی مانند نانومیله‌ها و نانوگل‌ها شوند. این ساختارها با فراهم کردن مسیرهای مناسب انتقال الکترون، افزایش پراکندگی نور و حفظ تخلخل مطلوب، گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی ازجمله فوتوآندهای DSSC محسوب می‌شوند [١٣-١٥].

علاوه بر شرایط سنتز، نوع پیش‌ماده نیز نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های نهایی TiO_2 دارد. در این میان تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP[2]) به دلیل واکنش‌پذیری مناسب و امکان کنترل فرآیند هیدرولیز، یکی از پرکاربردترین پیش‌ماده‌ها برای سنتز TiO_2 محسوب می‌شود و مطالعات مختلف نشان داده‌اند که این پیش‌ماده قابلیت تهیه نانوساختارهایی با بلورینگی و ریختار کنترل‌شده را فراهم می‌کند [١٦, ١٧]. همچنین گزارش شده است که در

[1] dye-sensitized solar cells
[2] Titanium Isopropoxide

سیستم‌های مبتنی بر TTIP، تغییر دمای سنتز می‌تواند موجب افزایش اندازه بلورک، بهبود بلورینگی و تغییر ریختار نانوساختارهای TiO_2 شود که بیانگر نقش تعیین‌کننده دما در فرآیند رشد بلوری است [۱۸].

از سوی دیگر استفاده از پایدارکننده‌ها، به‌ویژه CTAB، به‌عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار، نقش مهمی در کنترل ریختار، اندازه ذرات و رشد جهت‌دار بلورها دارد. مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از CTAB در سنتز TiO_2 با پیش‌ماده $TiCl_4$ موجب تشکیل ذرات کروی و کنترل ریختار شده است. همچنین در سنتز آبی–گرمایی به کمک اسید، تغییر غلظت HCl در حضور CTAB منجر به تشکیل نانوساختارهای مختلف TiO_2 شده است که نشان‌دهنده تأثیر هم‌زمان پایدارکننده و شرایط شیمیایی محیط واکنش بر تکامل ساختاری این ماده است [۱۹, ۲۰].

باوجوداین، مطالعات پیشین عمدتاً هر یک بر یکی از عوامل مؤثر شامل نوع پیش‌ماده، دمای سنتز یا استفاده از پایدارکننده تمرکز داشته‌اند. علاوه بر این برای بررسی مستقل اثر دمای سنتز آبی–گرمایی و غلظت CTAB در یک سامانه سنتز واحد مبتنی بر TTIP برای تهیه لایه‌های نازک TiO_2 اطلاعات محدودی وجود دارد. ازاین‌رو نوآوری این پژوهش در استفاده از TTIP یا CTAB به‌تنهایی، بلکه در طراحی آزمایشی است که امکان تفکیک نقش هر یک از این دو پارامتر را بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری لایه‌های نازک TiO_2 فراهم می‌کند.

ازاین‌رو در پژوهش حاضر اثر دمای سنتز (۱۰۰، ۱۱۵، ۱۳۰ °C) و غلظت‌های مختلف CTAB بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک TiO_2 سنتزشده به روش آبی–گرمایی بررسی شد. هدف اصلی این پژوهش، شناسایی نقش هر یک از پارامترهای دما و غلظت CTAB در کنترل رشد بلوری و ریختار TiO_2 و تعیین شرایط مناسب سنتز برای دستیابی به لایه‌هایی با ویژگی‌های ساختاری مطلوب برای کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی به‌ویژه لایه‌های فوتوآندی مورداستفاده در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ‌دانه است.

۲- روش آماده‌سازی نمونه

تمام مواد شیمیایی مورداستفاده در این پژوهش دارای خلوص بالا بوده و عمدتاً از شرکت مرک تهیه شدند و بدون انجام هیچ‌گونه فرآیند خالص‌سازی یا آماده‌سازی اضافی مورداستفاده قرار گرفتند. اندازه‌گیری جرم با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ±۰٫۰۰۰۱ g، حجم محلول با میکرو پیپت با دقت ۱ ± µL و دما با دقت ±۱ °C انجام شد. همچنین برای اندازه‌گیری حجم‌های بیشتر از پیپت و استوانه مدرج با دقت ±۱ mL استفاده شد. زیر لایه FTO به‌عنوان بستر رسانا و نگه‌دارنده مکانیکی لایه‌نازک به کار گرفته شد. به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی زیرلایه‌ها ابتدا با آب و محلول شوینده شستشو داده شدند سپس در آب دی‌یونیزه، مخلوطی شامل ٦٠٪ اتانول و ٤٠٪ استون غوطه‌ور شدند. در پایان، تمیزکاری نهایی با قرار دادن زیرلایه‌ها در دستگاه فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط انجام شد.

۲-۱- رشد لایه‌نازک TiO_2 با پیش ماده TTIP برای بررسی اثر دما

به‌منظور بررسی اثر دما بر رشد لایه‌های نازک TiO_2، محلول سنتز به روش آبی–گرمایی با استفاده از تیتانیم ایزوپروپوکسید (TTIP) به‌عنوان پیش‌ماده و اسید هیدروکلریک (HCl) و آب مقطر دوبار یونیزه‌شده به‌عنوان حلال تهیه شد [۱۲]. ابتدا اسید هیدروکلریک و آب مقطر دوبار یونیزه‌شده با نسبت حجمی مساوی به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ °C هم زده شدند تا محلولی یکنواخت حاصل شود. سپس مقدار مشخصی از TTIP به‌آرامی به محلول افزوده شد و هم زدن تا تشکیل محلول شفاف ادامه یافت. در ادامه، زیرلایه‌های FTO به‌صورت عمودی درون ظروف شیشه‌ای حاوی محلول قرار داده شدند. پس از آب‌بندی کامل ظروف، فرآیند آبی–گرمایی در دماهای ۱۰۰، ۱۱۵ و ۱۳۰ °C به مدت ٢٤ ساعت انجام شد [۱۰, ۱۱]. نمونه‌های حاصل به ترتیب $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ نام‌گذاری شدند.

با توجه به مطالعات اولیه و گزارش‌های پیشین، رشد مناسب لایه‌های TiO_2 در این سامانه در دماهای کمتر از ١٠٠ °C انجام نمی‌شود؛ ازاین‌رو بازه دمایی ١٠٠ تا ١٣٠ °C برای بررسی اثر دما بر فرآیند رشد انتخاب شد. همچنین مدت‌زمان واکنش برای تمامی نمونه‌ها ٢٤ ساعت در نظر گرفته شد تا امکان مقایسه نتایج تحت شرایط یکسان فراهم شود.

٢-٢- رشد لایه‌نازک TiO_2 با پیش ماده TTIP برای بررسی اثر غلظت پایدارکننده

به‌منظور بررسی اثر غلظت پایدارکننده بر رشد لایه‌های نازک TiO_2، محلول سنتز به روش آبی–گرمایی با استفاده از TTIP، اسید HCL، آب مقطر دوبار یونیزه‌شده و پایدارکننده ستیل‌تری‌متیل‌آمونیوم برومید (CTAB[3]) تهیه شد. شرایط تهیه محلول مشابه بخش قبل بود، با این تفاوت که مقادیر مختلفی از CTAB به محلول افزوده شد. به‌منظور بررسی اثر غلظت پایدارکننده، سه محلول با غلظت‌های ٣، ٦ و ١٣٫٥ mM از CTAB تهیه شد که به ترتیب C_1، C_2 و C_3 نام‌گذاری شدند. سپس زیرلایه‌های FTO به‌صورت عمودی درون ظروف شیشه‌ای حاوی محلول قرار داده شدند و فرآیند آبی–گرمایی در دمای ثابت ١١٥ °C به مدت ٢٤ ساعت انجام شد.

به‌منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری لایه‌های سنتز شده، از آزمون‌های مختلف استفاده شد. الگو پراش پرتوایکس (XRD[4]) با دستگاه Unisance S300 و تابش Cu-Kα با طول‌موج λ=١٫٥٤٠٥٦ Å در بازه زاویه‌ای $2\theta = ١٠ - ٨٠^{\circ}$ ثبت شد. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM[5]) مدل Hitachi s.4160 بررسی گردید. ویژگی‌های نوری شامل طیف عبور و جذب با دستگاه Shimadzu UV–Vis–NIR 1800 اندازه‌گیری شد.

٣- بحث و بررسی

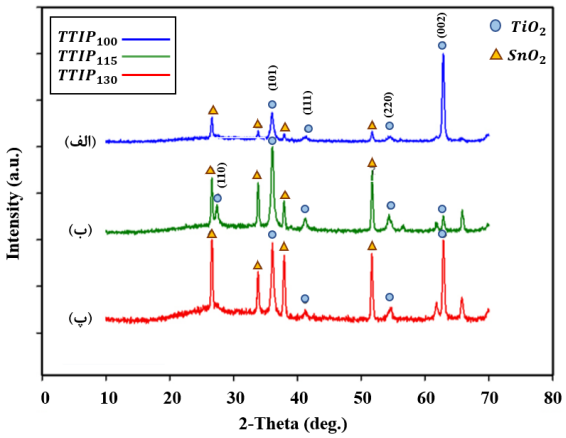
٣-١- ویژگی‌های ساختاری

الگوی XRD برای نمونه‌های $TTIP_{100}$ ، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ در شکل١ نشان داده‌شده است. نتایج نشان می‌دهد که هر سه نمونه دارای قله‌های مربوط به TiO_2 و SnO_2 هستند. قله‌های TiO_2 بیانگر تشکیل ساختار چهاروجهی در فاز روتایل با ثابت‌های شبکه‌ی a=٤٫٥٩ Å، b=٤٫٥٩ Å، c=٢٫٩٥ Å بوده و با کارت استاندارد JCPDS[6] شماره (١٢٧٦-٢١) مطابقت دارند. همچنین سایر قله‌ها مربوط به SnO_2 در ساختار زیرلایه FTO بوده و با کارت استاندارد JCPDS شماره (١٤٤٥-٤١) انطباق دارند. تشکیل فاز روتایل در نمونه‌های حاضر را می‌توان به شرایط سنتز آبی–گرمایی و استفاده از محیط اسیدی حاوی HCl نسبت داد. گزارش‌های پیشین نشان داده‌اند که نوع پیش‌ماده، محیط اسیدی و شرایط سنتز از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده تشکیل فاز روتایل هستند و حضور HCl می‌تواند تشکیل این فاز را تسهیل کند [٢١]. انحراف ناچیز پارامترهای شبکه a و c از مقادیر استاندارد و تغییرات جزئی موقعیت قله‌های پراش (2θ) را می‌توان به اعوجاج خفیف شبکه بلوری ناشی از تنش‌های ایجادشده در فرآیند رشد و احتمالاً حضور نواقص نقطه‌ای ازجمله تهی‌جاهای اکسیژن نسبت داد. با افزایش دمای سنتز از ١٠٠ به ١٣٠ °C، شدت قله‌های پراش روند یکنواختی نشان نمی‌دهد؛ به‌گونه‌ای که قله اصلی (١٠١) در نمونه $TTIP_{115}$ بیشترین شدت را دارد درحالی‌که در $TTIP_{130}$ کاهش شدت مشاهده می‌شود. این رفتار را می‌توان به پوسته‌شدن بخشی از لایه TiO_2 در دمای بالاتر و همچنین تغییر جهت‌گیری ترجیحی بلورها نسبت داد [٨].

با استفاده از داده‌های XRD پارامترهایی شامل اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، میکروکرنش‌های بلوری (ε) و فاصله بین صفحات بلوری (d) محاسبه شدند و نتایج حاصل از این محاسبات در جدول١ گزارش‌شده است.

---

[3] Cetyltrimethylammonium Bromide
[4] X-ray diffraction
[5] Field Emission Scanning Electron Microscope
[6] Joint Committee of Powder Diffraction Standards



شکل ١: الگوی XRD نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ در سه دما (الف) ١٠٠°C، (ب) ١١٥°C و (پ) ١٣٠°C.

از قانون براگ برای تعیین فاصله بین صفحات بلوری (d) استفاده می‌شود که به‌صورت زیر است [٢٢]:

$$2d_{hkl}\,sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \qquad (١)$$

در رابطه (١)، d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری مجاور در راستای صفحه hkl، θ_{hkl} زاویه بین محور پرتو و صفحه بلوری (زاویه براگ)، n مرتبه پراش و λ طول‌موج پرتو X (λ=١٫٥٤٠٥٦ Å) است. مقادیر d تنها تغییرات بسیار محدودی را نشان می‌دهند. ازآنجاکه این تغییرات بسیار کوچک هستند می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما در بازه ١٠٠ تا ١٣٠ °C تأثیر محسوسی بر فاصله بین صفحات بلوری نداشته و ساختار روتایل TiO_2 در تمامی نمونه‌ها حفظ شده است.

میانگین اندازه بلورک‌ها (D) به کمک فرمول شرر (رابطه ٢) و با در نظر گرفتن سه قله‌ی ترجیحی متعلق به الگوهای پراش نمونه‌ها محاسبه شد [٢٣]. ازآنجاکه تمامی نمونه‌ها تحت شرایط یکسان اندازه‌گیری شدند، نتایج حاصل عمدتاً برای مقایسه نسبی تغییرات اندازه بلورک‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\, cos\,\theta} \qquad (٢)$$

در رابطه (٢)، β پهنای کامل در نیم شدت بیشینه (FWHM[7]) قله پراش در زاویه 2θ برحسب رادیان است. همچنین چگالی دررفتگی (δ) که به‌عنوان طول خطوط دررفتگی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (٣) محاسبه شد [٢٤].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (٣)$$

مطابق جدول١ اندازه بلورک‌ها از ١١/٤ ± ٢٠/٤ nm برای نمونه $TTIP_{100}$ به ١/٨ ± ١٧/٢ برای نمونه $TTIP_{115}$ کاهش یافته و سپس در نمونه $TTIP_{130}$ به ٨/٢ ± ٢٥/٢ افزایش یافته است. این رفتار نشان می‌دهد که در دمای ١١٥ °C تشکیل هسته‌های جدید بر رشد بلورها غالب بوده، درحالی‌که با افزایش دما به ١٣٠ °C رشد بلورها تسهیل شده و میانگین اندازه بلورک افزایش یافته است. هم‌زمان δ ابتدا افزایش یافته و سپس در $TTIP_{130}$ کاهش یافته است که بیانگر کاهش نواقص خطی و بهبود کیفیت بلوری در دمای بالاتر است.

میانگین میکروکرنش (ε) ناشی از اعوجاجات و ناکاملی‌های بلوری، با درنظر گرفتن سه قله‌ی ترجیحی متعلق به الگوهای پراش نمونه‌ها از رابطه (٤) به دست آمد [٢٥].

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \qquad (٤)$$

مطابق نتایج، مقدار میکروکرنش در نمونه $TTIP_{115}$ نسبت به $TTIP_{100}$ افزایش یافته و سپس در نمونه $TTIP_{130}$ کاهش یافته است. این تغییرات بیانگر آن است که افزایش اولیه مقدار میکروکرنش می‌تواند به دلیل تشکیل هسته‌های بیشتر

[7] Full Width at Half Maximum

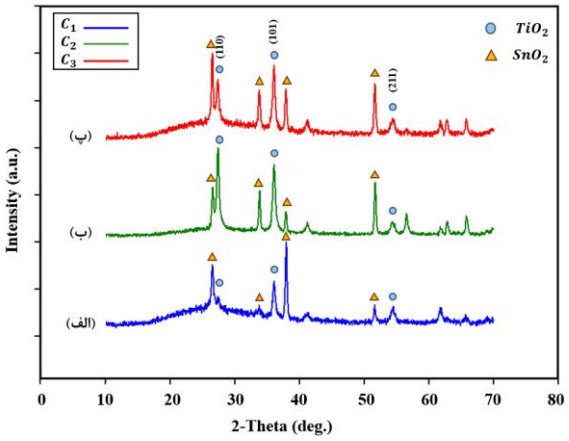
جدول۱: مقادیر اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، کرنش‌های بلوری (ε) و فاصله صفحات (d_{hkl}) محاسبه‌شده برای نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$

نمونه	2θ (deg.)	FWHM	D (nm)	ε (%)	d_{hkl} (Å)	δ $(nm)^{-2}$
$TTIP_{100}$	٣٦٫٠٠٧	٠٫٥٥	٢٠٫٤ ± ١١٫٤	٠٫٥٧٥	٢٫٤٩	٠٫٠٠٢٤
$TTIP_{115}$	٣٦٫٠٥	٠٫٤٤	١٧٫٢ ± ١٫٨	٠٫٧٠٢	٢٫٤٨	٠٫٠٠٣٣
$TTIP_{130}$	٣٦٫٠٦	٠٫٤٤	٢٥٫٢ ± ٨٫٢	٠٫٤٠٨	٢٫٤٨	٠٫٠٠١٥

و افزایش اعوجاج شبکه در مراحل رشد باشد، درحالی‌که کاهش آن در ١٣٠ °C می‌تواند نشان‌دهنده بازآرایی بهتر شبکه بلوری در اثر رشد کامل‌تر بلورها باشد. این نتایج با افزایش اندازه بلورک، کاهش چگالی دررفتگی و افزایش شدت قله‌های پراش در نمونه $TTIP_{130}$ همخوانی داشته و بیانگر بهبود کیفیت بلوری در دمای بالاتر است.

اثر افزودن ماده با خاصیت پایدارکنندگی با مولاریته‌های مختلف CTAB در دمای ١١٥ °C بر ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها در شکل۲ نشان داده‌شده است. نتایج به‌دست‌آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که در هر سه نمونه قله‌های مربوط به TiO_2 و SnO_2 مشاهده می‌شوند. قله‌های مربوط به TiO_2 بیانگر تشکیل ساختار چهاروجهی در فاز روتایل با ثابت‌های شبکه a=٤٫٥٩ Å، b=٤٫٥٩ Å، c=٢٫٩٥ Å بوده و با کارت استاندارد JCPDS شماره (١٢٧٦-٢١) مطابقت دارند. همچنین قله‌های مربوط به SnO_2 متعلق به زیرلایه FTO بوده و با کارت استاندارد JCPDS شماره (١٤٤٥-٤١) مطابقت دارند.

افزایش غلظت CTAB موجب افزایش شدت برخی قله‌های پراش شده است که می‌تواند بیانگر بهبود نسبی بلورینگی و رشد منظم‌تر بلورها در حضور پایدارکننده باشد. محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، میکروکرنش‌های بلوری (ε) و فاصله بین صفحات بلوری (d) برای نمونه‌های C_1 و C_2 و C_3 در جدول۲ نشان داده‌شده است. مقادیر زاویه پراش 2θ در تمامی نمونه‌ها



شکل۲: الگوی XRD نمونه‌های C_1، C_2 و C_3 با مقدار پایدارکننده (الف) ٣ mM، (ب) ٦ mM و (پ) ١٣٫٥ mM.

اختلاف اندکی با یکدیگر دارند که این تغییرات را می‌توان به اعوجاج خفیف شبکه بلوری ناشی از تنش‌های ایجادشده در فرآیند رشد و احتمالاً حضور نواقص نقطه‌ای نسبت داد [٩]. مطابق جدول۲، میانگین اندازه بلورک‌ها از ٣/٠٥ ± ١٥/١ برای نمونه C_1 به ١/٣٤ ± ١٧/٢ برای نمونه C_2 و ٣/٩٧ ± ١٧/٧ برای نمونه C_3 افزایش یافته است. این روند نشان می‌دهد که با توجه به همپوشانی محدوده خطای اندازه‌گیری در دو نمونه C_2 و C_3، افزایش غلظت CTAB نسبت به نمونه C_1، شرایط مناسب‌تری برای رشد بلورها فراهم کرده است. این رفتار را می‌توان به نقش CTAB در کنترل سرعت هسته‌زایی و رشد بلورها نسبت داد؛ به‌گونه‌ای که حضور آن از رشد نامنظم جلوگیری کرده و تشکیل بلورهای منظم‌تر را تسهیل می‌کند. همچنین تغییرات δ نشان‌دهنده بهبود نسبی کیفیت بلوری در حضور پایدارکننده است. بررسی میکروکرنش نیز نشان می‌دهد که مقدار ε ابتدا در نمونه C_2 کاهش یافته و سپس

جدول۲: مقادیر اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، کرنش‌های بلوری (ε) و فاصله صفحات (d_{hkl}) محاسبه‌شده برای نمونه‌های C_1، C_2 و C_3

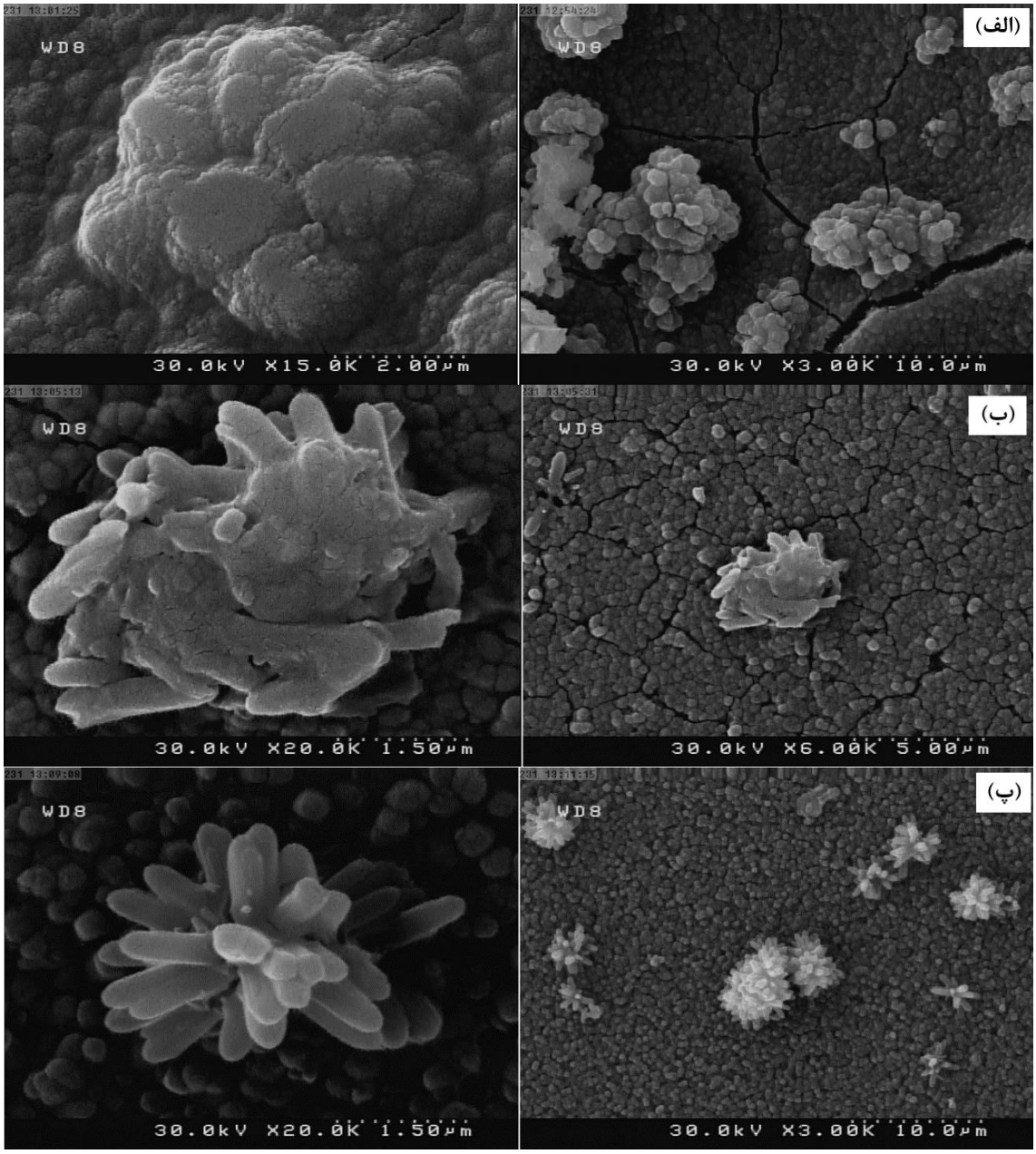
نمونه	2θ(deg.)	FWHM	D (nm)	ε (%)	d_{hkl}(Å)	δ (nm)$^{-2}$
C_1	٣٦٫٠٧	٠٫٤٦	١٥٫١ ± ٣٫٠٥	٠٫٧٩٦	٢٫٤٨	٠٫٠٠٤
C_2	٣٦٫٠٧	٠٫٤٧	١٧٫٢ ± ١٫٣٤	٠٫٦٨٧	٢٫٤٨	٠٫٠٠٢
C_3	٣٦٫٠٢	٠٫٤١	١٧٫٧ ± ٣٫٩٧	٠٫٧١٩	٢٫٤٩	٠٫٠٠٣

در نمونه C_3 افزایش جزئی پیدا کرده است. این رفتار بیانگر آن است که غلظت متوسط CTAB کمترین میزان اعوجاج شبکه بلوری را ایجاد کرده درحالی‌که افزایش بیشتر غلظت پایدارکننده اگرچه موجب رشد بلورک‌ها شده است اما با افزایش اندک اعوجاج شبکه نیز همراه بوده است. باوجوداین مقدار میکروکرنش در تمامی نمونه‌ها در محدوده پایینی قرار دارد و تغییرات آن نشان‌دهنده حفظ پایداری ساختار بلوری TiO_2 است.

۳-۲- ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

شکل۳ تصاویر FESEM ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای سنتز آبی-گرمایی تأثیر قابل‌توجهی بر ریختار و نحوه رشد ساختارهای TiO_2 دارد. در نمونه $TTIP_{100}$، سطح عمدتاً از ذرات تقریباً کروی تشکیل شده است که به‌صورت متراکم در کنار یکدیگر قرارگرفته‌اند. این ذرات کروی از تجمع نانوذرات کوچک‌تر تشکیل شده‌اند و هنوز رشد جهت‌دار بلورها به‌طور کامل رخ نداده است. با افزایش دمای سنتز به ١١٥ °C، ریختار نمونه از ساختارهای کروی به ساختارهای گل‌مانند متشکل از نانومیله‌ها تغییر کرده است. نانومیله‌ها به‌صورت شعاعی از یک هسته مرکزی رشد کرده و ساختارهای سه‌بعدی منظم با ابعاد نسبتاً بزرگ را تشکیل داده‌اند. این تغییر ریختار نشان می‌دهد که در این دما، رشد جهت‌دار بلورها نسبت به تجمع ساده ذرات غالب شده است.

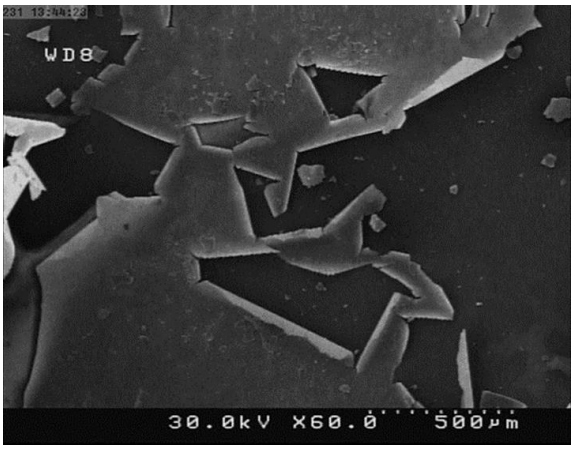
در نمونه $TTIP_{130}$ نیز ساختار گل‌مانند همچنان حفظ شده است اما تعداد ساختارهای گل‌مانند در سطح افزایش یافته و در مقابل، قطر متوسط هر نانوگل کاهش پیدا کرده است. همچنین نانومیله‌های تشکیل‌دهنده این ساختارها نسبت به نمونه $TTIP_{115}$ اندکی ضخیم‌تر و کوتاه‌تر هستند که بیانگر تغییر در سینتیک رشد بلورها در دماهای بالاتر است. مطابق گزارش‌های پیشین، افزایش دمای فرایند آبی-گرمایی معمولاً با تسریع رشد بلورها، افزایش اندازه ذرات و کاهش سطح ویژه همراه است [٢٦]. بنابراین افزایش دما علاوه بر تسریع رشد بلوری، موجب افزایش تعداد مراکز جوانه‌زنی و تشکیل ساختارهای گل‌مانند متراکم‌تر در سطح شده است. متوسط ابعاد ساختارهای مشاهده‌شده از تصاویر FESEM با استفاده از نرم‌افزار Digimizer اندازه‌گیری شد. نمونه $TTIP_{100}$ از میکروکره‌هایی با قطر متوسط ١٫٠٢ ± ٠٫٢٧ µm تشکیل شده بود که خود از نانوذراتی با قطر متوسط ١٥٫٤٨ ± ٤٤٫٤ nm ساخته شده بودند. با افزایش دمای سنتز به ١١٥ °C، ریختار به ساختارهای گل‌مانند متشکل از نانومیله‌ها تغییر یافت؛ به‌طوری‌که قطر و طول متوسط نانومیله‌ها به‌ترتیب ٣١٦٫٦١ ± ٦٣٫٢٥ nm و ٠٫ ٤٤ µm ± ١٫٠٤ و قطر متوسط نانوگل‌ها ٤٫٣٦ ± ٠٫٧٨ µm اندازه‌گیری شد. با افزایش دما به ١٣٠ °C، قطر متوسط نانومیله‌ها به ٣٤٤٫٦٢ ± ٥٩٫٣١ nm افزایش یافت، درحالی‌که طول آن‌ها



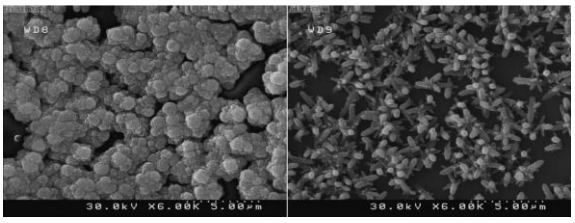
شکل۳: تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) $TTIP_{100}$، (ب) $TTIP_{115}$ و (پ) $TTIP_{130}$.

به ۰٫۱۹ µm ± ۰٫۹۱ کاهش پیدا کرد. همچنین قطر متوسط نانوگل‌ها به ۰٫٦۲ µm ± ۳٫۷۲ کاهش یافت. این تغییرات بیانگر آن است که افزایش دما نه‌تنها بر اندازه بلورک‌ها، بلکه بر نحوه تجمع آن‌ها و معماری سلسله‌مراتبی ساختارهای گل‌مانند نیز اثرگذار بوده است بررسی‌های انجام‌شده نشان داد که در دماهای کمتر از ۱۰۰ °C تشکیل ساختارهای گل‌مانند TiO_2 مشاهده نمی‌شود ؛ ازاین‌رو بازه دمایی ۱۰۰ تا ۱۳۰ °C برای رشد این ساختارها انتخاب شد. در دمای ۱۳۰ °C افزایش سرعت رسیدن محلول به شرایط تعادلی موجب تسریع رشد بلورها می‌شود [۱۱]؛ بااین‌حال ادامه واکنش در این دما پس از حدود ۱۸ تا ٢٤ ساعت می‌تواند آغاز فرآیند پوسته‌شدن لایه را در پی داشته باشد. به‌طوری‌که با افزایش زمان سنتز به بیش از ٢٤ ساعت، بخشی از لایه TiO_2 از سطح زیرلایه FTO جدا شده و پدیده پوسته‌شدن مشاهده می‌شود. شکل٤ پوسته‌شدن لایه‌نازک سفیدرنگ متشکل از نانومیله‌های TiO_2 را نشان می‌دهد. این لایه کاغذمانند بدون تخریب ریختار قابل جمع‌آوری، خشک‌کردن و انتقال به زیرلایه‌ای دیگر است. با توجه به

اینکه در این پژوهش اندازه‌گیری ضخامت لایه نازک، تنش پسماند یا استحکام چسبندگی لایه نازک انجام نشده است، علت دقیق این پدیده را نمی‌توان با قطعیت مشخص کرد. بااین‌حال بر اساس گزارش‌های پیشین احتمال می‌رود ادامه رشد بلورها در زمان‌های طولانی‌تر همراه با افزایش ضخامت لایه و ایجاد تنش‌های داخلی موجب کاهش چسبندگی لایه به زیرلایه و درنهایت جدا شدن آن شود [١١]. در مقابل، توقف فرآیند سنتز پیش از رسیدن به این مرحله از رشد، از وقوع این پدیده جلوگیری می‌کند. این مشاهده با کاهش شدت برخی قله‌های XRD در نمونه $TTIP_{130}$ نیز همخوانی دارد. شکل ٥ روند تغییر ریختار TiO_2 از نانوکره‌ها به نانوگل‌ها بر روی زیرلایه FTO نشان می‌دهد.



شکل ٤: روند پوسته‌شدن روی سطح لایه‌نازک TiO_2 در دمای ١٣٠°C.

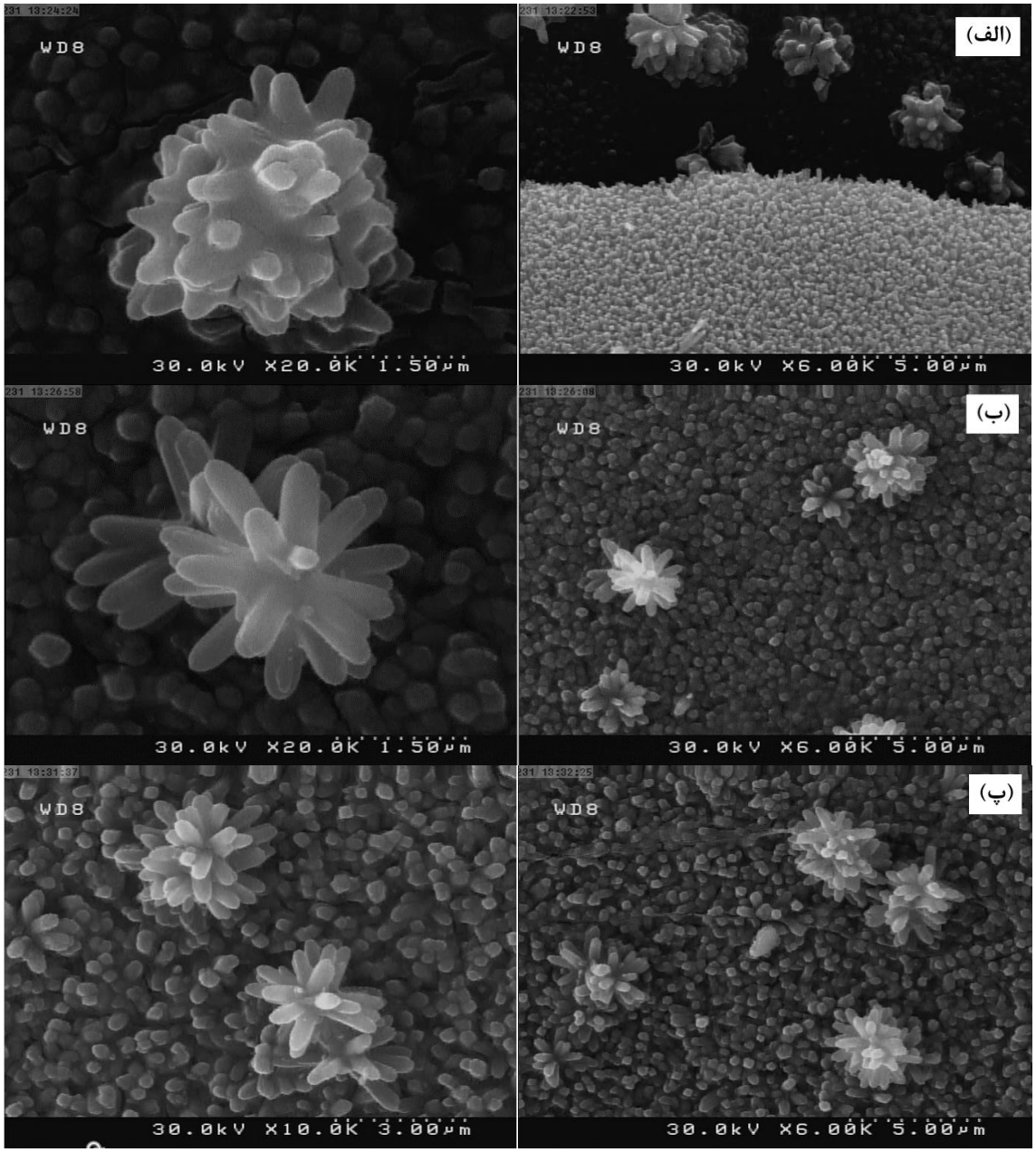


شکل ٥: تصاویر FESEM برای نمونه‌ی در حال رشد در حین انجام واکنش و روند تشکیل نانوگل‌ها.

تصاویر FESEM در شکل٦ ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های سطح نمونه‌های سنتزشده در حضور غلظت‌های مختلف پایدارکننده را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر آن است که حضور CTAB نقش مهمی در کنترل رشد بلورهای TiO_2 و ریختار نهایی آن‌ها ایفا می‌کند. اگرچه در تمامی نمونه‌ها ساختار گل‌مانند متشکل از نانومیله‌ها حفظ شده است، افزایش غلظت پایدارکننده موجب تغییر در ابعاد و نحوه آرایش این ساختارها شده است. در نمونه C_1 ساختارهای گل‌مانند از نانومیله‌های نسبتاً کوتاه تشکیل شده‌اند. با افزایش غلظت CTAB در نمونه C_2 طول و قطر نانومیله‌ها افزایش یافته و ساختارهای گل‌مانند توسعه‌یافته‌تری تشکیل شده‌اند. در نمونه C_3 نیز این روند ادامه یافته و نانومیله‌های بلندتر و اندکی ضخیم‌تر مشاهده می‌شوند که منجر به تشکیل نانوگل‌هایی با قطر بزرگ‌تر شده است. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت CTAB رشد جهت‌دار نانومیله‌ها را تسهیل کرده و موجب توسعه ساختارهای گل‌مانند شده است. این رفتار را می‌توان به جذب مولکول‌های CTAB بر روی وجوه بلوری مختلف و تغییر انرژی سطحی آن‌ها نسبت داد که شرایط مناسب‌تری را برای رشد ترجیحی بلورها فراهم **می‌کند.**

قطر و طول متوسط نانومیله‌ها در نمونه C_1 به‌ترتیب ٤٧٫٩ ± ٢٥٠٫٦ و ١٨٧٫١ nm ± ٥٣٧٫٨ و قطر متوسط نانوگل‌ها ٠٫٢٣ µm ± ٢٫٨ اندازه‌گیری شد. با افزایش غلظت CTAB در نمونه C_2، قطر و طول متوسط نانومیله‌ها به‌ترتیب به ٣٧٫٧ ± ٢٧٣ و ٢٠٥٫٣ nm ± ٨٠٠٫٠٧ و قطر متوسط نانوگل‌ها به ٠٫٥٧ µm ± ٣٫١ افزایش یافت. در نمونه C_3 نیز قطر و طول متوسط نانومیله‌ها به‌ترتیب ٤٢٫٩ ± ٢٨٤٫٦ و ١٧٣٫٣ nm ± ٩٣٩٫٣ و قطر متوسط نانوگل‌ها ٠٫٥ µm ± ٣٫٣ به دست آمد.

درمجموع افزایش غلظت CTAB موجب افزایش تدریجی قطر و طول نانومیله‌ها و درنتیجه تشکیل نانوگل‌هایی با ابعاد بزرگ‌تر شد. این نتایج با افزایش اندازه بلورک‌ها در الگوهای XRD سازگار بوده و نشان می‌دهد که CTAB با کنترل



شکل٦: تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) C_1، (ب) C_2 و (پ)C_3.

فرآیند هسته‌زایی و رشد بلورها، نقش مؤثری در تنظیم ریختار ساختارهای TiO_2 ایفا می‌کند.

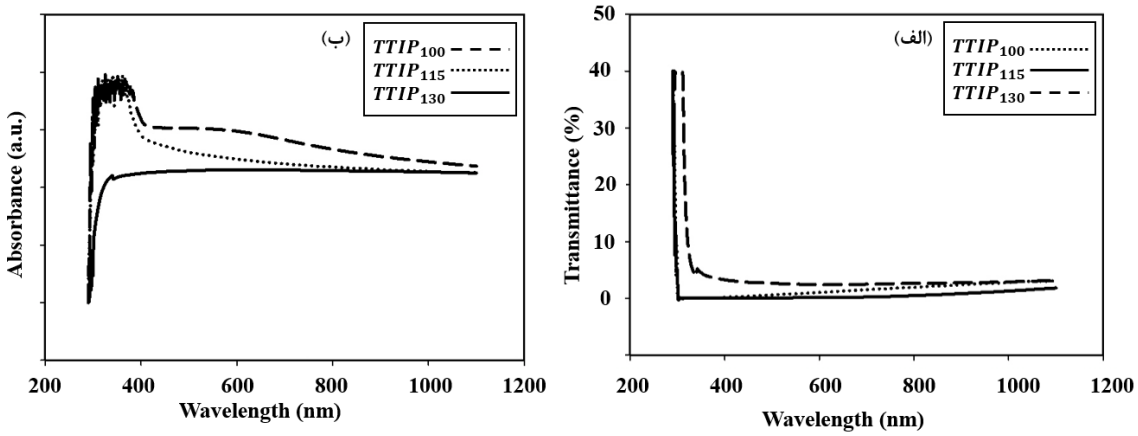
۳-۳- ویژگی‌های نوری

طیف‌های عبور نوری و جذب نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ در بازه طول‌موجی ۳۵۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شده و نتایج آن‌ها در شکل۷ نشان داده‌شده است. طیف عبور نشان می‌دهد با افزایش دمای سنتز، میزان عبور نور کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به تغییرات ریختار سطح، افزایش پراکندگی نور در ساختارهای گل‌مانند و تغییر در نحوه برهمکنش نور با لایه TiO_2 نسبت داد. در طیف جذب، بیشترین جذب در ناحیه فرابنفش و در حوالی طول‌موج ۳۵۰ nm مشاهده می‌شود و لبه جذب نمونه‌ها در حدود ۳۸۰ nm قرار دارد که با ویژگی‌های شناخته‌شده TiO_2 در فاز روتایل مطابقت دارد [۲۷].

گاف نواری (E_g) نمونه‌ها با استفاده از روش تاوک و بر پایه داده‌های طیف جذب نوری تعیین شد [۲۸]:

$$(\alpha hv)^n = A\,(hv\text{-}E_g) \qquad (٥)$$

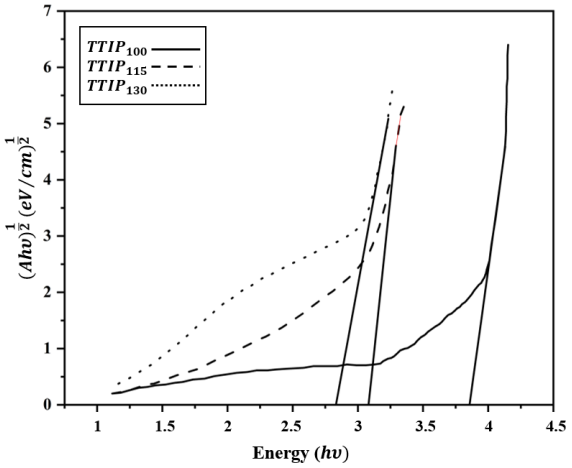
در رابطه (٥)، مقدار $n = ٢$ مربوط به گذارهای مجاز مستقیم و مقدار $n = \frac{١}{٢}$ مربوط به گذارهای مجاز غیرمستقیم است.



شکل٧: (الف) طیف عبور نور و (ب) طیف جذب نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$.

ازآنجاکه ضخامت دقیق لایه‌های نازک در این پژوهش اندازه‌گیری نشده است، تعیین گاف نواری به‌صورت مقایسه‌ای و با استفاده از داده‌های جذب نوری انجام شد.با توجه به تشکیل فاز روتایل در تمامی نمونه‌ها و در نظر گرفتن ماهیت گذار غیرمستقیم TiO_2 مقدار $n = \frac{١}{٢}$ انتخاب شد و نمودار $(Ahv)^{\frac{١}{٢}}$ بر حسب انرژی فوتون (hv) رسم گردید. مقدار گاف نواری از امتداد بخش خطی منحنی تا محل تقاطع با محور انرژی به دست آمد (شکل ٨) [٢٩, ٣٠]. گاف‌های نواری برای نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ به ترتیب ٣٫٨، ٣٫١ و ٢٫٨ eV محاسبه شد. کاهش تدریجی گاف نواری با افزایش دمای سنتز نشان می‌دهد که شرایط رشد بر ساختار الکترونی TiO_2 اثرگذار بوده است. این رفتار احتمالاً با تغییرات هم‌زمان در اندازه بلورک‌ها، کیفیت بلوری و ریختار ساختارها مرتبط است. مطابق نتایج XRD، اندازه بلورک‌ها با افزایش دما افزایش یافته و تغییرات میکروکرنش محدود بوده است درحالی‌که تصاویر FESEM تشکیل ساختارهای گل‌مانند متراکم‌تر را نشان دادند. بنابراین کاهش گاف نواری را می‌توان حاصل اثر هم‌زمان این تغییرات دانست و نسبت دادن آن به یک عامل مشخص امکان‌پذیر نیست.

طیف‌های جذب و عبور نمونه‌های C_1 و C_2 و C_3 به‌منظور بررسی اثر غلظت پایدارکننده CTAB بر ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک TiO_2 در شکل٩ نشان داده‌شده است.



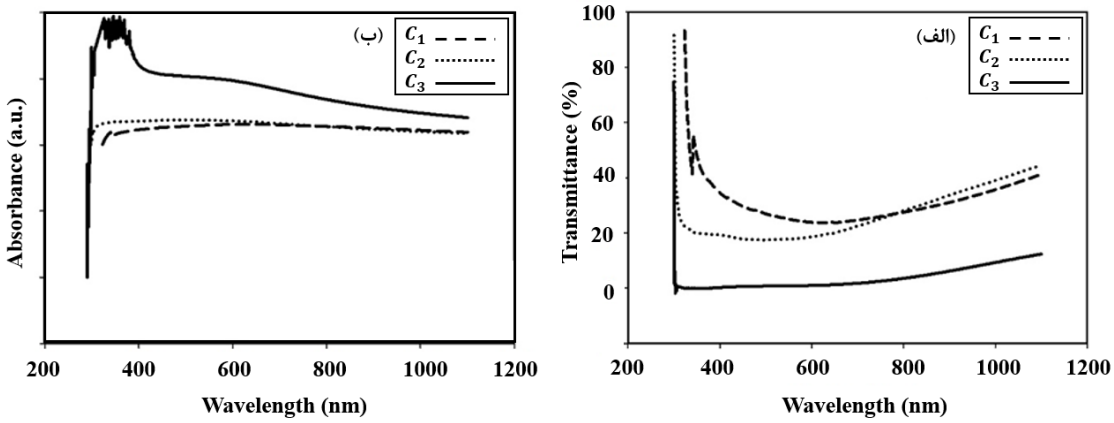
شکل٨: نمودارهای تغییرات $(Ahv)^{\frac{١}{٢}}$ نسبت به (hv) برای نمونه‌های $TTIP_{100}$، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$.

طیف عبور نشان می‌دهد که تغییر غلظت CTAB تأثیر چشمگیری بر رفتار کلی عبور نور ندارد، هرچند با افزایش غلظت CTAB کاهش جزئی در میزان عبور مشاهده می‌شود و احتمالاً ناشی از تغییرات ریختار سطح و افزایش پراکندگی نور در نمونه‌های سنتزشده با غلظت‌های بالاتر CTAB است.

در طیف جذب، نمونه‌های C_1 و C_2 رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند درحالی‌که نمونه‌ی C_3 افزایش محسوسی در

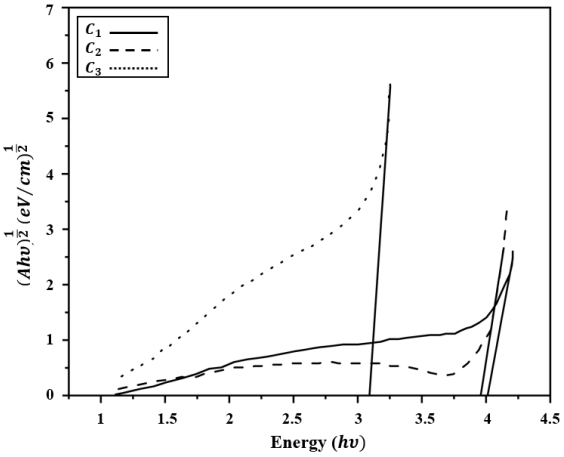
شدت جذب در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهد. این رفتار را می‌توان با تغییرات ریختار مشاهده‌شده در تصاویر FESEM مرتبط دانست. مطابق نتایج اندازه‌گیری‌های ریخت‌شناسی، افزایش غلظت CTAB موجب افزایش قطر و طول نانومیله‌ها و همچنین افزایش قطر ساختارهای گل‌مانند شد. این تغییرات می‌توانند موجب افزایش مسیر پراکندگی و برهم‌کنش نور با ساختار TiO_2 شوند و درنتیجه جذب نوری را تا حدی افزایش دهند. همچنین مانند نمونه‌های بررسی اثر دما، بیشترین جذب در حوالی طول‌موج ۳۵۰ nm مشاهده می‌شود.

مقادیر گاف نواری نمونه‌های C_1، C_2 و C_3 به ترتیب ٤، ٣٫٩ و ٣٫١ eV به دست آمد (شکل ١٠). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت CTAB، گاف نواری کاهش می‌یابد. این رفتار با افزایش اندازه بلورک‌ها در نتایج XRD و رشد تدریجی نانومیله‌ها و ساختارهای گل‌مانند در تصاویر FESEM همخوانی دارد. درعین‌حال با توجه به تغییرات محدود میکروکرنش، کاهش گاف نواری را نمی‌توان صرفاً به تغییرات شبکه بلوری نسبت داد و احتمالا ریختار و نحوه آرایش ساختارها نیز در این رفتار نقش دارند.



شکل۹: (الف) طیف عبور نور و (ب) طیف جذب نمونه‌های C_1، C_2 و C_3.

اگرچه تغییرات ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری مشاهده‌شده می‌توانند بر عملکرد فوتوآندهای TiO_2 موثر باشند، در این پژوهش هیچ آزمون فوتوالکتروشیمیایی نظیر J–V، IPCE، EIS یا اندازه‌گیری میزان جذب رنگ‌دانه انجام نشده است. بنابراین از نتایج حاضر نمی‌توان درباره عملکرد واقعی سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ‌دانه نتیجه‌گیری قطعی ارائه کرد و این موضوع نیازمند بررسی در مطالعات آینده است.



شکل۱۰: نمودارهای تغییرات $(Ahv)^{\frac{1}{2}}$ نسبت به (hv) برای نمونه‌های C_1، C_2 و C_3.

به‌منظور ارزیابی جایگاه نتایج حاصل از این پژوهش، در جدول۳ مقایسه‌ای بین نتایج حاضر و برخی از مطالعات پیشین در زمینه سنتز آبی-گرمایی لایه‌های نازک TiO_2 ارائه شده است

جدول۳: مقایسه نتایج ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری لایه‌های نازک TiO_2 سنتزشده در این پژوهش با مطالعات

روش سنتز	اندازه بلورک (nm)	گاف نواری (eV)	ریختار	شرایط سنتز	مرجع
آبی-گرمایی	۲۰٫۹	۳٫۲	نانوگل	دما ۱۸۰ °C، زمان ۲۰ ساعت	[۳۱]
آبی-گرمایی	۲۸	–	نانومیله	دما ۱٦۰ °C، زمان ٥ ساعت	[۳۲]
آبی-گرمایی	۲۳٫٤ – ۲٦٫۸	۲٫۹ – ۳٫۰٤	نانوگل	دما ۱٥۰ °C، زمان ٦ ساعت	[۳۳]
آبی-گرمایی	–	۲٫۹	الماسی‌شکل	CTAB، دما ٥۰ °C، زمان ۱۲ ساعت مرحله دوم: دما ۱٥۰ °C، زمان ۲٤ ساعت	[۲۰]
آبی-گرمایی	۱۳٫۹ – ۱۷٫۷	۲٫۸ – ۳٫۸	کروی نانومیله گل‌مانند	دما: ۱۰۰–۱۳۰ °C	این پژوهش
آبی-گرمایی	۱٥٫۱ – ۱۷٫۷	۳٫۱ – ٤	نانومیله گل‌مانند	CTAB: ۳ – ۱۳٫٥ mM دما: ۱۱٥ °C	این پژوهش

همان‌گونه که در جدول۳ مشاهده می‌شود، نتایج این پژوهش از نظر اندازه بلورک، ریختار و گاف نواری با مطالعات اخیر در زمینه سنتز آبی-گرمایی لایه‌های نازک TiO_2 همخوانی مناسبی دارد. در اغلب مطالعات، ساختار روتایل همراه با ریختارهای متشکل از نانومیله‌ها یا نانوگل‌ها گزارش شده است که با نتایج حاصل از این پژوهش سازگار است. همچنین مقادیر اندازه بلورک و گاف نواری اندازه‌گیری‌شده در این مطالعه در محدوده مقادیر گزارش‌شده در منابع قرار دارد. تفاوت‌های مشاهده‌شده میان نتایج پژوهش‌های مختلف را می‌توان به تفاوت در شرایط سنتز، ازجمله دمای واکنش، زمان سنتز، نوع و غلظت پایدارکننده، نوع پیش‌ماده و سایر پارامترهای فرایند آبی-گرمایی نسبت داد. در این پژوهش نیز نشان داده شد که تغییر دمای سنتز و غلظت CTAB نقش مؤثری در کنترل ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری لایه‌های نازک TiO_2 دارد.

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک TiO_2 با استفاده از پیش‌ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) به روش آبی-گرمایی سنتز شدند و اثر دمای سنتز و غلظت پایدارکننده بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار روتایل بوده و تغییر دمای سنتز یا غلظت CTAB منجر به تغییر فاز TiO_2 نشد. افزایش دمای سنتز از ۱۰۰ تا ۱۳۰ °C موجب افزایش تدریجی اندازه بلورک‌ها، کاهش چگالی دررفتگی و بهبود نسبی کیفیت بلوری شد، درحالی‌که تغییرات فاصله بین صفحات بلوری و میکروکرنش محدود باقی ماند. همچنین افزایش غلظت CTAB نیز با افزایش تدریجی اندازه بلورک‌ها همراه بود که نشان‌دهنده فراهم شدن شرایط مناسب‌تر برای رشد بلورها در حضور این پایدارکننده است. بررسی تصاویر FESEM نشان داد که افزایش دمای سنتز موجب تغییر ریختار از ساختارهای کروی متشکل از نانوذرات به ساختارهای گل‌مانند متشکل از نانومیله‌ها شد. همچنین در دمای ۱۳۰ °C، ادامه فرایند سنتز به مدت بیش از ٢٤ ساعت با مشاهده پدیده پوسته‌شدن لایه از زیرلایه FTO همراه بود.

بررسی اثر غلظت CTAB بر ریختار نشان داد که اگرچه ساختار گل‌مانند در تمامی نمونه‌ها حفظ شد، افزایش غلظت CTAB موجب افزایش تدریجی قطر و طول نانومیله‌ها و همچنین افزایش قطر ساختارهای گل‌مانند گردید. این نتایج با افزایش اندازه بلورک‌ها در الگوهای XRD همخوانی داشته و بیانگر نقش CTAB در کنترل فرآیند رشد بلورها و تنظیم ریختار TiO_2 است.

نتایج آزمون UV–Vis نشان داد که با افزایش دمای سنتز، عبور نور کاهش یافته و گاف نواری از ۳٫۸ و ۲٫۸ eV کاهش پیدا کرد. همچنین افزایش غلظت CTAB تأثیر محدودی بر عبور نور داشت اما موجب افزایش جذب نمونه C_3 در ناحیه فرابنفش و کاهش گاف نواری از ٤ به ۳٫۱ eV شد که با تغییرات ساختاری و ریخت‌شناسی مشاهده‌شده در نتایج XRD و FESEM سازگاری دارد.

درمجموع نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که هر دو پارامتر دمای سنتز و غلظت CTAB نقش مهمی در کنترل رشد بلورها، ریختار و ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک TiO_2 دارند. افزایش دمای سنتز عمدتاً موجب بهبود کیفیت بلوری و تشکیل ساختارهای گل‌مانند شد درحالی‌که حضور CTAB رشد بلورها و ابعاد ساختارهای گل‌مانند را به‌طور مؤثر کنترل کرد. این نتایج نشان می‌دهد که با تنظیم شرایط سنتز می‌توان ریختار و خواص نوری لایه‌های TiO_2 را کنترل کرد. بااین‌حال ارزیابی مستقیم عملکرد فوتوالکتروشیمیایی این لایه‌ها در یک سلول خورشیدی کامل، موضوعی است که می‌تواند در مطالعات آینده برای تعیین شرایط بهینه سنتز موردبررسی قرار گیرد.

٥- مراجع

[1] A. Shamoon, A. Haleem, S. Bahl, M. Javaid, S.B. Garg, Role of energy technologies in response to climate change, Mater. Today Proc. (2022) 63–69.

[2] Muhammad, N. Sofyan, A.H. Yuwono, D. Dhaneswara, A review on green synthesis of TiO_2 nanoparticles :enhancing DSSC performance and exploring future opportunities, Materials Science for Energy Technologies 8 (2025) 188–199.

[3] A. Asadpour Arzefooni, M. Izadifard, m.E. Ghazi, Investigation of structural and optical properties of $CH_3NH_3SnI_3$ Perovskite layers synthesized by one-step thermal evaporation technique (in persian), Iran. J. Crystallogr. Miner (4) (2021) 1037–1050.

[4] H. Torbatiyan, M.B. Rahmani, Synthesis and study of the effects of precursor solution volume, substrate type, and pulsed deposition on the physical properties of titanium dioxide thin films for using as a photoanode (in Persian), Iran. J. Crystallogr. Miner (3) (2022) 553–566.

[5] E.J. Marcelis, J.E. ten Elshof, M. Morales-Masis, Titanium Dioxide: A Versatile Earth-Abundant Optical Material for Photovoltaics, Advanced Optical Materials 12(36) (2024).

[6] S. Haque, M.M. Khan, M.S. Jahan, A. Ahad, T.A. Sayedi, M.I. Khan, T. Reaj Neha, Rare earth doped TiO_2 thin film: A review on structural, optical, photocatalytic, magnetic, and electrical properties, Next Materials 11 (2026).

[7] S.S. Sharipbaev, O.O. Mamatkarimov, N.Y. Sharibaev, A.A. Abdukarimov, A.Q. Ergashov, S.B. Fazliddinov, M.X. Akhmadjonova, Development of a single-layer TiO_2 photoanode for DSSCs with structural and photovoltaic analysis, Results in Physics 86 (2026)

[8] N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, Electronic band structure of titanium dioxide, Phys. Rev. B (6) (1977) 3229–3235.

[9] review: Part II—Space groups and structure, J. Phase Equilib. Diffus (6) (2004) 497–506.

[10] S. Auvinen, Computational modeling of the Properties of TiO_2 nanoparticles, Lappeeranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2013, p. 104.

[11] B. Liu, E.S. Aydil, Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells, J. Am. Chem. Soc. (11) (2009) 3985–3990.

[12] M. Rahman, A. Umar, L. Roza, M. Salleh, Effect of organic dye on the performance of dye-sensitized solar cell utilizing TiO_2 nanostructure films synthesized via CTAB-assisted liquid phase deposition technique, Russ. J. Electrochem. (11) (2014) 1072–1076.

[13] E.A. Addae, W. Sitek, M. Szindler, E. Atioyire, Defect, Morphology, and Interface Engineering of TiO_2 in Dye Sensitized Solar Cells: Recent Progress and Perspectives, Coatings 16(7) (2026).

[14] Y.S. Lin, W.H. Chen, Dye-Sensitized Solar Cells with Modified TiO_2 Scattering Layer Produced by Hydrothermal Method, Materials (Basel) 18(2) (2025).

[15] A. Mohd Khairul, K. Murakami, Effect of Surface Morphology of Nanostructured Rutile TiO_2 Nanorods/Nanoflowers as Photoelectrode on the Performance of Dye-sensitized Solar Cell, Makara J. Technol. (2) (2013) 5.

[16] R. Sule, U.E. James, Synthesis of mesoporous TiO_2 using aloe vera extract for solar cell applications, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 10.(٢٠٢٤)

crystallite size and strain of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ prepared via conventional solid-state reaction, Micro Nano Lett (3) (2016) 147–150.

[26] C.-Y. Huang, Y.-C. Hsu, J.-G. Chen, V. Suryanarayanan, K.-M. Lee, K.-C. Ho, The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO_2 film on the performance of a dye-sensitized solar cell, Solar Energy Materials and Solar Cells 90(15) (2006) 2391–2397.

[27] S.I. Sadia, M.K.H. Shishir, S. Ahmed, A.R. Aidid, M.M. Islam, M.M. Rana, S.M. Al-Reza, M.A. Alam, Crystallographic biography on nanocrystalline phase of polymorphs titanium dioxide (TiO_2): A perspective static review, South African Journal of Chemical Engineering 50 (2024) 51–64.

[28] E. Ghaleghafi, M.B. Rahmani, Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of MoO_3 thin films (in persian), Iran. J. Crystallogr. Miner (2) (2019) 475–486.

[29] L. Zhu, Q. Lu, L. Lv, Y. Wang, Y. Hu, Z. Deng, Z. Lou, Y. Hou, F. Teng, Ligand-free rutile and anatase TiO_2 nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells, RSC Advances 7(33) (2017) 20084–20092.

[30] M. Tsega Yihunie, R. Eswaramoorthy, Effect of Temperature Sintering on Grain Growth and Optical Properties of TiO_2 Nanoparticles, Journal of Nanomaterials 2023 (2023) 1–1.٠

[31] D.K. Takci, Synthesis, characterization and dielectric properties of rutile TiO_2 nanoflowers, Journal of Crystal Growth 578 (2022).

[32] A.S. Hameed, et al. , Influence of growth acidic solution and etching time on rutile TiO_2 nanorod arrays synthesized by hydrothermal method in dye-sensitized solar cells, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 17(4) (2022) 1353–1367.

[33] S.A.A. Anaam, M.Z. Sahdan, Precursor-concentration-controlled Morphology of TiO_2 Nanorod/Nanoflower Films for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting and Investigating Their Growth Mechanism, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 19(1) (2024) 15–31.

[17] M. Cantika, F. Firdaus, G. Antarnusa, Y. Guntara, Tuning magnetic recoverability and UV optical properties of Fe_3O_4/TiO_2 nanocomposites through controlled TTIP loading: A trade-off study, Next Nanotechnology 10) (2026).

[18] D.H. Kwon, Y.H. Jung, Y.I. Kim, Controlling Size, Shape and Polymorph of TiO_2 Nanoparticles by Temperature-Controlled Hydrothermal Treatment, Journal of the Korean Chemical Society 59(3) (2015) 238–245.

[19] D.-U. Lee, S.-R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.-J. Kim, CTAB facilitated spherical rutile TiO_2 particles and their advantage in a dye-sensitized solar cell, Solar Energy 82(11) (2008) 1042–1048.

[20] S. Dai, Y .Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, M. Abe, Preparation of Highly Crystalline TiO_2 Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethyammonium Bromide Nanoskeleton, Nanoscale Res Lett 5(11) (20.١٨٣٥–١٨٢٩ (١٠

[21] J.-K. Oh, J.-K. Lee, S.J. Kim, K.-W. Park, Synthesis of phase- and shape-controlled TiO_2 nanoparticles via hydrothermal process, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009) 270–274.

[22] M. Alidaei, M. Izadifard, M.E. Ghazi, Increasing of solar cell stability using Br-doped $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite absorber layers (in persian), Iran. J. Crystallogr. Miner (1) (2019) 231–244.

[23] H. Buzhabadi, M.B. Rahmani, M. Damghani, Investigation of Sn-doped WO_3 thin films: One-step deposition by hydrothermal technique, characterization, and photoluminescence study, Mod. Phys. Lett. B (30) (2024) 1–18.

[24] M.K. Hossain, M.A.J. Rozy, M. Bashar, A. Amri, H. Kabir, M.A. Hossain, F. Ahmed, Understanding the optical behaviours and the power conversion efficiency of novel organic dye and nanostructured TiO_2 based integrated DSSCs, Sol. Energy (2021) 129–147.

[25] M. Ahmadipour, M.J. Abu, M.F. Ab Rahman, M.F. Ain, Z.A. Ahmad, Assessment of