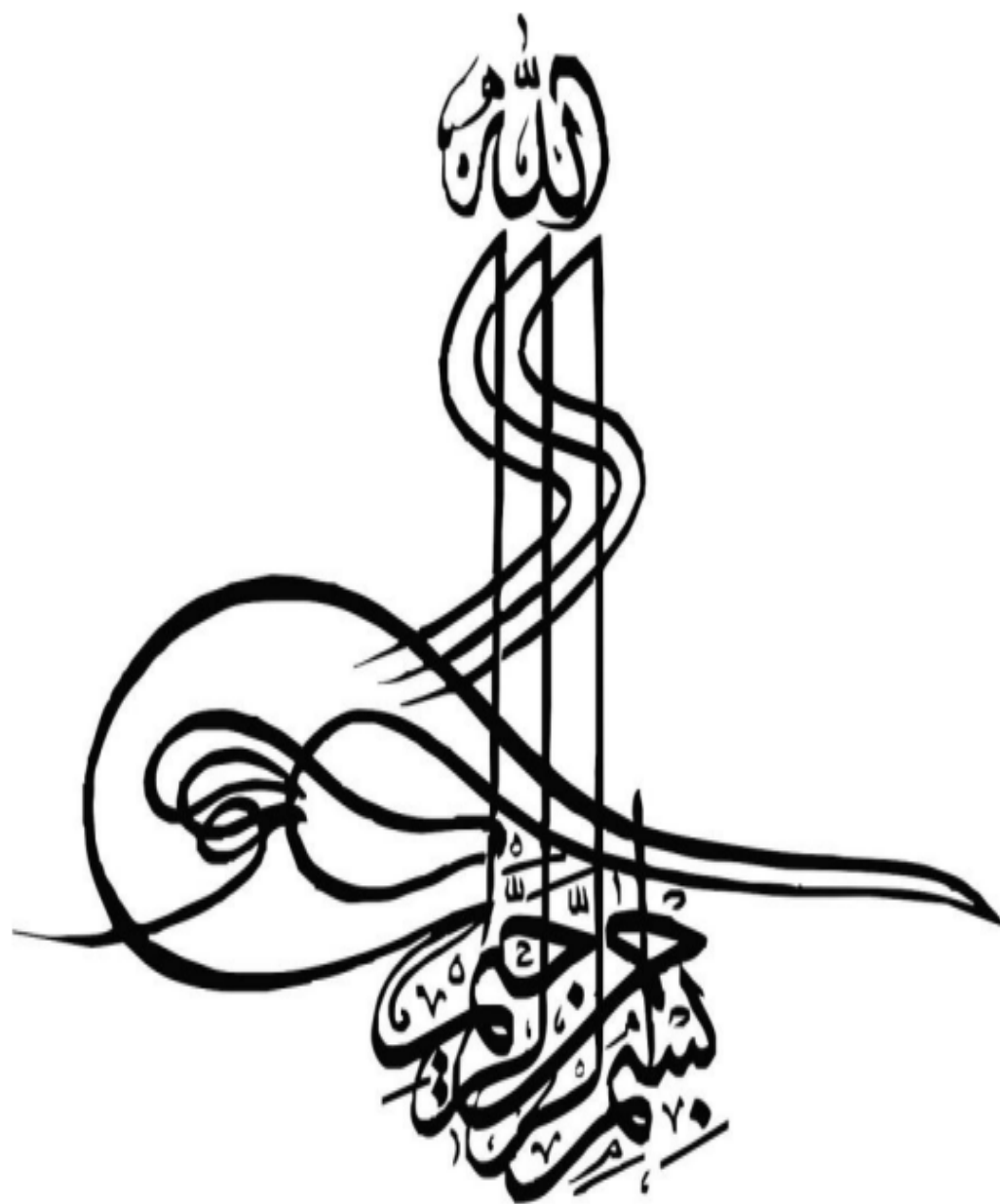






دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز و مطالعه ی نانوذرات اکسید قلع آلاینده با بورن

نگارش:

خالد امیرپور

استاد راهنمای اول:

دکتر محمدابراهیم قاضی

استاد راهنمای دوم:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

شهریور

تقدیرم به پدر و مادر مهربانم

برای حمایت ها و محبت های بی درنه شان.

اکیں جلدی کہ در ذات وصفات ہی ہر تائی وای خالق کہ زمانہ

وای قادری کہ خدای را رہنمائی.

ریاس کہی ان خداوند متعال را...

بر خود لازم معاذ الخ مات و راہنہ مائی ہائی استبداد را ہی کہ انقدرم جناب آقای

دکتر تبریز پیغم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضیٰ انزلی نیرد کہ بلند مرتبہ

واری ای این پروژہ میانی بودند کمال تشکر و قدردانی را داشتہ باشم.

و قدردان حمایت و تشویق خانہ علم دہ تمام مرا حال زندگی ام میباشد.

تعهدنامه

اینجانب **خالد امیرپور** دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده‌ی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مطالعه نانوذرات اکسید قلع آلائیده با بورن تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمدابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارایه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضاء دانشجو:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این تحقیق تجربی ابتدا نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با در صدهای مختلف بورن با روش سل-ژل با استفاده از مواد اولیه کلرید قلع و اسید بوریک سنتز شد و خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده بوسیله دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی UV-Vis و طیف سنجی FT-IR مشخصه‌یابی شدند. پارامترهای متغیر در این تحقیق تأثیر آلاینش، درصد آلاینش و دمای بازپخت می باشند.

طیف XRD نمونه‌ها نشان دادند که نمونه‌هایی بس بلوری با ساختار روتایل تتراگونال تشکیل شدند. اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش درصد آلاینش اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش و با افزایش دمای بازپخت و زمان بازپخت افزایش می‌یابد. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان دادند که اندازه‌ی دانه‌ها در مقیاس نانو هستند. گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از طیف بازتابی UV تعیین شد و نتایج نشان داد که با افزایش اندازه‌ی دانه‌ها گاف انرژی افزایش می‌یابد. برای بررسی بیشتر ساختار ذرات طیف FT-IR نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. قله‌های جذبی موجود در طیف FT-IR حضور بلورهای SnO_2 را تأیید می‌کند.

کلید واژه‌ها: اکسید قلع، سل-ژل، آلاینش، نانوذرات

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- امیرپور، خالد؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ (۱۳۹۲)

Synthesis and structural properties of pure and Boron doped SnO_2 »

nanoparticles»، شانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه بابلسر.

۲- امیرپور، خالد؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ (۱۳۹۲) «خواص اپتیکی نانوذرات

اکسید قلع آلاینده با بورن»، بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه صنعتی

شیراز.

۱ فصل اول	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ اکسید های فلزی	۴
۳-۱ اکسید قلع	۴
۴-۱ خواص فیزیکی اکسید قلع	۵
۱-۴-۱ ساختار بلور اکسید قلع	۵
۲-۴-۱ خواص نوری و الکتریکی	۵
۵-۱ روش های سنتز نانوذرات اکسید قلع	۶
۶-۱ روش سل-ژل	۷
۱-۶-۱ عوامل مؤثر در فرآیند سل-ژل	۱۰
۲ فصل دوم	۱۳
۱-۲ روش های مشخصه یابی نمونه ها	۱۴
۲-۲ پراش پرتو ایکس	۱۴
۳-۲ میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۱۷
۴-۲ طیف سنجی ناحیه ی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)	۱۸
۵-۲ طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)	۲۰
۱-۵-۲ دستگاه های طیف سنج مادون قرمز تفکیکی	۲۰
۱-۵-۲-۱ طیف سنج های تبدیل فوریه	۲۱
۲-۵-۲ آماده سازی نمونه برای طیف سنجی مادون قرمز	۲۲
۶-۲ مروری بر مقالات مرتبط با خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع	۲۳
۱-۶-۲ بررسی اثر دمای بازپخت	۲۳
۲-۶-۲ بررسی اثر آلاینش و روش سنتز	۲۷
۳ فصل سوم	۳۵
۱-۳ کوره الکتریکی تیوبی	۳۶
۲-۳ دستگاه پرس	۳۶
۳-۳ تهیه نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با بورن به روش سل-ژل	۳۷
۱-۳-۳ مواد اولیه	۳۷
۲-۳-۳ تهیه محلول	۳۸
۳-۳-۳ تهیه قرص	۴۰
۴ فصل چهار نتایج و بحث	۴۱
۱-۴ مقدمه	۴۲

۲-۴	بررسی تأثیر آلایش بورن بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع.....	۴۲
۱-۲-۴	بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های XRD.....	۴۲
۲-۲-۴	بررسی تصاویر FESEM.....	۴۷
۳-۲-۴	خواص اپتیکی.....	۴۹
۴-۲-۴	بررسی طیف‌های FT-IR.....	۵۱
۳-۴	بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع.....	۵۳
۱-۳-۴	مقایسه نمونه‌های خالص.....	۵۴
۱-۱-۳-۴	بررسی خواص ساختاری با استفاده از طیف‌های XRD.....	۵۴
۲-۱-۳-۴	بررسی تصاویر FESEM.....	۵۷
۳-۱-۳-۴	بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها.....	۵۸
۴-۱-۳-۴	بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها.....	۶۰
۲-۳-۴	مقایسه نمونه‌های آلاییده با ۱٪ بورن.....	۶۱
۱-۲-۳-۴	بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها.....	۶۱
۲-۲-۳-۴	بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها.....	۶۵
۳-۲-۳-۴	بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها.....	۶۵
۴-۲-۳-۴	بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها.....	۶۷
۳-۳-۴	مقایسه نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورن.....	۶۸
۱-۳-۳-۴	بررسی خواص ساختاری با استفاده از طیف XRD.....	۶۸
۲-۳-۳-۴	بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها.....	۷۱
۳-۳-۳-۴	بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها.....	۷۱
۴-۳-۳-۴	بررسی طیف‌های FTIR.....	۷۳
۴-۳-۴	مقایسه نمونه‌های آلاییده با ۵٪ بورن.....	۷۴
۱-۴-۳-۴	بررسی خواص ساختاری با استفاده از طیف XRD.....	۷۴
۲-۴-۳-۴	بررسی تصاویر FESEM.....	۷۷
۳-۴-۳-۴	بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها.....	۷۷
۴-۴-۳-۴	بررسی طیف FTIR نمونه‌ها.....	۷۹
۴-۴	مقایسه کلی نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۳۵۰°C و ۴۰۰°C.....	
۵-۴	بررسی تأثیر مدت زمان بازپخت بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع آلاییده با ۳٪ بورن.....	۸۱
۱-۵-۴	بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از طیف XRD.....	۸۲
۲-۵-۴	بررسی تصاویر FESEM.....	۸۵
۳-۵-۴	بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها.....	۸۶
۴-۵-۴	بررسی طیف‌های FT-IR.....	۸۸
۹۲	مراجع.....	

شکل ۱-۱: رهیافت های موجود برای تولید نانوساختارهای مختلف: سمت راست بالا به پایین و سمت چپ پایین با بالا [۱].....	۳
شکل ۲-۱: نحوه ی آرایش اتم های قلع و اکسیژن در سلول واحد ساختار بلوری اکسید قلع [۳].....	۵
شکل ۳-۱: مراحل فرآیند سل-ژل [۱۰].....	۹
شکل ۱-۲: طیف تابش الکترومغناطیس [۱۲].....	۱۴
شکل ۲-۲: پراش پرتو ایکس توسط یک بلور [۲].....	۱۵
شکل ۳-۲: پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه [۱۵].....	۱۶
شکل ۴-۲: الف) نمایی از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ب) طرحواره ی از چگونگی حرکت پرتوالکترونی در یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۱۷].....	۱۸
شکل ۵-۲: نمایی از یک دستگاه طیف سنج uv-vis [۱۹].....	۱۹
شکل ۶-۲: تصویر شماتیک از اجزاء داخلی طیف سنج مادون قرمز [۲۸].....	۲۱
شکل ۷-۲: طیف XRD نانوذرات اکسید قلع تهیه شده در دماهای مختلف [۱۴].....	۲۴
شکل ۸-۲: نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ محاسبه شده از طیف XRD نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف [۱۴].....	۲۴
شکل ۹-۲: طیف جذبی نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف [۱۴].....	۲۵
شکل ۱۰-۲: نمودار نوعی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دمای 673K [۱۴].....	۲۶
شکل ۱۱-۲: تصویر TEM نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دمای بازپخت 673 [۱۴].....	۲۶
شکل ۱۲-۲: طیف XRD نانوذرات SnO_2 آلاپیده با در صدهای مختلف Fe^{3+} : الف) سری SGC ب) سری SGH [۲۱].....	۲۸
شکل ۱۳-۲: تغییرات اندازه ی بلورکها بر حسب درصد مولی آهن برای نمونه های SnO_2 سری SGH و سری SGC [۲۱].....	۲۸

- شکل ۲-۱۴: طیف XRD نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف: الف) SGH^۰ ب) [۲۱] SGH^۱. ۳۰
- شکل ۲-۱۵: طیف XRD نمونه‌های در دماهای مختلف: الف) SGC^۰ ب) [۲۱] SGC^۱. ۳۰
- شکل ۲-۱۶: طیف FT-IR نمونه‌ها: الف) سری SGC ب) سری SGH [۲۱]. ۳۱
- شکل ۲-۱۷: طیف بازتابی نمونه های آلاییده با درصدهای مختلف: الف) SGC ب) SGH [۲۱]. ۳۲
- شکل ۲-۱۸: طیف XRD نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف: a) ۱۲۰ °C (b) ۲۰۰ °C (c) ۲۵۰ °C. ۳۳
- [۲۲]..... ۳۳
- شکل ۲-۱۹: طیف جذبی نانوذرات SnO_۲ سنتز شده در دماهای مختلف: a) ۱۲۰ °C (b) ۲۰۰ °C (c) ۲۵۰ °C. ۳۴
- [۲۲] °C..... ۳۴
- شکل ۲-۲۰: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف: a) ۱۲۰ °C (b) ۲۰۰ °C (c) ۲۵۰ °C. ۳۴
- [۲۲]..... ۳۴
- شکل ۳-۱: کوره‌ی الکتریکی تیوبی موجود در دانشگاه شاهرود. ۳۶
- شکل ۳-۲: الف) دستگاه پرس موجود در دانشگاه شاهرود ب) قالب استوانه‌ای. ۳۷
- شکل ۳-۳: محلول شیری رنگ. ۳۸
- شکل ۳-۴: ماده نهایی بدست آمده. ۳۹
- شکل ۳-۵: فلوجارت سنتز نانوذرات اکسید قلع تهیه شده در این کار. ۳۹
- شکل ۴-۱: طیف‌های XRD نمونه‌های خالص و آلاییده با بورن: الف) خالص ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪. ۴۳
- شکل ۴-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های خالص و آلاییده با درصد مختلف بورن. ۴۴
- شکل ۴-۳: نمودارهای رسم شده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال: الف) خالص و آلاییده با ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورن. ۴۶
- شکل ۴-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های SnO_۲ آلاییده با درصدهای مختلف بورن: الف) خالص و آلاییده با ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورن. ۴۸
- شکل ۴-۵: طیف‌های بازتاب نمونه‌های اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای آلایش مختلف بورن. ۴۹
- شکل ۴-۶: نمودارهای $h\nu \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right)^2$ برحسب $h\nu$ برای نمونه‌های SnO_۲ خالص و آلاییده با درصدهای مختلف بورن: الف) خالص و آلاییده با ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورن. ۵۰

- شکل ۴-۷: طیف‌های FT-IR (نمونه‌ها: الف) خالص و آلاینده با ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورون. ۵۳.....
- شکل ۴-۸: طیف‌های XRD نوعی نانوذرات خالص کلسینه شده در دمای °C ۳۵۰ و °C ۴۰۰. ۵۵.....
- شکل ۴-۹: نمودارهای مربوط به محاسبات ویلیامسون-هال نانوذرات SnO_۲ کلسینه شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۵۶.....
- شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM از نانوذرات SnO_۲ خالص کلسینه شده در دماهای: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۵۸.....
- شکل ۴-۱۱: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع خالص بازپخت شده در دماهای مختلف. ۵۹.....
- شکل ۴-۱۲: نمودارهای
$$\left[hv \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right]^2$$
 برحسب $h\nu$ نانوذرات SnO_۲ خالص بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۵۹.....
- شکل ۴-۱۳: طیف‌های FT-IR نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۶۱.....
- شکل ۴-۱۴: طیف XRD نانوذرات آلاینده ۱٪ کلسینه شده در دمای °C ۳۵۰ و °C ۴۰۰. ۶۲.....
- شکل ۴-۱۵: نمودارهای رسم شده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های SnO_۲ آلاینده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۶۴.....
- شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نمونه‌های SnO_۲ آلاینده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۶۵.....
- شکل ۴-۱۷: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای °C ۳۵۰ و °C ۴۰۰. ۶۶.....
- شکل ۴-۱۸: نمودارهای بدست آمده با استفاده از رابطه (۲-۸) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_۲ آلاینده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۶۶.....
- شکل ۴-۱۹: طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلاینده ۱٪ با بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۶۷.....
- شکل ۴-۲۰: طیف XRD نمونه‌های آلاینده با ۳٪ بورون بازپخت شده در دماهای °C ۳۵۰ و °C ۴۰۰. ۶۸.....
- شکل ۴-۲۱: نمودارهای رسم شده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های SnO_۲ آلاینده با ۳٪ بورون و بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) °C ۳۵۰ ب) °C ۴۰۰. ۷۰.....

- شکل ۴-۲۲: تصاویر SEM نانوذرات SnO_2 آلاینده با ۳٪ کلسینه شده در دماهای: الف) 350°C ب) 400°C ۷۱.
- شکل ۴-۲۳: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع آلاینده با ۳٪ بورن بازپخت شده در دماهای مختلف. ۷۲.....
- شکل ۴-۲۴: نمودارهای بدست آمده از رابطه (۲-۸) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2 آلاینده با ۳٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C ۷۲.....
- شکل ۴-۲۵: طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلاینده با ۳٪ بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C ۷۴.....
- شکل ۴-۲۶: طیف‌های XRD نوعی نانوذرات آلاینده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C ۷۴.....
- شکل ۴-۲۷: نمودارهای مربوط به محاسبات ویلیامسون-هال نانوذرات SnO_2 آلاینده ۵٪ کلسینه شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C ۷۶.....
- شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM از نانوذرات SnO_2 آلاینده با ۵٪ در دماهای: الف) 350°C ب) 400°C ۷۷.....
- شکل ۴-۲۹: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع آلاینده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف. ۷۸.....
- شکل ۴-۳۰: نمودارهای بدست آمده از رابطه (۲-۸) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2 آلاینده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C ۷۸.....
- شکل ۴-۳۱: طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلاینده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C ۸۰.....
- شکل ۴-۳۲: طیف‌های XRD نانوذرات SnO_2 آلاینده با ۳٪ بورن بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف. ۸۲.....
- شکل ۴-۳۳: نمودارهای رسم شده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های SnO_2 آلاینده با ۳٪ بورون بازپخت شده در مدت زمان‌های مختلف: الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت. ۸۴.....
- شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نانوذرات SnO_2 بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف: الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت. ۸۶.....
- شکل ۴-۳۵: طیف UV-Vis نمونه‌ها با زمان‌های کلسینه‌ی مختلف. ۸۷.....
- شکل ۴-۳۶: نمودارهای بدست آمده از رابطه (۲-۱۶) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2 آلاینده با ۳٪ بورون بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف: الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت. ۸۸.....

شکل ۴-۳۷: طیف FTIR نانوذرات SnO_2 آلاینده-۳٪ با بورن کلسینه شده در زمان‌های مختلف: الف) ۱

ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت..... ۸۹

فهرست جداول

صفحه

جدول ۱-۱: مقایسه فرآیندهای پیشرفته‌ی تولید پودرها [۹].....	۶
جدول ۱-۲: اندازه‌ی دانه، کرنش، پارامترهای شبکه a و c و شعاع ذره و گاف نواری نانوذرات SnO _۲ سنتز شده در دماهای بازپخت مختلف [۱۴].....	۲۵
جدول ۲-۲: اندازه‌ی بلورک‌های بازپخت شده در دماهای مختلف [۲۱].....	۳۰
جدول ۱-۳: مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسید قلع.....	۳۷
جدول ۱-۴: پارامترهای قابل محاسبه با داده‌های XRD.....	۴۵
جدول ۲-۴: اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه، حجم سلول واحد، چگالی دررفتگی ها و کرنش نانوذرات SnO _۲ خالص و آلائیده با بورن.....	۴۷
جدول ۳-۴: گاف انرژی نانوذرات SnO _۲ خالص و آلائیده با بورن.....	۵۱
جدول ۴-۴: پارامترهای محاسبه با استفاده از داده های XRD برای نمونه‌های SnO _۲ خالص بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C.....	۵۵
جدول ۵-۴: اندازه‌ی بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه، حجم سلول واحد، چگالی دررفتگی ها و کرنش نانوذرات SnO _۲ خالص.....	۵۷
جدول ۶-۴: پارامترهای قابل محاسبه با استفاده از داده های XRD.....	۶۳
جدول ۷-۴: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلائیده با ۱٪ بورون و بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C.....	۶۴
جدول ۸-۴: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده‌های XRD اندازه‌گیری شده از نمونه‌ها.....	۶۹
جدول ۹-۴: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلائیده با ۳٪ بورون و بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C.....	۷۰
جدول ۱۰-۴: پارامترهای محاسبه با استفاده از داده های XRD برای نمونه های آلائیده با ۵٪ بورون.....	۷۵
جدول ۱۱-۴: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلائیده با ۵٪ بورون و بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C.....	۷۶

جدول ۴-۱۲: پارامترهای مختلف محاسبه شده برای نمونه‌ها. ۸۱

جدول ۴-۱۳: پارامترهای محاسبه با استفاده از داده‌های XRD برای نمونه های آلاینده با ۳٪ بورون با مدت

زمان‌های بازپخت مختلف. ۸۳

جدول ۴-۱۴: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلاینده با ۳٪

بورون و بازپخت شده در دما °C ۳۵۰ برای مدت زمان‌های مختلف. ۸۵

۱ فصل اول

مقدمه‌ای بر اکسید قلع

۱-۱ مقدمه

هر ماده‌ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر یکی از ابعاد این ماده کمتر از ۱۰۰ nm باشد این ماده نانو ساختار نامیده می‌شود. به بعدی که در مقیاس نانو نباشد اصطلاحاً بعد آزاد گفته می‌شود، زیرا هر مقداری می‌تواند داشته باشد.

نانو ساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به سه گروه صفربعدی، یک‌بعدی و دوبعدی تقسیم می‌شوند. نانو مواد صفربعدی در هر سه بعد دارای اندازه‌ی نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانوذرات گفته می‌شود. عوامل تأثیر گذار بر خواص نانوذرات، اندازه و جنس ذرات می‌باشند. نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل سازی (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و...)، پزشکی (دارورسانی، ساخت داروهای جدید، تشخیص علائم بیماری‌ها و...)، تصفیه‌ی آب و فاضلاب، الکترونیک، صنایع نظامی و... دارند.

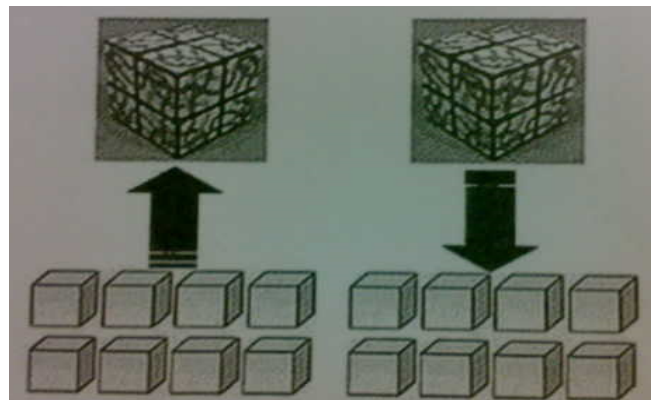
نانومواد تک‌بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها و نانوالیاف‌ها همگی جزو مواد نانو ساختار تک‌بعدی می‌باشند. عوامل مؤثر روی خواص نانو ساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر آن‌ها می‌باشد. مهمترین ویژگی نانو ساختارهای تک بعدی فلزی هدایت الکتریکی آنها در راستای محور سیم می‌باشد. نانو سیم‌ها بر حسب روش ساخت می‌توانند بلوری و یا بی‌شکل^۱ باشند. نانو سیم‌ها کاربردهای زیادی در ساخت رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزهای بسیار کوچک، ساخت دیودهای نور گسیل^۲ (LED)، تشخیص بیماری‌ها، المان‌های حسگری، حافظه‌های مغناطیسی و نظایر آنها دارند. نانو مواد دو بعدی دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو شامل لایه‌های نازک^۳ یا پوشش‌های سطحی

^۱ Amorphous

^۲ Light emitting diodes

^۳ Thin films

می‌باشند. نانو پوشش‌ها لایه‌هایی با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند که می‌توانند به صورت پوشش روی سطوح دیگر انباشت شوند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آن‌ها شوند. نانوساختارها را می‌توان با روش‌های مختلف تولید نمود. این روش‌ها را می‌توان در دو گروه کلی روش‌های بالا به پایین^۴ و پایین به بالا^۵ تقسیم بندی نمود. روش‌های از بالا به پایین شامل روش‌هایی است که در آن‌ها نانو ساختارها مستقیماً از مواد معمولی و درشت مقیاس تهیه می‌شوند. در این روش‌ها مواد را خرد و آن‌ها را به ابعاد نانو تبدیل می‌کنند. اکثر روش‌های از بالا به پایین شامل روش‌های فیزیکی از قبیل آسیاب کاری، سایش و لیتوگرافی می‌باشند که با استفاده از تغییر شکل‌های مکانیکی مواد را به ابعاد نانو می‌رسانند. روش‌های از پایین به بالا به معنی شروع کردن از مقیاس‌های زیر نانو و رسیدن به ابعاد نانو می‌باشد. در این روش‌ها اتم‌ها و اجزاء مولکولی به عنوان مواد آغازگر می‌باشند که طی واکنش‌های شیمیایی فرآیندهای هسته‌زایی منجر به رشد و تشکیل ذراتی در ابعاد نانو می‌شوند. تولید نانوساختارها با استفاده از دو رهیافت بالا به پایین و پایین به بالا، به صورت طرح‌واره در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۱].



شکل ۱-۱: رهیافت‌های موجود برای تولید نانوساختارهای مختلف: سمت راست بالا به پایین و سمت چپ پایین به بالا [۱].

^۴ Top to down

^۵ Bottom up

۲-۱ اکسید های فلزی

امروزه روش‌های موفقیت‌آمیز بسیار زیادی برای سنتز نانوذرات آلی و غیرآلی^۶ وجود دارد. در میان نانوذرات مختلف غیرعالی، نانوذرات اکسید فلزی^۷ به خصوص از هر منظر علمی و فناوری مورد توجه پژوهشگران قرار دارند. مشخصه‌های منحصر به فرد اکسیدهای فلزی آن‌ها را در زمره‌ی مواد دارای خواص نوری، الکتریکی، فوتوالکترونیکی، کاتالیستی و مغناطیسی قرار داده است. اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو می‌توانند دارای خواص بهبود یافته یا کاملاً جدید در مقایسه با مواد در مقیاس بزرگ‌شان باشند. این خواص آن‌ها را برای کاربردهای گوناگون مناسب کرده است [۲].

۳-۱ اکسید قلع

اکسید قلع یک ترکیب شیمیایی شامل قلع و اکسیژن می‌باشد. SnO_2 یک نیم‌رسانای شفاف با گاف نواری^۸ پهن است که مقدار آن در دمای ۳۰۰ کلوین، ۳/۶ eV گزارش شده است. اکسید قلع ماده‌ای با خواص میکروساختاری و الکتریکی بسیار جالب است که آن را به ماده‌ای مفید برای کاربردهای مختلف کاتالیستی و ابزارهای الکتروشیمیایی مانند حسگرها تبدیل کرده است. بخش عمده‌ای از توانایی‌های SnO_2 از چند ظرفیتی بودن اتم قلع ناشی می‌شود که اجازه‌ی تغییرات در رفتار شیمیایی را می‌دهد. این تغییرات در رفتار شیمیایی SnO_2 می‌تواند به سازگاری این ماده برای کاربردهای خاص کمک نماید [۳].

^۶ Organin and inorganic

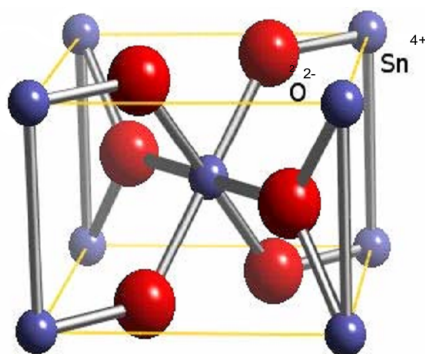
^۷ Metal-Oxides

^۸ Band gap

۴-۱ خواص فیزیکی اکسید قلع

۱-۴-۱ ساختار بلور اکسید قلع

ساختار بلوری روتایل اکسید قلع، یک سلول واحد تتراگونال با گروه فضایی $P4_2/mnm$ است که ثابت‌های شبکه آن بترتیب $a=b=4.731 \text{ \AA}$ و $c=3.186 \text{ \AA}$ هستند. سلول واحد اکسید قلع در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در ساختار SnO_2 ، هر اتم قلع توسط ۶ اتم اکسیژن و هر اتم اکسیژن توسط ۳ اتم قلع احاطه شده اند. هر سلول واحد شامل ۲ اتم قلع و ۴ اتم اکسیژن است. اتم‌های اکسیژن در گوشه‌های یک هشت‌وجهی منتظم و اتم‌های قلع در گوشه‌های یک مثلث متساوی‌الاضلاع جای گرفته‌اند [۳].



شکل ۱-۲: نحوه‌ی آرایش اتم‌های قلع و اکسیژن در سلول واحد ساختار بلوری اکسید قلع [۳].

۱-۴-۲ خواص نوری و الکتریکی

اکسید قلع یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فلزی است که به طور گسترده در ساخت نمایشگرهای صفحه تخت، سلولهای خورشیدی و حسگرهای گازی به کار می‌رود. اکسید قلع یک اکسید رسانای شفاف^۹ (TCO) محسوب می‌شود. SnO_2 شفافیت زیادی در ناحیه‌ی مرئی و بازتاب زیادی نیز در ناحیه‌ی IR دارد. SnO_2 همچنین مقاومت الکتریکی کمی دارد [۴]. رسانایی الکتریکی در جامدات شفاف فقط

^۹ Transparent conducting oxide

در تعداد کمی از اکسیدهای فلزی نظیر SnO_2 و In_2O_3 گزارش شده است. رسانندگی جامدات شفاف به وجود ترازهای دهنده‌ی سطحی نزدیک نوار رسانش^{۱۰} ناشی از تهی‌جاها^{۱۱} اکسیژن نسبت داده شده است [۵]. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای اصلاح مشخصه‌های مواد آلاینش آنها با عناصری نظیر Co , Al , Mg , Cu , Fe می‌باشد. این آلاینده‌ها می‌توانند باعث پایداری سطح و کاهش اندازه دانه‌ها شوند [۶]. آلاینده‌های خارجی می‌توانند غلظت حامل‌ها را افزایش داده و در نتیجه رسانندگی را بهبود بخشند. از کاتیون آنتیموان (Sb) و از آنیون فلوئورین (F) به عنوان آلاینده برای بهبودی رسانندگی در اکسید قلع استفاده می‌شود [۷]. اخیراً خواص اپتیکی نانوذرات اکسید قلع مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. خواص نهایی نانوذرات SnO_2 آلاینده با ناخالصی به جنس ناخالصی و روش سنتز بستگی دارد.

۱-۵ روش‌های سنتز نانوذرات اکسید قلع

چندین روش برای سنتز نانوذرات اکسید قلع شامل: روش سل - ژل، واکنش حالت جامد، تکنیک مایکروویو، انباشت شیمیایی، خوداحتراقی، هیدروترمال گزارش شده است [۸]. در جدول ۱-۱ بعضی از پارامترهای مرتبط با هر یک از این روش‌ها با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۱-۱: مقایسه فرآیندهای پیشرفته‌ی تولید پودرها [۹].

هیدروترمال	رسوب دهی	سل-ژل	واکنش حالت جامد	
متوسط	متوسط	زیاد	کم-متوسط	هزینه
خوب-عالی	خوب	عالی	ضعیف	کنترل ترکیب
خوب	متوسط	متوسط	ضعیف	کنترل شکل
> ۹۹/۵	> ۹۹/۵	> ۹۹/۹۹	< ۹۹/۵	درصد خلوص (%)
خیر	بله	بله	بله	نیاز به گلستیناسیون
خیر	بله	بله	بله	نیاز به آسیاب

^{۱۰} Conduction band

^{۱۱} Oxygen vacancies

در ادامه از میان این روش‌ها به تشریح روش سل-ژل پرداخته شده است. نمونه‌های بررسی شده در این پایان‌نامه به روش سل-ژل تهیه شده‌اند.

۱-۶ روش سل-ژل^{۱۲}

روش سل-ژل یک روش شیمیایی-فیزیکی مرسوم در تهیه نانوذرات و لایه‌های نازک اکسیدی و سرامیکی است. قبل از تعریف این فرآیند بهتر است با تعریف چند اصطلاح آشنا شویم:

▪ سوسپانسیون: مخلوط معلق جامد در مایع به شرطی که ذرات جامد معلق در آن بالای حدود ۱ میکرومتر باشند.

▪ کلویید: مخلوط‌های معلق جامد در مایع، معمولاً در این سیستم ذرات جامد بسیار ریزتر و کوچک‌تر از حدود ۱۰۰ نانومتر هستند.

▪ سرامیک: در علم مواد، مواد به دسته فلز، سرامیک و پلیمر تقسیم‌بندی می‌شوند. به صورت خیلی ساده سرامیک‌ها به صورت ترکیبات عناصر فلزی با عناصر غیرفلزی تعریف می‌شوند. اکسید فلزات، کاربید فلزات و نیتريد فلزات اکثراً سرامیک هستند.

▪ سل: کلوییدی که در مایع معلق شده است، سل نامیده می‌شود. ویژگی سل رنگ شیری آن و پایداری است.

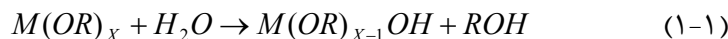
▪ ژل: یک حالت بین مایع و جامد است که شکل خود را حفظ می‌کند.

فرآیند سل-ژل فرآیند جدیدی در سنتز مواد نمی‌باشد. در اواسط دهه ۱۸۰۰ میلادی گزارش‌هایی مبنی بر هیدرولیز خودبخودی کلرید سیلیسیم، با قراردادن آن در یک ظرف درباز ارائه شدند. در سال ۱۹۸۵ میلادی روش سل-ژل برای بررسی مطالعه تعادل فازي به عنوان دریچه‌ی جدیدی

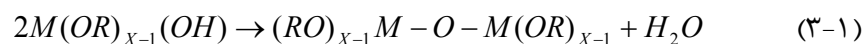
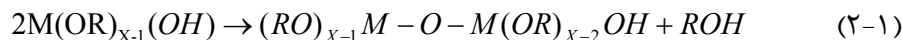
^{۱۲} Sol-Gel method

در علم سرامیک به کار گرفته شد.

فرایند سل-ژل به طور مرسوم با هیدرولیز و چگالش شدن الکوکسیدهای^{۱۳} فلزی انجام می‌شود. فرمول عمومی الکوکسیدهای فلزی، بصورت $M(OR)_X$ است (یون الکوکسید یک الکل است) که در آن M یک فلز، X معرف ظرفیت آن و R معرف گروه‌های هیدروکربنی می‌باشد. الکوکسیدهای فلزی از واکنش یک ترکیب فلزی مثل فلز خالص، هیدروکسید فلزی، اکسید فلزی یا هالید فلزی با الکل تولید می‌شوند. به دلیل سهولت هیدرولیز الکوکسیدهای فلزی، این مواد انتخاب مناسبی برای استفاده در فرایند سل-ژل هستند. با انجام فرایند هیدرولیز یک الکوکسید، گروه هیدروکسیدی آب جایگزین الکوکسید شده و الکل شکل می‌گیرد:



در حین انجام هیدرولیز سل شکل گرفته و در ادامه با انجام واکنش چگالش (پلیمریزاسیون)، ژل تشکیل می‌شود.



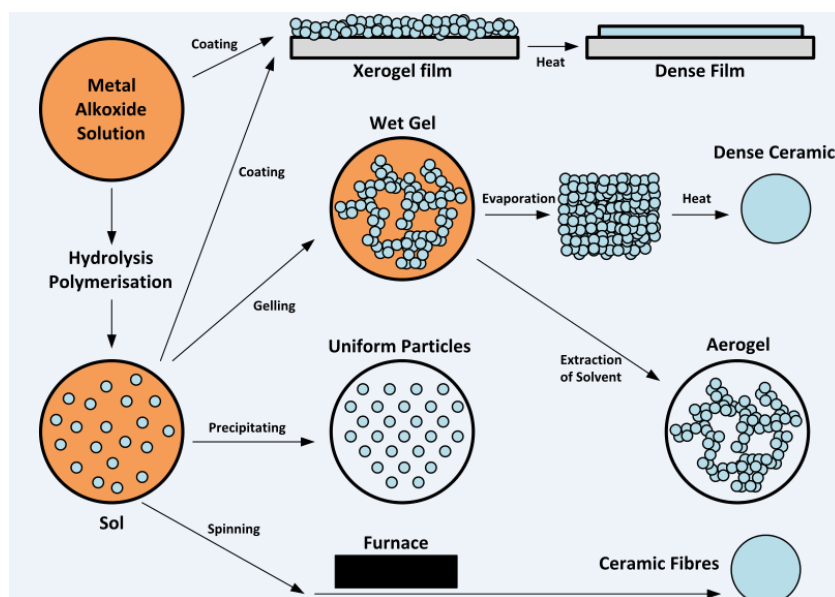
در حقیقت در حین انجام این واکنش‌ها، دو جزء هیدولیز شده به هم پیوسته و آب یا الکل آزاد می‌شود. در این واکنش M می‌تواند اتم‌هایی نظیر Co, Ni, Cu, Ta, Pb, Sn, Zn, Ti, Al, Si و R یک گروه الکیل مانند متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و غیره باشد.

فرایند سل-ژل شامل مراحل زیر است که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است:

- مخلوط کردن پیش ماده‌ها

^{۱۳} Alkoxide

- فرآیند شکل‌دهی یا تشکیل سل
- ژل شدن
- عمل آوری
- خشک‌سازی
- آب‌زدایی یا تثبیت شیمیایی



شکل ۱-۳: مراحل فرآیند سل-ژل [۱۰].

در مرحله خشک‌سازی آب موجود در ساختار از بین می‌رود که محصول این مرحله یک شبکه متخلخل به نام آیروژل^{۱۴} است. پس از مرحله خشک‌سازی مرحله کلسینه کردن انجام می‌شود تا پیوندهای سطحی از بین برود.

^{۱۴} Aerogel

۱-۶-۱ عوامل مؤثر در فرآیند سل-ژل

عوامل مختلفی در فرآیند سل-ژل دخالت دارند که بعضی از آنها عبارتند از:

- دما
 - غلظت واکنش‌گرها
 - ماهیت و غلظت کاتالیزورها
 - نوع و قطبیت حلال
 - نسبت گروه الکوکسید با آب
 - زمان واکنش و درجه حرارت عمل‌آوری
 - درجه حرارت خشک کردن و عملیات حرارتی
 - اثر PH محلول
 - گروه‌های الکوکسیدی
- از مزایای روش سل-ژل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:
- عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت در فرآیند سل-ژل
 - تولید نمونه‌های با درجه خلوص بالا
 - درجه بالای همگن سل به دلیل انجام واکنش در محیط مایع
 - تنوع محصولات تولیدی
 - سنتز مواد سرامیکی و موادی که به طور معمول در دمای پایین قابل تهیه نیستند.

- تهیه سطوح با درصد تخلخل قابل کنترل (با تغییر دما، زمان و یا به کار بردن قالب‌های پلیمری)
از جمله معایب روش سل-ژل نیز عبارتند از:
- قیمت بالای پیش‌ماده‌ها از قبیل الکوکسیدهای فلزی
- زمان بر بودن مراحل واکنش مخصوصاً مرحله عمل‌آوری
- چروک خوردگی یا شکستگی در سطح لایه‌های ایجاد شده و تکه تکه شدن نمونه در صورت ایجاد شوک‌های حرارتی و یا تبخیر ناگهانی حلال [۱].

۲ فصل دوم

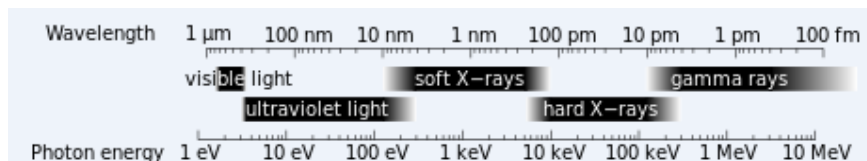
مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید قلع و مروری بر مقالات

۲-۱ روش‌های مشخصه‌یابی نمونه‌ها

امروزه بررسی ویژگی‌ها و خواص مواد بدون مطالعه‌ی ریزساختار امکان‌پذیر نیست. بررسی آرایش اتمی به همراه آنالیز موضعی، اطلاعات ارزشمندی برای درک کامل خواص فیزیکی و رفتار مواد و طراحی مواد نو و پیش‌بینی خواص مورد نیاز فراهم می‌نماید. توسعه‌ی دنیای نانو مرهون پیشرفت و تکامل ابزار شناسایی ریزساختار و خواص موضعی مواد می‌باشد. در این پایان‌نامه خواص ساختاری نمونه‌های SnO_2 سنتز شده بروش سل-ژل به وسیله اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس^{۱۵} (XRD)، تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی^{۱۶} (FESEM)، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی ناحیه فرابنفش-مرئی UV-Visible و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^{۱۷} (FT-IR) بررسی شده است.

۲-۲ پراش پرتو ایکس

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیسی در محدوده‌ی بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارد (شکل ۲-۱). با استفاده از امواج الکترومغناطیسی در این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعات کلیدی در خصوص خواص ساختاری و ترکیب عناصر مواد مختلف بدست آورد [۱۱].



شکل ۲-۱: طیف تابش الکترومغناطیس [۱۲].

چون طول موج‌های پرتو ایکس در حدود فواصل بین اتمی در مواد بلوری است، بنابراین مواد بلوری در مقابل پرتو ایکس نقش توری پراش را ایفا می‌کنند (شکل ۲-۲). پراش پرتو از صفحات بلوری با

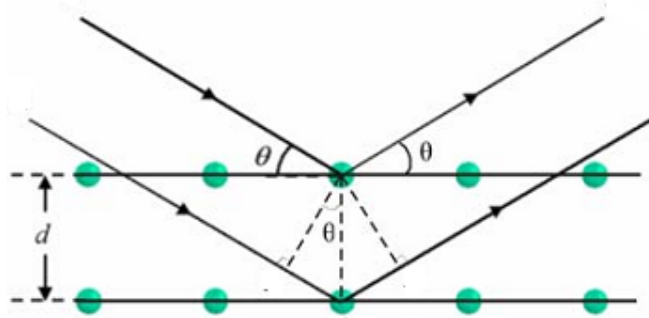
^{۱۵} X-ray diffraction

^{۱۶} Field Emission Scanning electron microscope

^{۱۷} Fourier transform infrared spectroscopy

رابطه براگ^{۱۸} (رابطه ۱-۲) توصیف می‌شود:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1-2)$$



شکل ۲-۲: پراش پرتو ایکس توسط یک بلور [۲].

در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور، θ زاویه پراش، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو x فرودی است [۱۳]. با معلوم بودن d و استفاده از رابطه‌ی (۲-۲) برای ساختار کریستالی روتایل با سلول واحد تتراگونال می‌توان ثابت‌های شبکه a ، c ماده مورد نظر را محاسبه کرد [۱۴]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

مفیدترین الگو برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، استفاده از پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه^{۱۹} است که طرح شماتیک آن در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. پهنای قله در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس دهنده بلوری بستگی دارد. فرمول شرر^{۲۰} (۳-۲)، اندازه ی بلورک‌ها را بر حسب پهنای

قله پراش اشعه‌ی ایکس در نصف ارتفاع بیشینه را بدست می‌دهد:

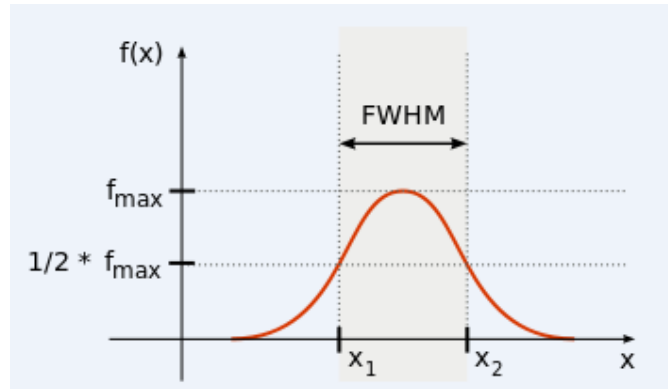
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

^{۱۸} Bragg

^{۱۹} Full Width at Half Maximum (FWHM)

^{۲۰} Scherrer formula

در این رابطه $K=0.9$ ، D اندازه‌ی بلورک‌ها، λ طول موج اشعه ایکس فرودی و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه است (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲: پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه [۱۵].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۴-۲) \quad \text{چگالی در رفتگی‌ها نیز از رابطه روبرو محاسبه می شود:}$$

در این رابطه D اندازه بلورک است.

با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال و الگوی پراش پرتو ایکس نیز می توان اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها و همچنین کرنش^{۲۱} ذرات پودر سنتز شده را بدست آورد. رابطه‌ی ویلیامسون-هال به شکل

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \varepsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda} \quad (۵-۲) \quad \text{زیر می باشد.}$$

در این رابطه ε کرنش، $K=0.9$ ، D اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها، λ طول موج اشعه ایکس فرودی و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه است. همان‌طور که از نوع معادله مشخص است اگر داده‌های مربوط به $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ بر حسب $\frac{4 \sin \theta}{\lambda}$ برای قله‌های مختلف مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس در زوایای مختلف، رسم شود از روی شیب آن می توان کرنش و از روی عرض از مبدأ آن می‌توان اندازه‌ی

^{۲۱} Strain

میانگین بلورک‌ها را تعیین کرد. چنین خطی به نمودار ویلیامسون-هال موسوم است [۱۶].

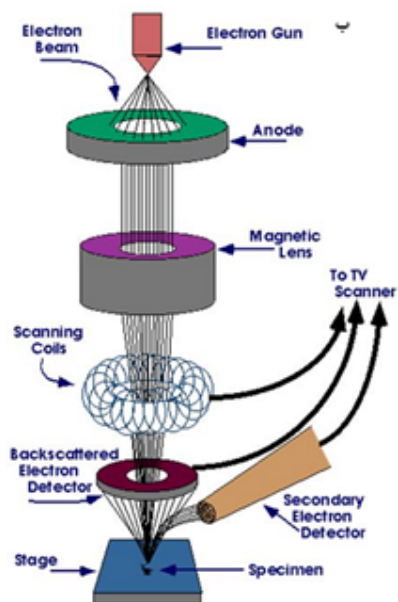
۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

شکل ۵-۲ نمایی از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه طرح‌واره‌ای از آن را نشان می‌دهد. یک میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل منبع الکترون، لنزهای الکترومغناطیسی، نگهدارنده، کنترل‌کننده نمونه، سیستم دید و عکس‌برداری و آشکارسازهای مختلف می‌باشد (شکل ۴-۲-ب). در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی منبع تولید الکترون میله‌ای با نوک بسیار تیز (با قطری در حدود $2000-200 \text{ \AA}$) می‌باشد. هنگامیکه این کاتد در یک پتانسیل منفی بالا قرار گیرد، میدان الکتریکی در نوک میله به قدری قوی خواهد بود ($E > 10^7 \text{ v/m}$) که سد پتانسیل برای الکترون‌ها بسیار باریک شده و ارتفاع آن نیز کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه، الکترون‌ها از میان این سد پتانسیل تونل زده و بدون نیاز به تحریک حرارتی، از کاتد خارج می‌شوند. تحت این شرایط، یک چگالی جریان کاتد بین 10^6-10^3 A/cm^2 حاصل می‌شود، در نتیجه روشنایی مؤثر صدها برابر بیشتر از روشنایی یک منبع گرمایونی (در همان ولتاژ کار) خواهد بود. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه^{۲۲} تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های بازگشتی پس‌پراکنده شده (بازگشتی)^{۲۳} نیز وجود دارند. پرتو الکترونی ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شود، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه خواهد بود، در صورتی که پرتو الکترونی پس‌پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشد. در آماده‌سازی نمونه‌های نارسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده

^{۲۲} Scendary electron

^{۲۳} Back scattered electron

می‌شود تا بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود [۱۷].



شکل ۲-۴: الف) نمای از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ب) طرح‌واره‌ای از

چگونگی حرکت پرتوالکترونی در یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۱۷].

۲-۴ طیف سنجی ناحیه‌ی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

در شکل ۲-۵ یک دستگاه طیف‌سنج UV-Vis نشان داده شده است. دستگاه طیف‌سنج UV-Vis دستگاه نسبتاً ساده‌ای جهت اندازه‌گیری طیف عبوری، جذبی و بازتابی مواد در گستره‌ی طول موجی ۱۱۰۰-۲۰۰ nm می‌باشد. با استفاده از اندازه‌گیری‌های طیف‌های بازتابی یا عبوری و یا جذبی نمونه‌ها می‌توان برخی خصوصیات نوری ماده از قبیل گاف نواری، ضرایب شکست و ثابت‌های دی‌الکتریک را محاسبه کرد.

برای بدست آوردن گاف انرژی نمونه با استفاده از داده‌های طیف بازتابی، می‌توان از مجموعه روابط زیر استفاده نمود:

$$2\alpha t = \ln \left[\left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right] \quad (۶-۲)$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (۷-۲)$$

در این روابط α ضریب جذب، t ضخامت، R_{Max} و R_{Min} به ترتیب مقادیر بیشینه و کمینه بازتاب در طیف بازتابی، E_g گاف نواری و A یک ضریب ثابت میباشد. m نیز ضریبی است که نوع گذار را مشخص

می‌کند. به ازای $m = \frac{1}{2}$ گاف مستقیم و به ازای $m = 2$ گاف غیرمستقیم نمونه‌ها را می‌توان بدست

آورد. از ترکیب روابط (۶-۲) و (۷-۲) داریم:

$$\left[h\nu \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right]^{\frac{1}{m}} = C(h\nu - E_g) \quad (۸-۲)$$

$$C = (2At)^{\frac{1}{m}} \quad (۹-۲)$$

برای بدست آوردن گاف انرژی می‌توان نمودار $\left[h\nu \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right]^{\frac{1}{m}}$ را بر حسب انرژی فوتون

فرودی کرد و از برون‌یابی قسمت خطی منحنی با محور انرژی، گاف انرژی نمونه را بدست آورد [۱۸].



شکل ۲-۵: نمایی از یک دستگاه طیف‌سنج uv-vis [۱۹].

۲-۵ طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

دو نوع دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز بطور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند: دستگاه‌های تفکیکی (پراکندگی)^{۲۴} و تبدیل فوریه (FT). هر دو دستگاه، طیف نمونه‌ها را در محدوده‌ی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری می‌کنند. اگر چه هر دو دستگاه طیف‌های تقریباً یکسانی را برای یک نمونه مشخص ارائه می‌دهند ولی، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه طیف مادون قرمز را بمراتب سریع‌تر از دستگاه‌های تفکیکی تولید می‌کنند.

۲-۵-۱ دستگاه‌های طیف‌سنج مادون قرمز تفکیکی

در شکل ۲-۶ طرح‌واره‌ای از اجزای تشکیل‌دهنده یک طیف‌سنج مادون قرمز تفکیکی ساده نشان داده شده است. این دستگاه از یک سیم داغ، تولید پرتو مادون قرمز کرده که این پرتو توسط دو آینه به دو پرتو موازی با شدت تابش یکسان تقسیم می‌گردد. نمونه در سر راه یکی از تابش‌ها قرار گرفته و تابش دیگر به عنوان شاهد^{۲۵} به کار می‌رود. این تابش‌ها سپس به یک تکفام ساز^{۲۶} می‌رسند که هر تابش را طیف پیوسته‌ای از فرکانس‌های نور مادون قرمز پراکنده می‌سازد. تکفام ساز شامل یک جسم دوران‌کننده بوده که دو تابش را به طور متناوب به یک شبکه پراش^{۲۷} می‌فرستد. شبکه پراش به آهستگی می‌چرخد و طول موجی را که به آشکارساز می‌رسد، تغییر می‌دهد. آشکارساز نسبت شدت بین تابش شاهد و تابش نمونه را تشخیص می‌دهد. بدین طریق، آشکارساز تعیین می‌کند که چه فرکانس‌هایی توسط نمونه جذب شده و چه فرکانس‌هایی به وسیله‌ی نور عبوری از میان نمونه، بدون تأثیر عبور کرده‌اند. پس از اینکه سیگنال حاصل از آشکارکننده تقویت گردید، یک چاپگر طیف حاصل از نمونه را بر روی کاغذ ترسیم

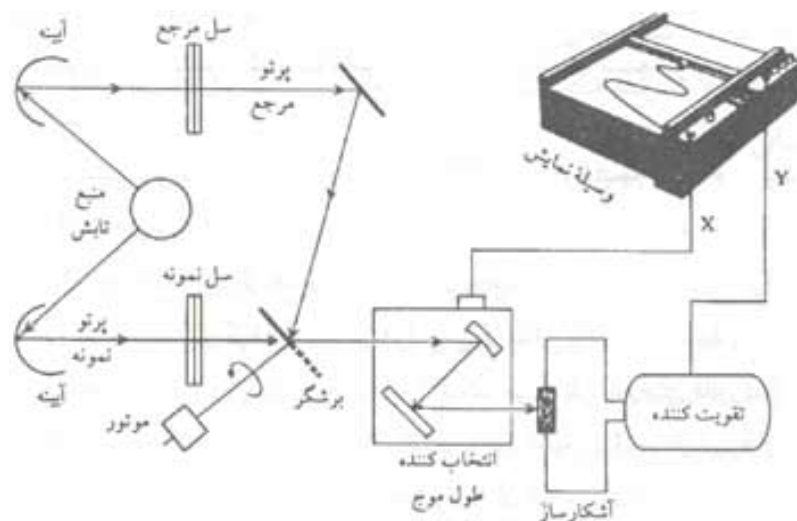
^{۲۴} Dispersive

^{۲۵} Reference

^{۲۶} Monochromator

^{۲۷} Diffraction grating

می‌کند. گفته می‌شود که دستگاه‌های تفکیکی طیف را در قلمرو فرکانس^۱ ثبت می‌کنند. به طور معمول فرکانس (عدد موجی، cm^{-1}) نسبت به درصد نور عبوری (نه نور جذب شده) ترسیم می‌شود.



شکل ۲-۶: تصویر شماتیک از اجزاء داخلی طیف‌سنج مادون قرمز [۲۸].

۲-۵-۱-۱-۱ طیف‌سنج‌های تبدیل فوری

جدیدترین دستگاه‌های طیف‌سنج مادون قرمز با اصول متفاوتی کار می‌کنند. مسیر حرکت نور به گونه‌ای طراحی شده است که تولید طرحی می‌کند که تداخل نما^۲ نامیده می‌شود. تداخل نما یک سیگنال پیچیده پیچیده است ولی، طرح موجی شکل آن شامل تمامی فرکانس‌هایی است که طیف مادون قرمز را می‌سازد. یک تداخل نما اساساً نموداری از شدت نسبت به زمان (طیف قلمرو زمان^۳) است. یک عمل ریاضی که تبدیل فوری خوانده می‌شود، قادر است فرکانس‌های جذبی منفرد را از تداخل نما جدا نماید و در نتیجه طیفی معادل آنچه با طیف‌سنج تفکیکی بدست می‌آید، حاصل خواهد شد. این نوع دستگاه، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوری یا FT-IR نامیده می‌شود. مزیت یک دستگاه FT-IR این است که تداخل نما را در کمتر از یک ثانیه حاصل می‌کند. پس، می‌توان تعداد زیادی از تداخل نماهای یک نمونه

^۱ Ferquency domain

^۲ Interfrogram

^۳ Time-domain spectrom

را جمع‌آوری کرده و آن‌ها را در حافظه کامپیوتر ذخیره نمود. هنگام اجرای تبدیل فوریه بر روی مجموع تداخل‌نماهای جمع‌شده، طیفی با نسبت سیگنال به نویز^۱ بهتر ترسیم می‌گردد. بنابراین یک دستگاه FT-IR سرعت و حساسیت بیشتری نسبت به طیف‌سنج تفکیکی دارد. دستگاه‌های مرتبط به کامپیوتر با شیوه‌ی تک تابش کار می‌کنند. برای بدست آوردن طیف یک نمونه، ابتدا یک تداخل‌نمای زمینه، که شامل گازهای جوی فعال مادون قرمز همچون انیدریدکربنیک و بخار آب (اکسیژن و نیتروژن غیرفعال مادون قرمز) هستند، بدست می‌آید. سپس تداخل‌نما تحت تبدیل فوریه قرار می‌گیرد که تولید طیف زمینه می‌نماید. سپس نمونه در مقابل اشعه قرار داده شده و طیف حاصل از تبدیل فوریه‌ی تداخل‌نما را بدست می‌دهد. این طیف شامل نوارهایی برای نمونه و زمینه است. نرم‌افزار کامپیوتر بطور خودکار، طیف زمینه را از طیف نمونه کسر نموده و طیف ترکیب مورد نظر را تولید می‌نماید. طیف حاصل اساساً معادل با طیف بدست‌آمده از یک دستگاه تفکیکی دو تابشی قدیمی است.

۲-۵-۲ آماده سازی نمونه برای طیف‌سنجی مادون قرمز

حداقل سه روش معمول برای تهیه یک نمونه جامد برای طیف‌سنجی وجود دارد که در اینجا به توصیف یکی از آنها اکتفا می‌شود. اولین روش مستلزم مخلوط کردن نمونه جامد کاملاً پودر شده با برمیدپتاسیم (KBr) پودری و سپس تحت فشار قرار دادن این مخلوط است. برمیدپتاسیم تحت فشار ذوب گشته و ترکیب مورد نظر را به صورت ماتریس در می‌آورد. حاصل، یک قرص KBr است که در یک نگهدارنده در دستگاه طیف‌سنج قرار داده می‌شود. عیب اصلی این روش این است که برمیدپتاسیم جاذب آب است که در طیف حاصله ایجاد اشکال می‌نماید. اگر قرص خوبی تهیه گردد، طیف بدست‌آمده دارای نوارهای مزاحم نخواهد بود، زیرا برمیدپتاسیم تا ناحیه فرکانس 400 cm^{-1} شفاف است [۲۰].

^۱ Noise

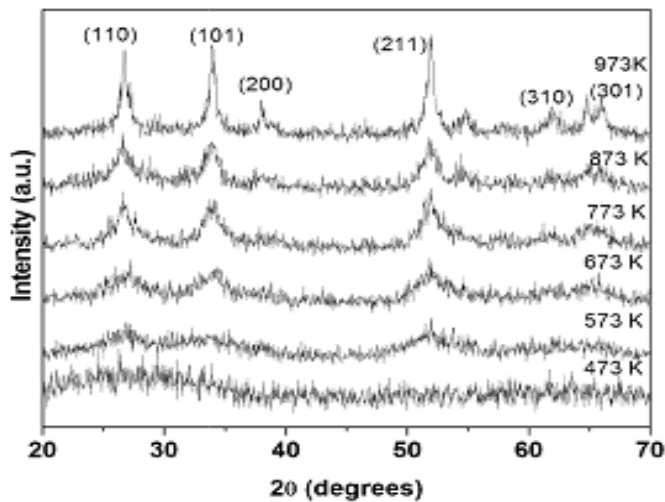
۶-۲ مروری بر مقالات مرتبط با خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع

۲-۶-۱ بررسی اثر دمای بازپخت

نانوذرات اکسید قلع توسط گروه کومار و همکاران [۱۴]، با مواد اولیه اکسید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، کلرید سدیم (NaCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) و به روش واکنش حالت جامد^۱ سنتز و سپس تأثیر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی نمونه‌ها در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۷-۲ طیف XRD نانوذرات اکسید قلع سنتز شده توسط این گروه در دماهای باز پخت مختلف را نشان می‌دهد. قله‌های تشکیل شده مربوط به ساختار روتایل اکسید قلع می‌باشند. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای باز پخت نظم بلوری افزایش یافته است. این گروه برای محاسبه کرنش و اندازه‌ی بلورک‌ها از روش ویلیامسون-هال^۲ (رابطه ۵-۲) استفاده کرده‌اند. نتایج این محاسبات در جدول ۱-۲ گزارش شده است. نمودار مورد استفاده برای اینکار با توجه به رابطه ویلیامسون-هال در شکل ۸-۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای باز پخت اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است. مقدار کرنش منفی به معنی کرنش تراکمی در نانوذرات می‌باشد. افزایش دمای باز پخت باعث شده است که اندازه‌ی کرنش شبکه بلوری با افزایش دمای باز پخت کاهش می‌یابد.

^۱ Solid state reaction

^۲ Williamson-Hall method

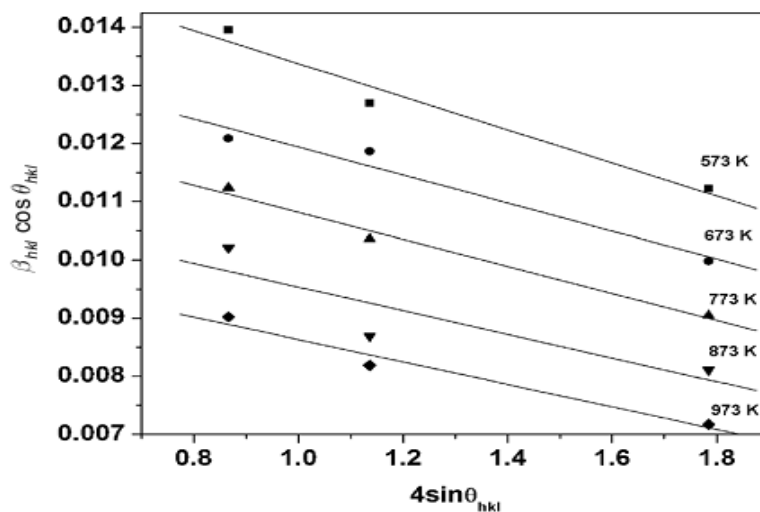


شکل ۲-۷: طیف XRD نانوذرات اکسید قلع تهیه شده در دماهای مختلف [۱۴].

بررسی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای باز پخت پارامتر C افزایش و پارامتر a کاهش

می‌یابد. شعاع ذره را می‌توان از رابطه‌ی زیر محاسبه کرد:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (۱۰-۲)$$



شکل ۲-۸: نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ محاسبه شده از طیف XRD نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف [۱۴].

در اینجا E_g^{eff} انرژی گاف نواری مؤثر، E_g انرژی گاف نواری حالت کپه‌ای، R شعاع ذره و μ جرم مؤثر

کاهیده است. شعاع ذرات محاسبه شده از گاف نواری در جدول ۱-۲ آورده شده است.

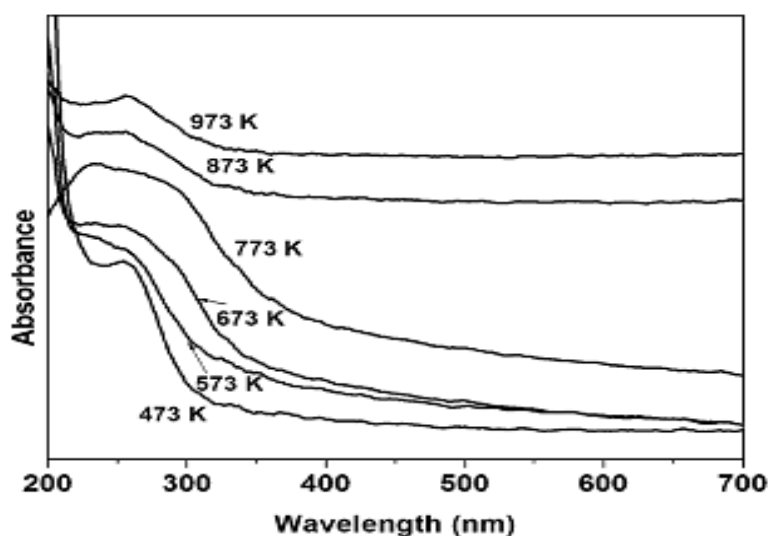
جدول ۱-۲: اندازه‌ی دانه، کرنش، پارامترهای شبکه a و c و شعاع ذره و گاف نواری نانوذرات SnO_2 سنتز شده در دماهای بازپخت مختلف [۱۴].

Sample temperature (K)	Particle size (nm)	Micro strain	Lattice parameter a (Å)	Lattice parameter c (Å)	Band gap (eV)	Particle radius from band gap (nm)
Bulk	–	–	4.7	3.2	3.6	–
473	3.4	–	–	–	4.24	1.58
573	8.5	-0.0028	5.09	2.78	4.16	1.72
673	10.7	-0.0024	5.09	2.799	3.92	2.23
773	11.7	-0.0023	5.09	2.92	3.85	2.53
873	13.3	-0.002	4.72	3.16	3.78	2.98
973	14.5	-0.0019	4.68	3.17	3.76	3.16

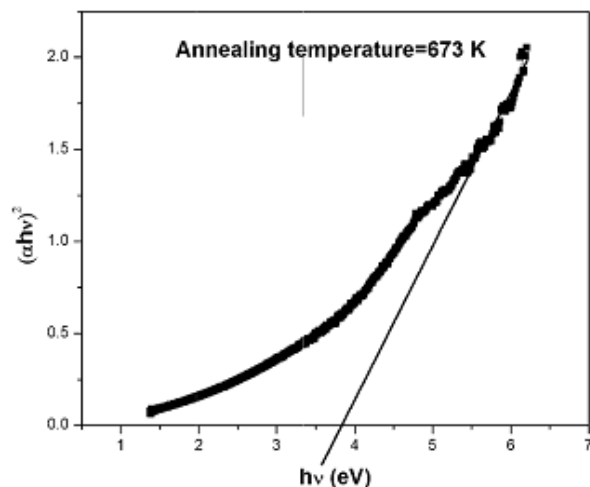
شکل ۲-۹ طیف جذبی نانوذرات SnO_2 سنتز شده توسط گروه کومار در دماهای مختلف نشان

داده شده است. گاف نواری مستقیم این نیمرسانا از رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی

$h\nu$ ، محاسبه شده است (شکل ۲-۱۰). نتایج حاصل از این برونمایی در جدول ۱-۲ گزارش شده است.

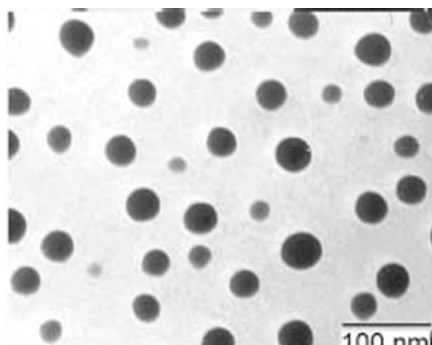


شکل ۲-۹: طیف جذبی نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف [۱۴].



شکل ۱۰-۲: نمودار نوعی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دمای ۶۷۳ K [۱۴].

هنگامی که ابعاد ذرات نانوبلوری به ابعاد شعاع بوهر اکسیتونی^۱ نزدیک می شود یک جابجایی آبی^۲ در گاف انرژی مشاهده می شود. همان طور که در جدول ۱-۲ مشاهده می شود گاف نواری اپتیکی نانوذرات بازپخت شده اکسید قلع سنتز شده توسط گروه کومار در بازه ی انرژی eV ۳/۷۶-۴/۲۴ می باشد. بررسی مقادیر گاف نواری نشان می دهد که با افزایش اندازه ی بلورک ها گاف نواری کاهش می یابد. در شکل ۱۱-۲ تصویر TEM ثبت شده برای نانوذرات SnO_2 سنتز شده در دمای بازپخت ۶۷۳ K نشان داده شده است. این تصویر نشان می دهد که نانوذرات SnO_2 دارای شکل کروی با قطرهایی در محدوده ی ۲۰-۳۰ nm هستند.



شکل ۱۱-۲: تصویر TEM نانوذرات SnO_2 تهیه شده در دمای بازپخت ۶۷۳ K [۱۴].

^۱ Exciton bohr radius

^۲ Blue shift

۲-۶-۲ بررسی اثر آلیش و روش سنتز

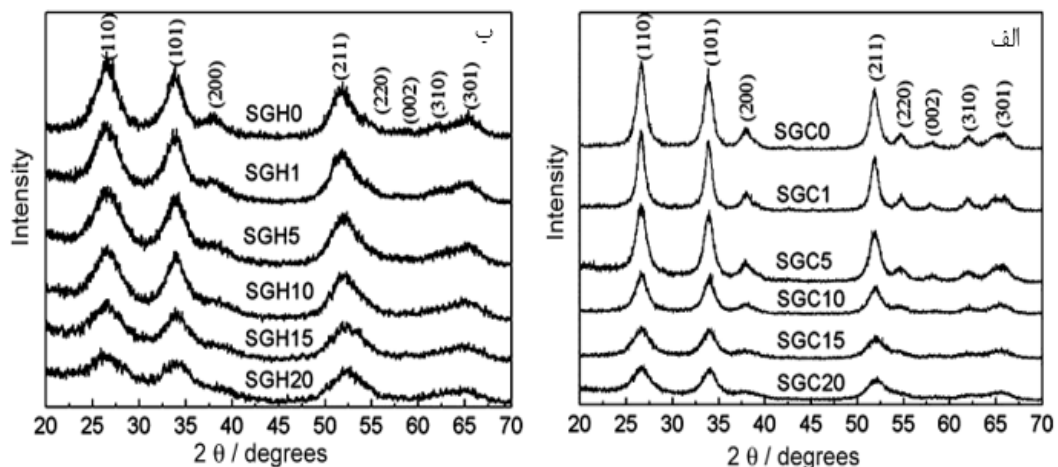
نانوذرات اکسید قلع خالص و آلییده با درصد های مولی مختلف Fe^{3+} (نسبت مولی در نمونه ها ۰، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۰٪ انتخاب شد) بوسیله دو روش سل-ژل کلسینه‌ای^۳ (SGC) و سل-ژل هیدروترمال^۴ (SGH) توسط گروه فانگ^۵ و همکارانش سنتز شده و خواص ساختاری و اپتیکی آنها مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱]. نمونه‌های سنتز شده با روش SGC در دمای $350^{\circ}C$ بازپخت شده‌اند و نمونه‌های سنتز شده با روش SGH بدون بازپخت می باشند. طیف XRD نمونه‌های سنتز شده از هر دو روش در شکل ۲-۱۲ نشان داده شده است.

نتایج بدست آمده از این اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتز شده به روش SGC پس از عملیات بازپخت در دمای $350^{\circ}C$ در فاز روتایل متبلور می‌شوند، همچنین در روش SGH نیز نمونه‌های بدون بازپخت در فاز روتایل متبلور شده‌اند. اندازه‌ی بلورک‌ها برای نمونه‌های SGC بازپخت شده در دمای $350^{\circ}C$ و نمونه‌های SGH بدون بازپخت از رابطه شرر محاسبه شدند. مقایسه مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد که افزودن ناخالصی باعث کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها می‌شود. نحوه‌ی تغییرات اندازه‌ی بلورک‌ها بر حسب درصد مولی آهن در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که بلورک‌ها در نمونه‌های سری SGH با افزودن درصد مولی Fe^{3+} از ۰ به ۲۰٪، از ۵۹۸ nm به ۳۸۵ nm کاهش می‌یابند، در حالیکه اندازه‌ی بلورک‌ها سری SGC از ۱۷۵۵ nm به ۷۲۰ nm کاهش می‌یابند. کاملاً واضح است که با افزودن Fe^{3+} به نمونه‌ها اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش می‌یابد و این کاهش برای نمونه‌های سری SGC نسبت به نمونه‌های سری SGH بیشتر است.

^۳Sol-Gel Calcination

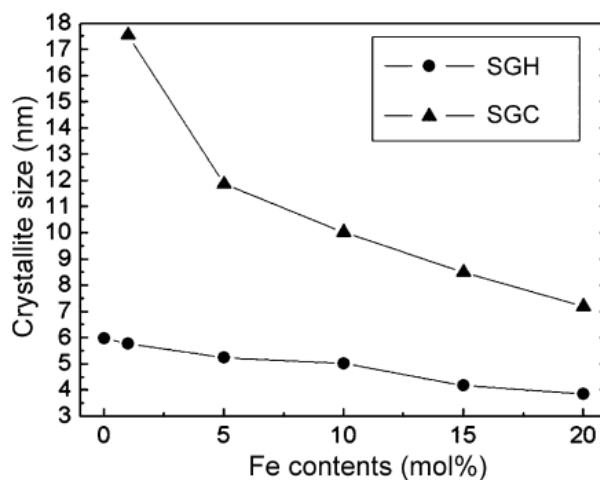
^۴Sol-Gel Hydrothermal

^۵ Fang



شکل ۲-۱۲: طیف XRD نانوذرات SnO_2 آلاینده با در صد های مختلف Fe^{3+} (الف) سری SGC

(ب) سری SGH [۲۱].

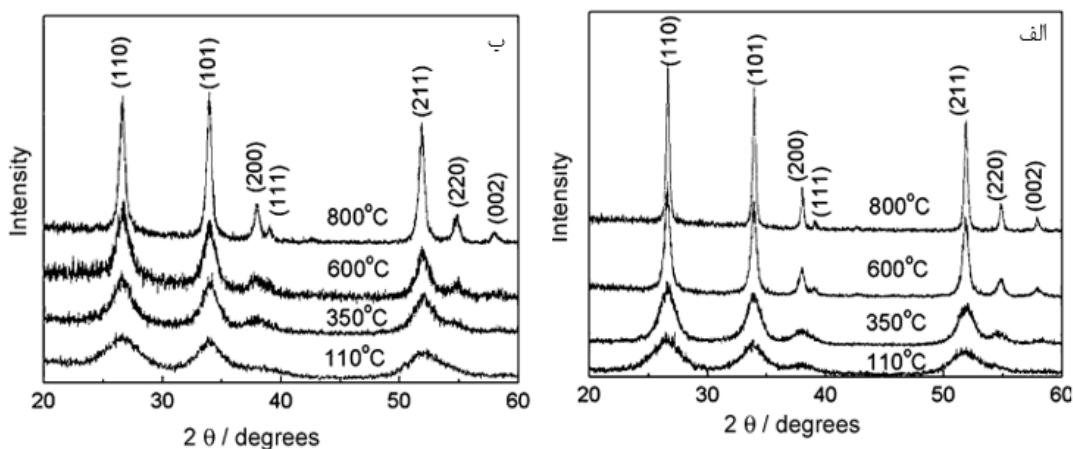


شکل ۲-۱۳: تغییرات اندازه ی بلورک ها بر حسب درصد مولی آهن برای نمونه های SnO_2 سری SGH و

سری SGC [۲۱].

بررسی شکل ۲-۱۳ نشان می دهد با افزودن ناخالصی Fe^{3+} شدت قله های نمونه SnO_2 آلاینده نسبت به نمونه های خالص کمتر است. این به معنی آنست که اتم های Fe^{3+} می توانند مکان های شبکه بلوری SnO_2 را اشغال کنند و نقص های نقطه ای ایجاد نموده و باعث ایجاد عدم تناسب بار گردند. این اثر

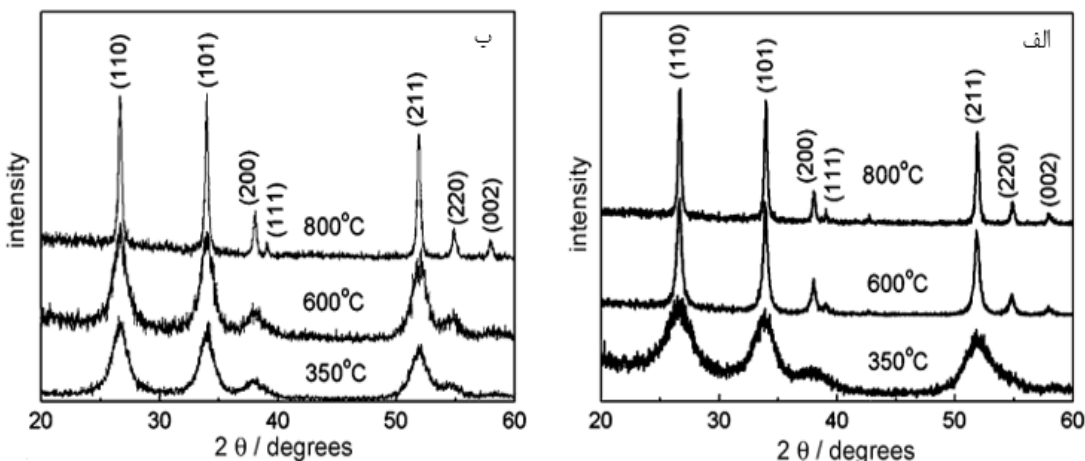
می‌تواند منجر به یک اعوجاج^۶ در ساختار بلوری SnO_2 گردد. نتایج بالا نشان دادند که اندازه‌ی بلورک‌های نانوذرات SnO_2 آلائیده با Fe^{3+} سنتز شده با هر دو SGC و روش SGH به مقدار Fe^{3+} بستگی دارد و Fe^{3+} از رشد بلورک‌های SnO_2 جلوگیری می‌کند. علاوه بر روش SGH تأثیر افزودن Fe^{3+} بر اندازه‌ی بلورک‌ها بیشتر از روش SGC است و اندازه‌ی بلورک‌ها در روش SGH نسبت به روش SGC کوچکتر است. بنابراین روش SGH مؤثرتری برای سنتز نانوذرات SnO_2 است. برای بررسی تأثیر دمای کلسینه کردن بر بلورینگی و اندازه‌ی بلورک‌ها، نمونه‌های خالص و آلائیده‌ی ۱۰٪ سنتز شده با روش SGH در دماهای 110°C ، 350°C ، 600°C و 800°C و نمونه سنتز شده با روش SGC در دماهای 110°C ، 350°C ، 600°C و 800°C بازپخت شدند. طیف XRD نمونه‌ها در شکل‌های ۱۴-۲ و ۱۵-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۴-۲: طیف XRD نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف: الف) SGH

ب) SGH [۲۱].

^۶ Distortion



شکل ۲-۱۵: طیف XRD نمونه‌های در دماهای مختلف: الف) SGC₀ ب) SGC₁₀ [۲۱].

مقایسه‌ی طیف XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت شدت قله‌ها افزایش یافته است که حاکی از افزایش بلورینگی است. اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده از فرمول شرر در جدول ۲-۲ گزارش شده است.

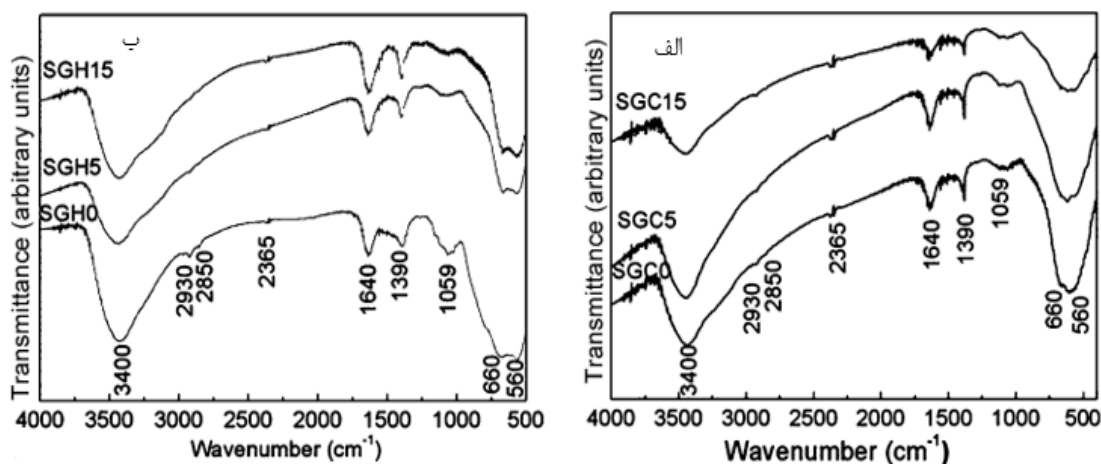
جدول ۲-۲: اندازه‌ی بلورک‌های بازپخت شده در دماهای مختلف [۲۱].

Samples	Crystalline grain sizes (nm)			
	110 °C	350 °C	600 °C	800 °C
SGC0	–	17.55	34.14	55.68
SGC10	–	10.03	14.85	45.62
SGH0	5.98	9.73	19.69	33.26
SGH10	5.02	6.43	8.18	17.71

مقایسه‌ی نتایج جدول ۲-۲ نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلسیناسیون اندازه‌ی بلورک‌ها در هر دو روش افزایش یافته است. اندازه‌ی بلورک‌های سنتز شده با روش SGH در مقایسه با روش SGC کوچکتر است. اندازه‌گیری‌های طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)^۷ نمونه‌ها در شکل ۲-۱۶ نشان داده شده است. دره‌های موجود در موقعیت‌های 3400 cm^{-1} و 1460 cm^{-1} به ارتعاش O-H ناشی از

^۷Fourier transform infrared spectroscopy

جذب آب توسط SnO_2 نسبت داده می‌شود. بعلاوه، قله‌های موجود در موقعیت‌های 2930 cm^{-1} ، 2850 cm^{-1} و 2365 cm^{-1} به ارتعاش‌های پیوندهای C-H وابسته می‌باشد. باند موجود در 2365 cm^{-1} از جذب و برهمکنش کربن دی‌اکسید اتمسفر با آب ایجاد شده است. ساختار مشاهده شده در محدوده‌ی 1059 cm^{-1} به ارتعاش انواع مختلف گروه‌های هیدروکسیلی سطح اختصاص دارد. ارتعاش مربوط به پیوندهای Sn-O-Sn در محدوده‌ی $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند.



شکل ۲-۱۶: طیف FT-IR نمونه‌ها: الف) سری SGC (ب) سری SGH [۲۱].

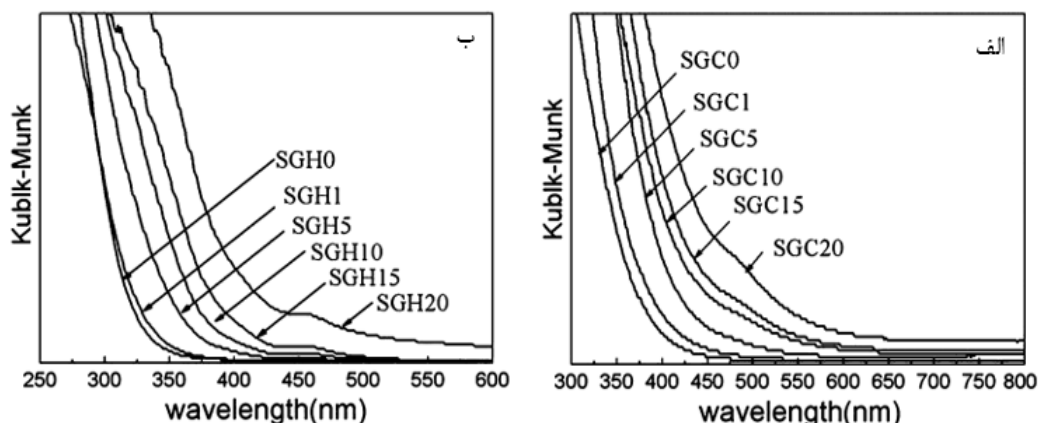
دره‌های موجود در 660 cm^{-1} و 560 cm^{-1} به ارتعاش‌های غیرمتقارن^۸ پیوندهای Sn-O-Sn نسبت داده می‌شوند. قله‌های موجود در موقعیت 3400 cm^{-1} مربوط به نمونه‌های سری SGH شدیدتر از قله‌های نمونه‌های سری SGC است که این می‌تواند به دلیل وجود پیوندهای O-H بیشتر روی نانوذرات SnO_2 تهیه شده با روش SGH نسبت به روش SGC باشد.

طیف بازتابی نمونه‌ها با درصد‌های آلیش مختلف در شکل ۲-۱۷ نشان داده شده است. طیف‌های بازتابی نانوذرات SnO_2 آلائیده با Fe^{3+} یک جابجایی قرمز^۹ در گذار گاف نواری با افزایش درصد آلیش

^۸ Antisymmetric

^۹ Red shift

نمونه‌ها را نشان داده است. این جابجایی قرمز می‌تواند به گذارهای انتقال-بار^۱ بین الکترون‌های تراز d اتم‌های Fe^{3+} و نوار رسانش یا ظرفیت SnO_2 نسبت داده شود.



شکل ۲-۱۷: طیف بازتابی نمونه‌های آلاییده با درصدهای مختلف: الف) SGC ب) SGH [۲۱].

برای بررسی بیشتر اثر دما بر خواص نانوذرات اکسید قلع مقاله‌ای دیگر را مورد بررسی قرار دادیم. در این کار نانوذرات اکسید قلع توسط گروه آناندان^۲ [۲۲] و همکاران بوسیله‌ی روش سلووترمال^۳ و استفاده از مواد اولیه اتانول، کلرید قلع ($SnCl_2 \cdot 5H_2O$) و هیدروکلریک اسید (HCl) در دماهای مختلف سنتز شده و خواص ساختاری و نوری آن مورد بررسی قرار گرفته است. طیف XRD نمونه‌هایی که توسط این گروه در دماهای مختلف $120^\circ C$ ، $200^\circ C$ و $250^\circ C$ سنتز شد، در شکل ۲-۱۸ نشان داده شده است. همه‌ی قله‌های پراش ساختار تتراگونال نانوذرات SnO_2 را نشان می‌دهد. پهنای قله‌های پراش مربوط به نمونه‌ها در شکل زیاد است که نشان می‌دهد که اندازه‌ی بلورک‌ها بسیار کوچک است. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر^۴ (رابطه ۲-۳) محاسبه شد. اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده از رابطه شرر از رابطه شرر برای نانوذرات سنتز شده در دماهای $120^\circ C$ ، $200^\circ C$ و $250^\circ C$ به ترتیب

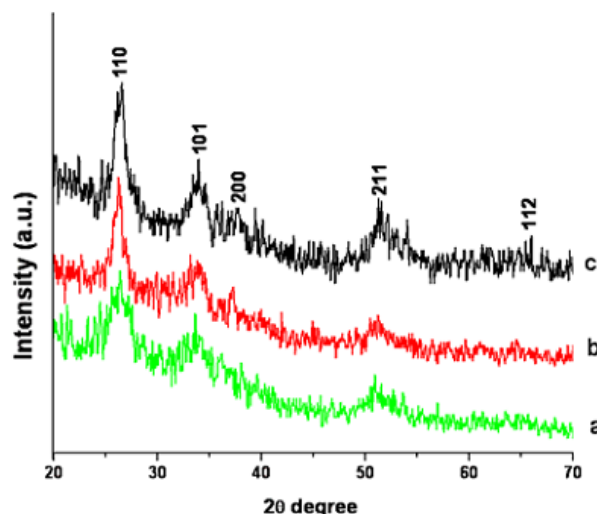
^۱ Charge-transfer transitions

^۲ Anandan

^۳ Solvothermal

^۴ Scherrer

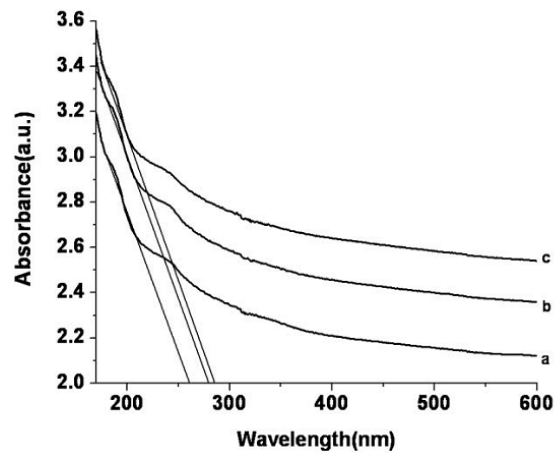
برابر $2/4$ nm، $2/4$ nm، $4/5$ nm و $4/9$ nm می باشند. کاملاً واضح است که با افزایش دما اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است.



شکل ۲-۱۸: طیف XRD نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف: (a) 120°C (b) 200°C (c) 250°C . [۲۲].

شکل ۲-۱۹ طیف جذبی نمونه‌های سنتز شده توسط این گروه را نشان می‌دهد. اندازه‌ی نانوذرات SnO_2 کوچکتر یا نزدیک به اندازه‌ی شعاع بور ($2/7$ nm) است بنابراین اثر محدودیت کوانتومی^۱ اتفاق افتاد و یک جابجایی آبی در انرژی مشاهده شد که در نمونه a این اثر کاملاً مشخص است. گاف انرژی به اندازه‌ی ذرات بستگی دارد و با کاهش اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۲-۹ لبه‌ی جذب نمونه‌های a، b و c بترتیب در 260 nm، 278 nm و 285 nm قرار دارد. گاف انرژی نمونه‌ها را می‌توان از برونمایی در قسمت صعودی نمودار با محور انرژی بدست آورد. گاف انرژی محاسبه شده برای نمونه‌های a، b و c بترتیب برابر $4/76$ eV، $4/46$ eV و $4/35$ eV می‌باشد. مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها گاف انرژی افزایش یافته است.

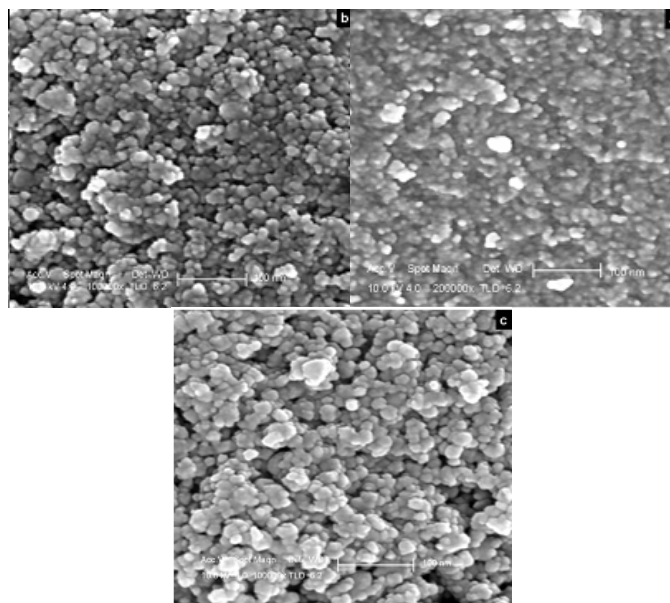
^۱ Quantum confinement



شکل ۲-۱۹: طیف جذبی نانوذرات SnO_2 سنتز شده در دماهای مختلف: (a) 120°C (b) 200°C (c) 250°C . [۲۲]

در شکل ۲-۲۰ تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده توسط گروه آناندان در دماهای مختلف نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده به صورت کروی و متخلخل می‌باشند. تصاویر نشان می‌دهد که با افزایش دما اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد که این با نتایج حاصل از طیف XRD

توافق است.



شکل ۲-۲۰: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف: (a) 120°C (b) 200°C (c) 250°C . [۲۲]

۳ فصل سوم

نحوه‌ی کار با سیستم‌های آزمایشگاهی بکار گرفته شده و

تهیه نمونه

۱-۳ کوره الکتریکی تیوبی

به منظور عملیات حرارتی و کلسینه کردن پودرهای تهیه شده از کوره‌ی الکتریکی مدل YTF ۱۲۵۰ شرکت یاران استفاده شد. این کوره که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است امکان انجام عملیات حرارتی تا دمای 1100°C درجه را دارد. تیوب داخلی این کوره از جنس کوارتز است که قطر داخلی آن $7/5\text{ Cm}$ و قطر خارجی آن $8/5\text{ Cm}$ می‌باشد که اطراف آن را عایق حرارتی از جنس آزبست می‌پوشاند. در بدنه‌ی این کوره صفحه‌ی نمایشگر دیجیتالی نصب شده است که برای تنظیم دما، زمان کلسینه کردن و آهنگ گرم و سرد شدن استفاده می‌شود. پودرها را در بوتله‌ای از جنس آلومینا ریخته و در داخل کوره قرار دادیم. سپس با انجام تنظیمات لازم دستگاه را روشن می‌کنیم.



شکل ۱-۳: کوره‌ی الکتریکی تیوبی موجود در دانشگاه شاهرود.

۲-۳ دستگاه پرس

از دستگاه پرس ۴۰ تنی برای فشرده سازی و تهیه قرص استفاده شد. برای تبدیل پودر به قرص از یک قالب استوانه‌ای از جنس فولاد ضد زنگ استفاده گردید. قطر داخلی این قالب استوانه‌ای ۱

سانتی متر بود که قرص ها تحت اعمال فشار ۳/۸ مگاپاسکال ساخته شدند. دستگاه پرس و قالب استوانه استفاده شده جهت درست کردن قرص در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: الف) دستگاه پرس موجود در دانشگاه شاهرود ب) قالب استوانه‌ای.

۳-۳ تهیه نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با بورن به روش سل-ژل

۳-۳-۱ مواد اولیه

مواد اولیه‌ی استفاده شده برای سنتز نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با بورن در جدول

۳-۱ گزارش شده است. در سنتز نمونه‌ها از ۲-متوکسی اتانول ($C_2H_8O_2$) و اتیلن گلیکول ($C_2H_6O_2$)

با نسبت ۱:۱۰ به عنوان حلال استفاده شد.

جدول ۳-۱: مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسید قلع.

نمونه	نام ماده	فرمول	جرم مولی (g/mol)
خالص	کلرید قلع	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	۲۵۵/۶۳
آلاینده با بورن	کلرید قلع	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	۲۵۵/۶۳
	اسید بوریک	H_3BO_3	۶۱/۸۳

۲-۳-۳ تهیه محلول

ابتدا کلرید قلع ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و اسید بوریک (H_3BO_3) با استوکیومتری مناسب برای ساخت محلول نهایی توزین شدند. سپس مواد توزین شده در ۲-متو کسیتانول و اتیلن گلیکول که به عنوان حلال بکار می روند، حل شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی، هم زده شدند. در این مرحله محلول شیری رنگ حاصل شد که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: محلول شیری رنگ.

سپس محلول حاصل در دمای 80°C به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد. ژل حاصل به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق نگهداری و سپس به مدت نیم ساعت روی هیتر در دمای 100°C بدون همزدن قرار گرفت تا ژلی بسیار غلیظ حاصل شد.

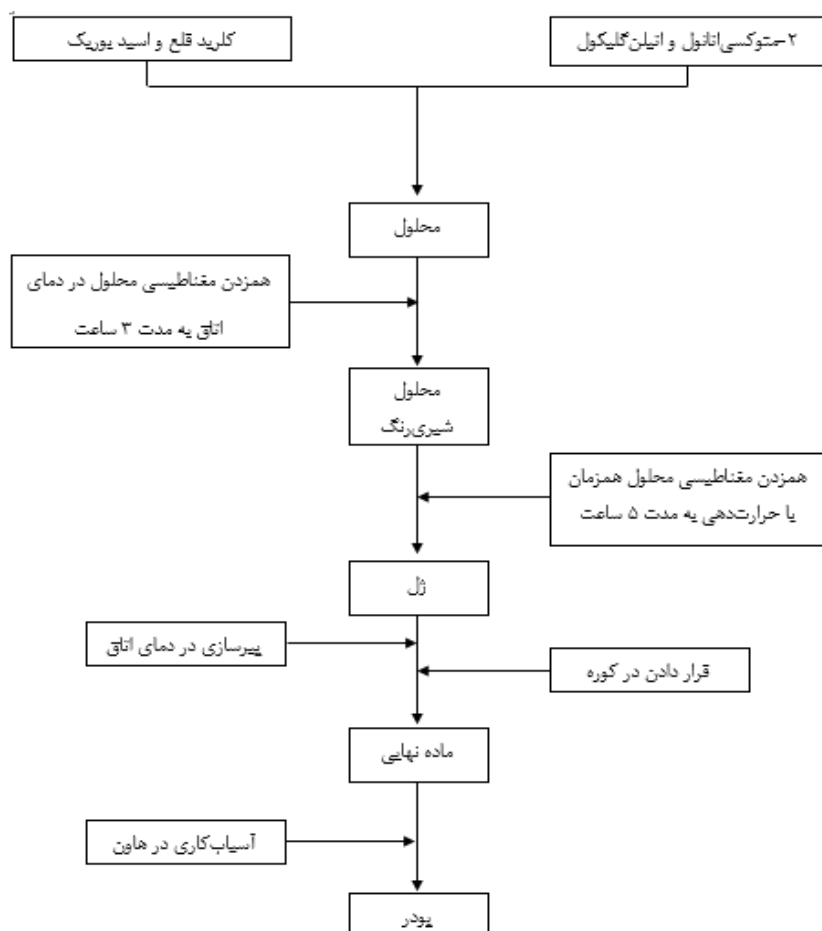
در ادامه ژل حاصل در بوته آلومینا ریخته شد و در داخل یک کوره الکتریکی تیوبی به ترتیب در دمای 350°C و 400°C باز پخت شد. ماده نهایی بدست آمده به رنگ سیاه و کاملاً متخلخل بود. در شکل ۴-۳ نمونه‌ای از ماده نهایی سنتز شده نشان داده شده است. سپس ماده حاصل در یک هاون

چینی آسیاب شد تا پودر یکنواختی بدست آمد. فلوجارت مراحل سنتز نمونه‌ها در شکل ۳-۵ نشان

داده شده است.



شکل ۳-۴: ماده نهایی بدست آمده.



شکل ۳-۵: فلوجارت سنتز نانوذرات اکسید قلع تهیه شده در این کار.

۳-۳-۳ تهیه قرص

پس از تهیه پودر اکسید قلع و به منظور تبدیل آن به شکل قرص برای اندازه‌گیری‌های مورد نیاز، پودر بدست آمده با مقداری محلول ۲-پروپانول (برای ایجاد چسبناکی) مخلوط شد و در قالبی به قطر ۱ سانتی‌متر ریخته شد و سپس توسط یک دستگاه پرس (شکل ۳-۲ الف) تحت فشار ۳/۸ مگاپاسکال قرار گرفت.

۴ فصل چهار

نتایج و بحث

۱-۴ مقدمه

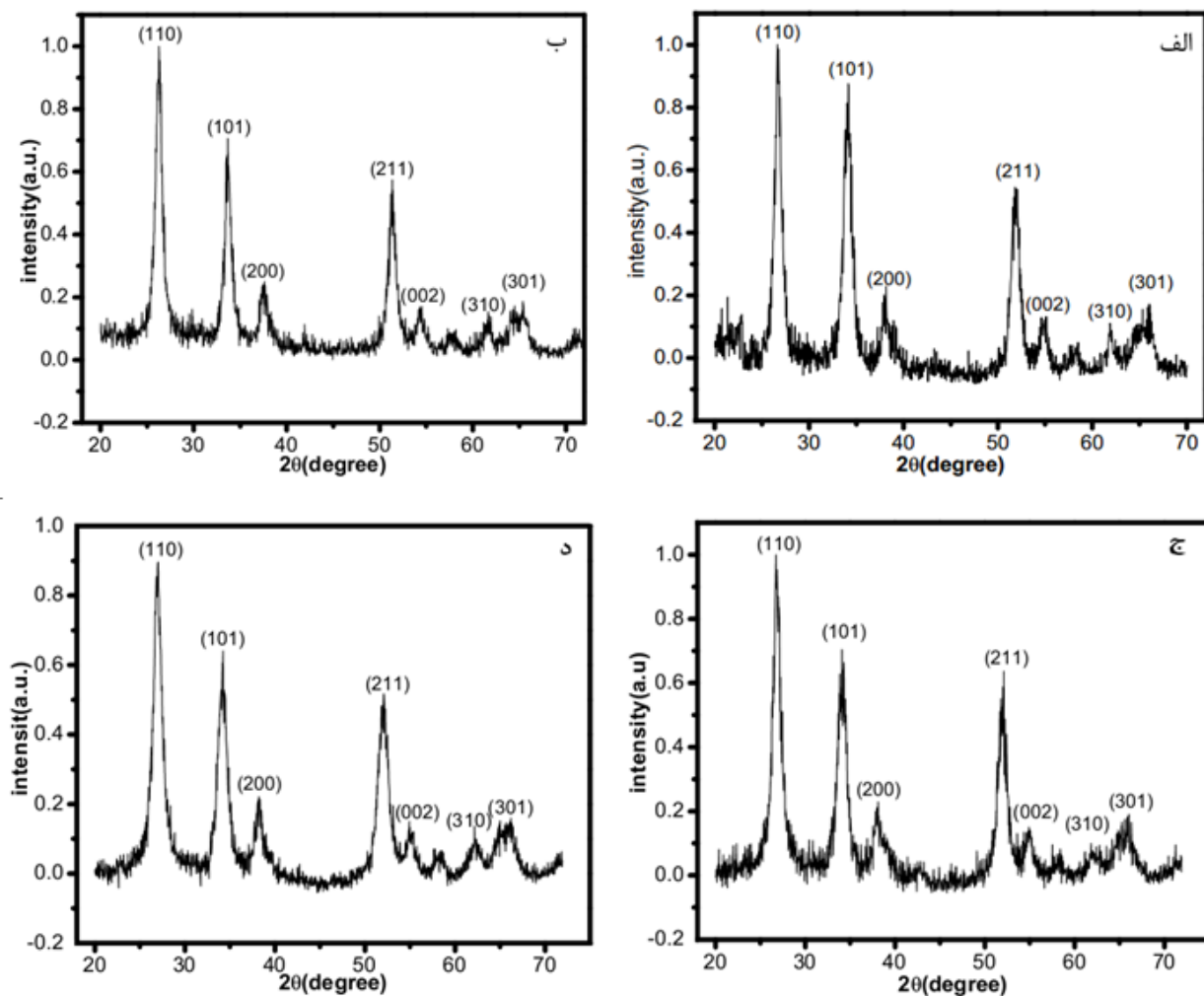
در این بخش ساختار بلوری و خواص اپتیکی نانوذرات اکسید قلع آلاینده با بورن که بروش سل-ژل تهیه شده‌اند، بررسی شده است. مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از بررسی اندازه‌گیری‌های XRD توسط دستگاه XRD مدل Buker-AXS با طول موج $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ و تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160 FESEM انجام شد. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از اندازه‌گیری‌های طیف بازتابی توسط یک دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis) مدل Shimadzu UV-1800 در گستره طول موجی ۱۰۰۰-۳۰۰ nm استفاده شد. برای بررسی بیشتر ساختار نمونه‌ها از اندازه‌گیری طیف FTIR استفاده شده است.

۲-۴ بررسی تأثیر آلایش بورن بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع

در این بخش در ابتدا خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با بورن با درصدهای ۵،۳،۱ که در دمای 350°C به مدت یک ساعت نیز بازپخت شده‌اند، پرداخته شده است. این بررسی شامل مطالعه نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های XRD، FT-IR، تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها و همچنین طیف‌های بازتابی UV-Vis نمونه‌ها می‌باشد.

۱-۲-۴ بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های XRD

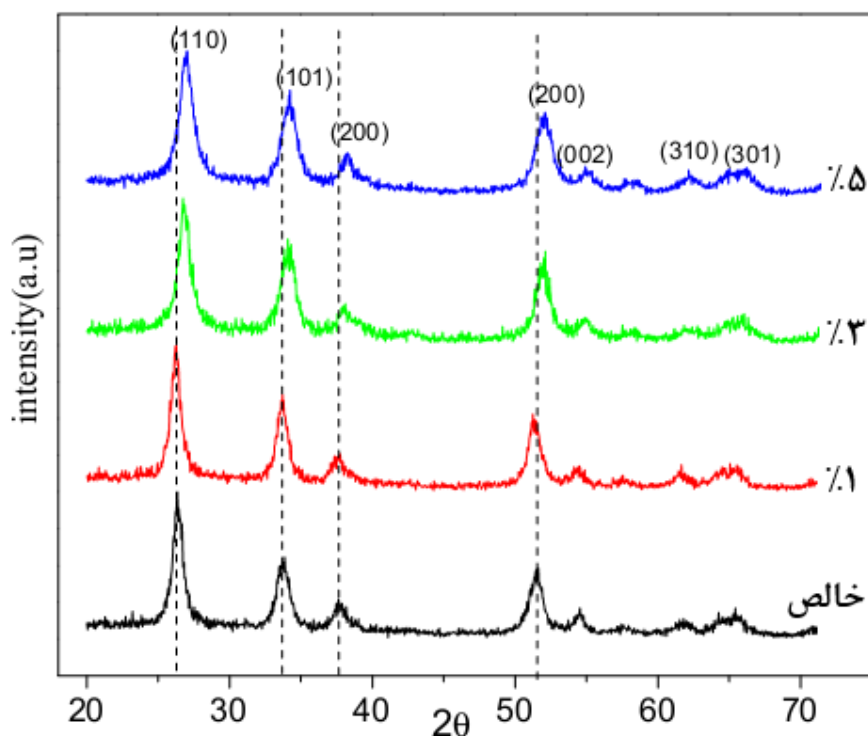
طیف‌های بدست آمده از اندازه‌گیری‌های XRD نمونه‌های خالص و آلاینده با ۱٪، ۳٪ و ۵٪ بورن در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: طیف‌های XRD نمونه‌های خالص و آلاینده با بورن: الف) خالص ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪.

برای طیف‌های XRD بدست آمده برای نمونه های خالص و آلاینده قله‌های پراش ناشی از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۰۰۲)، (۳۱۰) و (۳۰۱) مربوط به تشکیل ساختار روتایل تتراگونال نانوذرات اکسید قلع قابل رویت می‌باشد. که این در توافق با گزارش گروه تحقیقاتی کومار و همکارانش می‌باشد [۱۴]. قله‌ی ترجیحی غالب برای تمام نمونه‌ها قله‌ی ناشی از پراش از صفحات (۱۱۰) می‌باشد. در طیف‌های XRD ثبت شده قله‌های مربوط به تشکیل فازهای ثانوی مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند نشانگر خلوص قابل قبول نمونه‌ها باشد. برای مقایسه بهتر طیف XRD نمونه خالص و آلاینده با مقادیر مختلف بورن شکل ۴-۲ رسم شده است. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی با انجام آلاینش و افزایش درصد آن شدت قله ترجیحی کاهش و پهنای آن‌ها به طور

محسوسی افزایش می‌یابد که این می‌تواند نشان‌دهنده‌ی کاهش بلورینگی و کاهش اندازه متوسط بلورک‌ها بدلیل ایجاد نقص‌های نقطه‌ای در اثر ورود بورن به شبکه SnO_2 باشد [۲۶]. با انجام آرایش ابتدا قله‌های پراش به سمت زوایای پراش کوچکتر و سپس با افزایش درصد آرایش قله‌های پراش به سمت زوایای پراش بزرگتر جابجا می‌شود که این می‌تواند به دلیل جانشین شدن بورن (B^{+3}) به جای قلع (Sn^{+4}) باشد زیرا شعاع بورن ($0.23 \text{ \AA}$) از قلع ($0.71 \text{ \AA}$) کوچکتر بوده و بدنبال آن فاصله بین صفحات کاهش یافته و طبق رابطه (۱-۲) زاویه پراش باید افزایش یابد [۲۳].



شکل ۴-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های خالص و آلائیده با درصد مختلف بورن.

مقادیر مربوط به موقعیت قله‌ها (θ)، پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)، اندیس‌های میلر متعلق به قله (hkl)، فاصله صفحات (d)، مقادیر محاسبه شده اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر (۱۲-۲) و چگالی در رفتگی‌ها با استفاده از رابطه (۴-۲) در جدول ۴-۱ گزارش شده است.

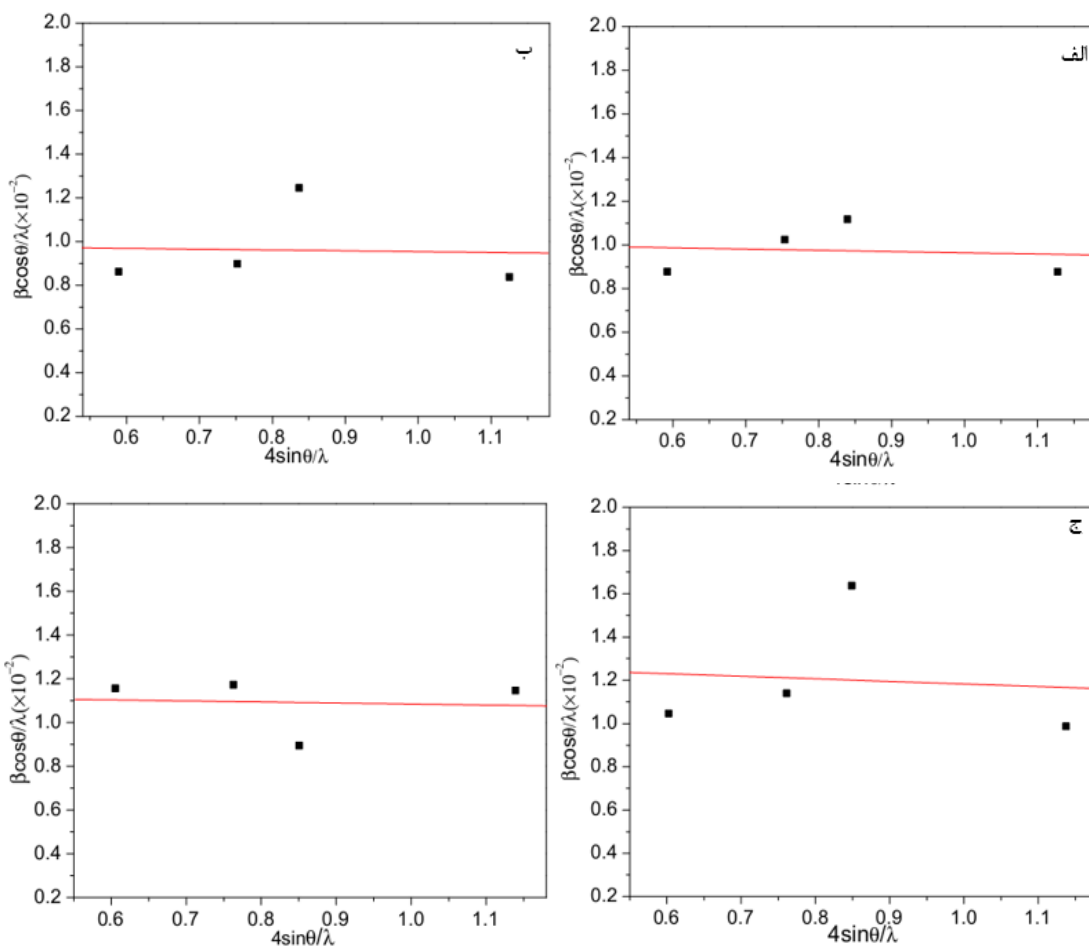
جدول ۴-۱: پارامترهای قابل محاسبه با داده‌های XRD.

نمونه ها	hkl	Θ	FWHM	d (nm)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^{-1})$
خالص	(۱۱۰)	۱۳/۱۸۷	۰/۷۹۵۷۲	۳/۳۷۶۵	۱۰/۲۵۶	۰/۰۰۹۵
	(۱۰۱)	۱۶/۸۷۱	۰/۹۴۵۳۷	۲/۶۵۴۲	۸/۷۸۳	۰/۰۱۲۷
	(۲۰۰)	۱۸/۸۶۰	۱/۰۴۲۴	۲/۳۸۲۸	۸/۰۵۵	۰/۰۱۵
	(۲۱۱)	۲۵/۷۳۸	۰/۸۵۹۵۳	۱/۷۷۳۸	۱۰/۲۶۲	۰/۰۰۹۵
آلاییده-۱٪	(۱۱۰)	۱۳/۱۱۵	۰/۷۸۱۵۶	۳/۳۹۴۷	۱۰/۴۳۹	۰/۰۰۹۲
	(۱۰۱)	۱۶/۸۳۷	۰/۸۲۸۵۳	۲/۶۵۹۴	۱۰/۰۱۹	۰/۰۱
	(۲۰۰)	۱۸/۸۰۱	۱/۱۶۱۲	۲/۳۹۰۱	۷/۲۲۸	۰/۰۱۹۱
	(۲۱۱)	۲۵/۶۷۹	۰/۸۲۰۸۵	۱/۷۷۷۶	۱۰/۷۴۰	۰/۰۰۸۷
آلاییده-۳٪	(۱۱۰)	۱۳/۴۱۴	۰/۹۴۹۱۳	۳/۳۲۰۵	۸/۶۰۶	۰/۰۱۳۵
	(۱۰۱)	۱۷/۰۴۵۵	۱/۰۵۲۳	۲/۶۲۷۸	۷/۹۰۰	۰/۰۱۶۰
	(۲۰۰)	۱۹/۰۸۶	۱/۵۲۹۹	۲/۳۵۵۷	۵/۵۰۰	۰/۰۳۳۱
	(۲۱۱)	۲۵/۹۸	۰/۹۶۹۳۷	۱/۷۵۸۴	۹/۱۱۸۰۵	۰/۰۱۲۰
آلاییده-۵٪	(۱۱۰)	۱۳/۴۸۴۵	۱/۰۴۹۱	۳/۳۰۳۳	۷/۷۸۸	۰/۰۱۶۵
	(۱۰۱)	۱۷/۰۸۶	۱/۰۸۳۳	۲/۶۲۱۷	۷/۶۷۳	۰/۰۱۷۰
	(۲۰۰)	۱۹/۱۲۱۵	۰/۸۳۵۹۹	۲/۳۵۱۵	۱۰/۰۶۰	۰/۰۱۰
	(۲۱۱)	۲۶/۰۱۹۵	۱/۱۲۶۱	۱/۷۵۵۹۲	۷/۸۵۲	۰/۰۱۶۲

بررسی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که به طور کلی متوسط چگالی در رفتگی‌ها با افزایش

درصد آلایش به طور محسوسی افزایش می‌یابد که این با کاهش اندازه بلورک‌ها در توافق است [۱۹].

اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها (D)، کرنش (ϵ)، حجم سلول واحد (V) و ثابت‌های شبکه بلوری با استفاده از رابطه‌ی (۳-۱۳) ویلیامسون-هال محاسبه شدند که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۲-۴) گزارش شده است. نمودارهای مربوطه در شکل‌های ۳-۴ (الف تا ج) نشان داده شده



است.

شکل ۳-۴: نمودارهای $\beta\cos\theta/\lambda$ - $4\sin\theta/\lambda$ که با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال ترسیم شده‌اند:

الف) خالص و آلاینده با (ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورن.

جدول ۴-۲: اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه، حجم سلول واحد، چگالی دررفتگی‌ها و کرنش نانوذرات SnO_2 خالص و آلاینده با بورن.

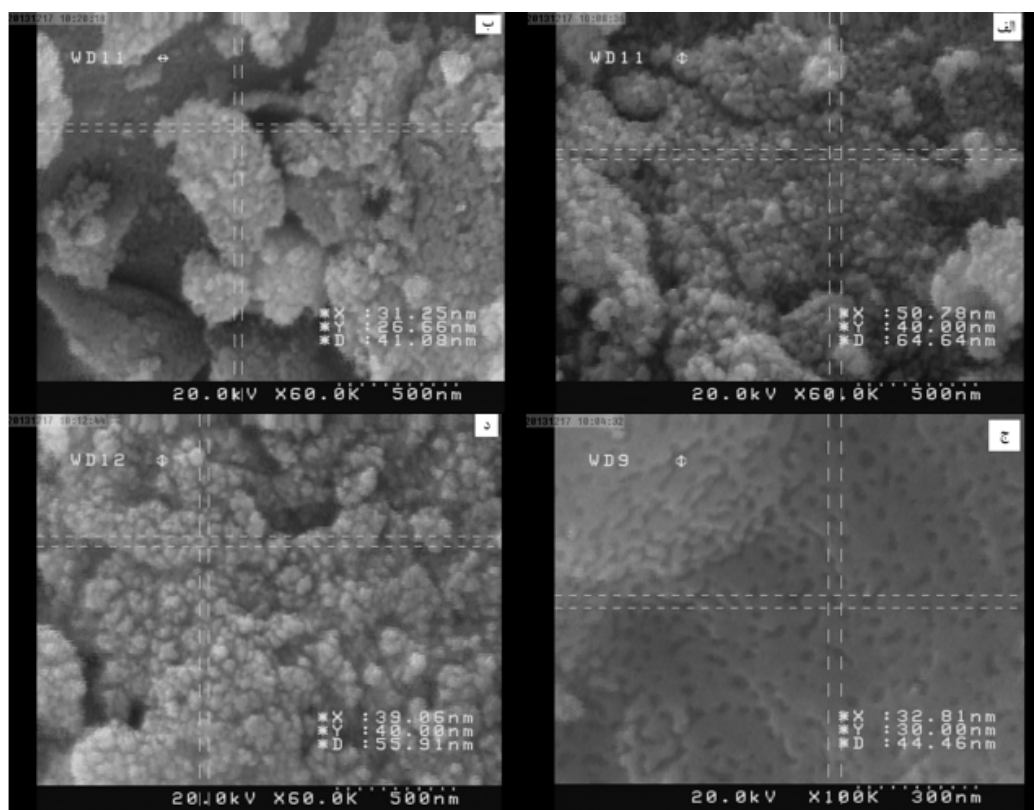
نمونه	اندازه‌ی متوسط بلورک (nm)	ثابت شبکه $a=b$ ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه c ($\text{\AA}$)	حجم سلول (nm^3)	$\delta(\text{nm}^{-2})$	کرنش
خالص	۱۰	۴/۷۷۵	۳/۲۰	۷۲/۹۶۲	۰/۰۱	-۰/۰۰۵۶
آلاینده-۱٪	۱۰	۴/۷۸۰	۳/۲۰	۷۳/۱۱۵	۰/۰۱	-۰/۰۰۵۸
آلاینده-۳٪	۷	۴/۷۱۱	۳/۱۹۲	۷۰/۸۴۲	۰/۰۲	-۰/۰۱۲
آلاینده-۵٪	۶	۴/۷۰۳	۳/۱۸۹	۷۰/۵۳۴	۰/۰۲۸	-۰/۰۱۳۷

مقایسه‌ی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها و ثابت‌های شبکه بلوری با افزایش آلاینش کاهش یافته است که این ممکن است ناشی از افزایش چگالی مرکزهای هسته زایی (جوانه) در نمونه‌های آلاینش یافته و در نتیجه تشکیل بلورک‌های کوچکتر باشد [۲۴]. از آنجایی که شعاع یونی بورن ($A^\circ 0/23$) بوده و معمولا بورن در شبکه بلوری تمایل به اشغال مکان‌های اکسیژن و یا قلع را دارد لذا با افزایش در صد آلاینش بورن هر یک از پارامترهای شبکه $a=b$ و c بترتیب حدود ۱/۵٪ و ۰/۴٪ کاهش می‌یابد [۲۵، ۲۶]. با توجه به مقادیر محاسبه شده برای کرنش و چگالی دررفتگی، دیده می‌شود که با افزودن ناخالصی بورن و افزایش آن، کرنش در شبکه بلوری افزایش یافته است.

۴-۲-۲ بررسی تصاویر FESEM

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه‌ها تصاویر SEM از سطح آن‌ها ثبت شدند. تصاویر FESEM

نوعی ثبت شده از سطح نمونه‌های سنتز شده با درصدهای آلایش مختلف در شکل ۴-۴ (الف-د) نشان داده شده است. بررسی تصاویر نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها شامل دانه‌های شبه کروی بوده که در سطح نمونه‌ها توزیع شده‌اند. توزیع دانه‌ها در نمونه‌های خالص و آلاییده شامل ۵٪ از سایر نمونه‌ها یکنواخت‌تر است. در نمونه‌های آلاییده با ۱٪ و ۳٪ بورن دانه‌ها به یکدیگر چسبیده و کلوخه‌های نایک‌نواخت بزرگتری را ایجاد کرده‌اند.



شکل ۴-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های SnO_2 آلاییده با درصدهای مختلف بورن: (الف) خالص و

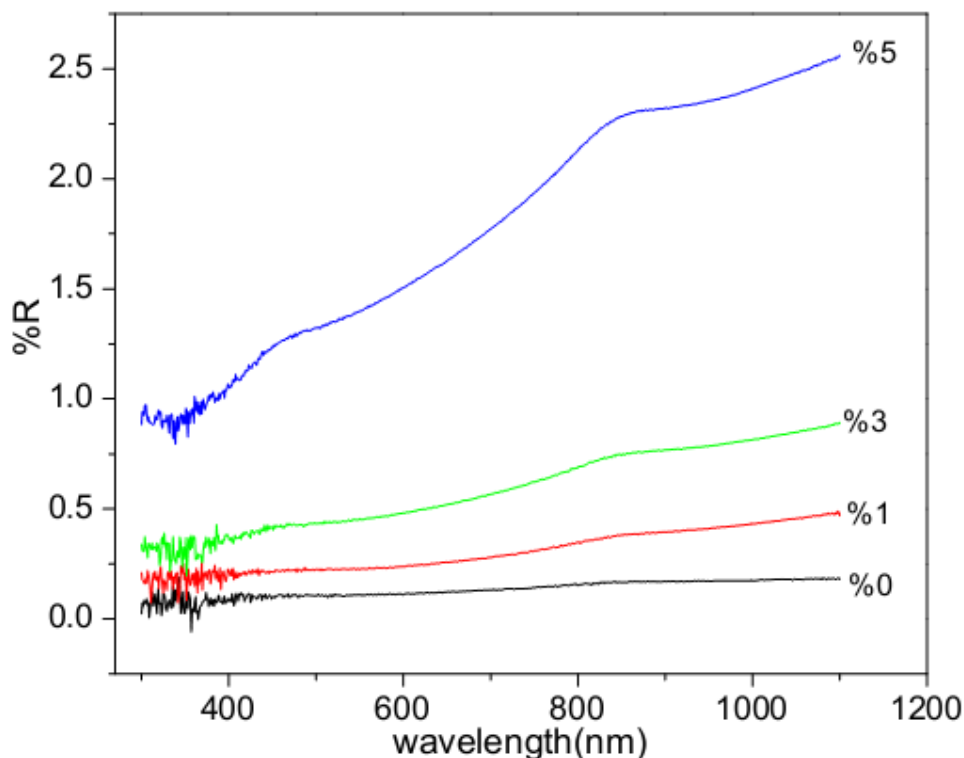
آلاییده با (ب) ۱٪ (ج) ۳٪ (د) ۵٪ بورن.

همان طور که در تصاویر FESEM ثبت شده دیده می‌شود، به طور کلی با افزایش درصد آلایش، اندازه دانه‌ها نسبت به نمونه خالص کاهش یافته است. با توجه به اندازه‌گیری‌های XRD هر دانه مشاهده شده در تصاویر SEM شامل چندین بلورک است.

۳-۲-۴ خواص اپتیکی

در شکل ۵-۴ نمونه‌ای از طیف‌های بازتابی نمونه‌ها در محدوده‌ی طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm

نشان داده شده است.



شکل ۵-۴: طیف‌های بازتاب نمونه‌های اکسید قلع خالص و آلاینده با درصدهای آرایش مختلف بورن.

بررسی طیف‌های بازتاب نشان می‌دهد که به طور کلی میزان بازتاب از نمونه‌ها کمتر از ۲/۵٪

است. همچنین میزان بازتاب با افزودن آرایش و افزایش آن افزایش می‌یابد که این ممکن است به دلیل

کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش مراکز پراکندگی باشد [۱۹]. همچنین در طول موج‌های بلندتر میزان

بازتاب افزایش می‌یابد. در این ناحیه طول موجی، انرژی فوتون‌های فرودی کوچکتر از گاف نواری

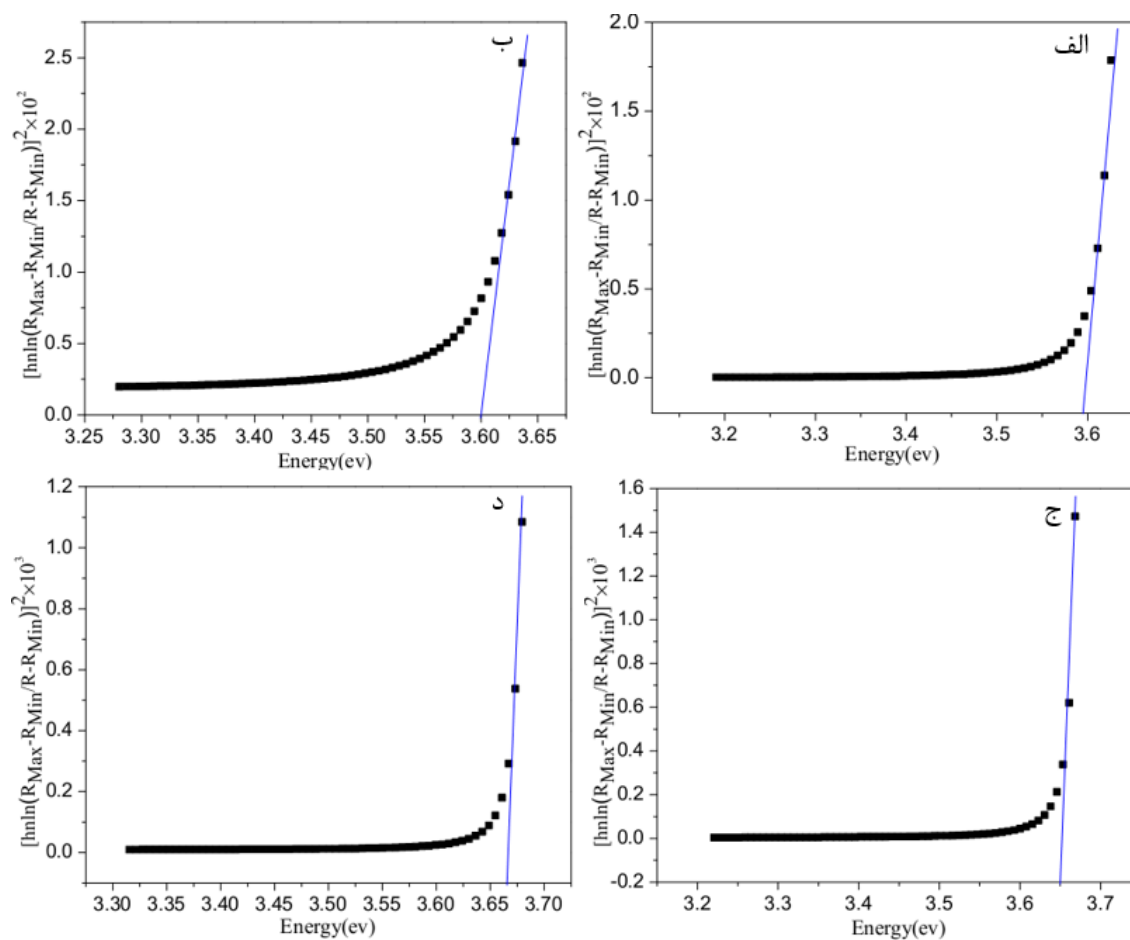
نمونه‌ها بوده و در نتیجه انتظار داریم میزان بازتاب افزایش یابد.

با استفاده از داده‌های طیف بازتاب و رابطه‌ی (۲-۸) می‌توان نمودار

$$\left[h\nu \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right]^2$$

بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) را رسم کرد و از برونیایی قسمت خطی منحنی با محور انرژی، گاف

انرژی نمونه‌ها را بدست آورد (شکل ۴-۶). مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها در جدول (۴-۳) گزارش شده است.



شکل ۴-۶: نمودارهای $\left[h\nu \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right]^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های SnO_2 خالص و آلاینده با

درصدهای مختلف بورن: الف) خالص و آلاینده با ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورن.

جدول ۴-۳: گاف انرژی نانوذرات SnO_2 خالص و آلاینده با بورن.

نمونه‌ها	خالص	آلاینده-۱٪	آلاینده-۳٪	آلاینده-۵٪
گاف نواری (eV)	۳/۵۹	۳/۶۰	۳/۶۵	۳/۶۸

مقادیر گاف انرژی بدست آمده نشان می‌دهند که با افزایش درصد آلاینش گاف نواری به میزان

۲/۵٪ افزایش می‌یابد. افزایش گاف نواری با افزایش درصد آلاینش ممکن است به دلیل حبس کوانتومی ناشی از کاهش اندازه‌ی نانوذرات باشد.

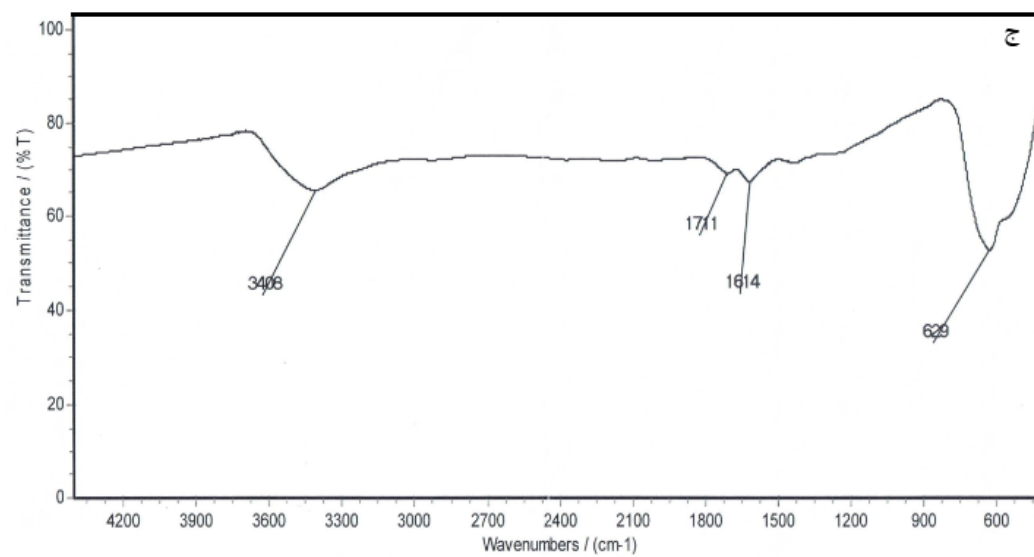
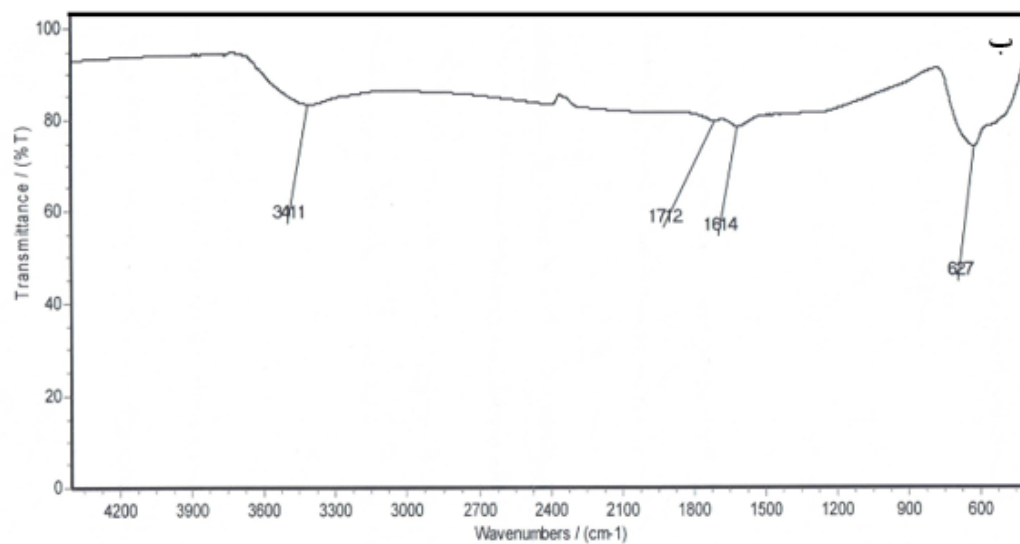
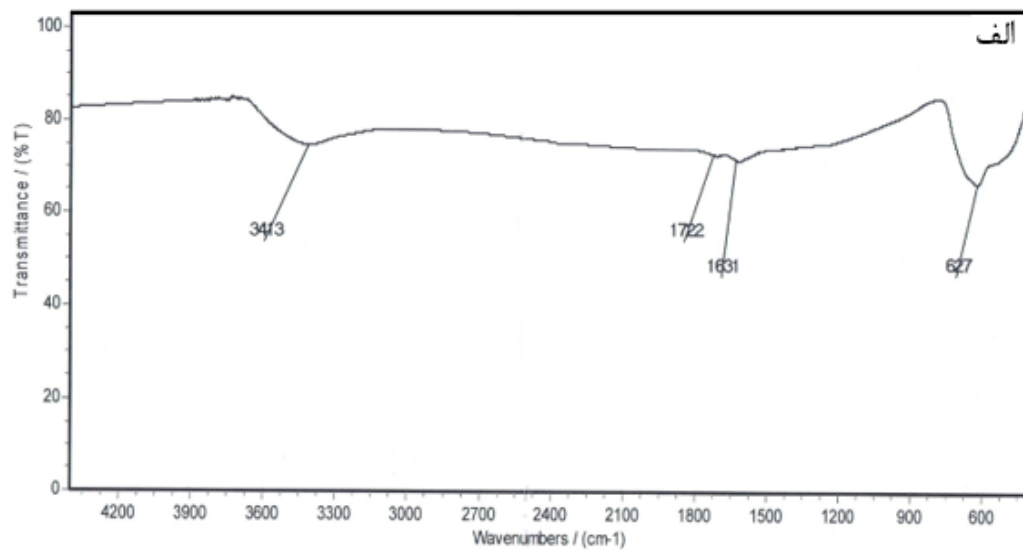
۴-۲-۴ بررسی طیف‌های FT-IR

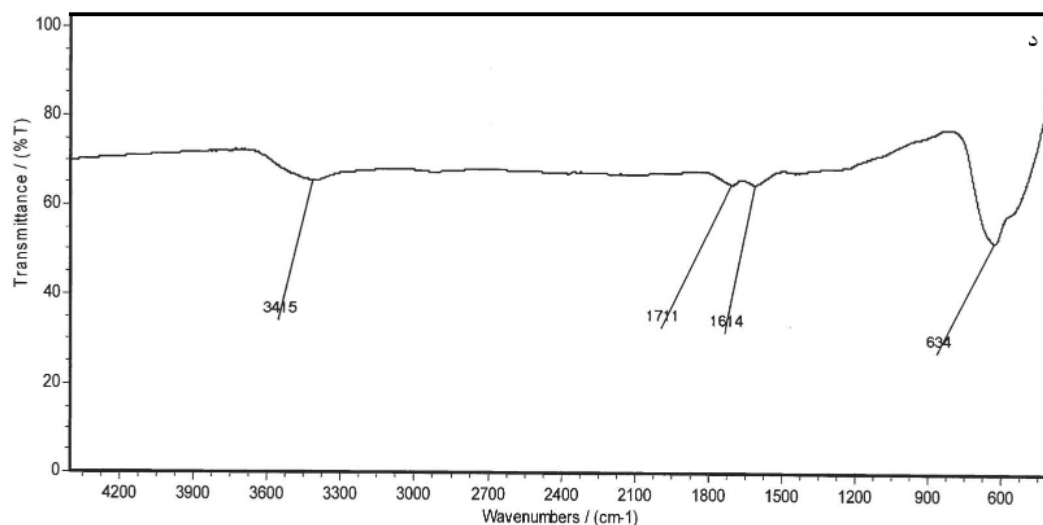
برای بررسی بیشتر ساختار نمونه‌ها طیف‌های FT-IR آن‌ها اندازه‌گیری شدند. طیف‌های FTIR

نوعی حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در شکل ۴-۷ (الف-د) نشان داده شده است. جذب موجود در محدوده‌ی 3400 cm^{-1} به دلیل حضور و ارتعاش‌های پیوند O-H است [۲۱] که می‌تواند به دلیل جذب مولکول‌های آب موجود در هوا توسط نانوذرات یا جذب رطوبت توسط KBr باشد. قله‌ی جذبی مربوط به پیوند Sn-O-Sn در بازه‌ی $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود [۲۱]. جذب‌های موجود در

$1600\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ و $1700\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به تشکیل پیوندهای C=C و C=O می‌باشند [۲۰]. قله‌ی موجود در محدوده‌ی 630 cm^{-1} بلوری SnO_2 را تأیید می‌کند که این در توافق

با نتایج حاصل از اندازه‌گیری XRD است. بورن درون شبکه‌ای به دلیل شعاع یونی کمتر ($B^{3+}: 0/23$ Å⁺) فاصله بین Sn و O را اشغال می‌کند که این به نوبه خود می‌تواند باعث کاهش فرکانس ارتعاشی شود. اگر مقدار بورن درون شبکه‌ای از حد معینی بیشتر شود یون‌های بورن می‌توانند مکان قلع در شبکه را اشغال کرده و باعث تشکیل بورن جانشانی شوند. جانشینی بورن بجای قلع باعث افزایش فرکانس ارتعاشی با افزایش درصد آلاینش می‌شود [۲۶].





شکل ۴-۷: طیف‌های FT-IR نمونه‌ها: الف) خالص و آلاییده با ب) ۱٪ ج) ۳٪ د) ۵٪ بورن.

مقایسه نمونه‌های خالص و آلاییده نشان می‌دهد با افزایش درصد بورن و جانشینی بورن فرکانس ارتعاشی به سمت اعداد بزرگتر جابجا می‌شود. موقعیت قله جذبی موجود در 627 cm^{-1} با افزایش درصد آلاینش، به 629 cm^{-1} در ۳٪ و به 634 cm^{-1} در ۵٪ جابجا شده است. این نتایج با گزارش گروه تحقیقاتی ژانگ^۱ و همکاران در توافق است [۲۶].

۳-۴ بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع

برای بررسی اثر دمای بازپخت، ابتدا نمونه‌های خالص و با درصدهای آلاینش ۱٪، ۳٪ و ۵٪ در شرایط یکسان با نمونه‌های قسمت قبل سنتز و در دمای 400°C به مدت یک ساعت کلسینه شدند و خواص فیزیکی این نمونه‌ها با نمونه‌های کلسینه شده قبلی در دمای 350°C مقایسه شدند.

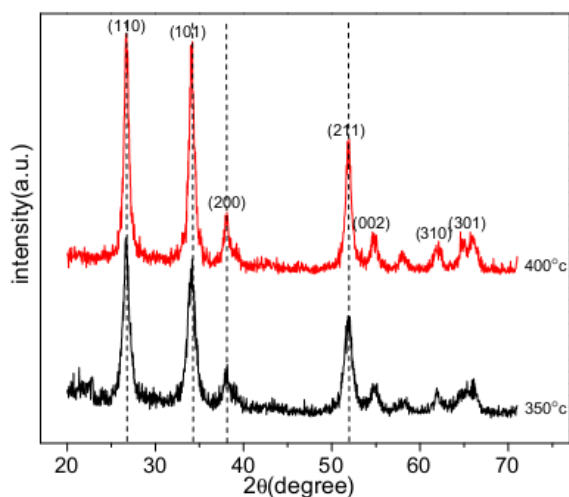
^۱ Zhang

۴-۳-۱ مقایسه نمونه‌های خالص

۴-۳-۱-۱ بررسی خواص ساختاری با استفاده از طیف‌های XRD

برای بررسی تأثیر افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C بر روی خواص ساختاری نمونه‌ها، طیف‌های XRD آن‌ها ثبت گردید. طیف XRD این نمونه‌ها در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. بررسی طیف‌های XRD بدست آمده نشانگر حضور قله‌های پراش ناشی از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۰۰۲)، (۳۱۰) و (۳۰۱) مربوط به تشکیل ساختار روتایل تتراگونال نانوذرات اکسید قلع می‌باشد. که این نتیجه در توافق با گزارش سایر گروه‌های تحقیقاتی می‌باشد [۲۱، ۲۲، ۱۴].

قله‌ی ترجیحی غالب برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای 350°C و 400°C قله‌ی ناشی از پراش از صفحات (۱۱۰) می‌باشد. با افزایش دمای بازپخت اگرچه جهت‌گیری ترجیحی صفحات تغییری نکرده است اما نسبت شدت پراش از صفحات (۱۱۰) به (۱۰۱) کاهش یافته است. در طیف‌های XRD بدست آمده اثری از حضور فازهای ثانوی مشاهده نمی‌شود که نشانگر خلوص قابل قبول نمونه‌ها می‌باشد. در بررسی طیف‌ها مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت شدت قله‌ها افزایش و پهنای آن‌ها کاهش یافته است که نشان دهنده‌ی افزایش بلورینگی نمونه‌ها و افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها در اثر افزایش دمای بازپخت می‌باشد. این مورد نیز در توافق با گزارش گروه تحقیقاتی آناندان و همکارانش می‌باشد [۲۷].



شکل ۴-۸: طیف‌های XRD نوعی نانوذرات خالص کلسینه شده در دمای 350°C و 400°C .

مقادیر اندازه بلورک‌ها و چگالی دررفتگی‌ها برای این نمونه‌ها که از داده‌های XRD بدست آمده

در جدول ۴-۴ گزارش شده است.

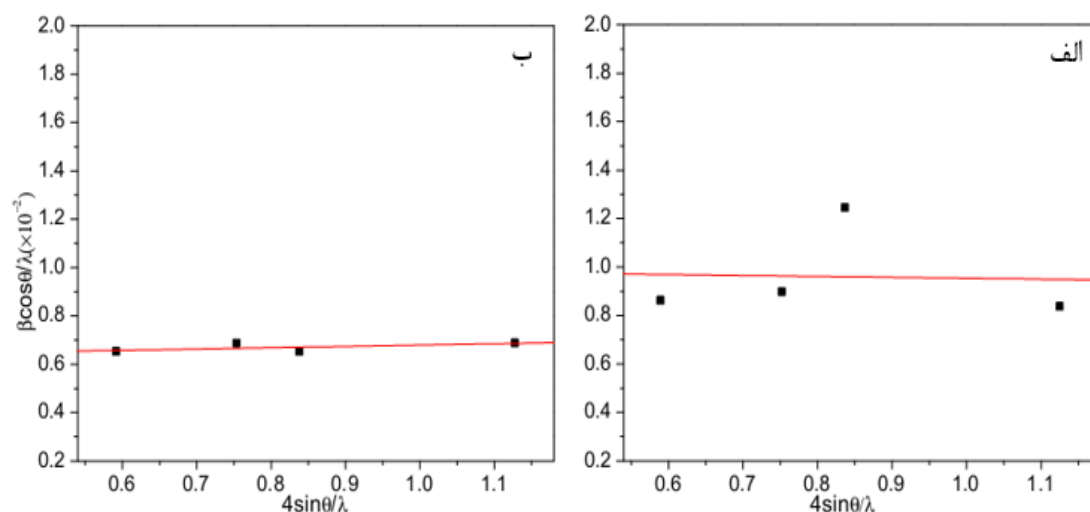
جدول ۴-۴: پارامترهای محاسبه با استفاده از داده‌های XRD برای نمونه‌های SnO_2 خالص بازیخت شده

در دماهای 350°C و 400°C .

نمونه	دمای بازیخت ($^{\circ}\text{C}$)	(hkl)	θ	FWHM	d(nm)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^{-1})$	$I_{(110)}/I_{(101)}$
خالص	۳۵۰	(۱۱۰)	$13/187$	$0/7957$	$2/3765$	$10/256$	$0/095$	$1/87$
		(۱۰۱)	$16/86$	$0/9454$	$2/6542$	$8/783$	$0/130$	
		(۲۰۰)	$18/860$	$1/0424$	$2/3828$	$8/055$	$0/15$	
		(۲۱۱)	$25/738$	$0/85953$	$1/7738$	$10/262$	$0/095$	
خالص	۴۰۰	(۱۱۰)	$13/172$	$0/5919$	$3/3804$	$13/788$	$0/053$	$1/63$
		(۱۰۱)	$16/87$	$0/6341$	$2/6544$	$13/094$	$0/058$	
		(۲۰۰)	$18/829$	$0/60889$	$2/3867$	$13/787$	$0/053$	
		(۲۱۱)	$25/741$	$0/67491$	$1/7736$	$13/070$	$0/059$	

مقادیر گزارش شده در جدول ۴-۴ نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت زوایایی که در آن پراش اتفاق می‌افتد تغییری نکرده است که این در توافق با گزارش‌های گروه‌های دیگر تحقیقاتی است [۳۰]. همچنین با افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C پهنای قله‌ها در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) برای تمامی قله‌ها کاهش می‌یابد که این، در یکی از موارد افزایش حدود ۷۰٪ درصدی اندازه‌ی بلورک‌ها را به همراه دارد. چگالی دررفتگی‌ها نیز با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد که این کاهش می‌تواند نشانگر افزایش کیفیت بلوری نمونه‌ها باشد [۱۹]. با افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C نسبت شدت قله موجود در (۱۱۰) به شدت قله موجود در (۱۰۱) از $1/87$ به $1/63$ کاهش می‌یابد، که این می‌تواند نشان دهنده افزایش جهت‌گیری در راستای صفحات (۱۰۱) باشد.

با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۵) اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش و ثابت‌های شبکه بلوری ($a=b$ و c) محاسبه شدند که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۵ گزارش شده است. نمودارهای مربوطه نیز در شکل ۴-۹ (الف تا ب) نشان داده شده‌اند.



شکل ۴-۹: نمودارهای $\beta\cos\theta/\lambda$ - $4\sin\theta/\lambda$ که با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال ترسیم شده‌اند:

(الف) 350°C (ب) 400°C .

جدول ۴-۵: اندازه‌ی بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه، حجم سلول واحد، چگالی دررفتگی‌ها و کرنش نانوذرات SnO_2 خالص.

نمونه	دمای بازپخت ($^{\circ}\text{C}$)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه $a=b$ ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه c ($\text{\AA}$)	حجم سلول (nm^3)	چگالی دررفتگی (nm^{-1})	کرنش
خالص	۲۵۰	۱۰	۴/۷۷۵	۳/۲۰	۷۲/۹۶۲	۰/۰۱	-۰/۰۰۵۶
	۴۰۰	۱۴	۴/۷۷۳	۳/۲۱	۷۳/۱۲۹	۰/۰۰۵	۰/۰۰۰۵۴

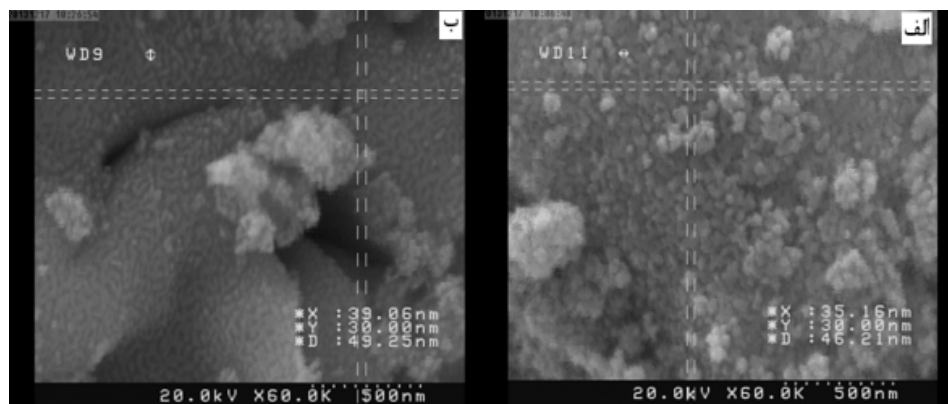
مقایسه‌ی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها از ۱۰ nm به ۱۴ nm افزایش می‌یابد که این نتیجه در توافق با گزارش‌های گروه‌های دیگر تحقیقاتی است [۲۲، ۱۴]. این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت یکی از ثابت‌های شبکه بلوری ($a=b$) از $4/775 \text{\AA}$ به $4/773 \text{\AA}$ کاهش و ثابت دیگر (c) از $3/20 \text{\AA}$ به $3/21 \text{\AA}$ افزایش می‌یابد. همچنین مقادیر کرنش و چگالی در رفتگی‌ها نیز کاهش می‌یابد، که این می‌تواند با افزایش کیفیت بلوری نمونه‌ها همراه باشد. این نتایج با نتایج گزارش شده توسط گروه کومار^۲ و همکارانش برای نمونه اکسید قلع خالص بازپخت شده در دماهای مختلف سازگاری دارد.

۴-۳-۱-۲ بررسی تصاویر FESEM

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها از سطح آن‌ها تصاویر FESEM تهیه گردید. تصاویر

FESEM از سطح نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴-۱۰ (الف-ب) نشان داده شده است.

^۲ Kumar

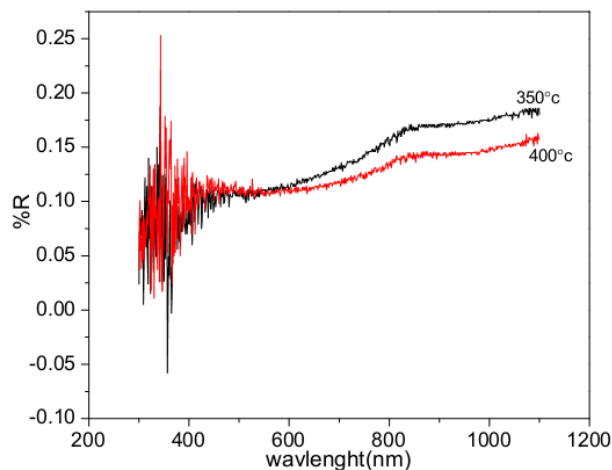


شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM از نانوذرات SnO_2 خالص کلسینه شده در دماهای: الف) 350°C ب) 400°C .

بررسی تصاویر نشان می‌دهد که ساختار نمونه‌ها شامل دانه‌های تقریباً کروی شکل می‌باشند که در بعضی نواحی به یکدیگر چسبیده و تجمعی کلوخه مانند را ایجاد کرده‌اند. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت توزیع ذرات نسبتاً "یکنواخت‌تر و اندازه دانه‌ها افزایش یافته است. با افزایش اندازه ذرات، به نظر می‌رسد تخلخل نمونه‌ها نیز کاهش یافته است.

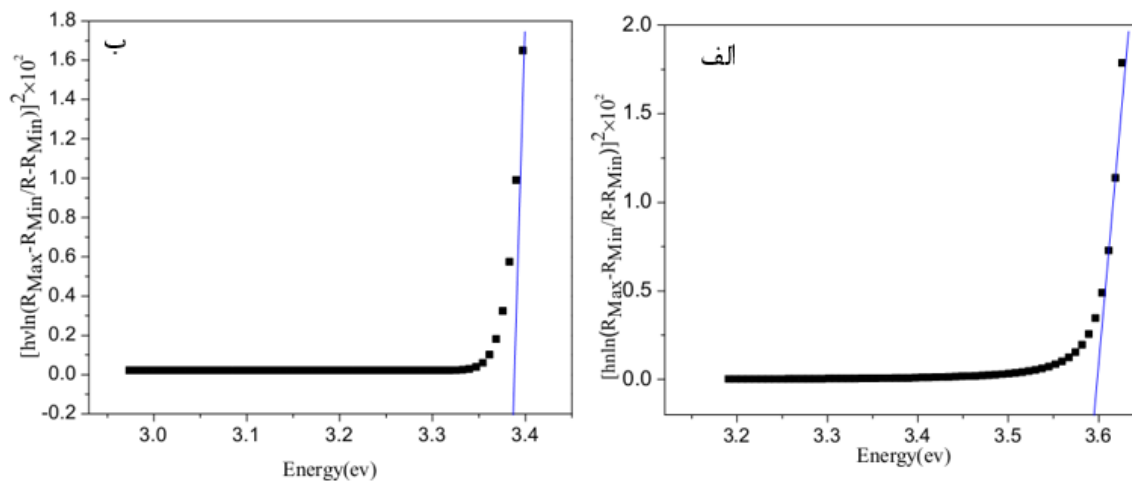
۳-۱-۳-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف بازتابی آن‌ها اندازه‌گیری شدند. در شکل ۴-۱۱ طیف بازتاب نمونه‌ها نشان داده شده‌اند. این بررسی نشان می‌دهد که درصد بازتاب از نمونه‌ها کمتر از 5% است و با افزایش دمای بازپخت بازتاب نمونه نیز کاهش می‌یابد. که این کاهش می‌تواند به دلیل کاهش مراکز پراکندگی در اثر افزایش دمای بازپخت باشد.



شکل ۴-۱۱: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع خالص بازپخت شده در دماهای مختلف

برای بدست آوردن گاف اپتیکی نمونه‌ها از رابطه (۲-۱۶) استفاده گردید (شکل ۴-۱۲)



شکل ۴-۱۲: نمودارهای $\left[\ln \ln \left(\frac{R_{Max} - R_{Min}}{R - R_{Min}} \right) \right]^2$ بر حسب $h\nu$ نانوذرات SnO_2 خالص بازپخت

شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C

نتایج این محاسبات نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت گاف انرژی از مقدار 3.59 eV

برای نمونه بازپخت شده در دمای 350°C ، به مقدار 3.38 eV برای نمونه بازپخت شده در دمای 400°C

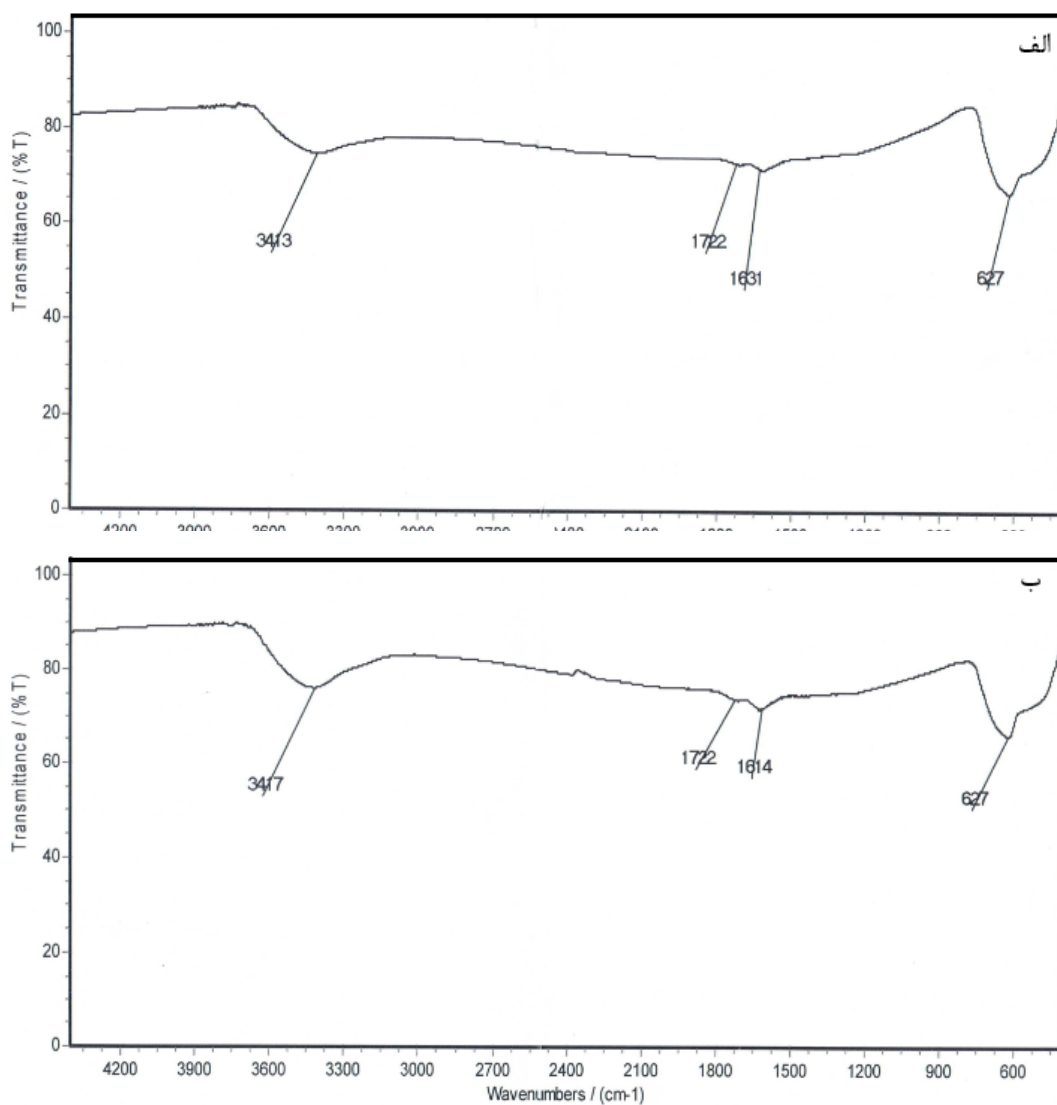
کاهش می‌یابد (حدود ۶٪ افزایش). از آنجاییکه با افزایش دمای بازپخت اندازه ی بلورک‌ها از 10 nm

به 14 nm افزایش یافت (۴۰٪ افزایش) این نتیجه قابل انتظار بود. این نتایج با نتایج حاصل از

گزارش‌های گروه‌های تحقیقاتی دیگر مطابقت دارد [۱۴،۲۱].

۴-۱-۳-۴ بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C طیف‌های FT-IR آن‌ها اندازه‌گیری شدند نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در شکل‌های ۴-۱۳ (الف-ب) نشان داده شده است. همان گونه که قبلاً" نیز اشاره شد قله جذبی در محدوده 3400 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} مربوط به تشکیل‌های پیوند O-H می‌باشد که می‌تواند به دلیل جذب مولکول‌های آب موجود در هوا توسط نانوذرات باشد. همچنین قله‌های جذبی مربوط به تشکیل پیوندهای Sn-O-Sn معمولاً" در بازه $400-700\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. بنابراین جذب موجود در 627 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات مربوط به تشکیل پیوند Sn-O-Sn است که تشکیل بلور SnO_2 را تایید می‌کند. ضمناً" قله‌های جذبی موجود در 1722 cm^{-1} و نزدیک 1600 cm^{-1} به ترتیب به تشکیل پیوندهای C=O و C=C مربوط می‌باشد که قبلاً نیز به آنها اشاره شده است.



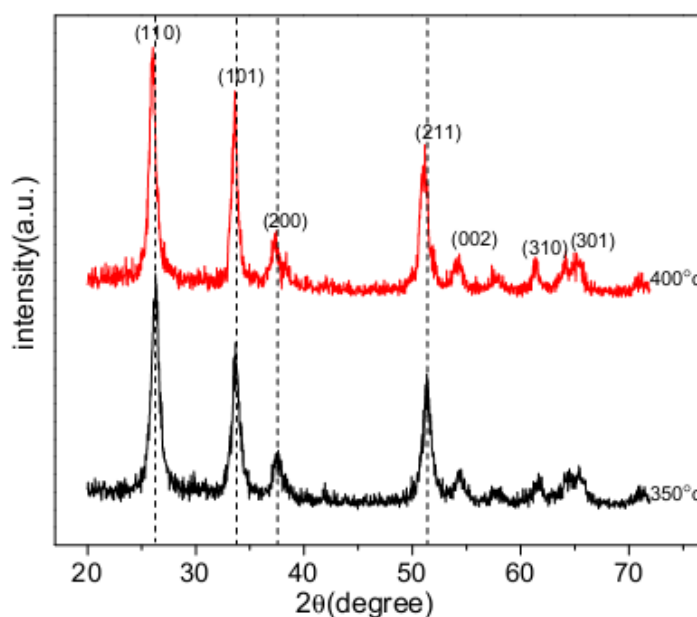
شکل ۴-۱۳: طیف‌های FT-IR نمونه‌های بازیخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C (ب) 400°C

۴-۳-۲ مقایسه نمونه‌های آلائیده با ۱٪ بورون

۴-۳-۲-۱ بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها

در شکل ۴-۱۴ طیف XRD نمونه‌های آلائیده با ۱٪ بورون که در دو دمای 350°C و 400°C بازیخت شده‌اند نشان داده شده است. در طیف XRD این نمونه‌ها نیز قله‌های پراش ناشی از صفحات (110) ، (101) ، (200) ، (211) ، (002) ، (310) و (301) مربوط به تشکیل ساختار روتایل تتراگونال

نانوذرات اکسید قلع مشاهده می‌شود. قله‌ی ترجیحی غالب برای این نمونه‌ها نیز ناشی از پراش از صفحات (۱۱۰) است. مقایسه نسبت شدت قله‌های (۱۱۰) به (۱۰۱) نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت برای این نمونه‌ها شدت قله مربوط به پراش از صفحات (۱۰۱) افزایش یافته است که این نشان‌دهنده افزایش جهت‌گیری در راستای صفحات (۱۰۱) با افزایش دمای بازپخت است. در طیف‌های XRD اندازه‌گیری شده اثری از حضور فازهای ثانوی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴-۱۴: طیف XRD نانوذرات آلاییده ۱٪ کلسینه شده در دمای 350°C و 400°C .

نتایج حاصل از بررسی طیف‌های XRD در جدول ۴-۶ گزارش شده است.

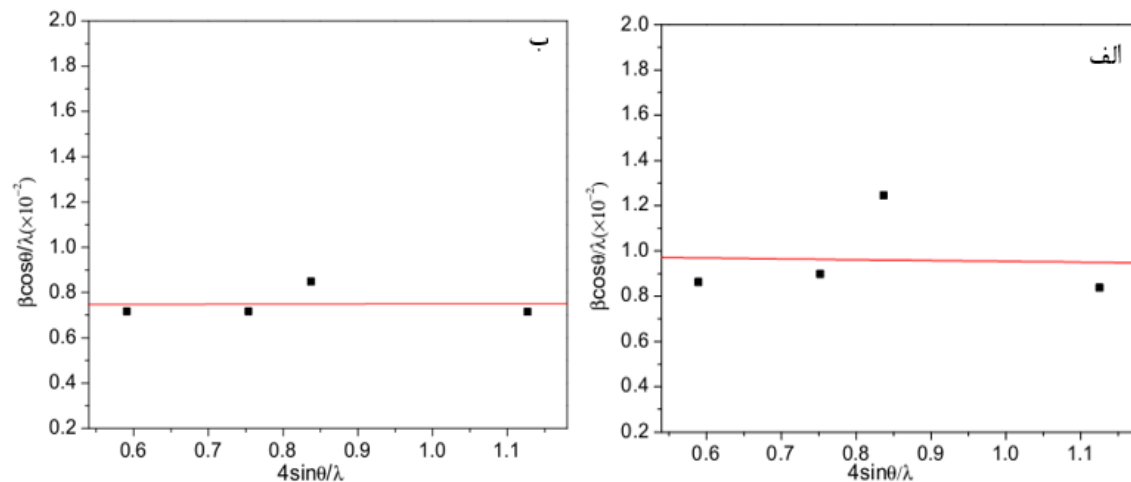
جدول ۴-۶: پارامترهای قابل محاسبه با استفاده از داده های XRD.

دمای بازپخت (°C)	(hkl)	Θ	FWHM	d(nm)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^{-2})$	$I_{(110)}/I_{(101)}$	نمونه
۲۵۰	(۱۱۰)	۱۳/۱۱۵	۰/۷۸۱۵۶	۳/۳۹۴۷	۱۰/۴۳۹	۰/۰۰۹۲	۱/۳۳۸	آلاییده ٪۱
	(۱۰۱)	۱۶/۸۳۷	۰/۸۲۸۵۳	۲/۶۵۹۴	۱۰/۰۱۹	۰/۰۱		
	(۲۰۰)	۱۸/۸۰۱	۱/۱۶۱۲	۲/۳۹۰۱	۷/۲۲۸	۰/۰۱۹۱		
	(۲۱۱)	۲۵/۶۷۹	۰/۸۲۰۸۵	۱/۷۷۷۶	۱۰/۷۴۰	۰/۰۰۸۷		
۴۰۰	(۱۱۰)	۱۳/۱۵۹	۰/۶۴۹۸۵	۳/۳۸۳۷	۱۲/۵۵۶	۰/۰۰۶۳	۱/۴۴۲	آلاییده ٪۱
	(۱۰۱)	۱۶/۸۱۷	۰/۶۶۱۶۲	۲/۶۵۳۷	۱۲/۵۵۰	۰/۰۰۶۳		
	(۲۰۰)	۱۸/۸۱۷	۰/۷۹۱۶۵	۲/۳۸۸۲	۱۰/۶۰۳	۰/۰۰۸۹		
	(۲۱۱)	۲۵/۷۲۹	۰/۷۰۰۵۶	۱/۷۷۴۴	۱۲/۵۹۰	۰/۰۰۶۳		

مقادیر گزارش شده در جدول ۴-۶ نشان می‌دهد که پهنای قله‌ها در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) در اثر افزایش دمای بازپخت کاهش یافته است که نشان دهنده‌ی افزایش اندازه بلورک‌ها می‌باشد. چگالی دررفتگی‌ها نیز با افزایش دمای بازپخت برای قله (۱۱۰) از مقدار ۰/۰۰۹۲ به ۰/۰۰۶۳ و برای قله (۱۰۱) از ۰/۰۱ به مقدار ۰/۰۰۶۳ کاهش یافته است، که این کاهش می‌تواند با افزایش کیفیت بلوری همراه باشد [۲۸].

با استفاده از داده‌های XRD و رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۵) اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش، حجم سلول واحد و ثابت‌های شبکه بلوری محاسبه شدند که نتایج حاصل از این محاسبات در

جدول ۴-۷ گزارش شده است. نمودارهای مربوطه نیز در شکل‌های ۴-۱۵ (الف و ب) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۵: نمودارهای رسم شده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های SnO_2

آلاییده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C .

جدول ۴-۷: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلاییده با ۱٪ بورون و بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C .

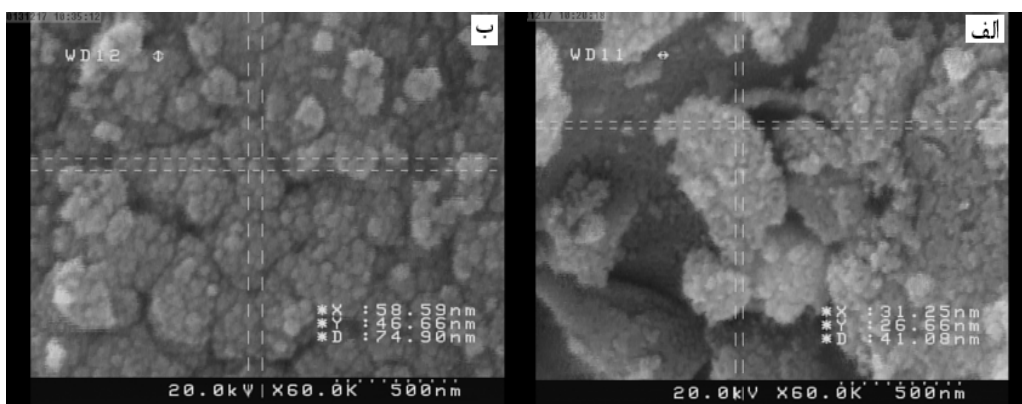
نمونه	دمای بازپخت ($^\circ\text{C}$)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه $a=b$ ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه c ($\text{\AA}$)	حجم سلول (nm^3)	چگالی دررفتگی (nm^{-2})	کرنش
آلاییده- ۱٪	۳۵۰	۱۰	۴/۷۸۰	۳/۲۰	۷۳/۱۱۵	۰/۰۱	-۰/۰۰۵۸
	۴۰۰	۱۲	۴/۷۸۵	۳/۱۸۹	۷۳/۰۱۶	۰/۰۰۶۹	۰/۰۰۰۶۹

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت اندازه‌ی بلورک‌ها از ۱۰ nm به ۱۲ nm افزایش یافته است (۲۰٪ افزایش) که این در توافق با گزارش‌های گروه‌های تحقیقاتی دیگر است [۲۲، ۱۴]. همچنین با افزایش دمای بازپخت یکی از ثابت‌های شبکه ($a=b$) کاهش و ثابت شبکه دیگر (c) افزایش یافته است که این رفتار برخلاف نتایج بدست آمده برای نمونه‌های خالص بازپخت

شده در دماهای 350°C و 400°C است. این ممکن است به دلیل وجود بورن در ساختار اکسید قلع باشد. کاهش در مقادیر چگالی دررفتگی‌ها و کرنش در اثر افزایش دمای بازپخت از دیگر نتایج این بررسی است که هر دوی این نتایج می‌تواند منجر به بهبود در کیفیت بلوری نمونه‌ها گردد.

۴-۳-۲ بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها

تصاویر FESEM از سطح نمونه‌های آلاینده با ۱٪ بورن و بازپخت شده در دو دمای 350°C و 400°C در شکل‌های ۴-۱۶ (الف و ب) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نمونه‌های SnO_2 آلاینده با ۱٪ بورن بازپخت شده در دماهای

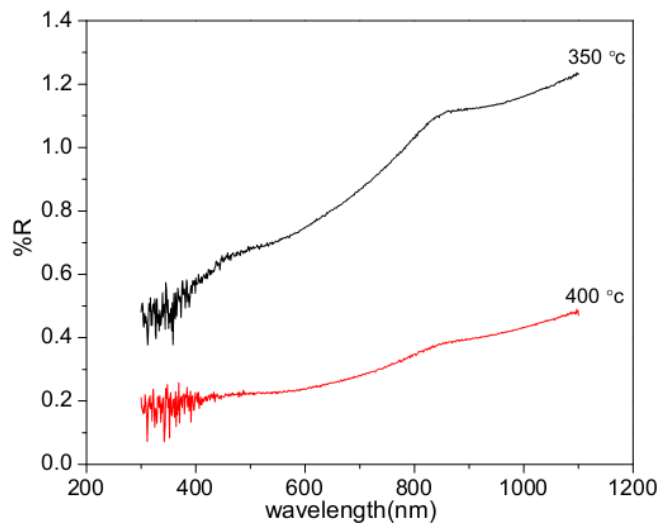
مختلف: (الف) 350°C (ب) 400°C .

تصاویر ثبت شده نشان می‌دهند که ساختار هر دو نمونه شامل دانه‌های نسبتاً "کروی است که به یکدیگر چسبیده و دانه‌های بزرگتر کلوخه‌ای شکل را ایجاد کرده‌اند. مقایسه تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C اندازه‌ی دانه‌ها بزرگتر (75 nm) و توزیع آن‌ها نیز یکنواخت‌تر شده است.

۴-۳-۳ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها

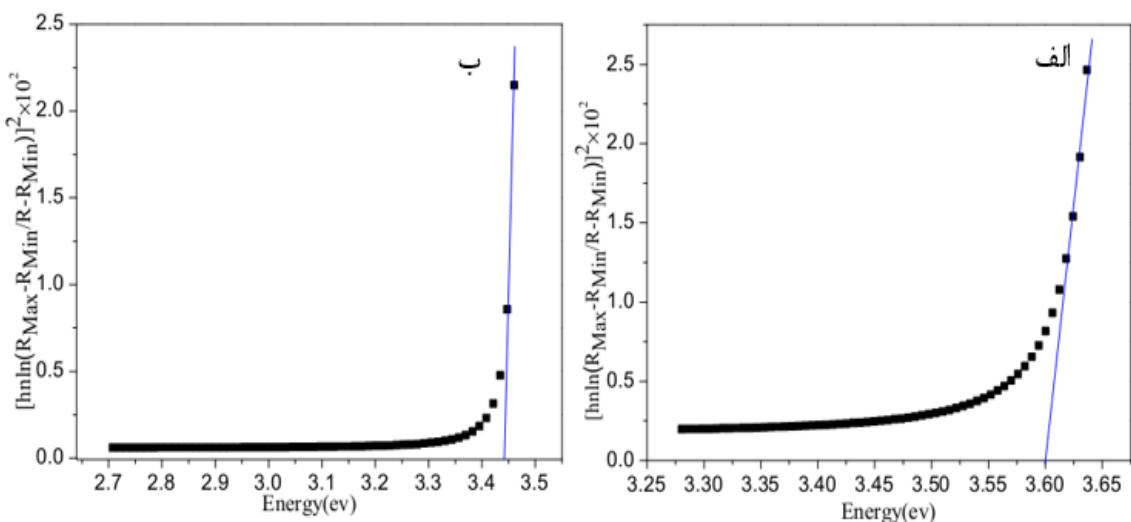
طیف‌های بازتابی نمونه‌های آلاینده با ۱٪ بورن و بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده‌اند. این اندازه‌گیری نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت بازتاب از

سطح نمونه‌ها کاهش می‌یابد که این می‌تواند به دلیل افزایش ابعاد بلورک‌ها و در نتیجه کاهش مرزخانه‌ها و مراکز پراکندگی در اثر افزایش دمای بازپخت باشد.



شکل ۴-۱۷: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C.

در ادامه با استفاده از داده‌های طیف بازتاب و کاربرد رابطه‌ی (۲-۸) گاف انرژی نمونه‌ها بدست آمدند (شکل ۴-۱۸).



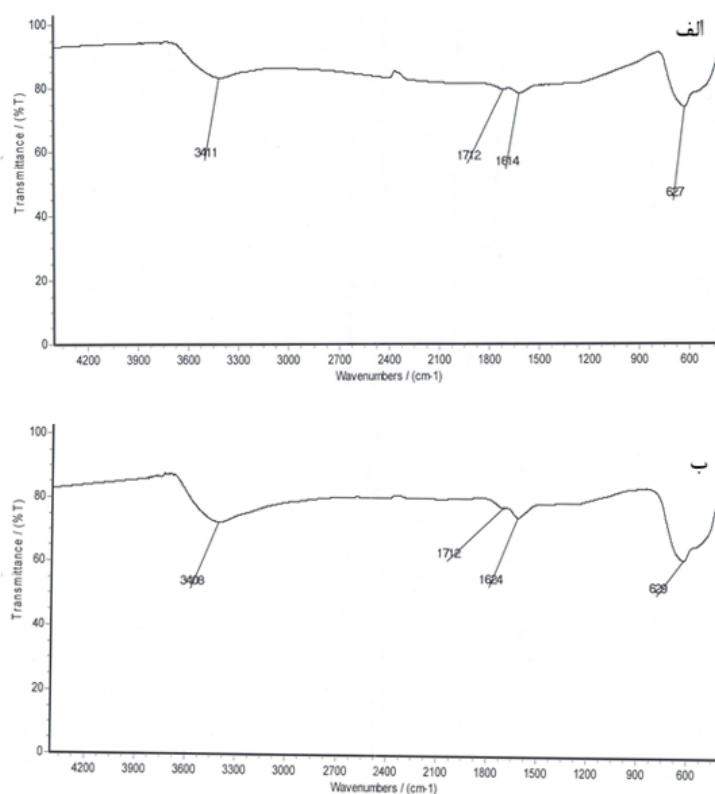
شکل ۴-۱۸: نمودارهای بدست آمده با استفاده از رابطه (۲-۸) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2

آلاینده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) ۳۵۰ °C ب) ۴۰۰ °C

محاسبه گاف انرژی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری از مقدار $3/6 \text{ eV}$ برای نمونه بازپخت شده در دمای 350°C ، به مقدار $3/45 \text{ eV}$ برای نمونه بازپخت شده در دمای 400°C کاهش می‌یابد (حدود ۴٪ کاهش). کاهش گاف انرژی با افزایش دمای بازپخت می‌تواند به افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها از 10 nm به 14 nm مربوط باشد. این نتایج با نتایج حاصل از گزارش‌های گروه‌های تحقیقاتی دیگر در توافق است [۱۴،۲۱].

۴-۲-۳-۴ بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها

طیف FT-IR اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های آلائیده با ۱٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C در شکل ۴-۱۹ (الف-ب) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۹: طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلائیده ۱٪ با بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: (الف) 350°C

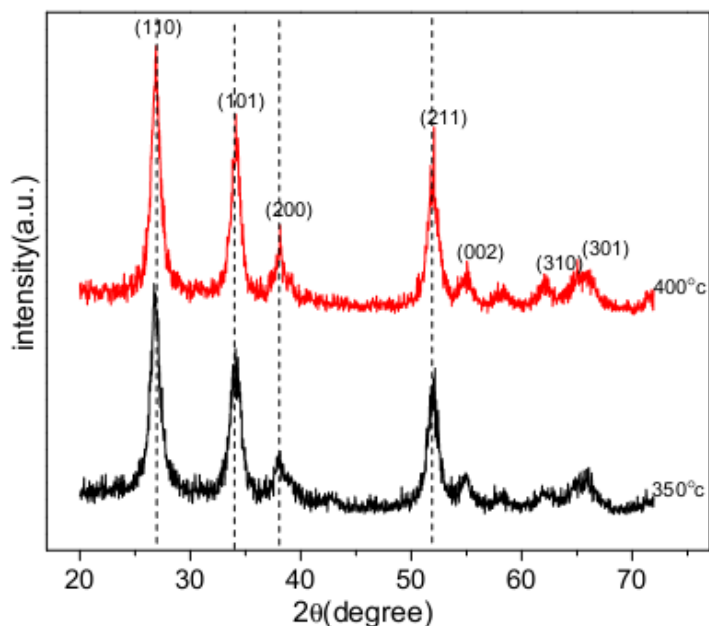
(ب) 400°C

در این طیف‌ها نیز قله‌های جذبی مربوط به تشکیل پیوندهای O-H (3400 cm^{-1}) و پیوند های C=O و C=C (به ترتیب 1712 cm^{-1} و 1600 cm^{-1}) و پیوندهای Sn-O-Sn (627 cm^{-1} و 659 cm^{-1})^۱ مشاهده می‌شود.

۳-۳-۴ مقایسه نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورون

۱-۳-۳-۴ بررسی خواص ساختاری با استفاده از طیف XRD

طیف XRD نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورن که در دو دماهای 350°C و 400°C بازپخت شده‌اند در شکل ۲۰-۴ نشان داده است. قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۰۰۲)، (۳۰۱) و (۳۱۰) در طیف این نمونه‌ها نیز حاکی از تشکیل ساختار روتایل تتراگونال نانوذرات اکسید قلع است. جهت‌گیری ترجیحی غالب برای هر دو نمونه پراش از صفحات (۱۱۰) است. همچنین اثری از فازهای ثانوی در طیف XRD نمونه‌های بازپخت شده در هر دو دمای 350°C و 400°C وجود ندارد.



شکل ۲۰-۴: طیف XRD نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C .

نتایج حاصل از طیف‌های XRD نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورون در جدول ۴-۸ گزارش شده است.

جدول ۴-۸: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده‌های XRD اندازه‌گیری شده از نمونه‌ها.

نمونه	دما (°C)	(hkl)	2θ	FWHM	d(nm)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^{-2})$	$I_{(110)}/I_{(101)}$
آلاییده- ۳٪	۳۵۰	(۱۱۰)	۱۳/۴۱۴	۰/۹۴۹۱۳	۲/۳۲۰۵	۸/۶۰۶	۰/۰۱۳۵	۱/۴۶
		(۱۰۱)	۱۷/۰۴۵۵	۱/۰۵۲۳	۲/۶۲۷۸	۷/۹۰۰	۰/۰۱۶۰	
		(۲۰۰)	۱۹/۰۸۶	۱/۵۲۹۹	۲/۳۵۵۷	۵/۵۰۰	۰/۰۳۳۱	
		(۲۱۱)	۲۵/۹۸	۰/۹۶۹۳۷	۱/۷۵۸۴	۹/۱۱۸۰۵	۰/۰۱۲۰	
آلاییده- ۳٪	۴۰۰	(۱۱۰)	۱۳/۴۳۸	۰/۸۸۹۶	۳/۳۱۴۷	۹/۱۸۳	۰/۰۱۱۹	۱/۳۷
		(۱۰۱)	۱۷/۰۵۴۵	۰/۹۰۸۱۹	۲/۶۲۶۴	۹/۱۵۱۲	۰/۰۱۱۹	
		(۲۰۰)	۱۹/۰۴۳	۱/۰۷۳۹	۲/۳۶۰۹	۷/۸۲۷	۰/۰۱۶	
		(۲۱۱)	۲۵/۹۸۵	۱/۰۰۴۲	۱/۷۵۸۱	۸/۸۰۲	۰/۰۱۳	

مقادیر گزارش شده در جدول نشان می‌دهد در اثر افزایش دمای بازپخت نمونه‌ها پهنای قله‌ها

در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) کاهش، اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش و چگالی دررفتگی‌ها کاهش یافته

است. افزایش شدت قله‌ها و کاهش مقدار چگالی دررفتگی‌ها ممکن است به دلیل افزایش کیفیت

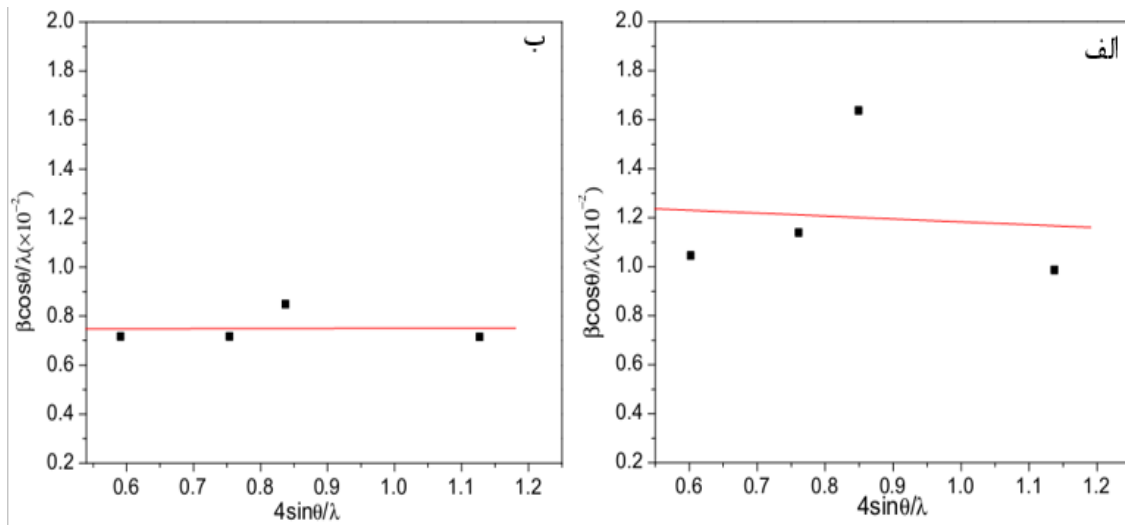
بلوری در اثر بازپخت در دمای بیشتر (۴۵۰ °C) باشد. همچنین با افزایش دمای بازپخت از ۳۵۰ °C به

۴۰۰ °C نسبت شدت قله موجود در (۱۱۰) به شدت قله موجود در (۱۰۱) از ۱/۴۶ به ۱/۳۷ کاهش

یافته است، که این نشان دهنده‌ی افزایش جهت‌گیری در راستای صفحات (۱۰۱) می‌باشد.

نتایج حاصل از رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۵) در جدول ۴-۹ گزارش شده است.

نمودارهای مربوطه در شکل ۴-۲۱ (الف و ب) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۱: نمودارهای رسم شده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های SnO_2 آلائیده با ۳٪

بورون و بازیخت شده در دماهای مختلف: الف) ۳۵۰°C ب) ۴۰۰°C.

جدول ۴-۹: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلائیده با

۳٪ بورون و بازیخت شده در دماهای ۳۵۰°C و ۴۰۰°C.

نمونه	دمای بازیخت (°C)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه $a=b$ (Å°)	ثابت شبکه c (Å°)	حجم سلول (nm³)	چگالی دررفتگی (nm⁻³)	کرنش
آلائیده-	۳۵۰	۷	۴/۷۱۱	۳/۱۹۲	۷۰/۸۴۲	۰/۰۲	-۰/۰۱۲
۳٪	۴۰۰	۹/۵	۴/۷۲۲	۳/۱۷۴	۷۰/۷۴۹	۰/۰۱۱۱	۰/۰۰۰۹۴

نتایج حاصل از جدول ۴-۹ نشان می‌دهد در اثر افزایش دمای بازیخت اندازه‌ی بلورک‌ها از ۷

nm به ۹/۵ nm افزایش یافته است (افزایش حدود ۳۵٪)، که این افزایش در اندازه‌ی بلورک‌ها در اثر

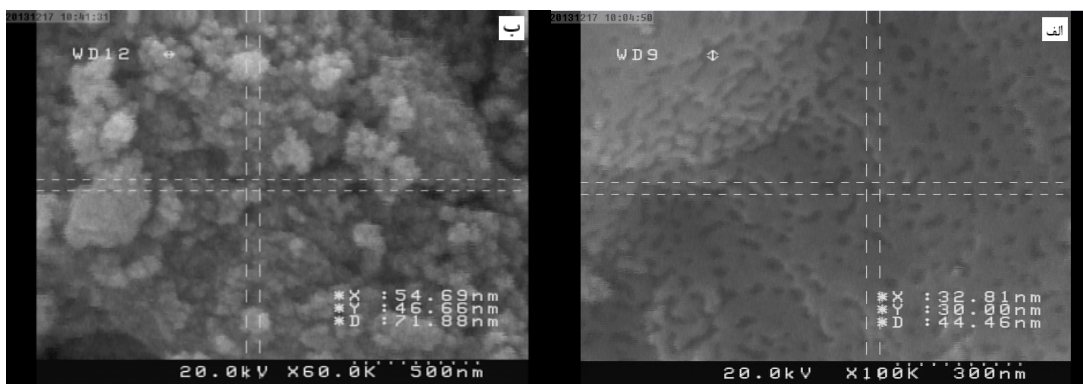
افزایش دما در توافق با گزارش گروه‌های تحقیقاتی دیگر است [۲۲، ۱۴]. همچنین مشاهده می‌شود که

در اثر افزایش دمای بازیخت از ۳۵۰°C به ۴۰۰°C ثابت شبکه ($a=b$) افزایش و ثابت شبکه دیگر (c)

کاهش یافته است. کاهش مقادیر چگالی دررفتگی‌ها و کرنش در اثر بازپخت در دمای بالاتر نشانگر بهبود کیفیت بلوری در نمونه‌ها است.

۲-۳-۳-۴ بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها

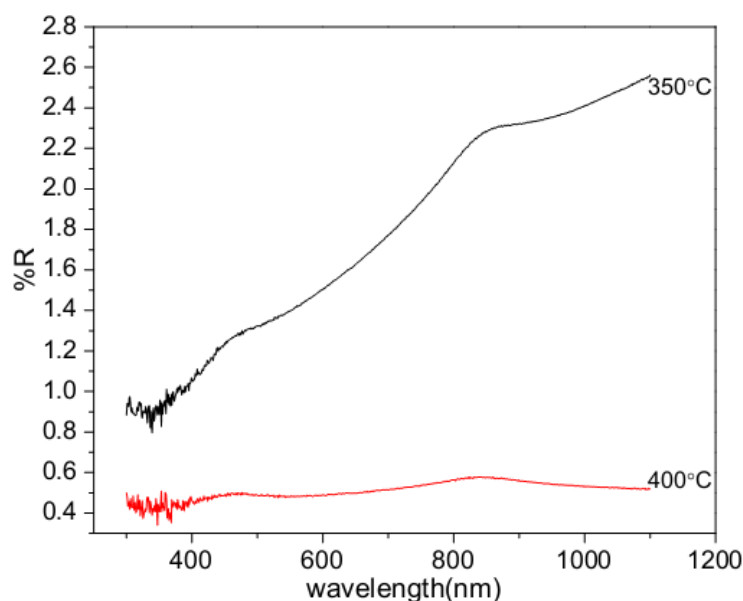
تصاویر FESEM نوعی ثبت شده از سطح نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورون بازپخت شده در دو دمای 350°C و 400°C در شکل ۲۲-۴ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد در اثر افزایش دمای بازپخت دانه‌های بزرگتر کلوخه‌ای شکل ایجاد شده‌اند.



شکل ۲۲-۴: تصاویر SEM نانوذرات SnO_2 آلاییده ۳٪ کلسینه شده در دماهای: الف) 350°C ب) 400°C .

۳-۳-۳-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها

طیف‌های بازتابی نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورن بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C در شکل ۲۳-۴ نشان شده است. برای این نمونه‌ها نیز افزایش دمای بازپخت باعث کاهش بازتاب شده است. همچنین برای این نمونه‌ها بررسی طیف بازتاب نشان می‌دهد میزان بازتاب از سطح نمونه‌ها کمتر از ۲/۸٪ است.



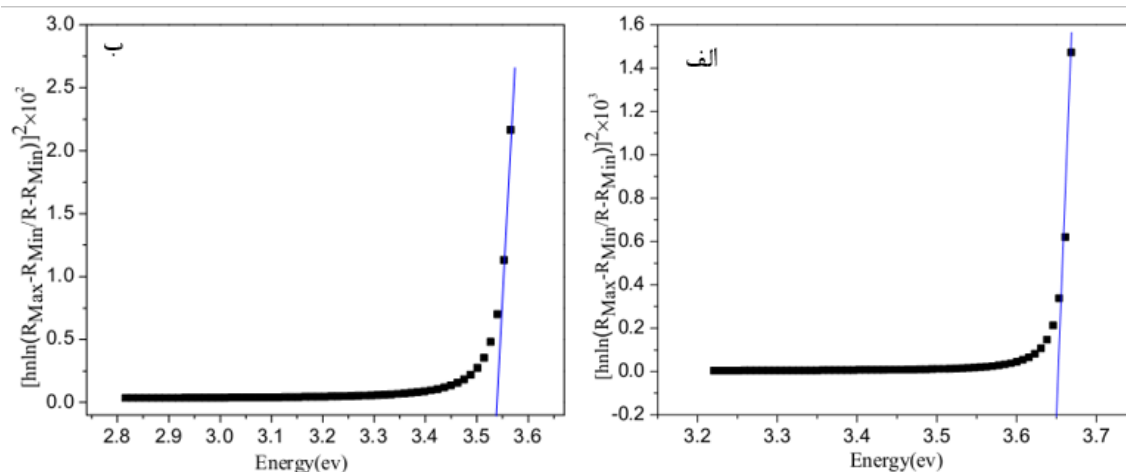
شکل ۴-۲۳: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع آلائیده با ۳٪ بورن بازپخت شده در دماهای مختلف.

با استفاده از رابطه (۲-۱۶) و داده‌های طیف بازتابی گاف انرژی نمونه‌ها بدست آمدند (شکل ۴-۲۴).

(۲۴). مقادیر محاسبه شده نشان می‌دهد گاف انرژی نمونه‌ها در اثر افزایش دمای بازپخت از 350°C به

400°C به مقدار ۰/۳٪ کاهش (از $3/65\text{ eV}$ به $3/55\text{ eV}$) می‌یابد که این می‌تواند به دلیل افزایش اندازه

بلورک‌ها باشد.

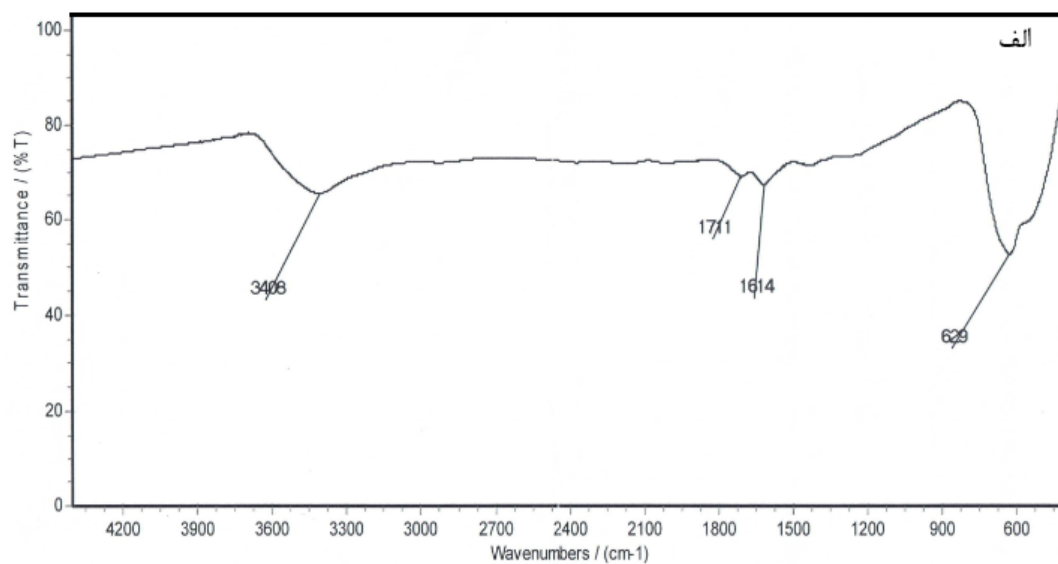


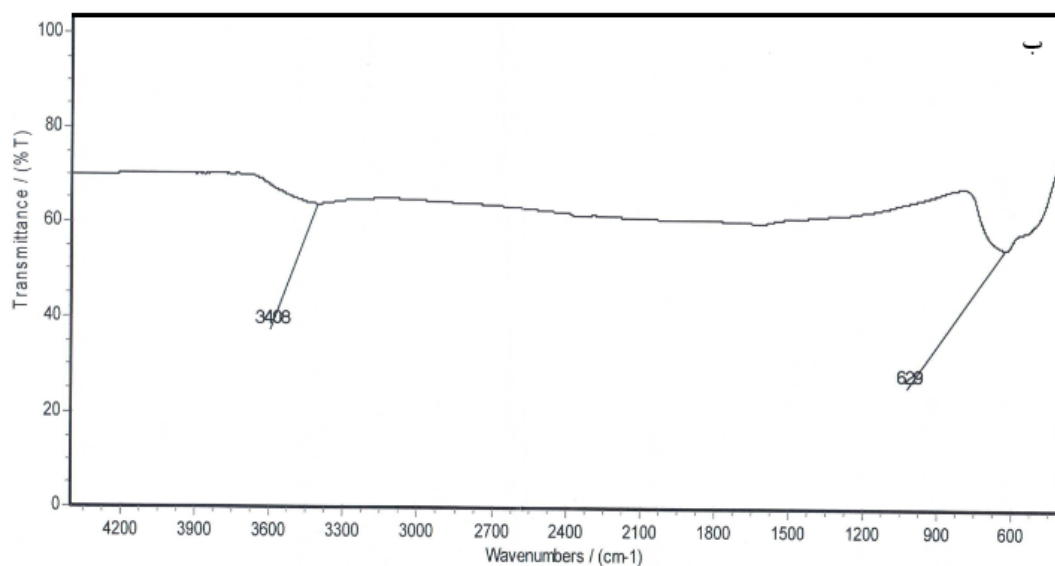
شکل ۴-۲۴: نمودارهای بدست آمده از رابطه (۲-۸) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2 آلائیده با

۳٪ بورن بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C .

۴-۳-۳-۴ بررسی طیف‌های FTIR

طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C در شکل ۴-۲۵ (الف-ب) نشان داده شده است. جذب موجود در 3400 cm^{-1} به دلیل حضور پیوند O-H است که می‌تواند به دلیل جذب مولکول‌های آب باشد. قله‌ی جذبی مربوط به پیوند Sn-O-Sn در بازه $400-700\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. جذب موجود در 659 cm^{-1} حاصل از ارتعاشات پیوند Sn-O-Sn می‌باشد. مقایسه طیف‌های جذبی موجود در محدوده‌ی 1712 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به پیوندهای C=O و C=C می‌باشند در اثر افزایش دما ناپدید شده‌اند. همچنین مقایسه طیف نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت شدت قله‌های مربوط به O-H کاهش یافته است که این نشان دهنده‌ی حذف مولکول‌های آب در اثر افزایش دما می‌باشد [۱۶].



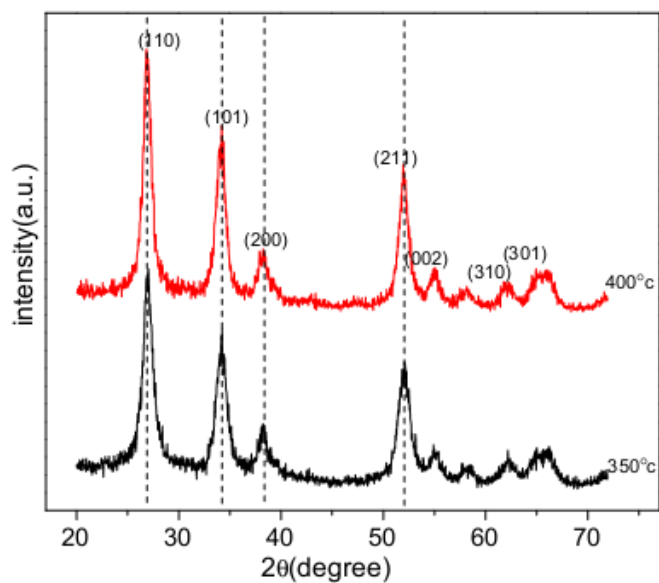


شکل ۴-۲۵: طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بازپخت شده در دماهای مختلف: الف)

۳۵۰°C (ب) ۴۰۰°C.

۴-۳-۴ مقایسه نمونه‌های آلاییده با ۵٪ بورون

۴-۳-۴-۱ بررسی خواص ساختاری با استفاده از طیف XRD



شکل ۴-۲۶: طیف‌های XRD نوعی نانوذرات آلاییده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای ۳۵۰°C و ۴۰۰°C.

برای بررسی خواص ساختاری طیف پراش پرتو X ثبت شده از نمونه‌های آلائیده با ۵٪ بورون که در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C بازپخت شده‌اند، در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۰۰۲)، (۳۱۰) و (۳۰۱) نشانگر تشکیل ساختار روتایل تتراگونال نانوذرات اکسید قلع می‌باشد. با بررسی شکل مشاهده می‌شود جهت‌گیری ترجیحی صفحات برای هر دو نمونه کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C در راستای صفحات (۱۱۰) است که با افزایش دما جهت‌گیری در راستای صفحات (۱۰۱) افزایش یافته است. مقایسه طیف‌های XRD ثبت شده افزایش شدت قله‌های پراش و کاهش پهنای آنها در اثر بازپخت در دمای بیشتر (۴۰۰ °C) را نشان می‌دهد که این حاکی از افزایش بلورینگی و افزایش اندازه بلورک‌ها می‌باشد. مقادیر اندازه‌ی بلورک‌ها، فاصله صفحات و چگالی در رفتگی‌ها برای این نمونه‌ها که از داده‌های طیف XRD بدست آمده در جدول ۴-۱۰ گزارش شده است.

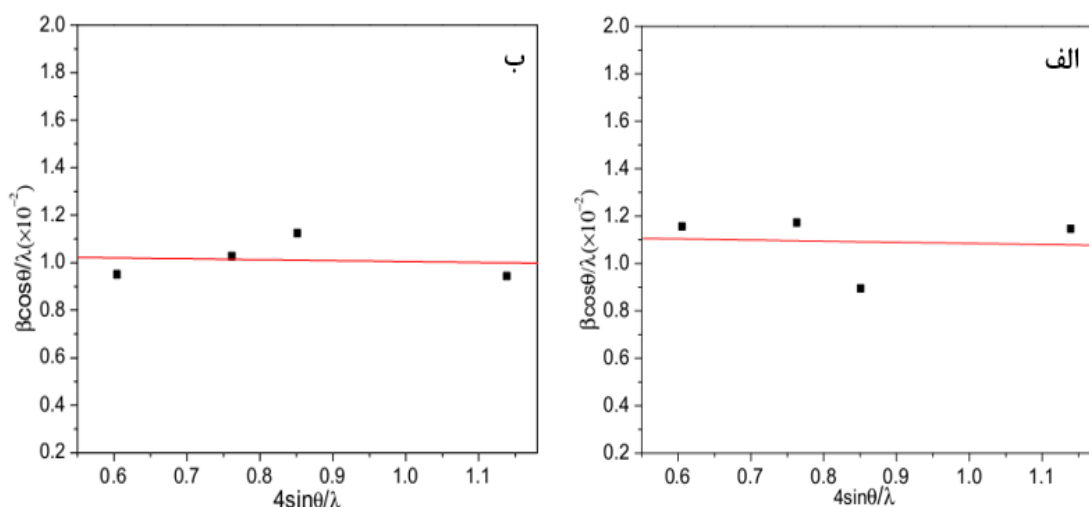
جدول ۴-۱۰: پارامترهای محاسبه با استفاده از داده‌های XRD برای نمونه‌های آلائیده با ۵٪ بورون.

نمونه	دمای بازپخت (°C)	(hkl)	Θ	FWHM	d(nm)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^{-2})$	$I_{(110)}/I_{(101)}$
آلائیده- ۵٪	۳۵۰	(۱۱۰)	۱۳/۴۸۴۵	۱/۰۴۹۱	۳/۳۰۳۳	۷/۷۸۸	۰/۰۱۶۵	۱/۵۰
		(۱۰۱)	۱۷/۰۸۶	۱/۰۸۳۳	۲/۶۲۱۷	۷/۶۷۳	۰/۰۱۷۰	
		(۲۰۰)	۱۹/۱۲۱۵	۰/۸۳۵۹۹	۲/۳۵۱۵	۱۰/۰۶۰	۰/۰۱۰	
		(۲۱۱)	۲۶/۰۱۹۵	۱/۱۲۶۱	۱/۷۵۵۹۲	۷/۸۵۲	۰/۰۱۶۲	
	۴۰۰	(۱۱۰)	۱۳/۴۵۱	۰/۸۶۲۸	۳/۳۱۱۴	۹/۴۶۹	۰/۰۱۱۲	۱/۴۸
		(۱۰۱)	۱۷/۰۵۷	۰/۹۴۹۴	۲/۶۲۶۱	۸/۷۵۴	۰/۰۱۳۱	
		(۲۰۰)	۱۹/۱۳۵	۱/۰۵۱	۲/۳۵۰	۸/۰۰۴	۰/۰۱۵۶	
		(۲۱۱)	۲۶/۰۰۴	۰/۹۲۷۱	۱/۷۵۷	۹/۵۳۶	۰/۰۱۱	

مقادیر گزارش شده نشان می‌دهد در اثر افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C پهنای قله‌ها کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش اندازه بلورک‌ها و افزایش بلورینگی نمونه‌ها است. همچنین افزایش دمای بازپخت باعث کاهش چگالی در رفتگی‌ها در نمونه‌ها شده است.

اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش و ثابت‌های شبکه بلوری با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۵) محاسبه شدند که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۱۱ گزارش شده است.

نمودار مربوطه در شکل ۴-۲۷ (الف و ب) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۷: نمودارهای مربوط به محاسبات ویلیامسون-هال نانوذرات SnO_2 آلاینده ۵٪ کلسینه شده در دماهای مختلف: (الف) 350°C (ب) 400°C .

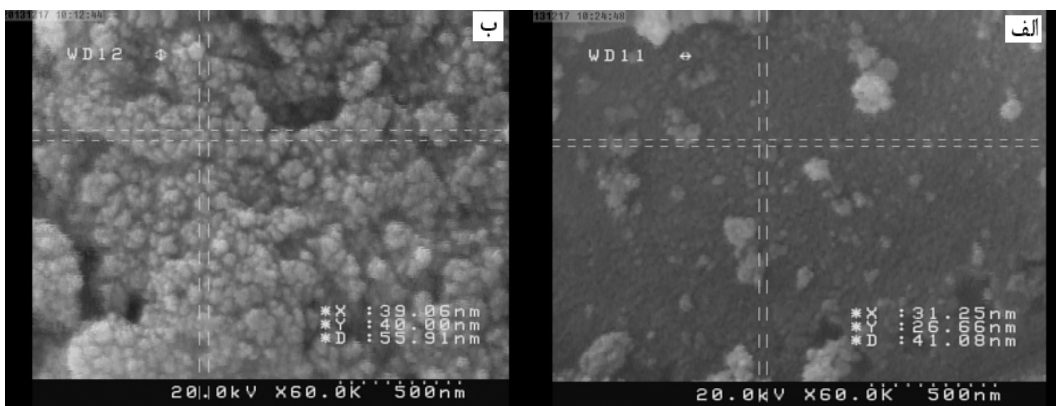
جدول ۴-۱۱: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلاینده ۵٪ بورون و بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C .

نمونه	دمای بازپخت ($^{\circ}\text{C}$)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه $a=b$ ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه c ($\text{\AA}$)	حجم سلول (nm^3)	چگالی در رفتگی (nm^{-2})	کرنش
آلاینده-۵٪	۳۵۰	۶	۴/۷۰۳	۳/۱۸۹	۷۰/۵۳۴	۰/۰۲۸	-۰/۰۱۳۷
	۴۰۰	۹	۴/۷۰۰	۳/۲۰۱	۷۰/۷۱۰	۰/۰۱۲۳	۰/۰۰۰۹۶

مقایسه‌ی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C اندازه‌ی بلورک‌ها از 6 nm به 9 nm افزایش یافته است. که این در توافق با گزارش‌های دیگر گروه‌های تحقیقاتی است [۱۴،۲۲]. با افزایش دمای بازپخت از 350°C به 400°C ثابت شبکه ($a=b$) از $4/70.3\text{ \AA}$ به $4/70.0\text{ \AA}$ کاهش و ثابت شبکه دیگر (c) از $3/189\text{ \AA}$ به $3/201\text{ \AA}$ افزایش یافته است.

۲-۴-۳-۴ بررسی تصاویر FESEM

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM نمونه‌ها استفاده شد. تصاویر FESEM نانوذرات SnO_2 آلائیده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C در شکل ۲۸-۴ (الف-ب) نشان داده شده است. مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه‌ها افزایش و توزیع آنها یکنواخت‌تر شده است و همچنین مشاهده می‌شود افزایش دمای بازپخت تخلخل نمونه‌ها را افزایش داده است.

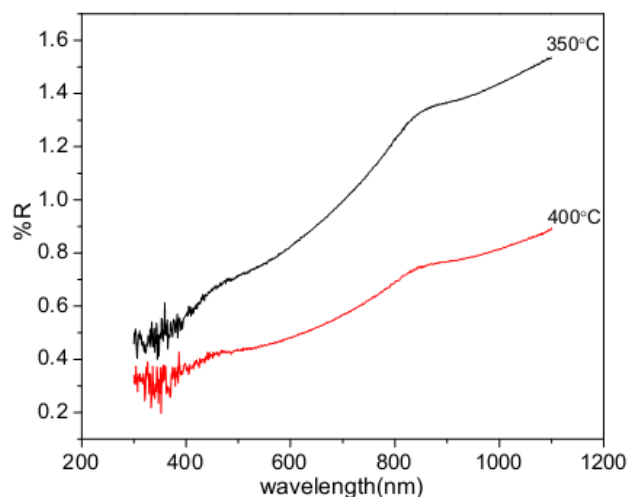


شکل ۲۸-۴: تصاویر FESEM از نانوذرات SnO_2 آلائیده با ۵٪ در دماهای (الف) 350°C (ب) 400°C .

۳-۴-۳-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها

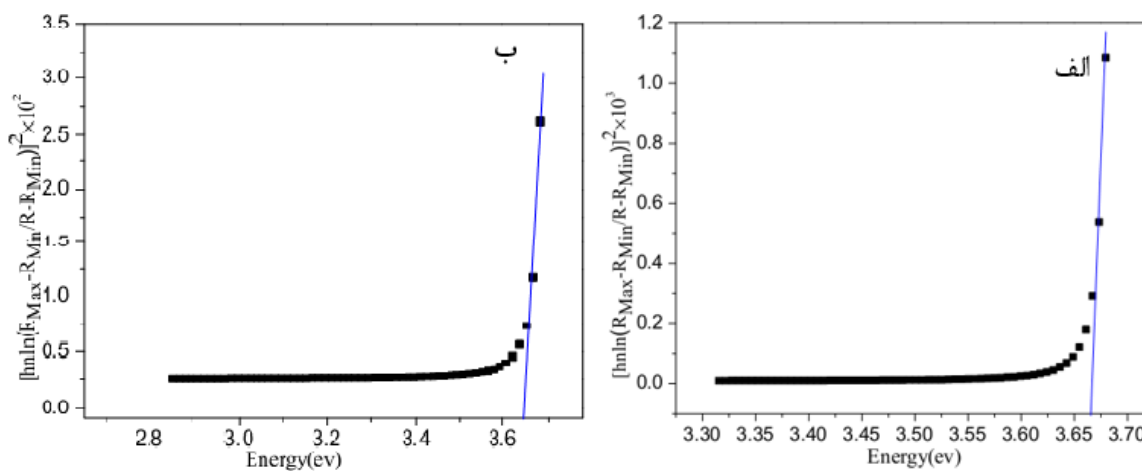
برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌های آلائیده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C ، طیف بازتابی اندازه‌گیری شده از آنها در شکل ۲۹-۴ نشان داده شده است. بررسی شکل نشان می‌دهد که بازتاب از نمونه‌ها کمتر از ۱/۶٪ است و با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد که

این ممکن است به دلیل کاهش مراکز پراکندگی باشد.



شکل ۴-۲۹: طیف‌های بازتاب نانوذرات اکسید قلع آلائیده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف.

با استفاده از رابطه‌ی (۸-۲) گاف انرژی نانوذرات محاسبه شد (شکل ۴-۳۰).



شکل ۴-۳۰: نمودارهای بدست آمده از رابطه (۸-۲) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2

آلائیده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C ب) 400°C .

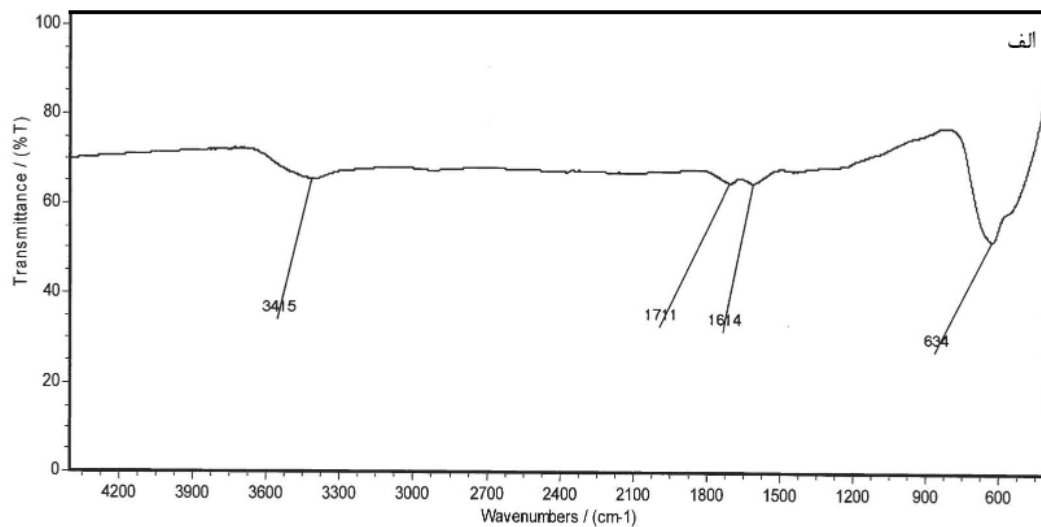
بررسی نمودارها نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت گاف نواری از 3.68 eV برای نمونه

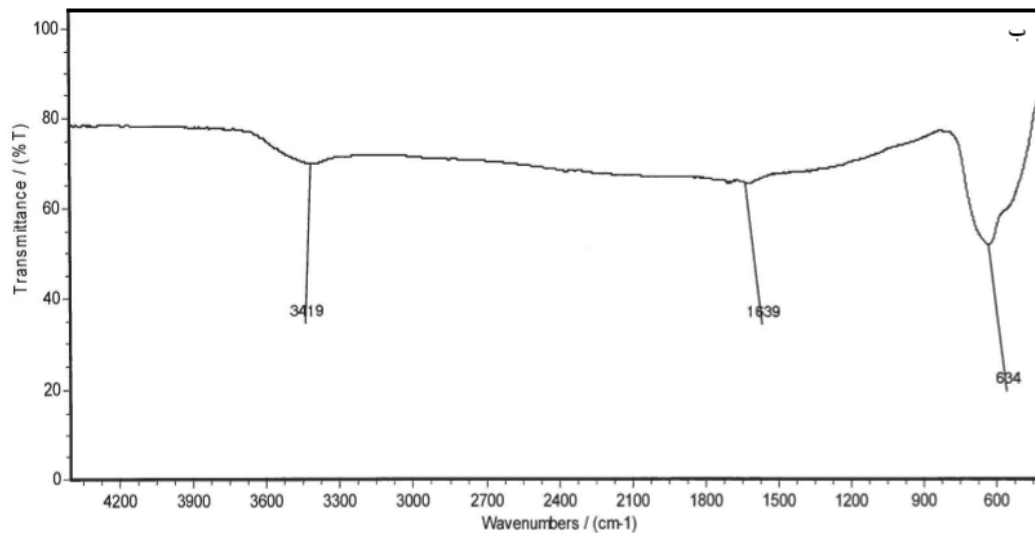
بازپخت شده در دمای 350°C ، به 3.61 eV برای نمونه بازپخت شده در دمای 400°C کاهش یافته

است که این نتیجه با توجه به افزایش اندازه بلورها در اثر بازپخت دور از انتظار نیست.

۴-۴-۳-۴ بررسی طیف FTIR نمونه‌ها

ساختار نمونه‌های الاییده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C با استفاده از طیف‌های FT-IR نیز بررسی شد. طیف‌های اندازه‌گیری شده از نمونه‌ها در شکل ۴-۳۱ (الف و ب) نشان داده شده است. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد با افزایش دما قله جذبی مربوط به مولکول‌های آب تضعیف شده است که نشان دهنده کاهش پیوندهای O-H با افزایش دما است. جذب‌های موجود در 1722 cm^{-1} و نزدیک 1600 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای C=O و C=C می‌باشد که با افزایش دما در حال ناپدید شدن هستند [۲۹].





شکل ۴-۳: طیف‌های FT-IR نمونه‌های آلاییده با ۵٪ بورون بازپخت شده در دماهای مختلف: الف) 350°C

ب) 400°C

۴-۴ مقایسه کلی نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های نمونه‌های بازپخت شده

در دماهای 350°C و 400°C

جدول ۴-۱۲ برای بررسی روند کلی تغییرات اندازه‌گیری‌ها از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C گزارش شده است. مقادیر گزارش شده در جدول ۴-۱۲ نشان می‌دهد که روند تغییرات اندازه متوسط بلورک‌ها بازپخت شده در هر دو دما با افزایش درصد آلایش کاهش می‌یابد. همچنین روند تغییرات گاف نواری و کرنش نمونه‌های بازپخت شده در دمای 400°C مشابه روند تغییرات در نمونه‌های بازپخت شده در دمای 350°C می‌باشد. به طور کلی مقایسه مقادیر گزارش شده در جدول نشانگر این است که روند تغییرات پارامترهای مختلف در هر دو نمونه بازپخت شده در دماهای 350°C و 400°C مشابه هم می‌باشند.

جدول ۴-۱۲: پارامترهای مختلف محاسبه شده برای نمونه‌ها.

دمای بازپخت (°C)	نمونه	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه a=b (Å°)	ثابت شبکه c (Å°)	حجم سلول (nm ^۳)	چگالی در رفتگی (nm ^{-۳})	کرنش (eV)	گاف انرژی
۳۵۰	خالص	۱۰	۴/۷۷۵	۳/۲۰	۷۲/۹۶۲	۰/۰۱	-۰/۰۰۵۶	۳/۵۹
	آلاییده- ٪۱	۱۰	۴/۷۸۰	۳/۲۰	۷۳/۱۱۵	۰/۰۱	-۰/۰۰۵۸	۳/۶۰
	آلاییده- ٪۳	۷	۴/۷۱۱	۳/۱۹۲	۷۰/۸۴۲	۰/۰۲	-۰/۰۱۲	۳/۶۵
	آلاییده- ٪۵	۶	۴/۷۰۳	۳/۱۸۹	۷۰/۵۳۴	۰/۰۲۸	-۰/۰۱۳۷	۳/۶۸
۴۰۰	خالص	۱۴	۴/۷۷۳	۳/۲۱	۷۳/۱۲۹	۰/۰۰۵	۰/۰۰۰۵۴	۳/۳۸
	آلاییده- ٪۱	۱۲	۴/۷۸۵	۳/۱۸۹	۷۳/۰۱۶	۰/۰۰۶۹	۰/۰۰۰۶۹	۳/۴۵
	آلاییده- ٪۳	۹/۵	۴/۷۷۲	۳/۱۷۴	۷۰/۷۴۹	۰/۰۱۱	۰/۰۰۰۹۴	۳/۵۵
	آلاییده- ٪۵	۹	۴/۷۰۰	۳/۲۰۱	۷۰/۷۱۰	۰/۰۱۲۳	۰/۰۰۰۹۶	۳/۶۱

۴-۵ بررسی تأثیر مدت زمان بازپخت بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید قلع

آلاییده با ۳٪ بورون

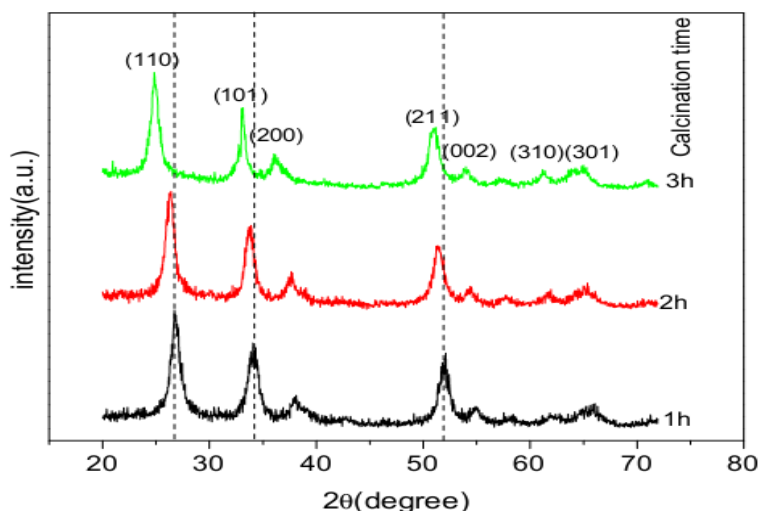
در این قسمت به بررسی و مطالعه تأثیر مدت زمان بازپخت بر خواص فیزیکی نانوذرات اکسید

قلع آلاییده با ۳٪ بورون که در دمای ۳۵۰ °C برای مدت زمان‌های ۱ ساعت، ۲ ساعت و ۳ ساعت

بازپخت شده‌اند، پرداخته شده است.

۴-۵-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از طیف XRD

طیف‌های بدست آمده از اندازه‌گیری‌های XRD نمونه‌های آلائیده با ۳٪ بورن بازپخت شده در دمای 350°C برای مدت زمان‌های ۱ ساعت، ۲ ساعت و ۳ ساعت در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. برای این نمونه‌ها پراش ناشی از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۰۰۲)، (۳۱۰) و (۳۰۱) تشکیل ساختار روتایل تتراگونال نانوذرات اکسید قلع را نشان می‌دهد. به دلیل عدم وجود قله‌های فازهای ثانوی در طیف‌های بدست آمده خلوص نمونه‌ها قابل قبول می‌باشد. قله‌ی ترجیحی غالب برای تمام نمونه‌ها قله‌ی ناشی از پراش از صفحات (۱۱۰) می‌باشد. بررسی طیف‌ها نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان بازپخت شدت قله‌ها افزایش و پهنای آن‌ها کاهش یافته است که نشان‌دهنده‌ی افزایش بلورینگی و افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها می‌باشد [۳۰].



شکل ۴-۳۲: طیف‌های XRD نانوذرات SnO_2 آلائیده با ۳٪ بورن بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف.

مقادیر حاصل از بررسی طیف‌های XRD در جدول ۴-۱۳ گزارش شده است. بررسی مقادیر جدول ۴-۱۳ نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان بازپخت زوایایی که به ازای آن‌ها پراش اتفاق می‌افتد کاهش یافته است که این می‌تواند به دلیل افزایش بلورینگی باشد. همچنین با افزایش مدت زمان بازپخت پهنای قله‌ها (FWHM) کاهش و اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است. چگالی در رفتگی‌ها و

شدت قله‌ها نیز با افزایش مدت زمان بازیخت به ترتیب کاهش و افزایش یافته است که نشان دهنده‌ی افزایش بلورینگی نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۴-۱۳: پارامترهای محاسبه با استفاده از داده‌های XRD برای نمونه‌های آلائیده با ۳٪ بورون

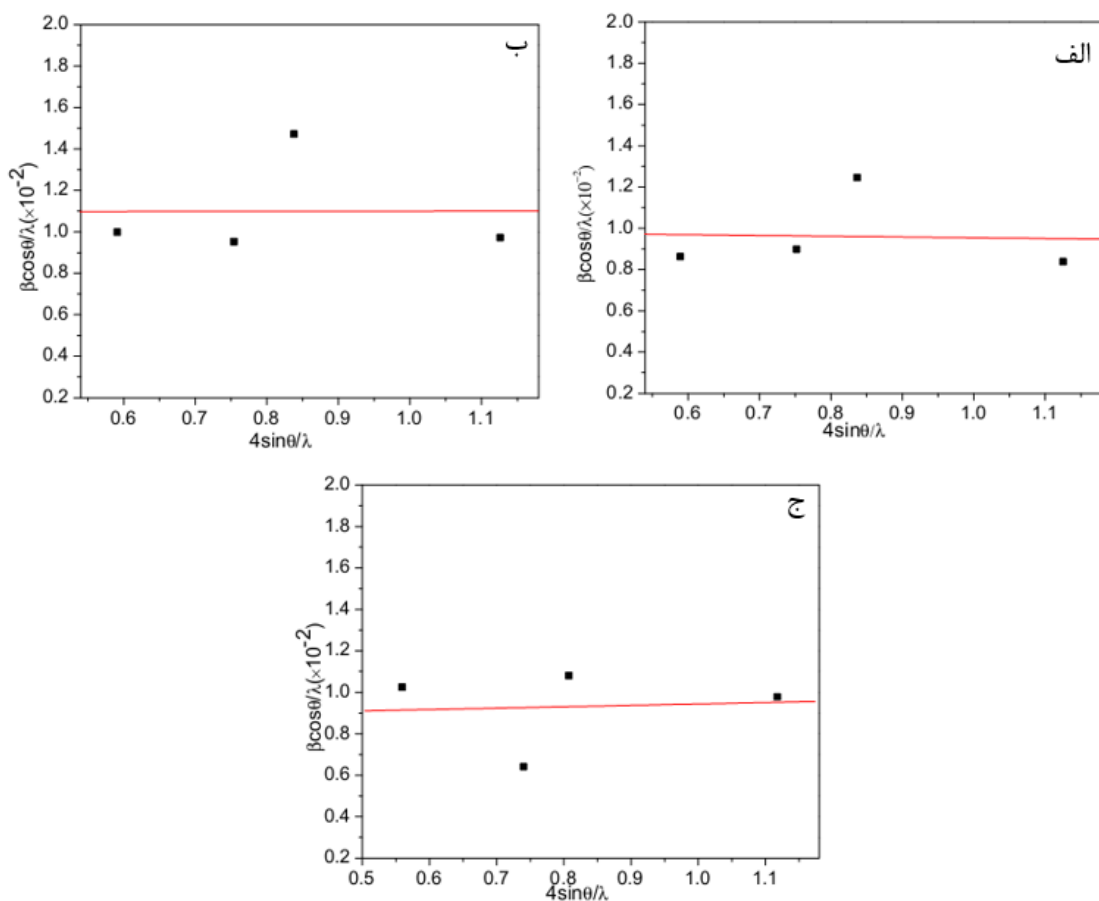
با مدت زمان‌های بازیخت مختلف.

زمان کلکسیون	(hkl)	Θ	FWHM	d (nm)	D(nm)	$\delta(\text{nm}^{-1})$
۱ ساعت	(۱۱۰)	۱۲/۴۱۴	۰/۹۴۹۱۳	۲/۳۲۰۵	۸/۶۰۶	۰/۰۱۳۵
	(۱۰۱)	۱۷/۰۴۵۵	۱/۰۵۲۳	۲/۶۲۷۸	۷/۹۰۰	۰/۰۱۶۰
	(۲۰۰)	۱۹/۰۸۶	۱/۵۲۹۹	۲/۲۵۵۷	۵/۵۰۰	۰/۰۳۳۱
	(۲۱۱)	۲۵/۹۸	۰/۹۶۹۳۷	۱/۷۵۸۴	۹/۱۱۸۰۵	۰/۰۱۲۰
۲ ساعت	(۱۱۰)	۱۲/۱۵۵	۰/۹۰۵۲	۲/۳۸۴۶	۹/۰۱۴۳	۰/۰۱۲۳
	(۱۰۱)	۱۶/۸۷۹	۰/۸۷۸۴	۲/۶۵۳۰	۹/۴۵۲۴	۰/۰۱۱۲
	(۲۰۰)	۱۸/۸۲۳	۱/۳۷۳	۲/۳۸۷۰	۶/۱۱۶۴	۰/۰۲۶۸
	(۲۱۱)	۲۵/۷۰۹	۰/۹۵۲۸	۱/۷۷۵۷	۹/۲۵۵۲	۰/۰۱۱۷
۳ ساعت	(۱۱۰)	۱۲/۴۴۱۵	۰/۹۲۶۲	۲/۵۷۵۳	۸/۷۸۵۰	۰/۰۱۲۹۶
	(۱۰۱)	۱۶/۵۵۸	۰/۵۹۰۸	۲/۷۰۳۰	۱۴/۰۳۱۱	۰/۰۰۵۰۸
	(۲۰۰)	۱۸/۱۱۹	۱/۰۰۳	۲/۴۷۶۹	۸/۳۳۲۶	۰/۰۱۴۴
	(۲۱۱)	۲۵/۴۹۹	۰/۹۵۶۵	۱/۷۸۹۳	۹/۲۰۳۳	۰/۰۱۱۸

اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش و ثابت‌های شبکه بلوری بدست آمده با استفاده از رابطه

ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۵) در جدول ۴-۱۴ گزارش شده است. نمودار مربوطه در شکل ۴-۳۳ (الف)

تا ج) نشان داده شده است.



شکل ۴-۳۳: نمودارهای رسم شده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های SnO_2 آلاییده با

۳٪ بورون بازپخت شده در مدت زمان‌های مختلف: الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت.

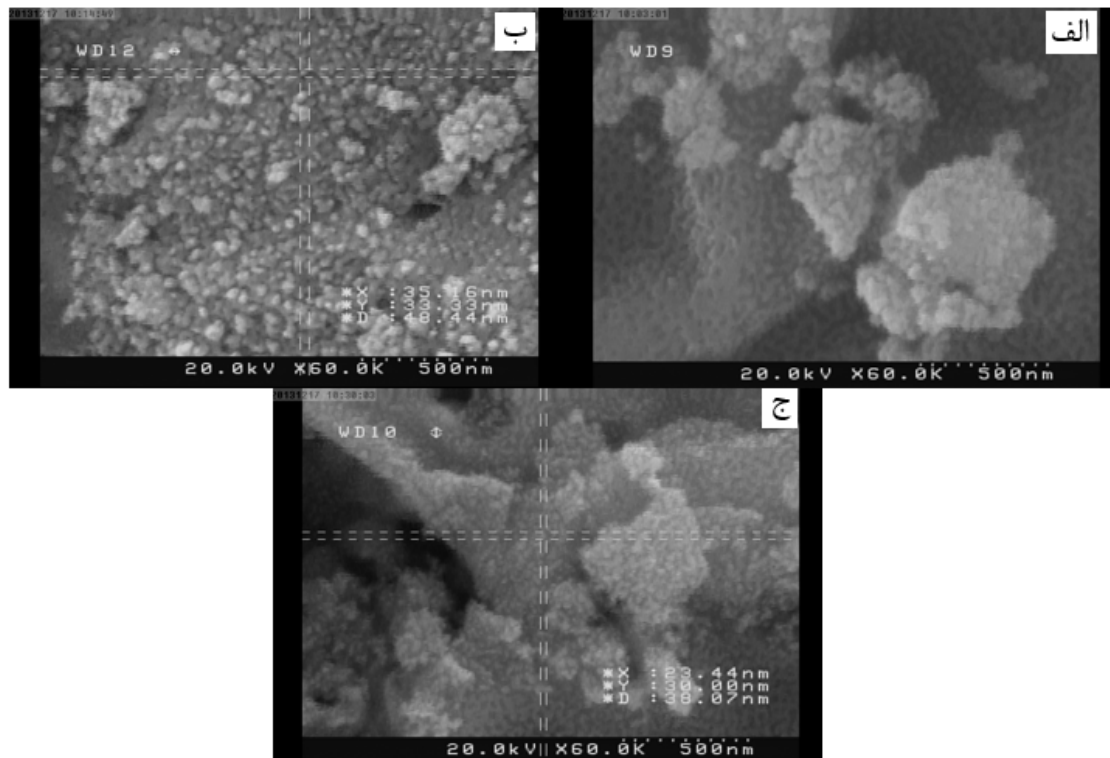
جدول ۴-۱۴: مقادیر پارامترهای بدست آمده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه‌های آلاییده با ۳٪ بورون و بازپخت شده در دما 350°C برای مدت زمان‌های مختلف.

زمان بازپخت	اندازه‌ی بلورک (nm)	ثابت شبکه $a=c$ ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه b ($\text{\AA}$)	حجم سلول (nm^3)	$\delta(\text{nm}^{-2})$	کرنش
۱ ساعت	۷	۴/۷۱۱	۳/۱۹۲	۷۰/۸۴۲	۰/۰۲۰۴۱	-۰/۰۰۱۲
۲ ساعت	۸/۵	۴/۷۷۴	۳/۱۹۸	۷۲/۸۸۶	۰/۰۱۳۸	۰/۰۰۰۴۳
۳ ساعت	۱۰	۴/۹۵۴	۳/۱۹۸۳	۷۸/۴۸۴	۰/۰۱	-۰/۰۰۰۰۶۷۳

مقایسه نتایج جدول ۴-۱۴ نشان می‌دهد در اثر افزایش مدت زمان بازپخت اندازه‌ی بلورک‌ها از ۷ nm به ۱۰ nm افزایش یافته است (حدود ۴۰٪ افزایش). از طرفی مقادیر δ نشان می‌دهد چگالی دررفتگی‌ها در اثر افزایش مدت زمان بازپخت کاهش یافته است که نشان‌دهنده‌ی افزایش کیفیت بلوری نمونه‌ها می‌باشد. کرنش منفی برای نمونه بازپخت شده به مدت ۱ ساعت (-۰/۰۰۱۲) نشان دهنده کرنش تراکمی می‌باشد این مقدار با افزایش زمان بازپخت به ۲ ساعت عددی مثبت شده است که نشان دهنده‌ی کرنش کششی می‌باشد [۱۴] و با افزایش زمان بازپخت به ۳ ساعت مقدار آن کاهش می‌یابد که با توجه به افزایش حجم سلول امری قابل انتظار است.

۴-۵-۲ بررسی تصاویر FESEM

تصاویر FESEM نوعی نمونه‌های بازپخت برای مدت زمان های ۱، ۲ و ۳ ساعت در شکل ۴-۳۴ (الف-ج) نشان داده شده است.



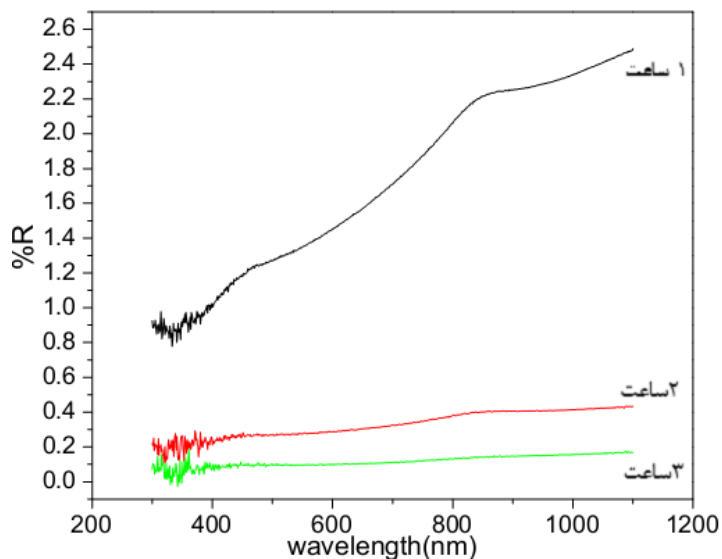
شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نانوذرات SnO_2 بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف: الف) ۱

ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت.

بررسی تصاویر نمونه‌ها نشان می‌دهد توزیع دانه‌ها در نمونه بازپخت شده برای مدت زمان ۲ ساعت یکنواخت‌تر از سایر نمونه‌ها است. در نمونه‌های بازپخت شده برای مدت زمان‌های ۱ و ۳ ساعت دانه‌ها به یکدیگر چسبیده‌تر بوده و کلوخه‌های غیریکنواخت‌تری تشکیل داده‌اند که تخلخل در آن نسبت به نمونه‌ی دیگر بیشتر است.

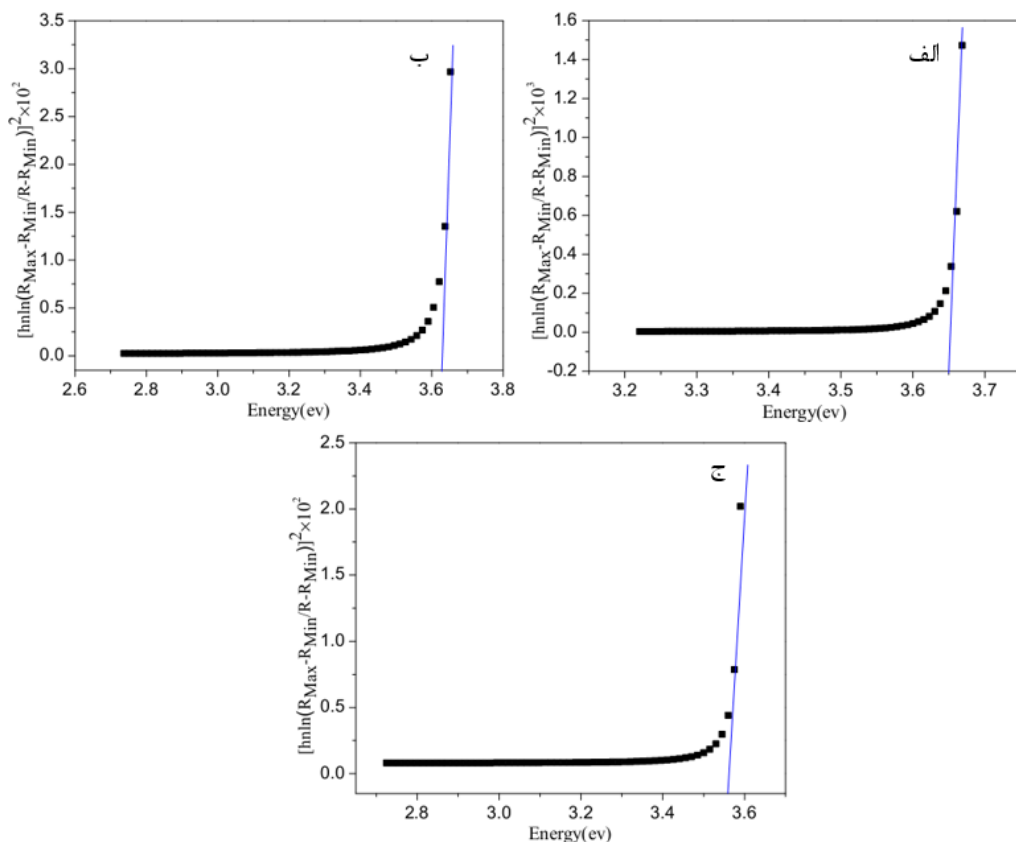
۴-۵-۳ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها

در شکل ۴-۳۵ طیف‌های بازتابی نمونه‌های آلائیده با ۳٪ بورون بازپخت شده برای زمان‌های مختلف در محدوده‌ی طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۵: طیف UV-Vis نمونه‌ها با زمان‌های کلسینه‌ی مختلف.

بررسی شکل ۴-۳۵ نشان می‌دهد در طول موج‌های بلند بازتاب افزایش می‌یابد، که این مشاهده بیانگر این است که در این ناحیه طول موجی، انرژی فوتون‌های فرودی کوچکتر از گاف نواری بوده و در نتیجه بازتاب افزایش می‌یابد. در حالی که در انرژی‌های بالاتر به دلیل گذار الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش بازتاب کاهش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود در اثر افزایش مدت زمان بازپخت بازتاب نمونه‌ها کاهش یافته است، که این می‌تواند به دلیل افزایش اندازه ذرات و کاهش مراکز پراکندگی باشد. با استفاده از رابطه‌ی (۲-۸) و داده‌های طیف بازتابی گاف انرژی نمونه‌ها بدست آمدند (شکل ۴-۳۶).



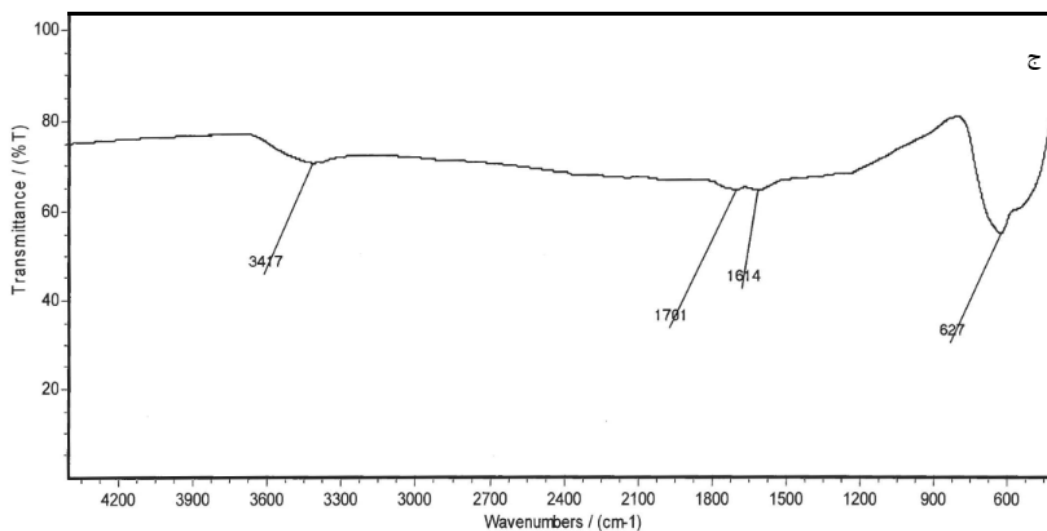
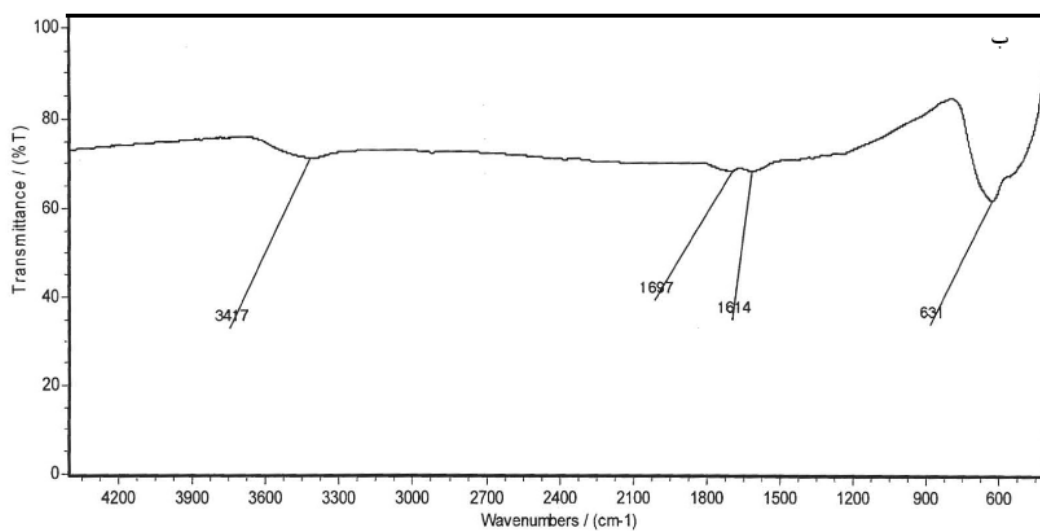
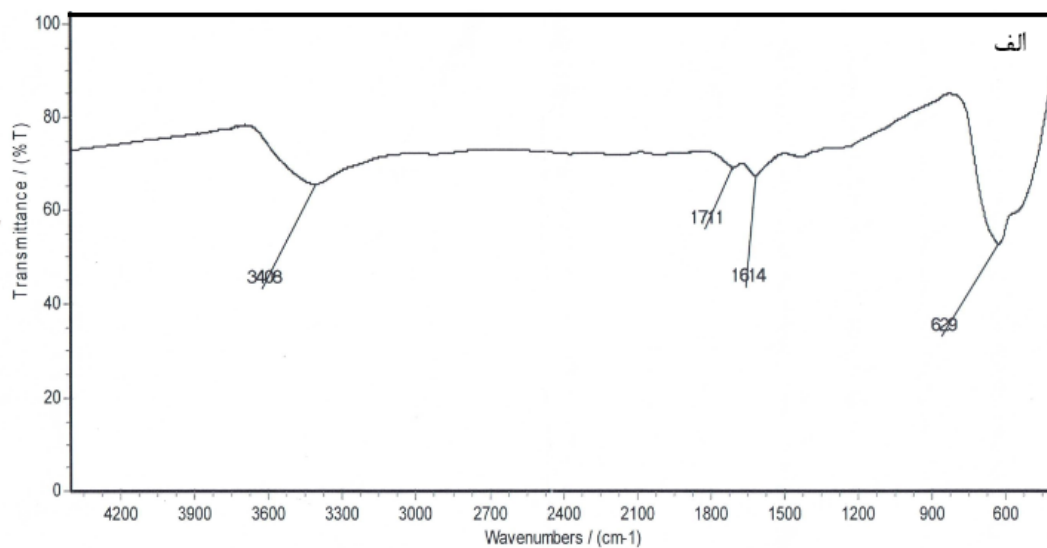
شکل ۴-۳۶: نمودارهای بدست آمده از رابطه (۲-۱۶) برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات SnO_2 آلائیده با

۳٪ بورون بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف: الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت.

گاف انرژی محاسبه شده نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان بازپخت گاف نواری برای نمونه‌های بازپخت شده در مدت زمان‌های ۱، ۲ و ۳ ساعت به ترتیب برابر 3.65 eV ، 3.62 eV و 3.58 eV می‌باشد. این افزایش در گاف نواری می‌تواند به دلیل افزایش اندازه ذرات باشد. این نتایج با نتایج حاصل از طیف XRD و تصاویر FESEM نمونه‌ها در توافق کامل است.

۴-۵-۴ بررسی طیف‌های FT-IR

تاثیر زمان بازپخت بر ساختار نمونه‌ها با طیف‌های FT-IR آنها نیز بررسی شد. طیف‌های FT-IR نمونه‌های بازپخت شده برای مدت زمان‌های مختلف در شکل ۴-۳۷ (الف-ج) نشان داده شده است. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که با افزایش زمان بازپخت قله‌های جذبی مربوط به پیوندهای O-H، C=O و C=C به شدت تضعیف شده و در حال ناپدید شدن می‌باشند [۲۹].



شکل ۴-۳۷: طیف FTIR نانوذرات SnO_2 آلائیده-۳٪ با بورن کلسینه شده در زمان‌های مختلف: الف) ۱

ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات اکسید قلع خالص (SnO_2) و آلاییده با بورن با استفاده از روش سل-ژل تهیه شدند. استفاده از روش سل-ژل که روشی کم‌هزینه، عدم نیاز به دستگاه‌های پیشرفته و نسبتاً ساده است می‌تواند یکی از ویژگی‌های بارز این پایان نامه باشد. تأثیر درصد آلاینش، دمای بازپخت و زمان بازپخت بر خواص ساختاری و نوری نانوذرات اکسید قلع بررسی شد. بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها بوسیله پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل ساختار روتایل تتراگونال نمونه‌ها را تأیید کرد. اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال محاسبه شد که نتایج نشان دادند که با افزایش درصد آلاینش اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش و با افزایش دمای بازپخت و افزایش زمان کلسینه کردن اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. تصاویر FESEM تهیه شده از تمامی نمونه‌ها نیز در توافق با نتایج XRD بودند. گاف انرژی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از طیف بازتابی نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج آن نشان دادند که با افزایش در صد آلاینش (کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها) گاف نوری افزایش و با افزایش دمای بازپخت و افزایش زمان کلسینه کردن (افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها) گاف انرژی کاهش می‌یابد. برای بررسی بیشتر ساختار نمونه‌ها نیز از طیف FTIR استفاده شد.

چشم‌انداز آینده

در این پایان نامه به سنتز نانوذرات اکسید قلع (SnO_2) و تأثیر درصد آلاینش، دمای بازپخت و زمان کلسینه کردن بر خواص ساختاری و نوری آن پرداخته شد. در حین انجام تحقیقات و بررسی نتایج، چندین زمینه جذاب برای ادامه تحقیقات آزمایشگاهی یافت شد. موارد که در زیر بیان می‌شود عناوین پیشنهادی برای ادامه تحقیقات آزمایشگاهی می‌باشد:

۱- بررسی خواص حسگری این نانوساختارها نسبت به گازهای مختلف.

- ۲- بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده در این پایان‌نامه.
- ۳- سنتز نانوساختارها با استفاده از روش‌های دیگر و مقایسه آن با روش سل-ژل.
- ۴- ساخت لایه‌های نازک این مواد و بررسی خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و حسگری آنها.
- ۵- آلایش با مواد مختلف و مقایسه آن‌ها با یکدیگر.

مراجع

[۱] حسینی نسب ف ، افسری ولایتی م ، قاسمی نژاد س، (۱۳۹۱) "علوم و فناوری نانو"، چاپ اول، انتشارات کوچک آموز، تهران، ص ۱۳۶.

[۲] Ba J., (۲۰۰۶), PhD.thesis, "Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles and their assembly into mesoporous materials", phys. Depart. Potsdam University.

[۳] Drake C., (۲۰۰۳), PhD.thesis "Understanding the low temperature electrical properties of nanocrystalline SnO_2 for gas sensor application", material Depart. University of Florida,

[۴] M. Bazill and U. Biebold, ۷۹(۲۰۰۳) ۴۷-۱۵۴

[۵] C.kilic and A.Zunger, phys. Rev. lett., ۸۸(۲۰۰۲) ۹۵۵۰۱.

[۶] L. M. Fang, X. T. Zu, Z. J. Li, S. Zhu, C. M. Liu, W. L. Zhou, L. M. Wang, J. Alloys and comp. ۴۵۴(۲۰۰۸) ۲۶۱-۲۶۷.

[۷] R. G. Gordan, MRS Bull, ۲۵(۲۰۰۰) ۵۲.

[۸] Ganesh E., Dnyaneshwar D., Vishwas B., Gotan H., (۲۰۱۲), "preparation and characterization of SnO_2 Nanoparticles by Hydrothermal Route", Int. Nano lett., vol. ۲, No. ۱, pp. ۴۶-۵۱.

[۹] کریمی ج، قطبی س. و گلزاری ا، (۱۳۸۹)، "فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد پیشرفته

فناوری نانو"

- [۱۰] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel](http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel)
- [۱۱] Braun R. D., (۱۹۸۷), "Introduction to Instrumental Ananlysis", Mc Graw, newyork.
- [۱۲] [Http://en.wikipedia.org/wiki/file:x-ray_applications.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/file:x-ray_applications.svg)
- [۱۳] Freiser H., (۱۹۹۲), "Concepts and calculations in analytical chemistry", CRC, Florida.
- [۱۴] Smaritimala S. and kumar A., (۲۰۱۰), "Optical properties of SnO_۲ nanoparticles", Indian j. phys. ۸۴(۹) ۱۲۱۱-۱۲۲۱.
- [۱۵] [Http://en.wikipedia.org/wiki/files:FWHM.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/files:FWHM.svg)
- [۱۶] Mote V. D., Purushotham Y., Dole B. N., (۲۰۱۲), "Williamson-Hall ananlysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles", Jurnal of theprical and applied physics.
- [۱۷] برزگر م., (۱۳۹۰), پایان نامه ارشد: "مقایسه عملکرد حسگرهای نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید فلزی", دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۱۸] Kumar V., Sharma S. Kr., Sharma T. P., (۱۹۹۹), "Bandgap determination in thick films from reflectance measurement", optical materials ۱۲, ۱۱۵-۱۱۹
- [۱۹] تسبندی آ., (۱۳۹۱), پایان نامه ارشد: "رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید نیکل", دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۲۰] پاویا د، لیمن گ، کریز ج، (۱۳۸۰) "نگرشی بر طیف سنجی"، برهمن موثق، چاپ هشتم،

انتشارات علمی و فنی، تهران، ص ۶۵۰.

[۲۱] L. M. Fang, X. T. Zu, Z. J. Li, S. Zhu, C. M. Liu, W. L. Zhou, L. M. Wang, (۲۰۰۸), "Synthesis and characterization of Fe^{3+} -doped SnO_2 nanoparticles via sol-gel-calcination or sol-gel-Hydrothermal route" J. Alloys and comp. ۴۵۴ ۲۶۱-۲۶۷.

[۲۲] Anandan K., rajendran V., (۲۰۱۰), "Size controlled synthesis of SnO_2 nanoparticles: facile solvothermal process", vol. ۲, No. ۲, p. ۸۳-۸۹.

[۲۳] Kocyigit S., Gokhan O., Temel S., Aytimur A., Uslu I., Bayri S. H., (۲۰۱۳), "Structural investigation of Boron undoped and doped Indium stabilized Bismuth oxide nanoceramic powders", Ceramics International

[۲۴] Sahay P. P., Mishra R. K., Pandey S. N., Jha S., Shamsuddin M., (۲۰۱۳), "steructural, dielectrical and photoluminescence properties of Co-precipitated Zn-doped SnO_2 nanoparticles", Current Applied physics ۱۳, ۴۷۹-۴۸۶

[۲۵] Xue X., Wang Y., Yang H., (۲۰۱۳), " preparation and characterization of Boron-doped Tiana nano-materials with antibacterial activity", Applied surface science ۲۶۴, ۹۴-۹۹.

[۲۶] Zhang B., Tian Y., Zhang J. X., Cui W., (۲۰۱۱), " The steractural

and electrical studies on the Boron-doped SnO_2 films deposited by spray pyrolysis”, Vacuum 85, 986-989.

[27] Tan R., Guo Y., Zhao J., Li Y., Xu T., Song W., (2011), “Synthesis, characterization and gas-sensing properties of Pd-doped SnO_2 nanoparticles”, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21, 1568-1573.

[28] Arham S. A. , Shafeeq M. M., Singla M. L., Sartaj T., Alim H. N., Ameer A., (2011), “Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO_2 nanoparticles”, Journal of Luminescence 131, 1-6

[29] Qi X., Zhou J., Yue Z., Gui Z., Li L., Materials Chemistry and Physics , 78(2002)25-29

[30] Farrukh M. A., Heng B., Adnan R., (2010), “Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO_2 nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods”, Turk J. Chem. 34, 537-550.

Abstract Abstract

In this thesis pure and Boron doped SnO₂ nanoparticles were synthesized by Sol-Gel method. Structural and optical properties of these nanostructures were investigated by X-Ray diffractometer, UV-Vis spectrometer, Field emission scanning electron microscope (FESEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.

The results of the X-Ray diffraction showed that the samples are polycrystalline with a rutile structure. The crystallite size of the sample was decreased with as the doping concentration increased. Moreover increased it was as annealing temperature and calcination time decreased. The plan view FESEM images were demonstrated that the synthesized samples are nanosized.

The band gap of the samples was determined using the reflection spectrum. The results were showed as the crystallite size, increases the band gap also increases. Absorbance peaks in the FTIR spectra were justified the formation of SnO₂ crystallines.

Key Words: Tin oxide, Sol-Gel method, SnO₂, SnO₂ nano particles semiconductors, Boron, doped SnO₂, nanoparticles



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics
Nanophysics

Title:

Synthesis and study of Boron doped SnO_2 nanoparticles

By:

Khaled amirpoor

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard
Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

September

۲۰۱۴