

بنام خداوند جان و



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای
پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد فیزیک حالت جامد

مطالعه نظری و تجربی خواص حسگری نانوساختارهای دی‌اکسید قلع (SnO_2)

نگارنده: پریان جمعی

اساتید راهنما:

دکتر طیبه مولاروی

دکتر حمید هراتی زاده

زمستان ۹۹

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



دانشگاه علمی کاربردی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای پریان جمعی با شماره دانشجویی ۹۵۳۴۱۰۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان مطالعه نظری و تجربی خواص حسگری نانوساختارهای دی اکسید قلع (SnO₂) که در تاریخ ۱۳۹۹/۱۱/۲۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید، به شرح ذیل اعلام می گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۸/۹۹
 ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹
 ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
 نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاداراهنمای اول	دکتر طیبه مولاروی	دانشیار	
۲- استاداراهنمای دوم	دکتر حمید هراتی زاده	استاد	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمد باقر رحمانی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر مهدی انصاری راد	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد ابراهیم قاضی	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تقدیم به

تمام کسانی که از آن ها آموختم

علم و دانش را

مهرورزی و خرد را

و چگونه خوب زیستن را

سپاس جهان، هستی راکه هستی، نخشد ما را

دلسوزی، تلاش و کوشش استاید محترم راهنا، سرکار خانم دکتر طیه مولاروی و جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده در تعلیم و تربیت و انتقال معلومات و تجربیات ارزشمند در کنار برقراری رابطه صمیمی و دوستانه با دانشجو و ایجاد فضائی دلنشین برای کسب علم و دانش و درک شرایط دانشجویان حقیقتاً قابل ستایش است. اکنون که موفق به اتمام این مقطع تحصیلی شده ام، اینجانب بر خود وظیفه می دانم در کسوت ساگردی از زحمات و خدمات ارزشمند شماستاید که اقدر تقدیر و تشکر نمایم.

از خانواده ی مهربانم خصوصاً مادر فداکار و پدر صبورم برای بهدلی بسیار کمال تقدیر و تشکر را دارم.

از تمام دوستان عزیزم که صبورانه مراد این راه یاری کردند کمال تقدیر و تشکر را دارم.

به راستی که اگر بهکاری و همیاری دوستانی مانند خانم باساراشائینی، فاطمه باقری، سیدراضیه حسینی، هدی عنایتی، عالمه اسدپور، سرور فرامرزی، فاطمه انجمنی و آقایان علیعسکری، محمد مهدی شهیدی، محسن اینی، دانیال زرگری، مجتبی بهرامی، فرزاد نیلیانی، آیدین احمدی، جناب آقای مهدی آقایان آموزش محترم دانشکده، داورهای محترم پایان نامه جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مهدی انصاری را دو بهچنین نمانده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر مجتبی باقر رحمانی و بسیاری دیگر نبود، تکمیل این پروژه تحقیقاتی غیر ممکن می نمود. از بهگی نهایت تقدیر و تشکر را دارم.

تعهدنامه

اینجانب پریان جمعی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک- حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه "مطالعه نظری و تجربی خواص حسگری نانوساختارهای دی‌اکسیدقلع (SnO_2)" تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده و سرکار خانم دکتر طیبه مولاروی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارایه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترس یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو:

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

با افزایش مخاطرات زیست محیطی جدی ناشی از آلودگی هوا، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه ساخت و ارتقاء حسگرهای گازی نیم‌رسانا، خصوصاً حسگر گازی دی اکسید قلع انجام شده‌است. در این راستا به مطالعه نظری فرآیند جذب و شبیه سازی کوانتومی حسگرها، به منظور درک و تفسیر عمیق‌تر نتایج آزمایشگاهی نیاز می‌باشد. از این رو، هدف این پژوهش، بررسی نظری و تجربی ویژگی‌های مهم دی-اکسید قلع از جمله خواص اپتیکی، ساختاری و حسگری نانوساختارهای آن، میزان توافق نتایج این دو رویکرد و تلاش برای نزدیک‌تر کردن مدلسازی‌های نظری به نتایج تجربی می‌باشد.

برای تحقق این هدف، در این پژوهش صفحات [۱۱۰] دی اکسید قلع بر مبنای محاسبات رهیافت نظریه تابع چگالی (*DFT*) و تقریب *GGA*، شبیه سازی و خواص الکترونی، ساختاری و حسگری آن، با استفاده از دو بسته محاسباتی *Quantum Espresso* و *SIESTA* مورد مطالعه قرار گرفته‌است. ساختار و گاف نواری، پارامترهای شبکه، انرژی جذب و میزان بار انتقالی بر اثر جذب سطحی مولکول‌های گازی O_2 ، CO_2 و CH_3OH از جمله ویژگی‌های مورد مطالعه می‌باشد. همچنین در بخش آزمایشگاهی با استفاده از روش‌های سولوترمال، کندوپاش و لایه‌نشانی تبخیر حرارتی به سنتز نانوساختارهای لایه‌نازک دی اکسید قلع و ساخت قطعه حسگری پرداخته شده‌است. مشخصه‌یابی نانوساختارهای سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس (*XRD*)، طیف سنجی مادون قرمز (*FTIR*)، طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش (*UV-visible*)، تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (*FESEM*) و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (*EDS*) انجام شده‌است. در گام بعد هر قطعه حسگر در برابر گازهای O_2 ، CO_2 و CH_3OH در حضور هوا، مورد آزمون حسگری قرار گرفته‌است و در نهایت میزان توافق نتایج محاسباتی و آزمایشگاهی انجام شده در این پژوهش، مورد بحث و ارزیابی قرار گرفته‌است.

کلمات کلیدی: دی اکسید قلع، نانوساختار، خواص حسگری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، نظریه تابعی چگالی، لایه‌نشانی لایه‌نازک.

فهرست

فصل اول: معرفی اکسیدهای قلع، خواص و نانوساختارهای آنها

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ معرفی اکسیدهای قلع و خواص آنها ۵
- ۳-۱ خواص اصلی اکسیدهای قلع ۷
- ۴-۱ خواص ساختاری دیاکسیدقلع ۸
- ۵-۱ خواص اکتريکی و اپتیکی دیاکسیدقلع ۱۱
- ۶-۱ ویژگیهای سطحی دیاکسیدقلع ۱۱
- ۷-۱ انواع نانوساختارهای دیاکسیدقلع، روشهای ساخت و کاربردهای آنها ۱۳
- ۸-۱ نانوساختارهای صفر بعدی دیاکسیدقلع، روشهای سنتز و کاربردها ۱۴
- ۹-۱ نانوساختارهای یک بعدی دیاکسیدقلع، روشهای سنتز و کاربردها ۱۶
- ۱۰-۱ نانوساختارهای دوبعدی دیاکسید قلع، روشهای سنتز و کاربردها ۱۸
- ۱۱-۱ نانوساختارهای سه بعدی دیاکسید قلع، روشهای سنتز و کاربردها ۱۸
- ۱۲-۱ جمع بندی ۱۹

فصل دوم: مروری بر مقالات، مطالعات نظری و تجربی رشد و بررسی خواص حکری SnO_2

- ۱-۲ مقدمه ۲۲
- ۲-۲ مرور کاملی بر ساختارها و حسگرهای گازی دیاکسید قلع ۲۲
- ۳-۲ علم مواد و سطوح دیاکسید قلع ۲۳
- ۴-۲ مهندسی گاف نواری دیاکسید قلع ۲۳

۲۴	۵-۲ مطالعه نظریه تابعی چگالی مکانیزم حسگری CO به روی صفحات SnO ₂
۲۶	۶-۲ جذب گروههای OH به روی پل اکسیژنی صفحات [۱۱۰] دیاکسید قلع: مطالعه دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی
۲۸	۷-۲ سنتز و مشخصه یابی نانوذرات دیاکسید قلع، به روش هیدروترمال
۳۲	۸-۲ حسگر گازی، بر پایه نانوساختارهای دوبعدی دیاکسید قلع: مطالعه نظری و تجربی

فصل سوم: بررسی خواص فیزیکی، الکتریکی و حسگری نانوصفحه‌ی اکسید قلع با استفاده از دوکد مجاباتی *Quantum Espresso*

SIESTA و

۴۰	۱-۳ مقدمه
۴۱	۱-۱-۳ مقدمه‌های بر شبیه سازی کوانتومی و انواع روش های آن
۴۹	۲-۱-۳ بسته محاسباتی <i>Quantum ESPRESSO</i>
۵۰	۳-۱-۳ بسته محاسباتی <i>SIESTA</i>
۵۰	۲-۲ نانوصفحه دیاکسید قلع شبیه سازی شده
۵۱	۳-۳ بهینه سازی پارامترهای ورودی
۵۲	۱-۳-۳ انرژی قطع، تعداد نقاط K و بهینه سازی آنها
۵۹	۲-۳-۳ تعداد نقاط K در فضای وارون و بهینه سازی آن
۶۴	۴-۳ بررسی خواص الکترونی و اپتیکی و ساختاری نانوساختار دیاکسید قلع
۶۷	۵-۳ محاسبه چگالی حالت‌های سلول واحد اولیه و نانوصفحه
۶۹	۶-۳ جذب مولکولهای گازی به روی صفحه
۷۰	۱-۶-۳ مدل سازی جذب فیزیکی
۷۲	۲-۶-۳ محاسبه انرژی جذب مولکول گازی به روی صفحه [۱۱۰] دیاکسید قلع
۷۳	۷-۳ مطالعه خواص الکترونی پس از جذب گاز
۷۵

۸-۳ مطالعه انتقال بار بین صفحه و مولکول ۷۶

۹-۳ مطالعه خواص اپتیکی و حسگری ۷۷

فصل چهارم: ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی تجربی خواص حسگری نانوساختارهای دی‌اکسید قلع

۱-۴ مقدمه ۸۲

۲-۴ ساخت نانوذرات دیاکسید قلع به روش سولوترمال ۸۳

۳-۴ بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوذرات ساخته شده به روش سولوترمال ۸۷

۴-۴ لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی ۹۳

۱-۴-۴ لایه‌نشانی چرخشی نانوذرات سنتز شده به روش سولوترمال و مشخصه‌یابی آنها ۹۴

۲-۴-۴ لایه‌نشانی به روش کندوپاش مگنترون ۹۸

۳-۴-۴ لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی در خلاء و مشخصه‌یابی آن ۱۰۲

۵-۴ ساخت قطعات حسگری و مطالعه خواص حسگری آنها ۱۰۶

۱-۵-۴ ساخت قطعه حسگر ۱۰۷

۲-۵-۴ تعریف پارامترهای حسگری ۱۰۸

۳-۵-۴ انجام فرآیند حسگری ۱۰۹

۶-۴ نتیجه‌گیری ۱۱۳

۱۱۹ **مراجعه**

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی اکسیدهای قلع ۷
- جدول ۱-۲ نتایج حاصل از محاسبات نظریه تایی چگالی با تقریب های مختلف ۲۲
- جدول ۲-۲: انرژی سطح صفحات استوکیومتریک دی اکسید قلع، با سه تقریب از نظریه تابعی چگالی) ۲۳
- جدول ۳-۲: میزان انرژی جذب، فاصله جذب و بار انتقالی برای صفحه (۱۱۰) ۲۵
- جدول ۴-۲: مقادیر انرژی جذب و گاف نواری برای جذب هیدروژن در موقعیت های اتمی متفاوت ۳۵
- جدول ۵-۲ مقادیر انرژی جذب و گاف نواری برای جذب هیدروژن در موقعیت های اتمی در حضور اکسیژن ۳۷
- جدول ۱-۳ انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای سلول واحد اولیه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ۵۷
- جدول ۲-۳ انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانو صفحه خالص با کد محاسباتی سیستا ۵۸
- جدول ۳-۳ انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای سلول واحد اولیه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ۵۹
- جدول ۴-۳ انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانو صفحه خالص با کد محاسباتی سیستا ۶۰
- جدول ۵-۳ پارامترهای ورودی محاسبات برای نانو صفحه ۱۱۰ دی اکسید قلع برای کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ۶۲
- جدول ۶-۳ پارامترهای ثابت شبکه و طول پیوند و زوایای اتم های بهینه ساختار با محاسبات کوانتوم اسپرسو ۶۲
- جدول ۷-۳ پارامترهای ورودی محاسبات برای نانو صفحات خالص با کد محاسباتی سیستا ۶۳
- جدول ۸-۳ پارامترهای ثابت شبکه و طول پیوند و زوایای اتم های بهینه ساختار با محاسبات سیستا ۶۳
- جدول ۹-۳ گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای سلول واحد اولیه و نانو صفحه محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو ۶۵
- جدول ۱۰-۳ گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای سلول واحد اولیه و نانو صفحه محاسبه شده با سیستا ۶۶

جدول ۳-۱۱ معرفی اشکال اتم های تشکیل دهنده ساختارها.....	۷۰
جدول ۳-۱۲ انرژی جذب مولکول های گازی بروی سطح نانو صفحه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو	۷۲
جدول ۳-۱۳ انرژی جذب مولکول های گازی بروی سطح نانو صفحه دی اکسید قلع با کد محاسباتی سیستا	۷۳
جدول ۳-۱۴ میزان بار انتقالی بر اثر جذب مولکول به روی صفحات دی اکسید قلع با کد محاسباتی سیستا	۷۷
جدول ۳-۱۵ بررسی خواص حسگری صفحه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو	۷۷
جدول ۳-۱۶ انرژی جذب مولکول های گازی بروی سطح نانو صفحه ۱۱۰ دی اکسید قلع با کد محاسباتی سیستا	۷۹
جدول ۴-۱ مشخصات ساخت نمونه های H1 و H2	۸۶
جدول ۴-۲ درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه H1	۹۱
جدول ۴-۳ مشخصات نمونه های لایه نشانی شده به روش سولوترمال	۹۵
جدول ۴-۴ جدول درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه H1A	۹۷
جدول ۴-۵ مشخصات نمونه های لایه نشانی شده به روش کندوپاش	۹۹
جدول ۴-۶ درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه S1A	۱۰۱
جدول ۴-۷ مشخصات نمونه های لایه نشانی شده به روش تبخیر حرارتی	۱۰۳
جدول ۴-۸ درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه H1A	۱۰۵
جدول ۴-۹ پارامترهای حسگر H1A در حضور گازهای اتانول متانول اکسیژن منوکسید کربن و دی اکسید کربن	۱۱۰
جدول ۴-۱۰ پارامترهای حسگر H1A در حضور گازهای اتانول متانول اکسیژن منوکسید کربن و دی اکسید کربن	۱۱۱
جدول ۴-۱۱ پارامترهای حسگر H1A در حضور گازهای اتانول متانول اکسیژن منوکسید کربن و دی اکسید کربن	۱۱۲
جدول ۴-۱۲ نتایج نمونه H1A	۱۱۴
جدول ۴-۱۳ نتایج نمونه S1A	۱۱۴
جدول ۴-۱۴ نتایج نمونه TED0	۱۱۴

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ بلور قرمز قهوه ای کسترریت در موزه ی سنگ شناسی و زمین شناسی دانشگاه هاروارد (۷) ۶
- شکل ۱-۲ تصویر مواد الف) SnO_2 ب) Sn_3O_4 و پ) SnO_2 ساخته شده از نانوبلت کسیدهای قلع (۷) ۸
- شکل ۱-۳ شبکه شش گوشه آنیون های پایه ی ساختار روتایل SnO_2 ، با بردارهای شبکه a (۷) ۹
- شکل ۱-۴ ساختار روتایل چهارگوشی SnO_2 (۷) ۱۰
- شکل ۱-۵ ساختار بلوری پلی مورف های SnO_2 (۵) ۱۰
- شکل ۱-۶ الف) منطقه بریلوئن و مسیرهای پرتقارن ب) ساختار نواری SnO_2 چهارگوشی (۵)(۸) ۱۱
- شکل ۱-۷ مدل گلوله و میله ای SnO_2 و صفحات رشد یافته ی آن (۸) ۱۲
- شکل ۱-۸ نانو ذرات صفر بعدی هرمی دی اکسید قلع (۱۰) ۱۴
- شکل ۱-۹ نانومکعب و نانو کره های یک بعدی دی اکسید قلع ۱۵
- شکل ۱-۱۰ نانو ساختارهای یک بعدی دی اکسید قلع (۱۱)(۱۰) ۱۷
- شکل ۱-۱۱ الف) نانو دیسک، ب) نانو صفحه و پ) نانو مکعب دو بعدی دی اکسید قلع (۸)(۱۱) ۱۸
- شکل ۱-۱۲ الف) و ب) نانو گل های مختلف و پ) نانو جعبه دی اکسید قلع (۸)(۹) ۱۹
- شکل ۱-۲: الف) سلول واحد اولیه و لایه دی اکسید قلع، ب): میزان تغییر گاف نواری برای ضخامت های مختلف لایه ۲۴
- شکل ۲-۲: موقعیتهای متفاوت جذب صفحه (۱۱۰) ۲۵
- شکل ۲-۳: تصویر جذب سطحی آب/اکسیژن/اتانول در الف) ۰ و ب) $\text{pS}200$ ۲۷
- شکل ۲-۴: الف) جذب سطحی اتانول بروی صفحات (۱۱۰) دی اکسید قلع، ب) صفحات (۱۰۱) اکسید روی و پ) صفحات (۱۱۰) اکسید آهن ۲۸
- شکل ۲-۵: مراحل ساخت نانوذرات دی اکسید قلع به روش هیدروترمال ۲۹
- شکل ۲-۶ طیف پراش اشعه ایکس ذرات دی اکسید قلع تحت عملیات حرارتی با دماهای متفاوت ۲۹
- شکل ۲-۷: تصویر TEM نانوذرات دی اکسید قلع سنتز شده در دماهای متفاوت ۳۰

- شکل ۲-۸: طیف پراش اشعه ایکس ذرات دی اکسید قلع با pH محلول اولیه متفاوت ۳۱
- شکل ۲-۹: تصویر TEM نانوذرات دی اکسید قلع سنتز شده با pH محلول اولیه متفاوت ۳۱
- شکل ۲-۱۰: تصویر FESEM نانوصفحات دی اکسید قلع سنتز شده ۳۲
- شکل ۲-۱۱: طیف پراش پرتو ایکس نانوصفحات سنتز شده دی اکسید قلع ۳۳
- شکل ۲-۱۲ (الف) طیف مادون قرمز و (ب) آنالیز عنصری دی اکسید قلع سنتز شده ۳۳
- شکل ۲-۱۳: میزان پاسخدهی حسگر برای گازهای H_2 ، CO و C_3H_8 در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ ۳۴
- شکل ۲-۱۴: مقایسه تاثیر دمای کار به روی الف) زمان پاسخ و ب) زمان بازگشت حسگر ۳۴
- شکل ۲-۱۵: ساختار اپتیمم و ب) چگالی حالت‌های الکترونی $a Sn_{32}O_{46}$ ۳۵
- شکل ۲-۱۶: ساختار اپتیمم و چگالی حالتها برای جذب هیدروژن در موقعیت های اتمی متفاوت ۳۶
- شکل ۲-۱۷: ساختار اپتیمم و ب) چگالی حالت ها برای جذب هیدروژن، پس از جذب شیمیایی اکسیژن .. ۳۷
- شکل ۳-۱: چرخه خود سازگار مورد استفاده در معادله کوهن-شم ۴۸
- شکل ۳-۲ ابر سلول شبیه سازی شده نانو صفحه SnO_2 از سه نمای متفاوت ۵۱
- شکل ۳-۳ بردارهای پایه در الف) شبکه فضای حقیقی و ب) شبکه فضای وارون و بردار موج k ۵۳
- شکل ۳-۴: میزان انرژی قطع در فضای وارون ۵۴
- شکل ۳-۵: وابستگی نحوه گزینش نقاط K و انتگرال گیری در فضای وارون ۵۵
- شکل ۳-۶: نانو ساختارهای مختلف و درجات آزادی آنها ۵۶
- شکل ۳-۷ نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ۵۷
- شکل ۳-۸ نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل نانو صفحه خالص با کد محاسباتی سیستا ۵۸
- شکل ۳-۹ نمودار تعداد نقاط K بر حسب انرژی کل با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ۶۰
- شکل ۳-۱۰ نمودار تعداد نقاط K بر حسب انرژی کل نانو صفحه خالص با کد محاسباتی سیستا ۶۱
- شکل ۳-۱۱ سلول واحد اولیه و معرفی شماره اتم ها ۶۲
- شکل ۳-۱۲ ساختار نواری الف) سلول واحد اولیه و ب) صفحه ۱۱۰ محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو ۶۵
- شکل ۳-۱۳ صفحه ۱۱۰ الف) قبل و ب) بعد واهلش ۶۵
- شکل ۳-۱۴ ساختار نواری صفحه ۱۱۰ و سلول واحد اولیه محاسبه شده با سیستا ۶۶
- شکل ۳-۱۵ چگالی حالت های کلی و جزئی سلول واحد اولیه محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو ۶۸
- شکل ۳-۱۶ چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه ۱۱۰ محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو ۶۸

شکل ۳-۱۷ چگالی حالت های کلی الف) سلول واحد اولیه و ب) نانو صفحه ۱۱۰ محاسبه شده با سیستا .. ۶۹

شکل ۳-۱۸: جذب سطحی مولکول گازی CO₂ الف) قبل و ب) پس از واهلش ۷۱

شکل ۳-۱۹: جذب سطحی مولکول گازی O₂ الف) قبل و ب) پس از واهلش ۷۱

شکل ۳-۲۰: جذب سطحی مولکول گازی متانول الف) قبل و ب) پس از واهلش ۷۱

شکل ۳-۲۱ ساختار نواری و چگالی حالت ها پس از جذب مولکول CH₃OH ۷۴

شکل ۳-۲۲ ساختار نواری و چگالی حالت ها پس از جذب مولکول ۷۴

شکل ۳-۲۳ ساختار نواری و چگالی حالت ها پس از جذب مولکول CO₂ ۷۴

شکل ۳-۲۴ ساختار نواری و چگالی حالت ها پس از جذب مولکول CH₃OH ۷۵

شکل ۳-۲۵ ساختار نواری و چگالی حالت ها پس از جذب مولکول O₂ ۷۵

شکل ۳-۲۶ ساختار نواری و چگالی حالت ها پس از جذب مولکول CO₂ ۷۵

شکل ۴-۱: فلوپارت مراحل سنتز ماده به روش سولوترمال ۸۵

شکل ۴-۲ الف) تصویر پودر اولیه در میکروسکوپ نوری ب) آون و پ) رآکتور استیل و ظرف تفلونی داخلی ۸۶

شکل ۴-۳ نمودار طیف سنجی مادون قرمز نمونه پودری الف) H1 و ب) هر چهار نمونه بروی هم ۸۸

شکل ۴-۴ تصویر FESEM از نمونه پودری H1 در دو مقیاس مختلف الف) ۱ میکرومتر ب) ۲۰۰ نانومتر ۹۰

شکل ۴-۵ الف) تصویر نتیجه آنالیز EDS نمونه پودری H1 ب) ناحیه سطحی تحت آنالیز ۹۱

شکل ۴-۶ نمودار XRD الف) نمونه H10-SnO₂-Tetragonal ب) نمونه H20-SnO₂ ۸۹

شکل ۴-۷ نمودار جذب اپتیکی پودر الف) H1 سنتز شده به روش سولوترمال ۹۳

شکل ۴-۸ دستگاه لایه نشانی چرخشی ۹۴

شکل ۴-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه H1A در ابعاد الف) ۴۰ میکرومتر ب) ۱۰ میکرو متر ج) ۲ میکرومتر ۹۶

شکل ۴-۱۰: الف) تصویر نتیجه آنالیز EDS نمونه لایه نشانی شده H1A ب) ناحیه سطحی تحت آنالیز از نمونه ۹۶

شکل ۴-۱۱ نمودار XRD و صفحات میلر صفحه نانو ساختار Sample H1A - SnO₂ - Tetragonal ۹۷

شکل ۴-۱۲ دستگاه اسپاترینگ مگنترون ۱۰۰

شکل ۴-۱۳ تصویر FESEM نمونه S1A در مقیاس الف) ۲ میکرومتر ب) ۱ میکرومتر و پ) ۱۰۰ نانومتری ۱۰۰

- شکل ۴-۱۴ نمودار الف) نتیجه EDS و در صد عناصر تشکیل شده بروی نمونه S1A ب) منطقه آنالیز سطح نمونه ۱۰۱
- شکل ۴-۱۵ نمودار XRD و صفحات میلر لایه نازک Sample S1A - SnO₂ - Tetragonal ۱۰۲
- شکل ۴-۱۶ الف) دستکاه تبخیر حرارتی در خلا ۱۰۳
- شکل ۴-۱۷ تصویر FESEM از نمونه TED0 در مقیاس الف) ۲ میکرومتر ب) ۱۰۰ نانومتری ۱۰۴
- شکل ۴-۱۸ نمودار نتیجه EDS نمونه TED0 و منطقه آنالیز سطح نمونه ۱۰۵
- شکل ۴-۱۹ نمودار XRD نمونه TED0 ۱۰۵
- شکل ۴-۲۰: شمای کلی اجزا تشکیل دهنده معمول سنسور لایه نازک و یا ضخیم دس اکسید قلع ۱۰۶
- شکل ۴-۲۱: حسگر TED0، در مقایسه با ابعاد انگشت دست ب) دستگاه اسپاترینگ مورد استفاده در چاپ الکتروود ۱۰۷
- شکل ۴-۲۲: سیستم حسگری و محفظه تست گاز NanoSATco.GSCS-400 آزمایشگاه سولار- سنس ۱۰۹
- شکل ۴-۲۳ نمودار پاسخ RT حسگر H1A نسبت به گاز کربن دی اکسید ۱۱۰
- شکل ۴-۲۴ نمودار پاسخ RT حسگر S1A نسبت به گاز اکسیژن ۱۱۱
- شکل ۴-۲۵ نمودار پاسخ RT حسگر S1A نسبت به گاز متانول ۱۱۱
- شکل ۴-۲۶ نمودار پاسخ RT حسگر S1A نسبت به گاز کربن دی اکسید ۱۱۱
- شکل ۴-۲۸ نمودار پاسخ RT حسگر TED0 نسبت به گاز کربن دی اکسید ۱۱۲
- شکل ۴-۲۷ نمودار پاسخ RT حسگر TED0 نسبت به گاز متانول ۱۱۲
- شکل ۴-۲۹ نمودار پاسخ RT حسگر TED0 نسبت به گاز اکسیژن ۱۱۲

فصل اول

معرفی اکسیدهای قلع، خواص و نانوساختارهای آنها

۱-۱ مقدمه

در دهه‌های اخیر، شاهد افزایش بسیار آسیب‌های زیست محیطی و تخریب جدی کره زمین بوده‌ایم، از این رو مبحث آلاینده‌های محیط زیست یکی از مهم‌ترین مسائل جهانیست که غلبه بر آن، نیازمند اقدام تمام کشورهای سراسر دنیا می‌باشد. از طرفی آگاهی جمعی از نیاز به محافظت هرچه بیشتر منابع طبیعی، در طی سال‌ها افزایش چشم‌گیری یافته و قانون‌گذاری‌ها در این زمینه همواره محدودتر و سختگیرانه‌تر شده‌اند. در نتیجه محیط‌زیست، توسعه پایدار و بهره‌برداری معقول از منابع طبیعی، به یکی از مباحث همیشگی جوامع بدل شده‌است. [۱]

خاک، آب و هوا به دلایل مختلفی مانند افزایش فعالیت‌های صنعتی، مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی و دفع نامناسب زباله‌ها و غیره به سمومی از قبیل فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی و بسیاری دیگر آلوده شده‌اند. در این بین کیفیت هوا یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌های جهانی می‌باشد زیرا به صورت گسترده‌ای تاثیرگذار و به طور مستقیم با کیفیت زندگی بشر مرتبط است. سازمان سلامت جهانی^۱ بیان کرده‌است که تقریباً شش و نیم میلیون مرگ غیر طبیعی در سال به دلیل اثرات آلودگی هوا رخ می‌دهد. [۲]

در نتیجه در هر موقعیتی از شرایط کاری سخت بر روی سکوه‌های نفتی گرفته تا محیطی آسوده در منزل، آلودگی هوا یکی از بزرگ‌ترین تهدیدهای سلامت انسان و اقلیم می‌باشد. به همین دلیل کنترل کیفیت و سلامت هوا یکی از دغدغه‌های مهم جامعه علمی است. در همین راستا تشخیص انواع و میزان آلاینده‌های هوا و ارتقاء تکنولوژی‌های مرتبط، مانند کارماتوگرافی، طیف سنجی جرمی، حسگرهای گازی نیم‌رسانا و غیره، از وظایف اصلی محققین در این زمینه است. در این بین حسگرهای نیم‌رسانا داری امتیازات بسیاری نسبت به سایرین می‌باشد، تولید این حسگرها کم هزینه، ساده، دقیق و قابل ارتقا برای استفاده در شرایط گوناگون می‌باشد. [۳]

^۱WHO

حسگرهای گازی برای تشخیص و اندازه‌گیری گازهای فرار و سمی در محیط‌های خانگی و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند و به دلیل کاربردهای بسیار، با تقاضای بالایی برای حسگرهای هرچه دقیق‌تر، ارزان‌تر، کوچک‌تر و کم‌مصرف‌تر مواجه هستیم. که برای پاسخ به این نیاز، حسگرهای گازی ساخته شده از نانومواد پیشنهاد شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. [۴،۵]

همانطور که می‌دانید نانومواد دارای خواص فیزیکی و شیمیایی، از جمله جذب و گسیل نور، خواص مکانیکی و رسانندگی بسیار متفاوتی از ماده حجیم خود هستند. برخی ساختارهای نانومواد عبارتند از نانوذرات، نانوبلورها، نانوصفحات و نانولوله‌ها که حداقل در یک بعد دارای اندازه ۱ الی ۱۰۰ نانومتری هستند. استفاده از نانومواد به دلیل ویژگی منحصر به فرد بزرگی نسبت سطح به حجم و در نتیجه برهم‌کنش هرچه بیشتر و بهتر گاز و لایه تشخیص دهنده، بسیار جالب توجه بوده و باعث دست آوردهای شگرفی در کارایی حسگرها، خصوصا در میزان حساسیت آن‌ها شده‌است. [۵]

یکی از حسگرهای گازی نیم‌رسانا بسیار مورد توجه، حسگر گازی دی‌اکسیدقلع می‌باشد. حسگر گازی دی‌اکسیدقلع اولین بار در سال ۱۹۶۲ میلادی ساخته شد و به ثبت رسیده‌است و از آن زمان تا کنون مطالعات گسترده و پیشرفت‌های علمی رو به رشدی را شاهد بوده‌است. به طوری که در حال حاضر دی‌اکسیدقلع از مهمترین مواد مورد استفاده در حسگرهای گازی می‌باشد. از جمله دلایل محبوبیت این نوع حسگر می‌توان به دمای ساخت پایین، حساسیت بالا، ساخت و طراحی ساده آن و هزینه تولید پایین اشاره کرد. [۴]

هدف از این پژوهش دریافت درک عمیق‌تری از سازوکار الکتریکی و شیمیایی فرآیند حسگری، در راستای ارتقاء کیفیت حسگرهای گازی نیم‌رسانا، به طور خاص حسگر گازی دی‌اکسیدقلع می‌باشد. قابل ذکر است که فرآیند حسگری شامل برهم‌کنش‌های جزئی بسیاری است که تشخیص آزمایشگاهی آن‌ها دشوار می‌باشد، در نتیجه مطالعه نظری فرآیند جذب و شبیه سازی کوانتومی حسگرها، اطلاعات دقیق و گسترده‌ای را در این زمینه در اختیار ما قرار می‌دهد. از این رو با مطالعه تجربی و تفسیر نتایج

آن با بهره گیری از نتایج پیش بینی شده نظری، می توان به درک مناسبی از عملکرد حسگری ماده رسید.

در این پژوهش به منظور بررسی نظری خواص الکترونی، ساختاری، اپتیکی و حسگری صفحات [۱۱۰] چهارگوشی روتایل دی اکسیدقلع بر مبنای محاسبات نظریه تابعی چگالی^۱ (*DFT*)، با استفاده از دو بسته محاسباتی^۲ *Quantum Espresso* و *SIESTA* ساختار و گاف نواری، پارامترهای شبکه، ابتدا برای نانوصفحه خالص و باری دیگر برای نانوصفحه در کنار مولکول های گازی O_2 , CO_2 و CH_3OH ، جذب شده به روی سطح محاسبه شد. سپس انرژی جذب و میزان بار انتقالی بر اثر جذب سطحی مولکول های گازی برای بررسی چگونگی و کیفیت جذب مولکول ها به روی سطح صفحه مورد بررسی قرار گرفته است.

در بخش تجربی با تلاش برای ساخت نمونه صفحات [۱۱۰] دی اکسیدقلع چهارگوشی روتایل، با سه روش مختلف صفحات نانو ساختار دی اکسیدقلع سنتز شد و ویژگی های خواص الکترونی، اپتیکی، ساختاری و ریخت شناسی آن ها مورد مشخصه یابی قرار گرفت. در مرحله بعد با ساخت قطعه حسگری از هر نمونه، به بررسی میزان حسگری ماده به گازهای O_2 , CO_2 و CH_3OH در حضور هوا پرداخته شد. و در نهایت با نگاه کلی به چگونگی عملکرد حسگر گازی دی اکسیدقلع به تفسیر و مقایسه نتایج دو رویکرد پرداخته شده است.

در این فصل به معرفی برخی ویژگی ها و کاربردهای متعدد نانو ساختارهای دی اکسیدقلع پرداخته می شود.

^۱Density Functional Theory

^۲Quantum ESPRESSO

^۳SIESTA

۲-۱ معرفی اکسیدهای قلع و خواص آن‌ها

نانوتکنولوژی، فناوری مربوط به ساخت مواد در ابعاد نانومقیاس می‌باشد. در نانوتکنولوژی گستره‌ی وسیعی از علوم مختلف از جمله فیزیک، شیمی، علم مواد و زیست‌شناسی مورد استفاده قرار می‌گیرد، در واقع این علم نقطه اتصال علوم پایه می‌باشد. این تکنولوژی مرتبط با دنیای میکروسکوپی است، جایی که در آن نیروهای بین مولکولی، مثل نیروی واندروالس نقش مهم تری نسبت به سایر نیروهای جاذبه‌ای دارند. در این گستره از علم کوانتوم، الکترون‌ها دیگر به عنوان ذرات رسانندگی درون ماده حرکت نمی‌کنند، بلکه بیشتر رفتاری شبیه موج خواهند داشت. آن‌ها می‌توانند بجهند و یا از بین مواد نارسانا، که در ابعاد بزرگتر مانع رسانندگی و گذر الکترون می‌شوند، تونل بزنند. در این چنین ابعاد کوچکی، سطح مواد تاثیر ویژه‌ای در تعیین خواص و چگونگی رفتار آن‌ها دارد. در مواد حجیم معمولاً کمتر از یک درصد اتم‌های ماده روی سطح قرار دارند، این در حالیست که در نانوذرات میزان اتم‌های سطحی می‌تواند به بیش از ۹۰ درصد برسد. چنین نسبت بالای سطح به حجم در نانو ذرات، باعث واکنش پذیری بالای ذاتی آن‌ها می‌شود. [۱،۴،۵]

در طی سال‌ها ساخت و مشخصه‌یابی، مواد نانوساختار معدنی به دلیل کاربردهای بسیار در تکنولوژی‌های مختلف، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌است. از دیگر دلایل محبوبیت این مواد می‌توان به امکان ساخت نانوبلورها با ریخت‌شناسی‌های مختلف مثل نانوذره، نانوسیم، نانوربان، نانولوله و لایه‌نازک آن‌ها اشاره کرد، که این ویژگی امکان کشف و مقایسه خواص فیزیکی و شیمیایی انواع نانوساختارهای مختلف را ایجاد می‌کند. در این بین دی‌اکسید قلع به دلیل کاربردهای فیزیکی و شیمیایی گسترده، ماده شناخته شده‌ای برای مطالعه و تحقیق خواص هم در ابعاد نانومقیاس و هم در ابعاد حجیم می‌باشد. نانوساختارها عموماً با روش‌های هیدرو/سولوترمال^۱، اسپری حرارتی^۲، لایه‌نشای تبخیر حرارتی^۳

^۱hydro-solvo-thermal

^۲spray-pyrolysis

^۳thermal evaporation deposition

سل_ژل^۱ و بسیاری دیگر ساخته می‌شوند. تا کنون بسیاری از نانوساختارهای مختلف دی‌اکسیدقلع مثل نانوذرات نانوسیمها^۲ نانوریباناها^۳ و لایه‌های نازک^۴ سنتز شده و ویژگی‌های مختلف آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌است. قابل ذکر است که این روش‌ها عموماً کنترل کمی به روی ساختار دانه‌ها و سطح و در نتیجه رسانندگی ماده دارند. هرچند روش‌های پیشرفته بسیاری اخیراً پیشنهاد شده‌است که نیازمند مطالعه بیشتری می‌باشند. برای بررسی خواص ماده نیاز به مطالعات پایه پیرامون ساختار اولیه تشکیل دهنده ماده می‌باشد، لذا در ادامه به توضیح و معرفی ساختار بلور دی‌اکسیدقلع و برخی ویژگی‌های آن پرداخته شده‌است. [۵،۶،۷]

قلع یک نیم‌رسانا با عدد اتمی ۵۰ در جدول تناوبی عناصر هست. نماد آن Sn از کلمه لاتین Stannum به معنی قلع گرفته شده‌است. ماده معدنی اکسید قلع با عنوان کستريت^۵ شناخته می‌شود. شکل ۱-۱ عکس بلور کستريت موجود در موزه‌ی سنگ‌شناسی و زمین‌شناسی دانشگاه هاروارد می‌باشد. در طبیعت این بلور به رنگ‌های نارنجی، قرمز و قهوه‌ای دیده می‌شود. [۷]



شکل ۱-۱ بلور قرمز قهوه‌ای کستريت در موزه‌ی سنگ‌شناسی و زمین‌شناسی دانشگاه هاروارد [۷]

^۱sol-gel

^۲nanowires

^۳nanoribbon

^۴thin films

^۵Cassiterite

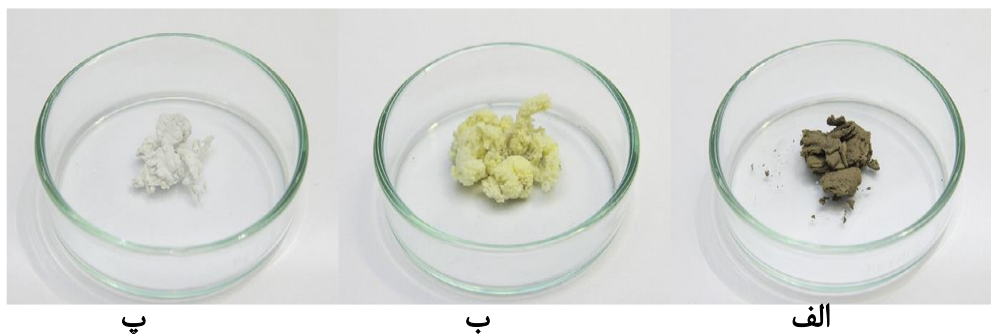
۳-۱ خواص اصلی اکسیدهای قلع

قلع دارای اکسیدهای شناخته شده‌ای در طبیعت می‌باشد که برخی از خواص آن‌ها در جدول ۱-۱ ذکر شده‌اند.

جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی اکسیدهای قلع [۷]

SnO	Sn ₃ O ₄	SnO ₂	
اکسید اتانوس	---	اکسید استانیک	نام
اکسیدی	اکسیدی	اکسیدی	گروه شیمیایی
چهارگوشی یا اورترومبیک	تریکلینیک	چهارگوشی	سیستم بلوری
P4/nmm	P-1(2)	P42/mnm	گروه فضایی
۳.۸۰۲ × ۳.۸۰۲ × ۴.۸۳۶	۵.۸۸ × ۸.۲ × ۴.۸۶	۴.۷۳۸ × ۴.۷۳۸ × ۳.۱۸۷	بردارهای شبکه
< ۹۰ × ۹۰ × ۹۰ >	< ۹۳.۳۵ × ۹۱ × ۹۳ >	< ۹۰ × ۹۰ × ۹۰ >	"a" × "b" × "c"
۶.۴۰ g/cm ³	۵.۹۷ g/cm ³	۶.۹۹ g/cm ³	چگالی
۱۳۱۵ K	۱۳۷۳ K	۱۸۹۸ K	نقطه ذوب
		۶-۷ Mohs	سختی
خاکستری تیره	زرد	شفاف (تک بلور) و یا سفید (بس بلور)	رنگ
۲.۴-۲.۷ eV	۲.۵-۲.۸ eV	۳.۴-۳.۷ eV	گاف نواری نوری
۰.۷ eV	۲.۵-۲.۸ eV	۳.۴-۳.۷ eV	گاف نواری الکتریکی
-۵.۸ eV	~۵ eV	~۹ eV	انرژی یونش
p-Type	n-Type	n-Type	دسته الکتریکی
نیم‌رسانا	نیم‌رسانا	نیم‌رسانا	نوع
۱۵	—	۹	ثابت دی الکتریک

پودر خالص سازی شده دی‌اکسیدقلع نشان می‌دهد که دی‌اکسیدقلع ماده‌ای به رنگ خاکستری روشن هست که بعد از عملیات حرارتی بالای ۱۰۰۰ درجه سفید رنگ می‌شود. مونوکسید قلع یک پودر تیره رنگ هست که در دمای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس به صورت غیر متناسب به فلز قلع و دی‌اکسیدقلع تبدیل می‌شود. از پودر خام اکسیدهای قلع می‌توان مورفولوژی‌های مختلفی از جمله نانوربان، نانوبلت،^۱ نانوگل^۲ و نانوستاره^۳ تولید کرد. شکل ۱-۲ عکس انواع اکسیدهای قلع را نشان می‌دهد. ماده سفید دی‌اکسیدقلع می‌باشد در حالی که مواد زرد و تیره به ترتیب نشان دهنده فازهای SnO و Sn₃O₄ می‌باشد. [۷]



شکل ۱-۲ (تصویر مواد الف) SnO (ب) Sn₃O₄ و (پ) SnO₂ ساخته شده از نانوبلت اکسیدهای قلع [۷]

۴-۱ خواص ساختاری دی‌اکسیدقلع

ساختار بلوری دی‌اکسیدقلع از قالب هگزاگونال یون‌های اکسیژن تشکیل شده‌است. یعنی در لایه اولیه، به نام A1، اتم‌های اکسیژن به صورت پکیده در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و در لایه بعدی اکسیژن، لایه B1، در بین حفره‌های اتم‌های لایه‌ی اول قرار گرفته‌اند، و سپس لایه سوم اتم‌های اکسیژن دقیقاً در بالای جایگاه‌های اتم‌های لایه‌ی اول قرار می‌گیرند، به این صورت یک ساختار تکرار شونده

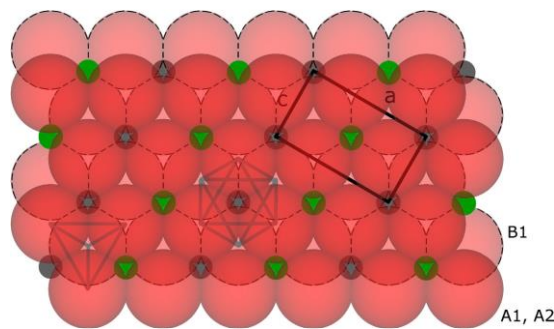
^۱nanobelt

^۲nanoflower

^۳nanostar

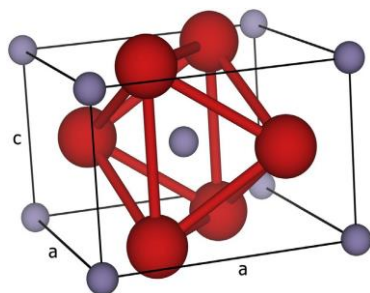
ABABAB، هگزاگونال تنگ پکیده در فضا تشکیل می‌دهند. این لایه‌ها به صورت دایره‌های قرمز، یکی ساده و دیگری خط‌چین‌دار در شکل ۱-۳ نشان داده شده‌اند.

هنگام چیدن لایه‌ی B بروی لایه‌ی A نیمی از حفره‌ها توسط اکسیژن پر می‌شوند و حفره‌هایی بر روی نیمی از حفره‌های لایه‌ی قبل باقی می‌ماند که برای تشکیل نسبت درست عناصر قلع و اکسیژن، در حفره‌های باقی‌مانده یکی در میان عنصر قلع قرار می‌گیرد و به این صورت ساختار استوکیومتریک SnO_2 تشکیل می‌گردد. با ادامه این روند و قرار دادن اتم‌های قلع در حفره‌ها به صورت یکی در میان و جابجایی آن‌ها در هر لایه، یک ساختار تکرار شونده ABABAB برای اتم‌های عنصر قلع نیز ایجاد می‌شود که در شکل به صورت دایره‌های سبز و خاکستری مشاهده می‌شوند. در ادامه می‌بینیم اتم‌های قلع واقع در جایگاه دایره‌های سبز، همان اتم قلع در مرکز ساختار روتایل هستند. [۷]



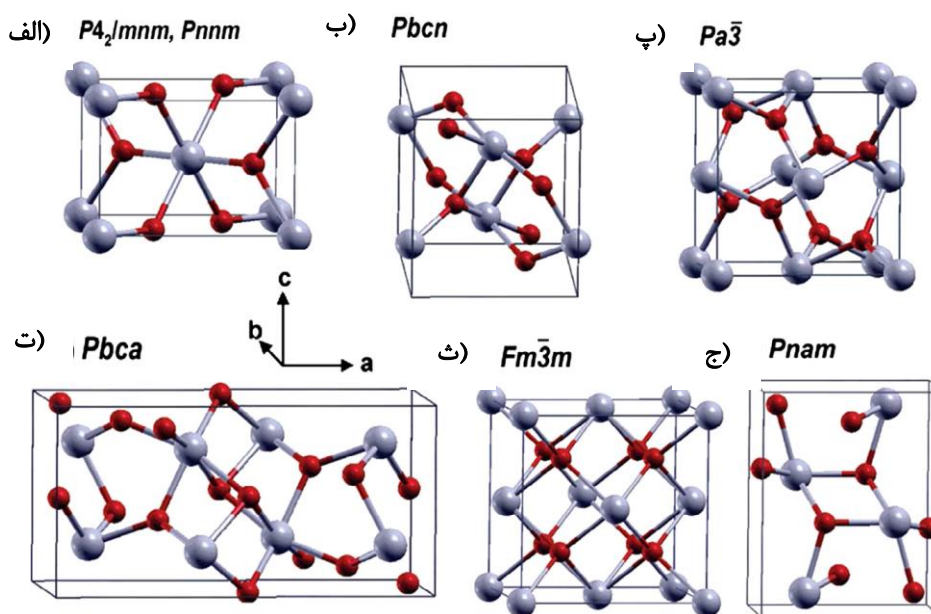
شکل ۱-۳ شبکه شش‌گوشی آنیون‌های پایه‌ی ساختار روتایل SnO_2 با بردارهای شبکه a [۷]

با انتخاب پارامترهای شبکه $a=b=c$ مطابق مستطیل رسم شده در شکل ۱-۳، ساختار چهارگوشی روتایل شکل گرفته از اتم‌های قلع و اکسیژن مشخص می‌شود. تصویر شناخته شده از ساختار روتایل به طور جداگانه در شکل ۱-۴ نمایش داده شده‌است. در این شکل کره‌های خاکستری اتم‌های قلع و کره‌های قرمز اتم‌های اکسیژن هستند.



شکل ۱-۴ ساختار روتایل چهارگوشی SnO_2 [۷]

همان طور که می‌بینیم این ساختار شامل ۲ سهم اتم قلع و ۴ سهم اتم اکسیژن می‌باشد که یک چهاروجهی^۱ تشکیل داده‌اند. پارامترهای شبکه سلول واحد اولیه این ماده عبارتند از $a=0.473 \text{ nm}$, $c=0.318 \text{ nm}$, $\gamma=\beta=\alpha=90^\circ$. طبق پژوهش‌های انجام شده SnO_2 دارای پلی‌مورف‌های مختلفی می‌باشد. در شکل ۱-۵ الف) فاز روتایل ($P4_2/mnm$)، نوع CaCl_2 ($Pnmm$)، نوع $a\text{-PbO}_2$ ($Pbcn$)، نوع پیریت ($Pa\bar{3}$)، نوع ZrO_2 ($Pbca$)، نوع فلویت ($Fm\bar{3}m$)، و ج) نوع cotunnite ($Pnam$). نشان داده شده‌اند، که فراوان‌ترین و پایدارترین آن‌ها ساختار چهارگوشی روتایل می‌باشد. [۵]

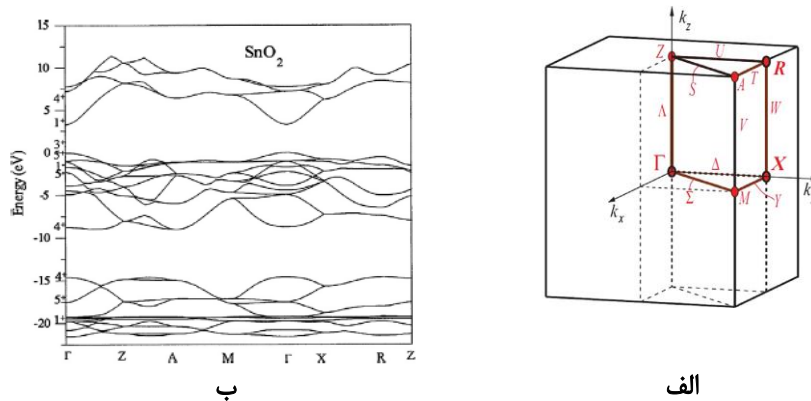


شکل ۱-۵ ساختار بلوری پلی‌مورف‌های SnO_2 [۵]

^۱octahedral

۵-۱ خواص اکتريکی و اپتیکی دی اکسید قلع

گاف نواری SnO_2 در فشار صفر برای نوع روتایل چهارگوشی گاف نواری مستقیم در نقطه Γ منطقه بریلوئن به مقدار 3.57 eV گزارش شده است. منطقه اول بریلوئن، مسیرهای پر تقارن و ساختار نواری سلول واحد روتایل چهارگوشی در شکل ۱-۶ آمده است.

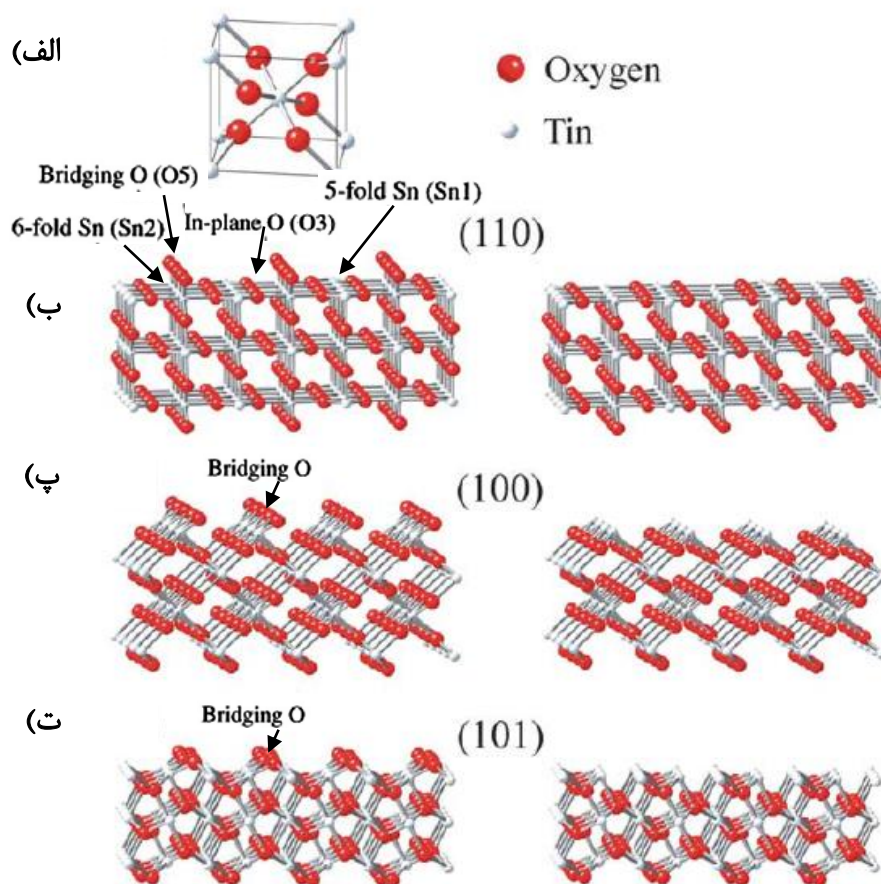


شکل ۱-۶ (الف) منطقه بریلوئن و مسیرهای پر تقارن (ب) ساختار نواری SnO_2 چهارگوشی [۵،۸]

۶-۱ ویژگی‌های سطحی دی اکسید قلع

دی اکسید قلع ماده‌ی بسیار شناخته شده‌ی برای کاربردهای حسگر گازی، کاتالیست‌های اکساینده و همچنین نیم‌رساناهای شفاف می‌باشد. فعالیت سطحی این ماده در ارتباط با خواص فیزیکی و شیمیایی آن بسیار مهم و تعیین کننده است. همچنین چگونگی رشد و شکل‌گیری نانوساختارهای آن مشخصاً مرتبط با انرژی ترمودینامیکی سطح می‌باشد زیرا که رشد بلوری در جهت تشکیل ساختار با کمینه انرژی اتفاق می‌افتد. در این قسمت به معرفی انواع سطوح استوکیومتریکی و غیراستوکیومتریکی این ماده می‌پردازیم. [۵]

سطوح مختلف SnO_2 با صفحات سه بعدی دوره‌ای، چند لایه‌ای، با لایه‌ای از خلا در بینشان، نمایش داده می‌شوند. که مشخصه‌های اصلی هر سطح در شکل ۱-۷ نمایش داده شده است.



شکل ۷-۱ صفحات رشد یافته ی SnO_2 در حالت های استوکیومتریکی و کاهش یافته [۸]

در این شکل مدل گلوله و میله‌ای ساختارهای SnO_2 نمایش داده شده‌است. سلول واحد اولیه آن در قسمت الف) رسم شده‌است. ب) پ) و ت) به ترتیب سطوح $[110]$ ، $[100]$ و $[101]$ صفحات دی-اکسید قلع را نشان می‌دهند. در هر قسمت در سمت چپ سطوح استوکیومتریکی و در سمت راست سطوح کاهش یافته‌ی اکسیژن نمایش داده شده‌اند. [۵،۸]

صفحه $[110]$ در قسمت ب) شکل ۷-۱ نشان داده شده‌است که اتم های Sn ۵ و ۶ پیوندی به ترتیب با نام‌های 6-fold Sn (Sn2) ، 5-fold Sn (Sn1) و اکسیژن‌های لبه یا "پل اکسیژن" با نام Bridging O (O5) و اکسیژن درون صفحه به نام In_plane O (O3) مشخص شده‌اند.

نکته اصلی برای درک جنبه‌های مختلف سطح SnO_2 ، ظرفیت دوگانه Sn است. اتم قلع با آرایش الکترونی $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ در لایه‌ی آخر الکترونی دارای ظرفیت دوگانه می‌باشد، که این ویژگی

گذار سطح از سطح استوکیومتری با کاتیون‌های Sn^{4+} به یک سطح کاهش یافته با Sn^{2+} را تسهیل می‌کند. این کاهش منجر به فعالیت مراکز فعال سطح در فرآیندهای شیمیایی می‌شود. [۹]

از طرفی تهی‌جاها، اکسیژن و سایر نقایص سطحی، حالت‌های الکترونی موضعی را ایجاد می‌کند، که اغلب تاثیر بسیاری به روی چگالی حالت‌ها، چگالی بار الکترونی و تابع کار می‌گذارد. وجوه رشد SnO_2 که به طور طبیعی اتفاق می‌افتند، صفحات [۱۱۰]، [۱۰۱] و همچنین [۱۰۰] می‌باشد. با این حال، صفحه ی [۱۱۰] SnO_2 روتایل پایدارترین حالت از لحاظ ترمودینامیکی و در نتیجه پرتکرارترین گزینه مورد مطالعه است. فاز روتیل SnO_2 به خوبی در امتداد سطوح [۱۱۰] و [۱۰۰] رشد می‌یابد. [۵,۸,۱۱]

۱-۷ انواع نانوساختارهای دی‌اکسید قلع، روش‌های ساخت و کاربردهای آنها

همانطور که گفته شد نانومواد دارای نسبت اتم‌های سطحی بسیار بالایی هستند که باعث می‌شود ویژگی‌های سطح، از جمله صفحات رشد یافته، نقیصه‌ها و تهی‌جاها نقش مهمی را در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد ایفا کنند. همانطور که در قسمت قبل ذکر شد، چگونگی توزیع اتم‌های سطحی پارامترهای زیادی از جمله انرژی سطح را تحت تاثیر قرار می‌دهد. علاوه بر این، اتم‌های جذب شده به روی سطح و نقیصه‌های ایجاد شده بر اثر کاهش، روی انرژی سطحی اثر گذارند. در نتیجه در سطوح کاهش یافته، سطح و انرژی آن چندین برابر می‌شود. این میزان بالای انرژی سطحی باعث ناپایداری ترمودینامیکی سطح می‌شود و در پی آن سطح، این انرژی اضافه را به شکل‌های مختلف تنظیم می‌کند. این کاهش انرژی می‌تواند از طریق (۱) واهلش سطح، (۲) بازسازی سطح از طریق برقرای پیوند جدید پیوندهای آزاد روی سطح (۳) جذب شیمیایی یا فیزیکی اتم‌های مختلف یا از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی و یا از طریق نیروهای ضعیف بین اتمی مثل نیروی واندروالس و در آخر (۴) از طریق ترکیب با اتم‌های ناخالصی، رخ دهد. [۵]

در ساخت نانوساختارها در ابعاد و اشکال متفاوت، دو رویکرد وجود دارد: (۱) رویکرد بالا به پایین و (۲) رویکرد پایین به بالا. در رویکرد پایین به بالا، نانوساختار با کنار هم قرار گرفتن کوچکترین اجزای سازنده‌اش مانند اتم‌ها، یون‌ها و یا مولکول‌ها ساخته می‌شود. در این روش با کنار هم قرار گرفتن واحدهای سازنده، انرژی آزاد گیبس کاهش یافته و در نهایت نانوساختارهای پایدارتری، تولید می‌شود. این در حالیست که در رویکرد بالا به پایین قطعات بزرگ ماده تا رسیدن به ابعاد نانو، خرد و کوچک می‌شوند و نانوساختارها با تنش نسبتاً زیادی تولید می‌شوند. علاوه بر این با توجه به قابلیت کنترل بالاتر، هزینه تولید پایین‌تر، یکنواختی بیشتر و ایجاد نقیصه‌های کمتر در نانوساختارهای تولید شده، روش پایین به بالا بسیار رایج می‌باشد. [۱۱]

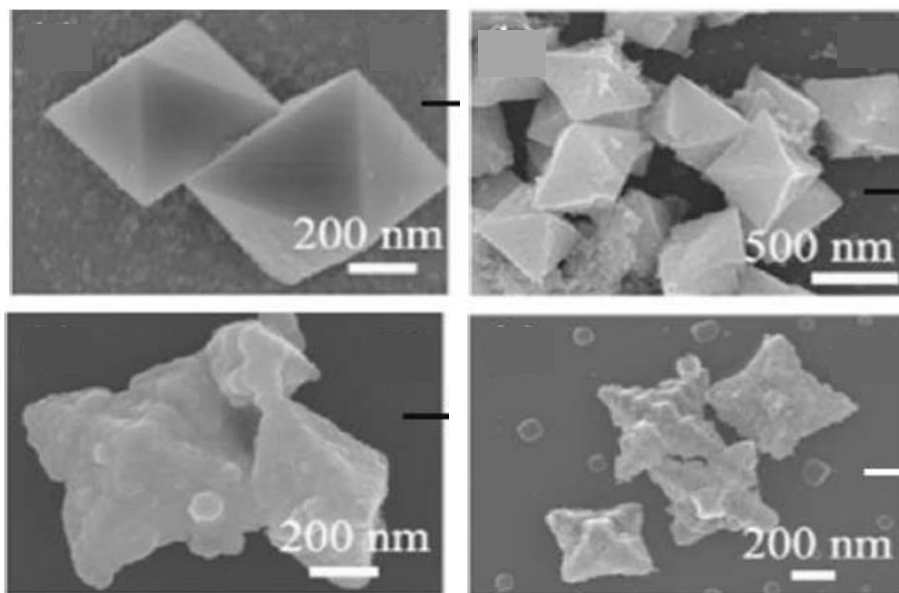
۸-۱ نانوساختارهای صفر بعدی دی‌اکسیدقلع، روش‌های سنتز و کاربردها

بیشتر نانوذرات صفر بعدی دی‌اکسیدقلع به روش‌های سل-ژل، هیدرو/سولوترمال با افزودن عوامل دیگری همچون هسته، ناخالصی و غیره به منظور کنترل بهتر ساخت، تشکیل می‌شوند. در این قسمت به تعداد محدودی از آنها اشاره می‌شود. شکل ۸-۱ نانوذرات هرمی شکل^۱ سنتز شده به روش گرمایی با مولارهای متفاوت عناصر تشکیل دهنده را نشان می‌دهد. در شکل ۹-۱ نیز نانوذرات صفر بعدی دیگر مثل نانومکعب‌ها^۲ و کره‌های دی‌اکسیدقلع با پخش یکنواخت^۳ نمایش داده شده‌است. [۵]

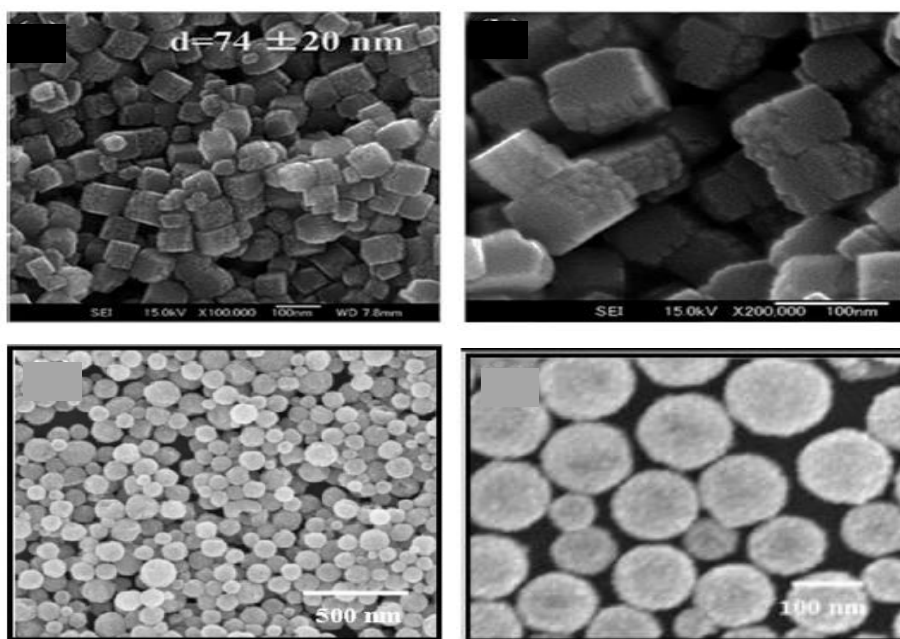
^۱pyramidal shaped structures

^۲nanocubes

^۳monodisperse SnO₂ sphere



شکل ۸-۱ نانوذرات صفر بعدی هرمی دی اکسید قلع [۵]



شکل ۹-۱ نانومکعب و نانو کره‌های صفر بعدی دی اکسید قلع [۵]

۹-۱- نانو ساختارهای یک بعدی دی اکسید قلع، روش های سنتز و کاربردها

مواد نانو ساختار یک بعدی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد در خواص الکتریکی، اپتیکی، شیمیایی و مکانیکی، به ویژه در طراحی و ساخت قطعات نانومقیاس الکتریکی و اپتیکی کاربردهای گسترده ای یافته اند. نانو ساختارهای یک بعدی دسته ی گسترده ای از انواع شبه سیم ها هستند که با دقت بسیار بالایی قطر، طول و سایر ویژگی های آن ها قابل کنترل است. نانو ساختارهای یک بعدی دی اکسید قلع با روش های متفاوت بسیاری، از جمله انتقال تبخیری^۱، کاهش کربوترمال^۲، سولوترمال، لایه نشانی تبخیر شیمیایی^۳ و بسیاری دیگر رشد می یابند. انواع نانو ساختارهای دی اکسید قلع از جمله نانوسیم، نانولوله، نانوبلت و ساختارهای پیچیده تری مانند ساختارهای ناهمگون شاخه ای^۴ در زمینه هایی از جمله حسگرهای گازی و باتری های یونی لیتیومی و ابزارهای فوتونیک کوچک مقیاس بسیار پر کاربرد هستند. در شکل ۱-۱۰ الف) تصویر نانولوله های دی اکسید قلع رشد یافته به روی ذرات طلا به روش CVD در مقیاس ۵۰۰ نانومتر، ب) نانوربان های دی اکسید قلع رشد یافته به روش اکسیداسیون حرارتی^۵ در مقیاس ۲ میکرون پ) و ت) نیز سطح نانوسیم های دی اکسید قلع سنتز شده به روش VLS^۶ و تصویر جانبی آن ها را به نمایش گذاشته است. و در آخر در قسمت ث) و ج) نانو ساختارهای پیچیده تر دی-اکسید قلع از جمله نانوزیگزاگ و ساختار ناهمگون شاخه ای^۷ SnO₂-V₂O₅ بدست آمده از رشد اکسید وانادیوم به روی نانوسیم دی اکسید قلع نمایش داده شده اند. تمام ساختارهای معرفی شده قسمتی از ساختارهای یک بعدی دی اکسید قلع بوده و مطالعات دیگر بسیاری در این زمینه انجام شده است.

[۵،۱۰]

^۱Vapor Transport

^۲Carbothermal Reduction

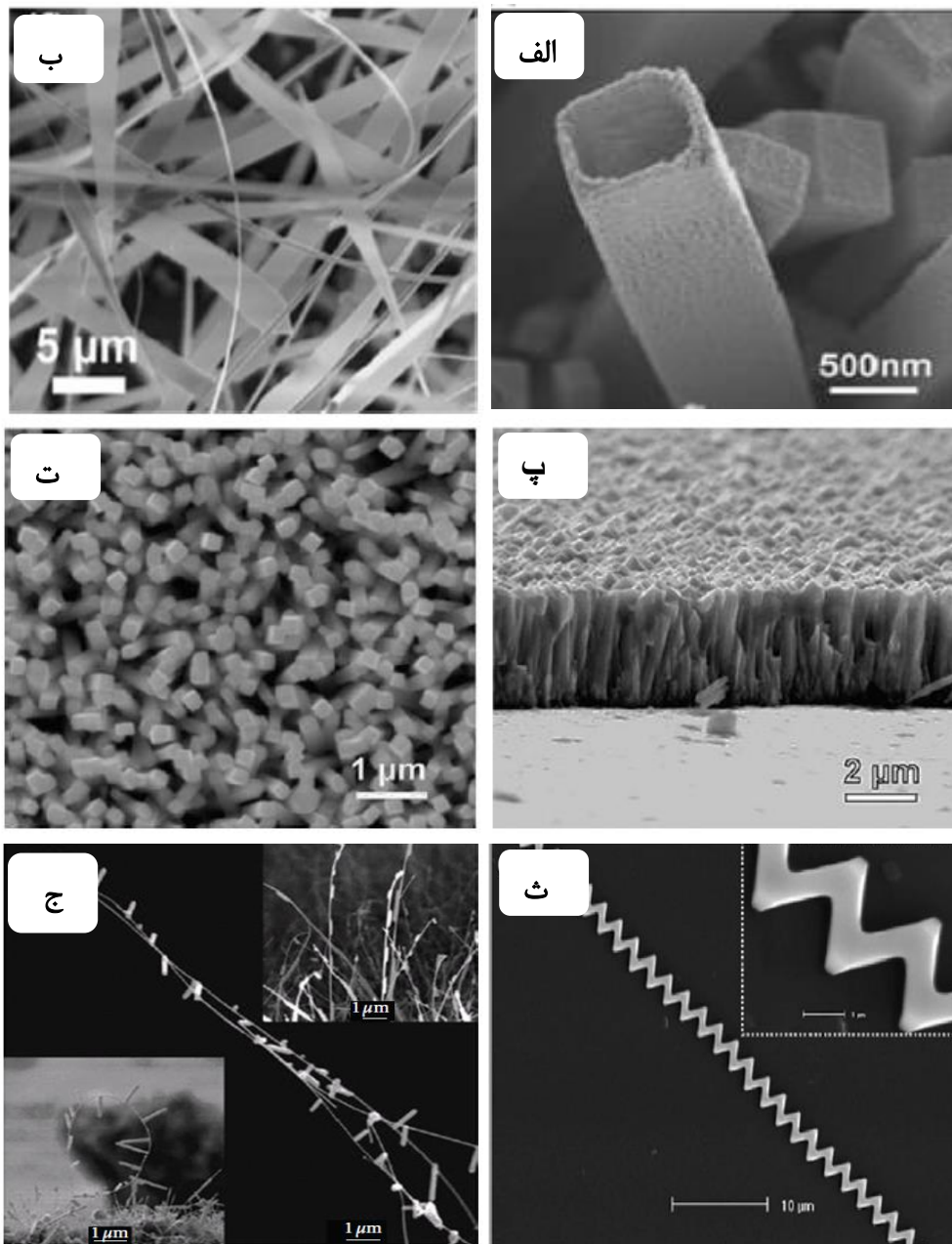
^۳Chemical vapor deposition

^۴heterostructures

^۵Thermal Oxidation

^۶Vapor-Liquid-Solid

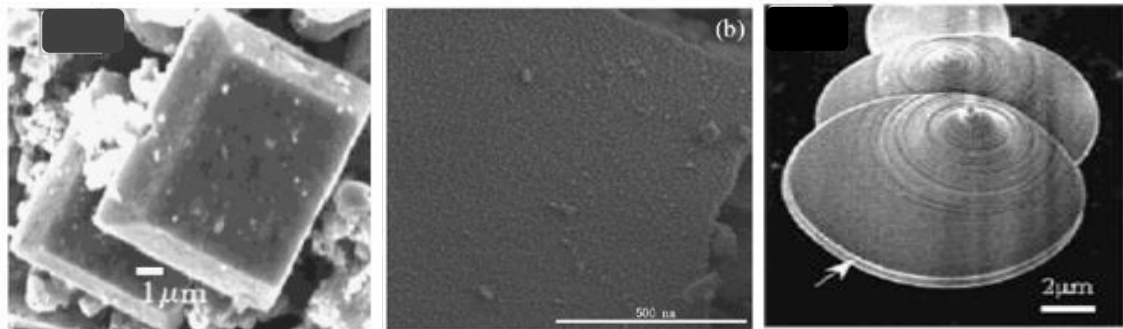
^۷Branched Heterostructures



شکل ۱- ۱۰ نانوساختارهای یک بعدی دی اکسید قلع [۵،۱۰]

۱-۱۰ نانوساختارهای دوبعدی دی‌اکسید قلع، روش‌های سنتز و کاربردها

نانوساختارهای دو بعدی قلع نیز مانند سایر نانوساختارهای دی‌اکسید قلع شامل انواع بسیاریست که تصویر برخی از آنها در شکل ۱-۱۱ آمده‌است. در فصل دوم چندی از نانوساختارهای دوبعدی در گزارشات سایرین، مورد مطالعه و تفسیر قرار گرفته‌اند. [۸]



شکل ۱-۱۱ الف) نانودیسک، ب) نانوصفحه و پ) نانومکعب دو بعدی دی‌اکسید قلع [۸]

۱-۱۱ نانوساختارهای سه بعدی دی‌اکسید قلع، روش‌های سنتز و کاربردها

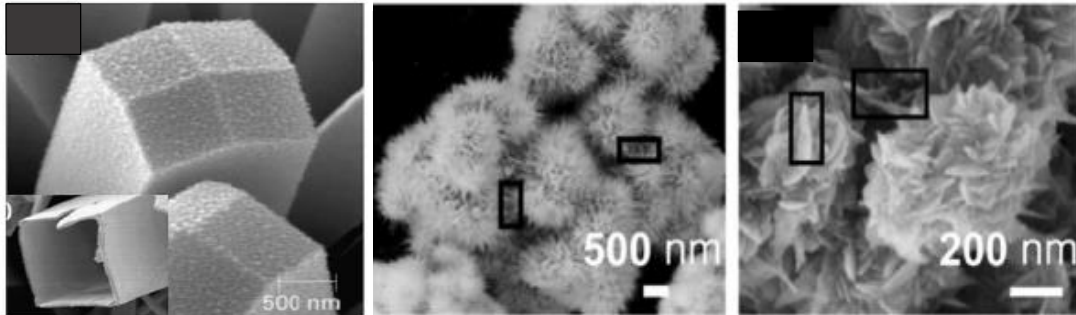
نانوساختارهای سه بعدی متفاوتی از دی‌اکسید قلع ساخته شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. یکی از انواع جدید و پرکاربرد آن نانوساختارها با طرح سلسله‌مراتبی^۱ تشکیل شده از نانوساختارهای صفر، یک و یا دو بعدی می‌باشد. نانوساختارهای دو بعدی به دلیل سطح بالا و همچنین ایجاد تخلخل زیاد هنگامی که به عنوان واحدهای سازنده یک قطعه قرار می‌گیرند باعث افزایش چشمگیر خواص حسگری ماده می‌شود. تا کنون روش‌هایی برای ساخت خودآرایش‌یافته^۲ با کنترل بهتر ساختارهای سلسله‌مراتبی پیشنهاد شده‌است، از جمله ساخت نانو و میکروگل‌های دی‌اکسید قلع، با روش گرم‌آبی^۳ در دماهای پایین. این نانوجل‌های سه بعدی دی‌اکسید قلع پتانسیل استفاده به عنوان حسگرهای گازی، کاتالیست، سلول‌های خورشیدی و باتری‌های لیتومیونی را دارند. تصویر ساختارهای نانوجل سنتز شده با نسبت

^۱Hierarchical SnO₂ Architectures

^۲Self-Assembled

^۳Hydro Thermal

مولار مختلف مواد تشکیل دهنده در کنار نانوجعبه^۱ دی‌اکسیدقلع در شکل ۱-۱۲ آمده‌است. [۸،۹]



شکل ۱-۱۲ الف) و ب) نانوجل های مختلف و پ) نانوجعبه دی‌اکسید قلع [۸،۹]

۱۲-۱ جمع بندی

در سال‌های اخیر نانومواد و کاربردهای انواع نانوساختارها به دلیل رفتار غیرقابل انتظار در خواص، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کردند. از مهم‌ترین موارد مورد مطالعه، طراحی و کنترل ساخت ریخت‌شناسی‌های خاص از نانومواد با خواص متفاوت است. در بین تمام ویژگی‌ها، ابعاد نانوساختارها، فاکتوری کلیدی است که به طور مشهود خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد و رفتار آن‌ها را کنترل می‌کند. تا کنون نانومواد صفر، یک، دو و سه بعدی متفاوتی تولید شده‌اند. در این بین نانوساختارهای دو بعدی به عنوان واحدهای اولیه ساخت، طراحی و سنتز نانوساختارها با خواص جدید را ممکن می‌سازند.

دی‌اکسیدقلع با توجه به خاصیت ذاتی غیراستوکیومتریک بودن و تهی‌جا‌های اکسیژن، به عنوان نیم‌رسانای اکسیدفلزی نوع n با گاف نواری پهن حدود 3.6 eV در دمای 300 K ، به دلیل خواص ویژه‌ای از جمله پایداری شیمیایی بالا، خواص مکانیکی و اپتیکی و الکتریکی متمایز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. اخیراً دی‌اکسیدقلع به طور وسیعی در ابرخازن‌ها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای رطوبت،

باتری‌های پونی‌لیتیومی، الکترودهای شفاف و غیره به کار برده شده‌است. حسگر گازی یکی از برجسته‌ترین کاربردهای دی‌اکسیدقلع می‌باشد، هرچند در این مورد همچنان کمیات بسیاری از جمله گزینش-گری، زمان پاسخ‌دهی و بازیافت نیاز به بررسی بیشتر و ارتقا، کیفیت دارند. همچنین عامل‌های بسیاری، مانند سایز بلورک، ریزساختارها، ریخت‌شناسی^۳ و غیره، تمامی تاثیر بسیاری بر چگونگی عملکرد حسگر گازی دی‌اکسیدقلع دارد. در حال حاضر دی‌اکسیدقلع در ساختارها و با ریخت‌شناسی‌های متفاوت از جمله نانوصفحه، نانوریان، نانولوله، نانوکره و غیره ساخته شده‌است. در بین آن‌ها نانوصفحات سطح وسیع و پیوسته‌ای داشته که باعث ایجاد سطح ویژه بالا و مناطق فعال زیاد می‌شود و در نتیجه‌ی آن، نرخ جذب فیزیکی و شیمیایی سطحی افزایش می‌یابد. [۶]

در فصل بعد با استفاده از برخی مطالعات به بررسی بیشتر نانوصفحات دی‌اکسیدقلع، چگونگی سنتز و مشخصه‌یابی آن‌ها پرداخته شده‌است.

^۱Grain Size
^۲Microstructures
^۳Morphologies

فصل دوم

مروری بر مقالات، مطالعات نظری و تجربی رشد و بررسی خواص حکری SnO_2

۱-۲ مقدمه

در زمینه‌ی حسگری، دی‌اکسید قلع همواره بیشترین مطالعات را متوجه خود کرده‌است و تعداد مقالات در مورد دی‌اکسید قلع به عنوان ماده‌ای نیم‌رسانا و عنصر حسگری، بسیار زیاد بوده به گونه‌ای که مطالعه‌ی تمام آن‌ها در این پژوهش نمی‌گنجد. در این فصل با تاکید بر ویژگی‌های نانوصفحات دی-اکسید قلع و چگونگی وابستگی آن‌ها به مراحل ساخت، با هدف درک بهتری از شیوه و چگونگی انجام پژوهش و عوامل تاثیرگذار در آن، به بررسی برخی از مطالعات تجربی، نظری و نظری-تجربی پرداخته شده‌است.

۲-۲ مرور کاملی بر ساختارها و حسگرهای گازی دی‌اکسید قلع^۱

سومن داس و همکاران^۲ در طی مقاله مروری ارزشمندی پس از معرفی دی‌اکسید قلع و خواص آن به جمع‌بندی مطالعات نظری مربوطه پرداخته‌اند [۵]. مطالعات نظریه تابعی چگالی بسیاری، بروی انواع ساختارهای دی‌اکسید قلع انجام شده‌است. مطالعات انجام شده با تقریب^۳ LDA نشان می‌دهند که این تقریب دارای خطاهای نسبی سیستماتیک خصوصاً در تخمین کوچکتر گاف نواری و بیشتر انرژی پیوستگی می‌باشد. تخمین کمتر گاف نواری در محاسبات با تقریب^۴ GGA نیز دیده می‌شود. اختلاف با مقادیر تجربی را به ناپیوستگی پتانسیل همبستگی تبادل^۵ نسبت داده‌اند. نتایج محاسبه گاف نواری با استفاده از تقریب‌های متفاوت نام‌برده در این مطالعه، در جدول (۱-۲) قید شده‌است. [۳،۵]

جدول ۱-۲ نتایج حاصل از محاسبات نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های مختلف [۳،۵]

تقریب	LDA	GGA	B3LYP
E_g	1.38	0.832	3.50

^۱SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors

^۲Soumen Das, V. Jayaraman

^۳local density approximation

^۴generalized gradient approximation

^۵exchange correlation potentials

۳-۲ علم مواد و سطوح دی اکسید قلع^۱

در مطالعه انجام شده توسط م. بتزیل و همکاران^۲، نتایج محاسبه نظریه تابعی چگالی انرژی سطح برای انواع صفحات استوکیومتریک^۳ دی اکسید قلع، با تقریب های متفاوت، گردآوری و طبق جدول (۲-۲) گزارش شده است. [۸] محاسبه میزان انرژی سطح با هر سه تقریب LDA، GGA و B3LYP^۴ نشان می دهد صفحات [۱۱۰]، دارای کمترین میزان انرژی سطح و در نتیجه پایدارترین صفحات دی اکسید قلع می باشند. در نتیجه بنا بر این مطالعه و نتایج مشترک سایر مقالات، در این پژوهش به شبیه سازی صفحات [۱۱۰] دی اکسید قلع چهارگوشی روتایل می پردازیم.

جدول ۲-۲ انرژی سطح صفحات استوکیومتریک دی اکسید قلع، با سه تقریب متفاوت (J/m²) [۸]

سطح	LDA	GGA	B3LYP
[۱۱۰]	۱,۳۰-۱,۴۰	۱,۰۴	۱,۲۰
[۱۰۰]	۱,۶۶-۱,۶۵	۱,۱۴	۱,۲۷
[۱۰۱]	۱,۵۵	۱,۳۳	۱,۴۳
[۰۰۱]	۲,۳۶	۱,۷۲	۱,۸۴

۴-۲ مهندسی گاف نواری دی اکسید قلع^۵

او. مونکچی و همکارانش^۶ در سال ۲۰۱۵ در این مقاله به بررسی نظری لایه های نازک و بسیار نازک دی اکسید قلع، خواص اکتريکی، اپتیکی و تغییرات آنها بر اثر افزودن تعداد لایه های اتمی پرداخته اند [۱۲]. در این مطالعه با بررسی خواص الکترونی و اپتیکی صفحات ۲، ۴ و ۸ لایه، تشکیل شده از ساختار روتایل دی اکسید قلع، مطابق شکل (۲-۱)، با استفاده از تقریب LDA، به نتایج زیر دست یافتند.

^۱The surface and materials science of tin oxide

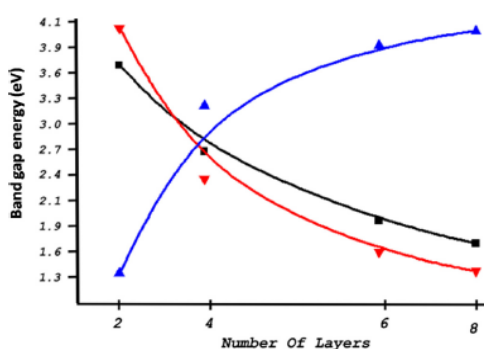
^۲Matthias Batzill *, Ulrike Diebold

^۳Stoichiometric

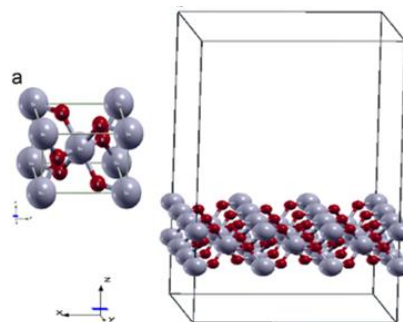
^۴Becke_Lee_Yang_Parr

^۵Band-gap Engineering of SnO₂

^۶O. Mounkachi, E.Salmani, M.Lakhal, H.Ez-Zahraouy, M.Hamedoun, M. Benaissa, A.Kara, A.Ennaoui



ب



الف

شکل ۲-۱: الف) سلول واحد اولیه و لایه دی‌اکسید قلع، ب) میزان تغییر گاف نواری برای ضخامت‌های مختلف لایه [۱۲]

طبق نتایج بدست آمده، با واهلش^۱ ساختار به سه روش متفاوت، ۱- در جهت a ، با ثابت نگه داشتن نسبت c/a (خط قرمز رنگ در شکل ۲-۱)، ۲- در جهت c/a (خط سیاه رنگ در شکل ۲-۱)، و ۳- در جهت c هنگامی که a ثابت می‌باشد (خط آبی رنگ در شکل ۲-۱)، با تغییر تعداد لایه‌های اتمی و جهت واهلش لایه، مقادیر گاف نواری و ساختار نواری بسیار متفاوت خواهد بود. در نتیجه اختلاف نتایج نظری محاسبه شده برای نانوصفحات چندلایه با نتایج تجربی حاصل از سنتز صفحات نانوساختار بس لایه برای میزان گاف نواری در این پژوهش قابل پیش بینی می‌باشد.

۵-۲ مطالعه نظریه تابعی چگالی مکانیزم حسگری CO به روی صفحات SnO_2

در این مطالعه ه.آ. زکریان و همکارانش^۳ نتایج تحقیقات خود در سال ۲۰۱۷ را بروی مکانیزم جذب و حسگری CO منتشر کردند. [۱۳] در این مطالعه با استفاده از کد محاسباتی^۴ VASP، به بررسی جذب

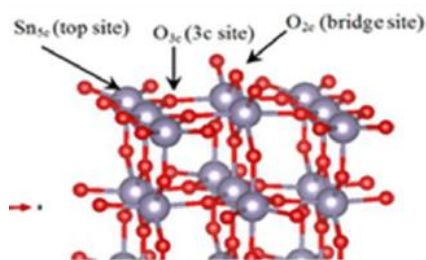
^۱Relaxed

^۲Ab Initio Investigation of CO Gas Sensing Mechanism on SnO2 Surfaces

^۳H.A. Zakaryan, V. M. Aroutiounian

^۴Vienna ab initio Simulation Package

مولکول کربن مونوکسید بروی صفحات مختلف $[110]$ ، $[100]$ ، $[101]$ و $[001]$ پرداخته شده است. نتایج بدست آمده در این پژوهش، با استفاده از تقریب‌های GGA ، PBE ^۱ برای محاسبه مقادیر انرژی جذب، فاصله مولکول CO با سطح و بار انتقالی از مولکول به صفحه برای صفحه $[110]$ ، در جدول ۲-۳ قابل مشاهده است. نام‌گذاری موقعیت‌های متفاوت جذب مولکول بروی صفحه $[110]$ در شکل ۲-۲ به نمایش در آمده است.



شکل ۲-۲: موقعیت‌های متفاوت جذب صفحه $[110]$ [۱۳]

جدول ۲-۳: میزان انرژی جذب، فاصله جذب و بار انتقالی برای صفحه $[110]$ [۱۳]

موقعیت جذب	E_{ads}	d_{Co} (Å)	Q_{tr} (e)
Br	-۰,۴۸	۳,۱	۱,۷
br(O down)	۰,۳۱	۲,۵۸	۰,۰
Top	-۰,۱۶	۲,۴۶۵	۰,۰
top(O down)	۰,۰۱	۲,۶۹	۰,۰
۳□	-۰,۰۳	۲,۶۱	۰,۰
۳□(□ □ □ □ □)	۰,۵	۲,۶۲	۰,۰

طبق نتایج، تنها با جذب مولکول به روی پل اکسیژن باعث انتقال بار از مولکول به ماده می‌شود که این انتقال بار مربوط به مرحله نزدیک شدن مولکول به پل اکسیژن، برهم‌کنش آن با اکسیژن، تشکیل کربن

^۱Perdew-Burke-Ernzerhof

دی اکسید و در نهایت تشکیل تهی‌جا‌های اکسیژن و واجذب^۱ کربن دی‌اکسید می‌باشد. در این حالت ساختار در فاصله بهینه 3.1 \AA دارای کمترین مقدار انرژی نسبت به سایر موقعیت‌های جذب می‌باشد. بنابر این مطالعه و سایر مطالعات انجام شده در این زمینه برای مولکول‌های مختلف، موقعیت بهینه جذب در این پژوهش پل اکسیژنی در نظر گرفته شده‌است.

۲-۶ جذب گروه‌های OH به روی پل اکسیژنی صفحات [۱۱۰] دی‌اکسید قلع: مطالعه

دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی^۲

در این مطالعه، جذب آب، اکسیژن، اتانول و استیک اسید به روی صفحات [۱۱۰] دی‌اکسید قلع با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توسط ج.یو و همکارانش انجام شده‌است. [۱۴] آن‌ها دریافتند چگونگی قرار گیری اتم‌های سطحی اکسیدهای فلزی، نقش بسزایی را در تعیین خواص حسگری و میزان جذب مولکول‌ها داراست.

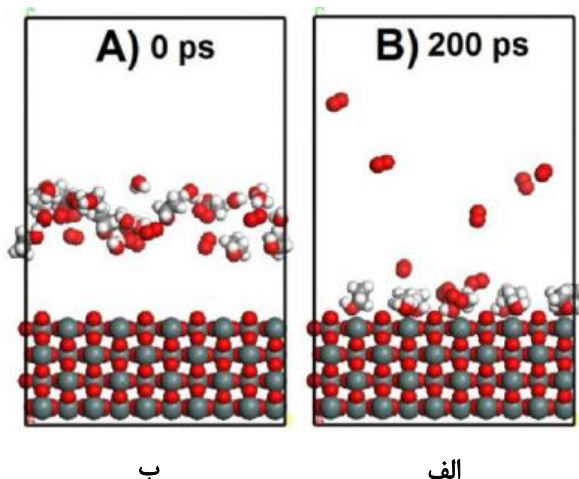
پل اکسیژنی در سطح [۱۱۰] دی‌اکسید قلع خواص منحصر بفردی را در جذب سطحی مولکول‌ها، خصوصاً جذب گروه‌های OH از خود نشان داده‌است. همچنین در ادامه توضیح داده شده‌است که دما نیز نقش مهمی در میزان جذب ایفا می‌کند. بدین گونه که با افزایش دما انرژی بیشتر مولکول‌ها باعث کشیدگی پیوندهای O-H و در نتیجه جذب راحت‌تر آن‌ها شده و از طرفی باعث کاهش جذب به دلیل افزایش پخش^۴ مولکول‌ها می‌شود.

^۱Desorbe

^۲Adsorption of the OH Group on SnO₂(110) Oxygen Bridges: A Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study

^۳Jeffrey Yue, Xuchuan Jiang,* and Aibing Yu

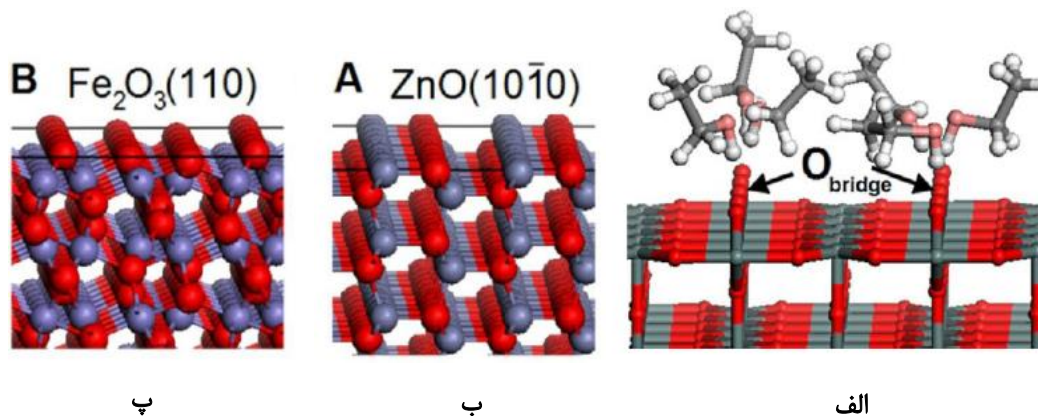
^۴diffuse



شکل ۲-۳: تصویر جذب سطحی آب/اکسیژن/تانول در الف) ۰ و ب) 200 ps [۱۴]

در شبیه سازی دینامیک مولکولی در این مطالعه ۱۰ مولکول آب، ۱۰ مولکول اکسیژن و ۱۰ مولکول اتانول به صورت تصادفی در موقعیت های متفاوت جذب شده است. محاسبات نشان داد حرکت مولکول ها پس از 100 ps پایدار شده و جذب می شوند. تصویر مولکول ها قبل و پس از جذب در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که جذب مولکول های آب و اتانول (مولکول های دارای گروه OH) بسیار بیشتر از اکسیژن بوده و میزان بالایی از این فرآیند جذب در نزدیکی پل اکسیژنی صورت گرفته است. در این محاسبات مشخص شد پل اکسیژنی با لرزش و امکان کشیدگی بیشتر در دماهای بالاتر باعث جذب بیشتر مولکول های سطحی می شود.

برای درک بهتر تاثیر وجود پل اکسیژنی دی اکسید قلع، جذب اتانول به روی سطح اکسیدهای فلزی دیگر از جمله ZnO و Fe_2O_3 نیز مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. و میزان جذب بیشتر بر اثر تغییر طول پیوند بیشتر مولکول های پل اکسیژنی تایید شد. در شکل ۲-۴ نتایج حاصل از جذب سطحی اتانول در قسمت الف) بروی صفحات [۱۱۰] دی اکسید قلع، ب) صفحات [۱۰۱] اکسید روی و پ) صفحات [۱۱۰] اکسید آهن نمایش داده شده است.



شکل ۲-۴: الف) جذب سطحی اتانول بروی صفحات [۱۱۰] دی اکسید قلع، ب) صفحات [۱۰۱] اکسید روی و پ) صفحات [۱۱۰] اکسید آهن [۱۴]

نتایج حاصل از این مطالعه بیان می‌کند، پل اکسیژنی دارای نقش موثری در جذب سطحی مولکول‌های گازی بوده که بسیار وابسته به فاکتورهای زمان و دما می‌باشد، در نتیجه برای بررسی دقیق‌تر خاصیت حسگری دی‌اکسید قلع و چگونگی جذب صفحات [۱۱۰] آن نیاز به مطالعه رفتار ماده در گذر زمان و در دماهای متفاوت بوده‌است که به عنوان پیشنهاد برای مطالعات آینده در این پژوهش ارائه شده است.

۲-۷ سنتز و مشخصه یابی نانوذرات دی‌اکسید قلع، به روش هیدروترمال^۱

ه.کیم و همکارانش در این پژوهش به روش گرمایی با استفاده از کلرید قلع و افزودن تدریجی NH_4OH و تهیه محلول اولیه با pH متفاوت به ساخت و بررسی نانوذرات دی‌اکسید قلع پرداخته‌اند. [۱۵] سپس به مدت ۶ ساعت در دماهای ۱۳۰ الی ۲۵۰ درجه تحت عملیات حرارتی قرار دادند. با مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده به وسیله‌ی XRD و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ (TEM) مشخص شد نانوذرات دارای ابعاد ۵ الی ۲۰ نانومتر با یکنواختی نسبتاً خوبی هستند، با افزایش دمای بازپخت میزان اندازه میانگین

^۱Synthesis and Characterization of SnO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Processing

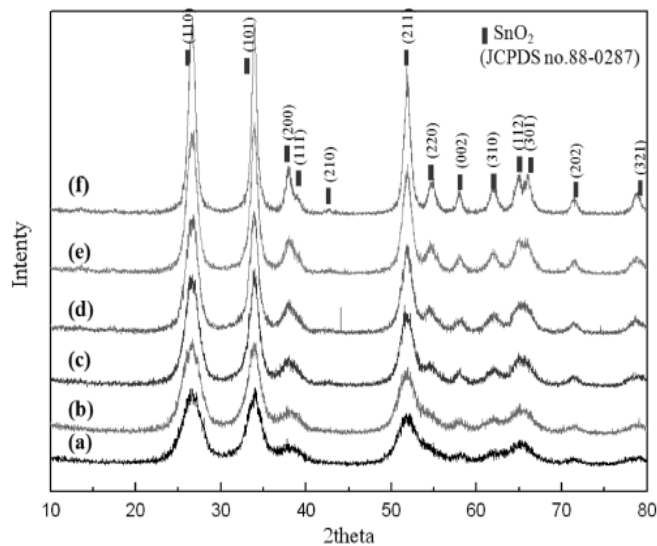
^۲Ho-Jung Kim, Jeong Hun Son and Dong-Sik Bae / School of Nano & Advanced Material Engineering, College of Engineering, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

^۳Transmission Electron Microscope

ذرات افزایش یافته و از طرفی با افزایش pH محلول اولیه نیز اندازه میانگین بلورها کاهش یافته است.



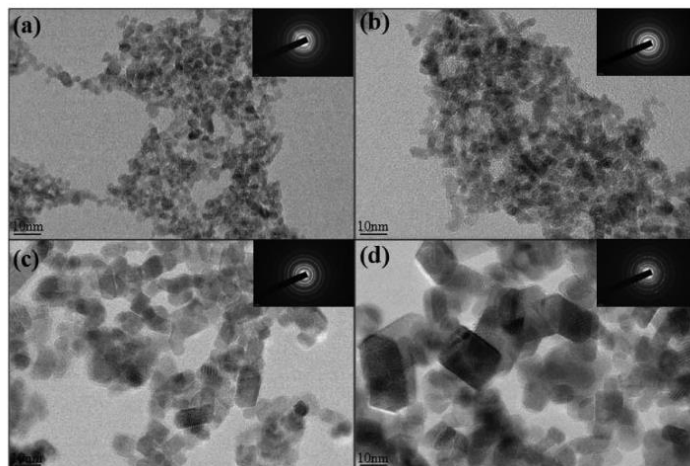
شکل ۲-۵: مراحل ساخت نانوذرات دی اکسید قلع به روش هیدروترمال



شکل ۲-۶: طیف پراش اشعه ایکس ذرات دی اکسید قلع تحت عملیات حرارتی با دماهای متفاوت [۱۵]

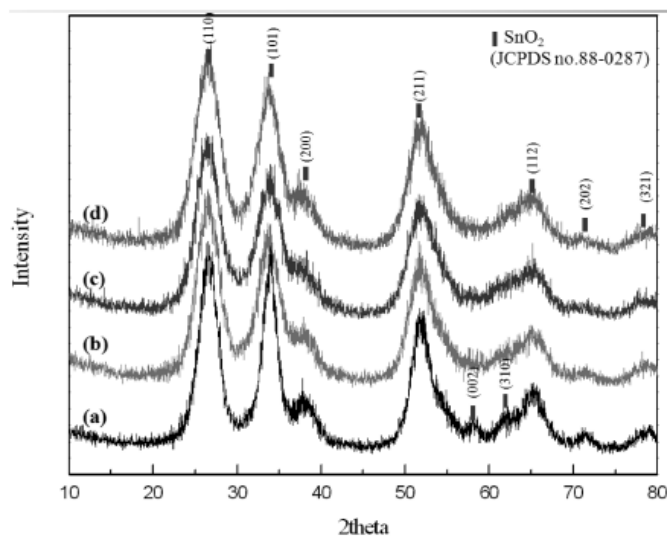
در شکل ۲-۵ مراحل تهیه نانوذرات در این پژوهش قید شده است و در شکل ۲-۶ به بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده با محلول اولیه با pH ۰,۲، تحت عملیات حرارتی در دماهای (a) ۱۳۰ C، (b) ۱۵۰ C، (c) ۱۷۰ C، (d) ۱۹۰ C، (e) ۲۱۰ C، و (f) ۲۵۰ C مشاهده می‌شود.

نتایج نشان داد نانوذرات چهارگوشی دی‌اکسید قلع با بیشینه صفحات [۱۱۰] سنتز شده است و همانطور که در شکل ۲-۶ مشخص است با افزایش دما شدت پیک‌ها و در نتیجه بلورینگی بیشتر می‌شود. با بررسی تصاویر TEM نمونه‌های سنتز شده به ترتیب در دماها (a) ۱۳۰، (b) ۱۷۰، (c) ۲۱۰ و (d) ۲۵۰ درجه، شکل ۲-۷، در می‌یابیم با افزایش دما، ابعاد نانوذرات افزایش یافته و از مقدار حدود ۵ نانومتر برای ذرات سنتز شده در دمای ۱۳۰°، به مقدار حدود ۲۰ نانومتر برای ذرات سنتز شده در دمای ۲۵۰° می‌رسد.

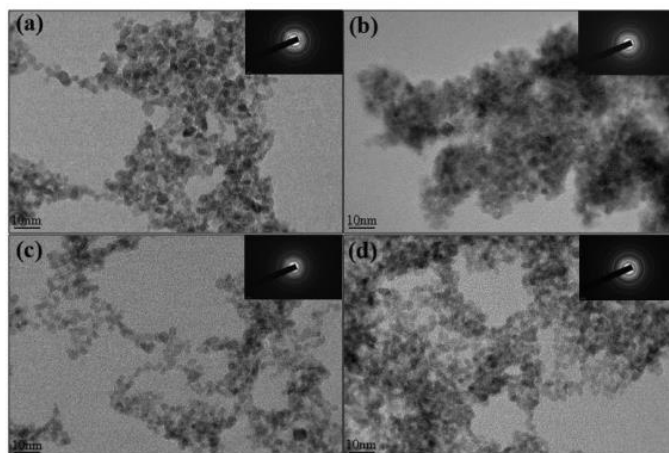


شکل ۲-۷: تصویر TEM نانوذرات دی‌اکسید قلع سنتز شده در دماهای متفاوت [۱۵]

در ادامه این پژوهش به مطالعه تاثیر pH محلول اولیه بروی بلورینگی و اندازه ذرات پرداخته‌است. با توجه به نتایج XRD و تصاویر TEM، به ترتیب در شکل‌های ۲-۸ و ۲-۹، برای نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۳۰° و با pH (a) ۰,۲، (b) ۲، (c) ۵، و (d) ۹، در می‌یابیم تفاوت چندانی در میزان بلورینگی و اندازه ذرات با تغییر pH رخ نداده‌است.



شکل ۲-۸: طیف پراش اشعه ایکس ذرات دی اکسید قلع با pH محلول اولیه متفاوت [۱۵]



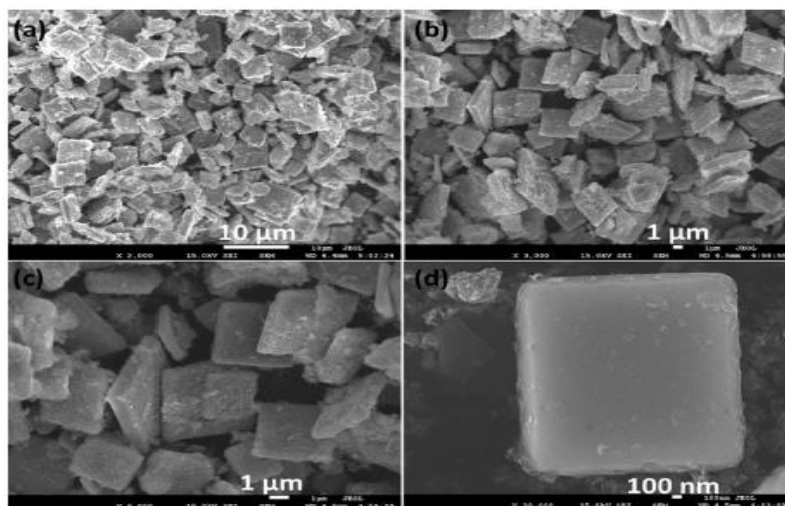
شکل ۲-۹: تصویر TEM نانوذرات دی اکسید قلع سنتز شده با pH محلول اولیه متفاوت [۱۵]

در نتیجه در این پژوهش برای دست یافتن به نانوذرات ریز و یکنواخت دی اکسید قلع با بیشینه صفحات [۱۱۰] چهارگوشی روتایل و پیک‌های مشخص و قابل تشخیص آن در آنالیز XRD، روش هیدروترمال، تحت عملیات حرارتی حدود ۱۷۰ الی ۱۹۰ درجه سلسیوس، با pH حدود ۹ یکی از روش‌های انتخابی می‌باشد.

۸-۲ حسگر گازی، بر پایه نانوساختارهای دوبعدی دی اکسید قلع: مطالعه نظری و تجربی^۱

در این پژوهش ا.عمر و همکارانش^۲ پس از ساخت نانوصفحات دی اکسید قلع، با هدف بهینه سازی ویژگی جذب و حسگری این ساختار در مقابل گازهای کاهنده از جمله H_2 ، CO و C_3H_8 ، به بررسی نظری و تجربی خواصی مانند ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ریخت شناسی پرداخته اند. [۱۶]

برای سنتز نانوصفحات دی اکسید قلع به روش هیدروترمال از کلرید قلع دو آبه ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) و آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) و هگزامتیلن تترامین^۳ ($HMTA$) در آب تقطیر شده ترکیب و به pH ۸ رسانیده شد. پس از هم زدن مواد تشکیل دهنده، برای تکمیل فرآیند هیدروترمال، محلول بدست آمده به مدت ۱۲ ساعت در اتوکلاو و در دمای ۱۶۰ درجه قرار گرفتند. ماده بدست آمده به دفعات به وسیله آب و متانول شستشو و سپس در دمای ۶۰ درجه برای ۲۴ ساعت خشک شد. در آخر به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۴۵۰ درجه مورد بازپخت قرار گرفت و ساختار نانوصفحات دی اکسید قلع، مطابق تصویر FESEM در شکل ۲-۱۰ تشکیل گردید.



شکل ۲-۱۰: تصویر FESEM نانوصفحات دی اکسید قلع سنتز شده [۱۶]

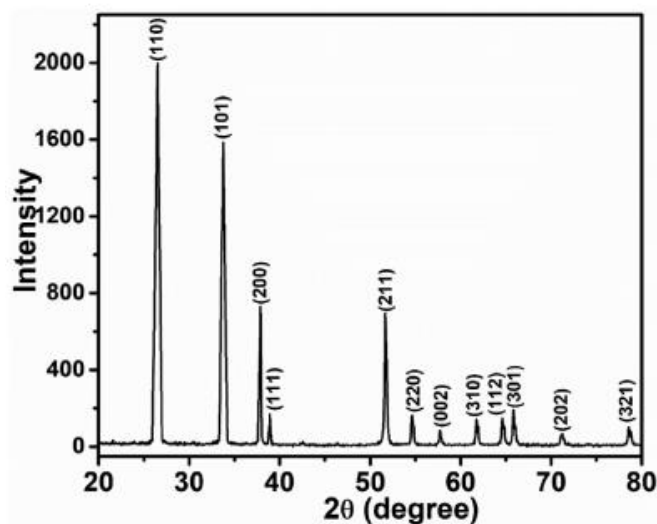
^۱Efficient H₂ gas sensor based on 2D SnO₂ disks: Experimental and theoretical studies

^۲Ahmad Umar, H.Y. Ammar, Rajesh Kumar, Tubia Almas, Ahmed A. Ibrahim, M.S. AlAssiri, M.

Abaker, S. Baskoutas

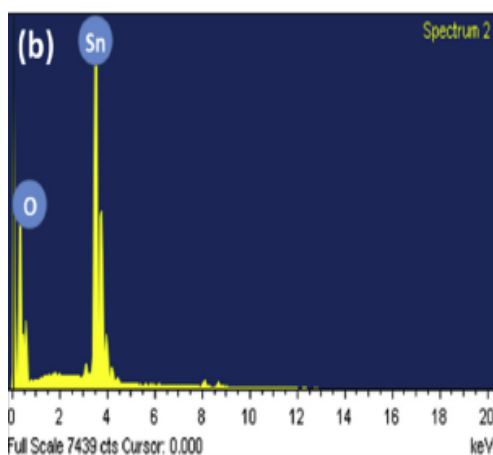
^۳Hexamethylene tetramine

با بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه پودری، شکل ۲-۱۱، مشخص شد فاز دی‌اکسید قلع چهارگوشی روتایل با بیشترین فراوانی صفحات [۱۱۰] بوده‌است که بیانگر ترجیح رشد ساختار در این جهت می‌باشد.

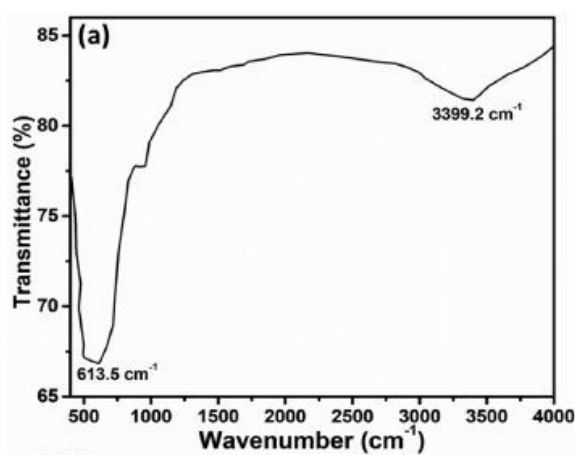


شکل ۲-۱۱: طیف پراش پرتو ایکس نانوصفحات سنتز شده دی‌اکسید قلع [۱۶]

در ادامه در شکل ۲-۱۲ الف) و ب)، به ترتیب نتایج آنالیز عنصری نمونه و طیف مادون قرمز، که بیانگر خلوص بالای ماده می‌باشد، آمده‌است.



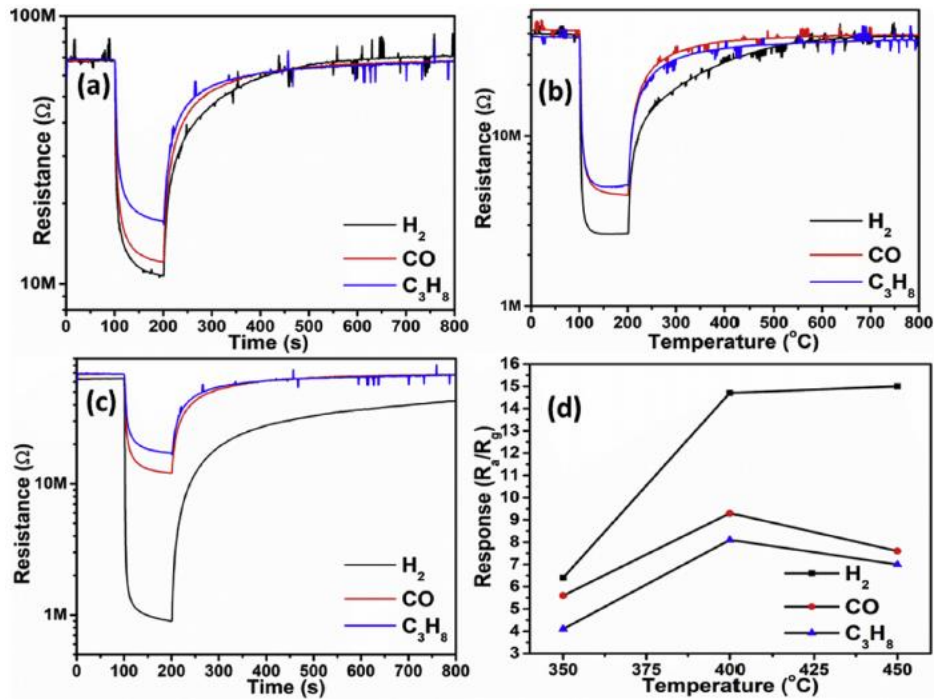
ب



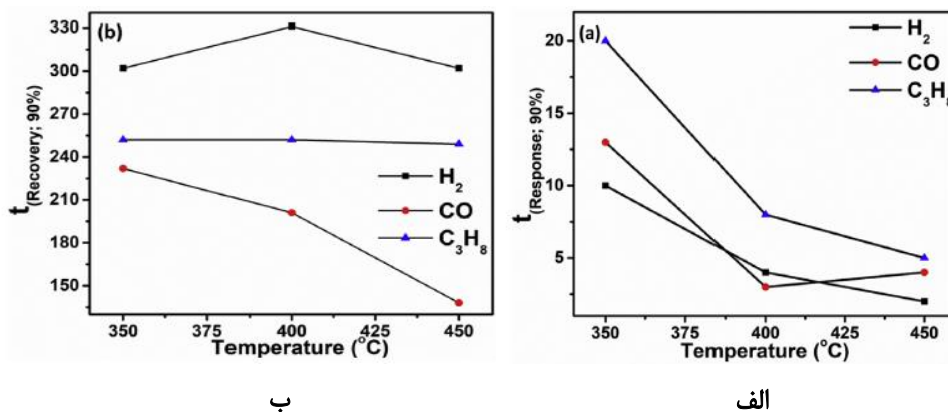
الف

شکل ۲-۱۲ الف) طیف مادون قرمز و ب) آنالیز عنصری دی‌اکسید قلع سنتز شده [۱۶]

در ادامه پودر سنتر شده T لایه‌نشانی شد و با استفاده از چاپ الکتروود طلا بروی لایه و هیتر مقاومتی در طرف دیگر آن، قطعه حسگری ساخته شد. پاسخ حسگری قطعه به میزان ورود ۱۰۰ ppm H_2 ، CO و C_3H_8 در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه اندازه‌گیری شده و در شکل ۲-۱۳ به نمایش در آمده‌است. در شکل ۲-۱۴ مقادیر زمان پاسخ دهی و بازگشت نیز مورد بحث قرار گرفته‌است.

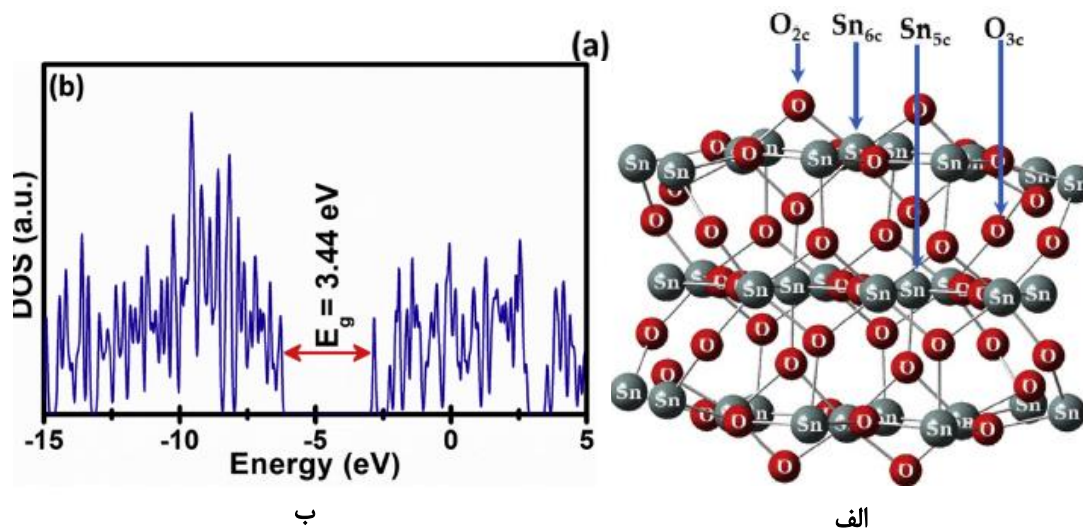


شکل ۲-۱۳: میزان پاسخ‌دهی حسگر برای گازهای H_2 ، CO و C_3H_8 در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ [۱۶]



شکل ۲-۱۴: مقایسه تاثیر دمای کار به روی الف) زمان پاسخ و ب) زمان بازگشت حسگر [۱۶]

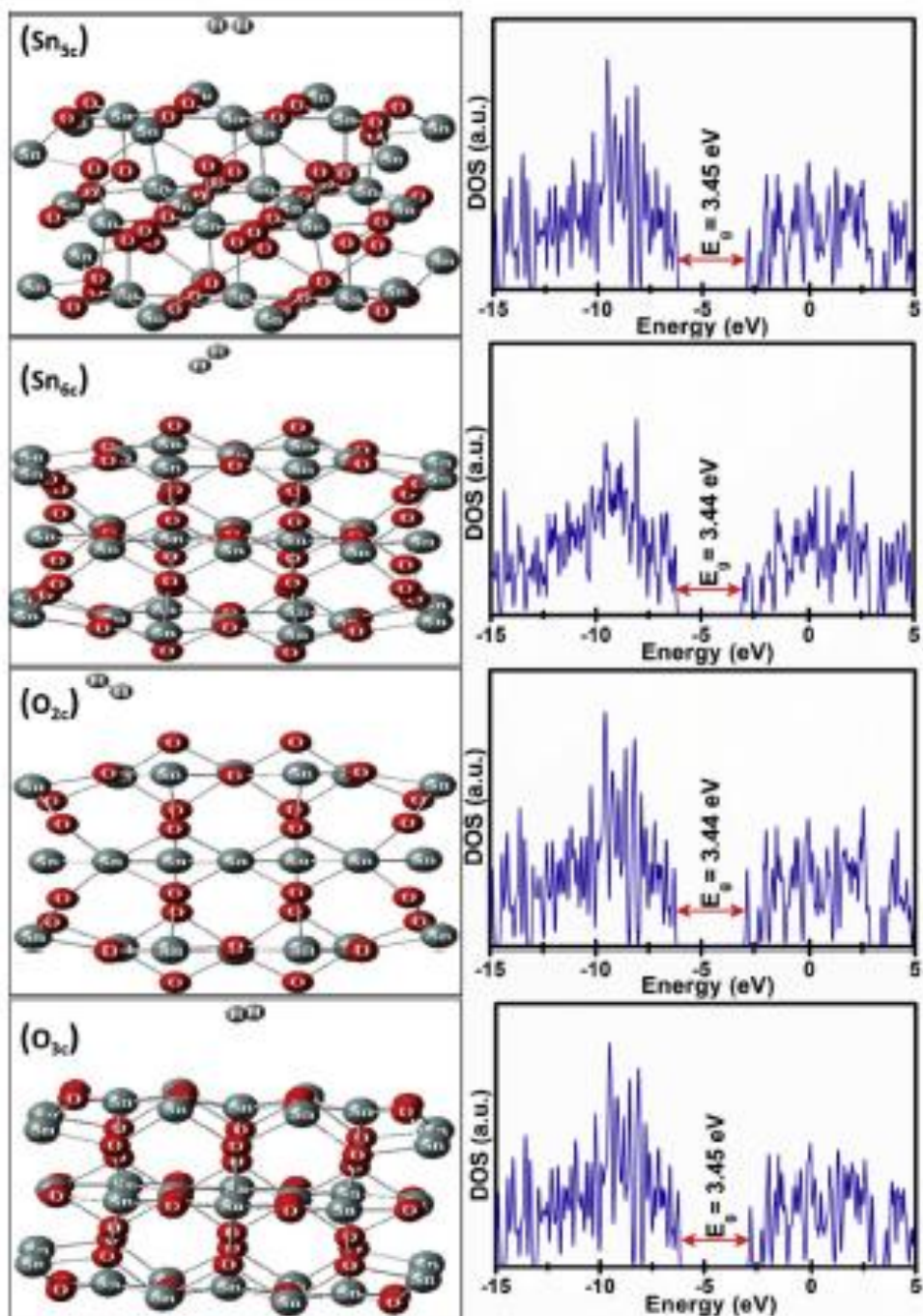
تا به اینجا، با توجه به مطالعات تجربی در این پژوهش درمی‌یابیم، قطعه حسگری ساخته شده از نانوصفحات دی‌اکسیدقلع چهارگوشی روتایل با خلوص بالا و با بیشینه جهت‌گیری بلوری در راستای [۱۱۰]، در دمای بهینه 400° دارای بالاترین میزان حساسیت و کمترین میزان زمان پاسخ و بازگشت می‌باشد. در بخش نظری این مطالعه ساختارهای دو بعدی دی‌اکسیدقلع به عنوان خوشه اتمی $Sn_{32}O_{46}$ شبیه‌سازی شده و اتم‌های گازی در موقعیت‌های مختلف صفحات [۱۱۰] آن جذب شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برخی از نتایج مطالعه نظری در ادامه ذکر شده‌است.



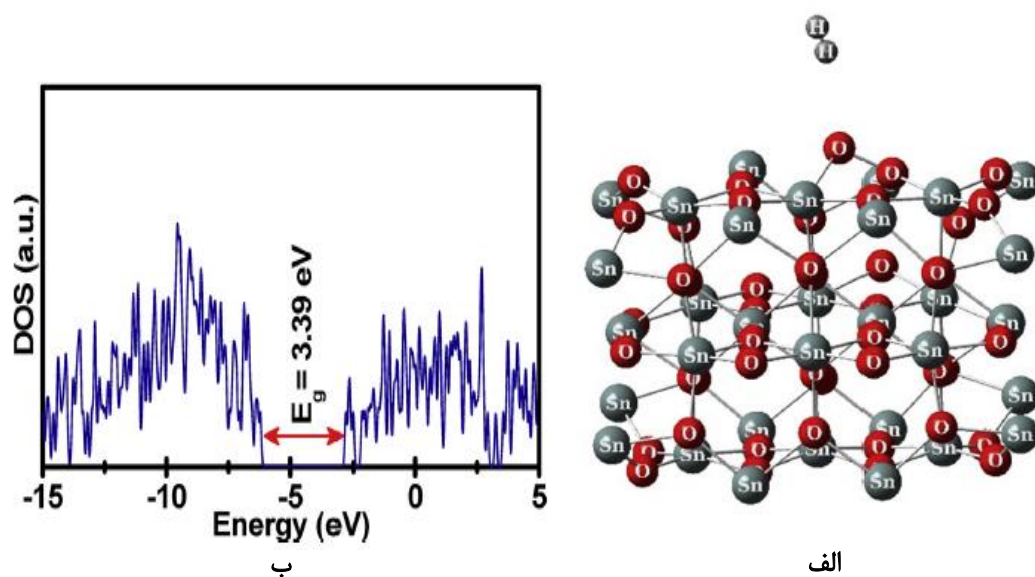
شکل ۲-۱۵: الف) ساختار اپتیمم و ب) چگالی حالت‌های الکترونی $Sn_{32}O_{46}$ [۱۶]

جدول ۲-۴: مقادیر انرژی جذب و گاف نواری برای جذب هیدروژن در موقعیت‌های اتمی متفاوت [۱۶]

	E_{ads}	HOMO	LUMO	$E_{HOMO-LUMO}$
Sn_{5c}	-۰,۰۲۷	-۶,۲۵۲	-۲,۸۰۳	۳,۴۴۹
Sn_{6c}	-۰,۰۲۹	-۶,۲۶۳	-۲,۸۲۰	۳,۴۴۳
O_{2c}	-۰,۰۵۷	-۶,۲۶۳	-۲,۸۲۱	۳,۴۴۲
O_{3c}	-۰,۰۲۸	-۶,۲۵۲	-۲,۸۰۱	۳,۴۵۱



شکل ۲-۱۶: ساختار اپتیمم و چگالی حالت‌ها برای جذب هیدروژن در موقعیت‌های اتمی متفاوت [۱۶]



شکل ۲-۱۷: الف) ساختار اپتیمم و ب) چگالی حالت‌ها برای جذب هیدروژن، پس از جذب شیمیایی اکسیژن [۱۶]

جدول ۲-۵ مقادیر انرژی جذب و گاف نواری برای جذب هیدروژن در موقعیت‌های اتمی در حضور اکسیژن [۱۶]

	E_{ads}	HOMO	LUMO	$E_{HOMO-LUMO}$
O_{2c}	-۰,۱۲۳	-۶,۰۸۵	-۲,۹۹۳	۳,۰۹۲
O_{3c}	-۰,۲۹۲	-۶,۱۹۷	-۲,۷۹۹	۳,۳۹۳

در نهایت محاسبات نظریه تابعی چگالی این ساختار بیانگر جذب شیمیایی گاز هیدروژن به روی صفحات [۱۱۰] خوشه $Sn_{32}O_{46}$ دی‌اکسید قلع می‌باشد. همچنین مشخص شد جذب سطحی اکسیژن باعث ایجاد یون‌های سطحی و در نتیجه تغییر در ساختار نواری و همچنین جذب بهتر مولکول‌های گازی هیدروژن می‌شود.

فصل سوم

بررسی خواص فیزیکی، الکتریکی و مسکری نانوصفحه دی اکسید قلع با استفاده از دو

کد محاسباتی *SIESTA* و *Quantum Espresso*

۳-۱ مقدمه

دست‌آوردهای علمی در زمینه الگوریتم و روش‌های جدید آن، در کنار پیشرفت دائمی قدرت رایانه‌ها باعث انقلاب گسترده‌ای در زمینه شبیه‌سازی و مدل‌سازی مواد، از نانوقیاس تا حجمی شده‌است. مواد و ساختارهای دو بعدی بسیاری، به هر دو صورت شبیه‌سازی و آزمایشگاهی، به عنوان حسگر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به طور کلی فرآیند حسگری شامل برهم‌کنش‌های جزئی بسیاری است که تشخیص آزمایشگاهی آن‌ها بسیار دشوار است. به همین دلیل شبیه‌سازی می‌تواند اطلاعات مهم و نگاه عمیقی را در مورد فرآیند حسگری از جمله حالت‌های ممکن برای جذب، بهترین موقعیت جذب، انرژی جذب، بار انتقالی، تغییرات خواص اپتیکی و الکترونی در اختیار ما قرار دهد. در نتیجه مطالعات نظری با رویکردهای متفاوت، اطلاعات ارزشمند بسیاری برای ساخت و ارتقاء حسگرهای پربازده و کارآمد ارائه می‌دهد. [۱۷]

در حال حاضر با وجود ابررایانه‌ها با سرعت و حجم حافظه بسیار بالا شبیه‌سازی ساختارهای گسترده و بررسی دقیق خواص آن‌ها ممکن می‌باشد. روش‌های شبیه‌سازی کوانتومی معتبر بسیاری، چه به صورت دسترسی آزاد و چه تجاری موجود و قابل دسترس هستند. با این حال همچنان چالش‌های بسیاری در زمینه شبیه‌سازی و تخمین پارامترهای حسگری، مانند وابستگی زیاد نتایج به چگونگی انتخاب پارامترهای ورودی و نقاط ضعف و قوت رویکرد انتخابی، وجود دارد. [۱۸]

در این فصل با مقدمه‌ای بر شبیه‌سازی‌های کوانتومی^۲ و معرفی نظریه تابعی چگالی و بسته‌های کد محاسباتی مورد استفاده در این پژوهش، به بررسی خواص فیزیکی و الکتریکی نانوصفحه دی-اکسیدقلع و جذب سطحی گازهای O_2 , CO_2 و CH_3OH روی سطح نانوصفحه دولایه [۱۱۰]، با هدف پیش‌بینی تاثیرات جذب سطحی گازهای مختلف بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی پرداخته

^۱open access

^۲Quantum Simulations

می‌شود. در نهایت با مقایسه نتایج محاسبات، میزان حسگری ماده برای هر گاز مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌است. در فصل ۴ نتایج حسگری آزمایشگاهی نانوصفحات دی‌اکسیدقلع در برابر این گازها با پیش-بینی‌های نظری مورد مقایسه و تحلیل و بررسی قرار خواهد گرفت.

۳-۱-۱ مقدمه‌ای بر شبیه‌سازی کوانتومی و انواع روش‌های آن

اولین تلاش‌ها برای محاسبه ساختار الکترونی مواد هم‌زمان با معرفی نظریه کوانتوم و مربوط به نیمه‌ی اول قرن ۲۰ میلادی می‌باشد. همان‌طور که می‌دانید بسیاری از پدیده‌های طبیعی توسط نظریه کوانتوم قابل مدل‌سازی و تفسیر هستند، این در حالیست که برخی از معادلات نظریه کوانتوم به صورت تحلیلی قابل حل نیستند، مانند معادله شرودینگر که جز در سیستم‌های بسیار ساده و نادر قابل حل نیست.

حل چنین معادلاتی نیازمند راه‌های عددی و روش‌های کوانتوم مکانیکی مناسب می‌باشد که شبیه‌سازی کوانتومی نامیده می‌شوند. راه‌های عددی مکانیک کوانتومی می‌تواند با روش‌های متفاوت و در قالب بسته‌های محاسباتی مختلفی ارائه شوند. برخی از این بسته‌های محاسباتی مانند Gamess و Gaussian برای ساختارهای مولکولی و حل معادلات شیمیایی آن‌ها مناسب می‌باشد، بسته کدهای محاسباتی دیگری از جمله VASP، Quantum Espresso و SIESTA برای محاسبات ساختار فلزات و سایر جامدات با بهره‌گیری از توابع موج تخت و شبه‌پتانسیل‌ها می‌پردازند. در آخر بسته‌های محاسباتی WIEN2K و ELK برای شبیه‌سازی عناصر سنگین، که نیاز به محاسبه پتانسیل تمام الکترون‌ها دارد، طراحی شده‌اند و برخی از روش‌های عددی حل معادله و تعیین ساختار الکترونی معتبر برای سیستم‌های بس‌ذره‌ای DFT، Hartree_Fock، Quantum Monte Carlo می‌باشند. [۱۸]

تمرکز اصلی شبیه‌سازی‌های مکانیک کوانتومی به روی محاسبه ساختار الکترونی یک سیستم با حل معادله شرودینگر بس‌ذره‌ای می‌باشد. برای یک جامد که دارای هسته‌ای از بارهای مثبت و الکترون-هایی با بار منفی است می‌توان هامیلتونی سیستم را به صورت معادله ۳-۱ نوشت. [۱۷]

$$H = T_{nucl} + T_{elec} + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad 1-3$$

$$T_{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} \quad T_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} \quad 2-3$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad 3-3$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad 4-3$$

در معادله ۱-۳ دو پارامتر اول عملگر انرژی جنبشی به ترتیب برای هسته و الکترون‌ها می‌باشند و پارامترهای بعدی به ترتیب معرف برهمکنش کولنی هسته-الکترون، الکترون-الکترون و هسته-هسته می‌باشند که در معادلات ۲-۳ الی ۴-۳ معرفی شده‌اند. با در نظر گرفتن تابع موج Ψ برای سیستم بس ذره‌ای، معادله شرودینگر مربوطه به صورت معادله ۵-۳ می‌باشد [۱۷].

$$H\Psi\{R_n, r_e\} = E\Psi\{R_n, r_e\} \quad 5-3$$

از آنجایی که حل دقیق این معادله غیر ممکن است از تقریب‌های مختلفی از جمله تقریب **Born-Oppenheimer** استفاده می‌شود. این تقریب بیان می‌کند از آنجایی که جرم الکترون‌ها بسیار کمتر از جرم ذرات هسته می‌باشد درحالی که نیروی الکترومغناطیسی یکسانی را دریافت می‌کنند، حرکت الکترون‌ها بسیار سریع‌تر از هسته بوده به طوری که می‌توان هسته اتم را ساکن و به عنوان اجزاء خارجی سیستم در نظر گرفت. در این صورت هامیلتونی سیستم از معادله ۱-۳ به معادله ۶-۳ که تنها شامل انرژی جنبشی الکترون‌ها، پتانسیل ناشی از برهمکنش الکترون‌ها با یکدیگر و پتانسیل ناشی از هسته خارجی می‌باشد، تبدیل خواهد شد. در نتیجه برای محاسبه انرژی پایه و سایر اطلاعات سیستم،

تنها نیاز به حل معادله شرودینگر برای الکترون‌های اتم‌های سیستم می‌باشد که البته همچنان تعداد بسیار زیاد است. [۱۷]

$$H = T_{elec} + V_{ext} + V_{e-e} \quad ۶-۳$$

روش بعدی تقریب معرفی شده به نام روش **Hartree_Fock** به ساده سازی از طریق در نظر گرفتن برهم کنش الکترون‌ها با یکدیگر به صورت برهمکنش هر یک الکترون با مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یا به عبارتی چگالی الکترونی می‌باشد. به بیانی دیگر این روش مسئله‌ی چند ذره‌ای را به چند مسئله‌ی تک ذره‌ای ساده سازی می‌کند و تابع موج سیستم بس ذره‌ای به صورت ضریب چندین تابع موج تک ذره، مطابق معادله ۷-۳ نوشته می‌شود اما حل آن حتی برای سیستم‌های کوچک نیز، بسیار دشوار خواهد بود. با وجود معایب ناشی از تقریب، این شیوه در محاسبات شیمی کوانتومی برای مولکول‌ها تا حد زیادی موفق بوده‌است. [۱۷،۱۸]

$$\psi_{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{pmatrix} \quad ۷-۳$$

در نهایت در سال ۱۹۶۴ میلادی نظریه تابعی چگالی (DFT) با دو نظریه ارائه شده توسط هوفنبرگ^۱ و کوهن^۲ و نظریه جدید کوهن و شم^۳ معرفی شد و بسیار مورد استفاده قرار گرفت. به طوری که تا کنون DFT مورد استفاده‌ترین و موفق‌ترین روش محاسباتی کوانتوم مکانیک بوده‌است. با وجود اینکه DFT دارای چارچوب مشخصی می‌باشد، اما در بسته‌های شبیه‌سازی بسیاری ارائه شده‌است.

^۱Hohenberg
^۲Kohn
^۳Sham

اجرایی بودن و صحت بسیار نتایج این نظریه، از مهم‌ترین دلایل کاربرد گسترده آن در فیزیک محاسباتی می‌باشد. این نظریه دارای تقریب‌ها و معادلات نظری متفاوت بوده‌است که در ادامه به معرفی آن‌ها پرداخته شده‌است. [۱۷،۱۸،۱۹]

۳-۱-۱-۱ نظریه های هوفنبرگ و کوهن

در این بخش به معرفی نظریه‌های اولیه این دو شخص می‌پردازیم، نظریه اول بیان می‌کند چگالی الکترونی یک سیستم بس ذره‌ای (اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات) تابعی یگانه از چگالی الکترونی می‌باشد.

$$E = E[\rho(r)] \quad ۸-۳$$

در نتیجه مقدار چشم‌داشتی هر عملگر \hat{O} ، برابر با ویژه تابع یکتایی از چگالی الکترونی سیستم، به صورت معادله ۳-۹ می‌باشد.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad ۹-۳$$

و نظریه دوم بیان می‌کند با جایگزاری هامیلتونی به ازای عملگر \hat{O} ، خواهیم داشت:

$$H[\rho] = Ev_{ext}[\rho] \quad ۱۰-۳$$

$$\begin{aligned} Ev_{ext}[\rho] &= \underbrace{\langle \Psi | T + V | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad ۱۱-۳$$

که در آن تابع چگالی هوفنبرگ-کوهن $F_{HK[\rho]}$ ، برای تمام سیستم‌های چند الکترونی مقدار یکتایی است. از طرفی مقدار کمینه‌ی $E_{V_{ext}[\rho]}$ برابر با انرژی پایه سیستم می‌باشد. در نتیجه با یافتن مقدار $F_{HK[\rho]}$ ، به مقدار دقیق انرژی و چگالی سیستم دست می‌یابیم. البته باید در نظر گرفت حتماً با فرض صحت این نظریه، تا زمانی که مقدار $F_{HK[\rho]}$ را ندانیم، همچنان حل معادله غیر ممکن خواهد بود. [۱۷]

۳-۱-۱-۲ معادله کوهن-شم، چرخه خود سازگار و تقریب تابع تبدالی همبستگی

یک سال پس از انتشار نظریه هوفنبرگ-کوهن، کوهن و شم معادله جدیدی را معرفی کردند که می‌تواند برای ساخت و یافتن چگالی الکترونی صحیح و تابع انرژی مناسب، استفاده شود. ایده‌ی اصلی حل معادله برای سیستم غیر برهمکنشی‌ای بود، که دارای خواص حالت پایه‌اشبه به یک سیستم واقعی برهم‌کنشی باشد. در واقع اثرات برهم‌کنشی ذرات به طور ضمنی در پتانسیلی خارجی به نام پتانسیل همبستگی تبدالی در نظر گرفته می‌شود که مجبور به تخمین آن هستیم. این سیستم دارای هامیلتونی کوهن-شم به شکل معادله ۳-۱۲ خواهد بود [۱۷].

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad ۱۲-۳$$

در این معادله T_0 عملگر انرژی جنبشی، V_H و V_{xc} ، به ترتیب پتانسیل Hartree، و پتانسیل همبستگی تبدالی می‌باشند. برای شروع یک مجموعه از توابع موج تک الکترون‌های غیربرهم‌کنشی را در نظر می‌گیریم.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad ۱۳-۳$$

ground-state properties

$$E_{v_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + \underbrace{E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad 14-3$$

با توجه به تعاریف چگالی الکترونی سیستم N الکترونی غیر برهمکنشی معادله ۳-۱۳، و ویژه توابع انرژی جنبشی معادله ۳-۱۱، به معادله ۳-۱۴ دست خواهیم یافت.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad 15-3$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta n} \quad V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad 16-3$$

در نتیجه برای بدست آوردن چگالی الکترونی طبق معادلات ۳-۱۱ کفایت به حل معادله ۳-۱۵ پردازیم که پارامترهای آن در معادله ۳-۱۶ معرفی شده‌اند.

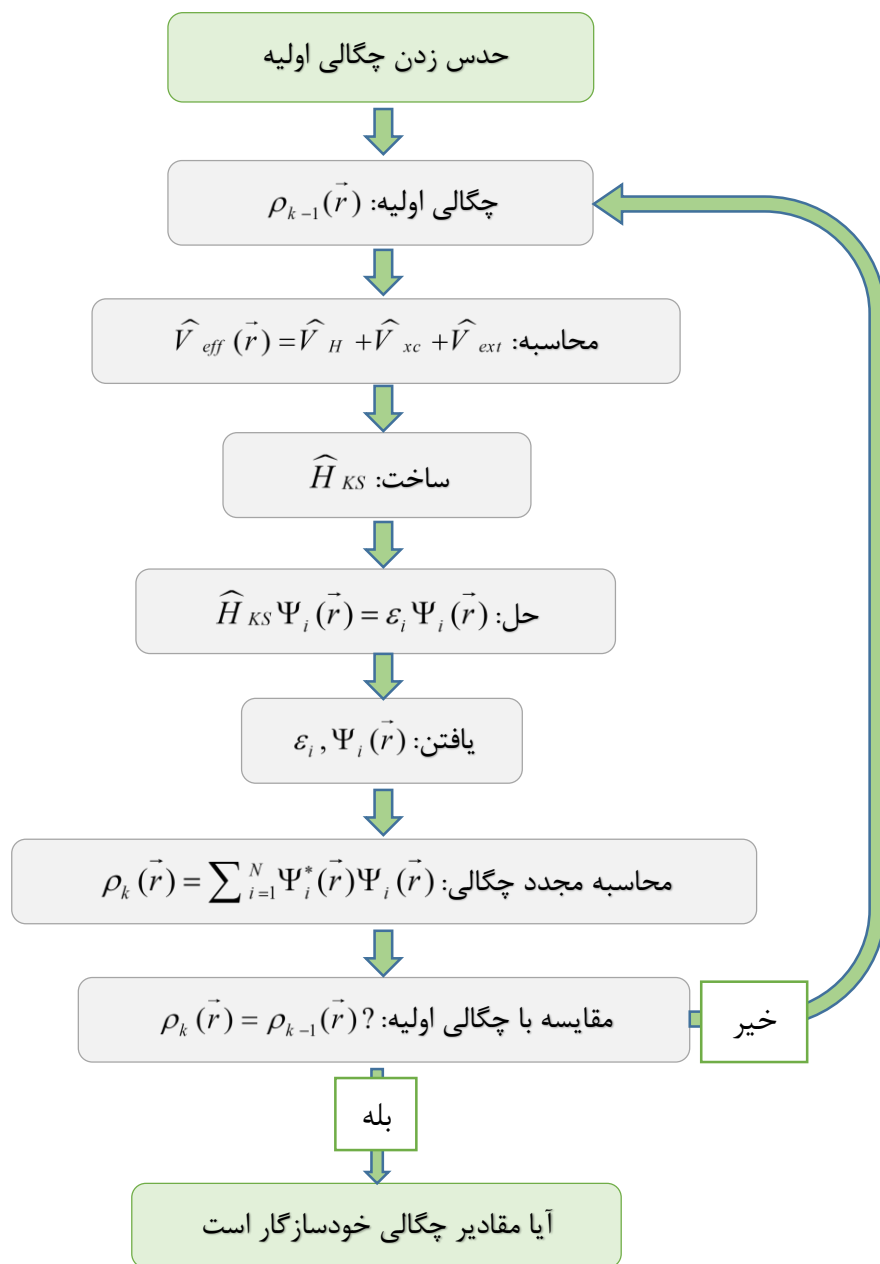
همانطور که پیش‌تر گفته شد، در معادله ۳-۱۵ تنها پارامتر نامعلوم تابع همبستگی تبادل خواهد بود که با استفاده از فرآیند چرخه خود سازگار معرفی شده توسط کوهن-شم به صورت نمایش داده شده در شکل ۳-۱ قابل تخمین می‌باشد. چرخه خود سازگار با حدس مقدار مشخصی برای چگالی اولیه که در هامیلتونی کوهن-شم صادق باشد، شروع می‌شود و با محاسبه مجدد چگالی از معادلات ۳-۱۳ و مقایسه‌ی آن با مقدار اولیه می‌پردازد. این روند تا همگرا شدن پاسخ‌ها با تقریب مشخصی که در

پارامترهای ورودی کاربر تعریف می‌کند ادامه می‌یابد و مقدار نهایی چگالی الکترونی را بدست می‌آورد. در این صورت با یافتن چگالی الکترونی، مقدار انرژی حالت پایه الکترونی و یون‌ها و نیروهای بین آن‌ها را خواهیم داشت که در نتیجه‌ی آن، می‌توان به ساختار اپتیمم و تمام ویژگی‌های ساختار دست یافت. فلوجارت چرخه خودسازگار و سازوکار آن در شکل ۳-۱ آمده‌است. [۱۷]

همانطور که گفتیم برای تعیین تابع تبادل همبستگی از تقریب استفاده می‌کنیم، دو مورد از پرکارترین آن‌ها تقریب چگالی منطقه‌ای^۱ (LDA)، و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) می‌باشند. تقریب GGA در مواردی که تغییرات چگالی اهمیت دارد، تقریب بهتری برای تخمین تابع تبادل همبستگی است. این تقریب به شکل‌های مختلفی محاسبه می‌گردد که وابسته به شرایط مسئله متفاوت می‌باشد، دو مورد از اشکال رایج تقریب GGA، PBE می‌باشند. محاسبات انجام شده در بخش نظری در این پژوهش، در چهار چوب نظریه تابع چگالی با دو کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و سیستا بر پایه دو زیر شاخه تقریب شیب تعمیم یافته GGA به ترتیب با نام‌های PBE و VDW انجام گرفته‌است.

قابل ذکر است که نظریه تابعی چگالی همچنان موضوعی مورد مطالعه و در حال گسترش به سمت محاسبات دقیق‌تر و پیچیده‌تر می‌باشد. این مطالعات در کتب و منابع بسیاری نظریه تابعی چگالی و تقریب‌های متفاوت آن معرفی شده و مورد بررسی قرار گرفته‌است که در مراجع برخی از آن‌ها معرفی و قابل دسترس می‌باشد.

^۱local density approximation



شکل ۳-۱: چرخه خود سازگار مورد استفاده در معادله کوهن-شم

۳-۱-۲ بسته محاسباتی Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO مجموعه‌ای از کدهای رایانه‌ای برای محاسبه ساختار الکترونی و مدل‌سازی مواد، بر اساس حل مسئله نظریه تابعی چگالی، با استفاده از توابع موج تخت^۱ و انواع شبه‌پتانسیل‌ها^۲ (PAW^۵، US^۴، NC^۳) برای تعریف هسته‌های اتمی و بررسی برهمکنش الکترون-یون، می‌باشد. این بسته محاسباتی که برای استفاده در موقعیت‌های اتمی و پیوندهای دوره‌ای، و یا به عبارتی شبکه‌های بلوری ساخته شده‌است، به طور رایگان و تحت قوانین GPL^۶ در دسترس تمام محققین در این زمینه می‌باشد. کوانتوم اسپرسو برای شبکه بلوری و ابرسلول‌های مواد رسانا و هم نارسانا با استفاده از شبه-پتانسیل‌های متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد. تقریب توابع تبادل همبستگی بسیاری از جمله LDA، GGA، meta-GGA، Hubbard U و توابع هیبریدی^۷ در این بسته قابل اجرا می‌باشد. بسته کامل کوانتوم اسپرسو بسیار حجیم است، به طور مثال ورژن ۴.۱ علاوه بر کتابخانه‌ها و ابزار جانبی^۸ بسیار، شامل ۳۱۰,۰۰۰ خط کد فورترن-۹۰، ۱۰۰۰ خط کد فورترن-۷۷، ۱۰۰۰ خط کد C و بسیاری دیگر می‌باشد. در نتیجه چنین حجم بالایی از داده، بسته‌های مختلف برای کاربرد در زمینه‌های متفاوت در این کد تعریف شده‌است از جمله PWscf، برای محاسبه اوربیتال‌ها و انرژی سیستم، بهینه‌سازی موقعیت اتمی و بردارهای شبکه در راستای درجات آزادی، PHonon، برای برهم‌کنش فونون-الکترون و فونون-فونون، طیف مادون قرمز و رامان و غیره، GIPAW، برای تشدید مغناطیسی هسته^۹ (NMR)، و XSPECTRA برای طیف جذبی پرتو ایکس و بسیاری دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. [۱۹]

^۱plane waves

^۲pseudopotential

^۳norm-conserving

^۴ultrasoft

^۵projector-augmented wave

^۶General Public License

^۷hybrid functionals

^۸External libraries, external toolkit

^۹nuclear magnetic resonance

در این پژوهش با استفاده از شبه پتانسیل PBE مورد استفاده در تقریب GGA، به محاسبه و بررسی برخی خواص اپتیکی، الکتریکی و جذب نانوساختار دی‌اکسید قلع پرداخته شده‌است.

۳-۱-۳ بسته محاسباتی SIESTA

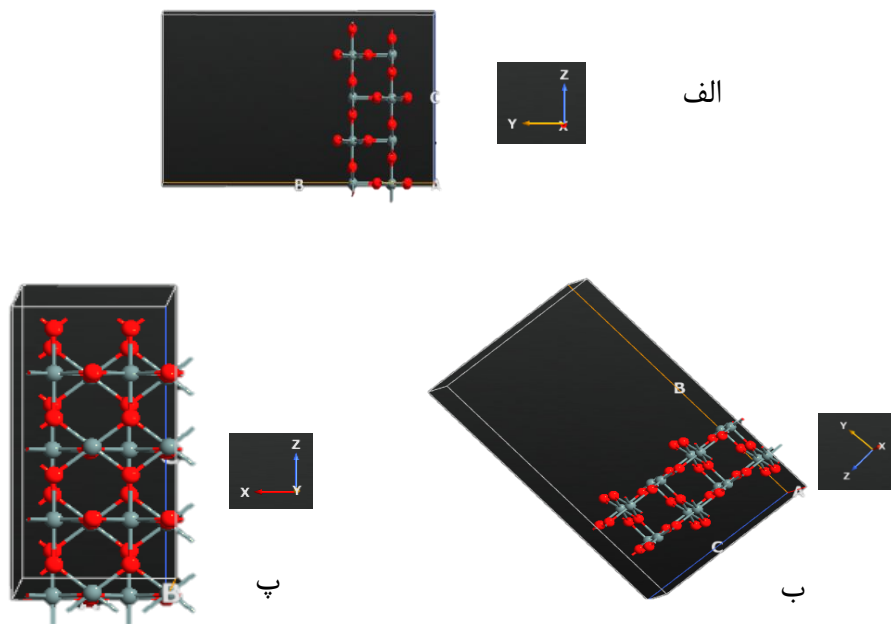
پروژه تحقیقاتی^۱ SIESTA در سال ۱۹۹۵ میلادی به منظور حل ساختن هامیلتونی خود سازگار و حل آن شروع شد. همانطور که پیش از این اشاره شد، کد محاسباتی سیستا بر مبنای نظریه تابعی چگالی می‌باشد که می‌توان از تقریب‌های مختلف LDA و یا GGA بهره برد. در این روش پتانسیل الکترون‌های ترازهای داخلی با شبه پتانسیل‌ها جایگزین می‌شود و تنها به محاسبه برهمکنش الکترون‌های لایه ظرفیت پرداخته می‌شود. به این ترتیب در این کد محاسباتی اطلاعات بسیاری در مورد ساختار الکترونی از جمله: ساختار نواری، چگونگی توزیع بارها، میزان بار انتقالی چگالی حالت‌ها، و همچنین در زمینه نیروهای بین اتمی، تنش و خواص اپتیکی از جمله: واهلش ساختار با واهلش موقعیت اتم‌ها، شکل و ابعاد سلول واحد اولیه، میزان گاف نواری و محاسبه فونون‌ها، قابل محاسبه هستند. [۲۰،۲۲]

در این پژوهش با استفاده از بسته PWscf و تقریب GGA، و با ساخت شبه پتانسیل شامل تقریب واندروالس، مبنی بر در نظر گرفتن نیروهای بین اتمی واندروالس در حین جذب، به محاسبه و بررسی برخی خواص اپتیکی، الکتریکی و جذب نانوساختار دی‌اکسید قلع پرداخته شده‌است.

۳-۲ نانوصفحه دی‌اکسید قلع شبیه سازی شده

ساختار مورد مطالعه، نانوصفحه استوکیومتریک [۱۱۰] دی‌اکسید قلع، ۴۸ اتمی، شامل ۱۶ اتم قلع و ۳۲ اتم اکسیژن می‌باشد. شکل ۳-۲ شمایی از ابرسلول شبیه‌سازی شده نانوصفحه در این پژوهش را از زوایای مختلف نشان می‌دهد.

^۱Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms



شکل ۳-۲ ابر سلول شبیه سازی شده نانوصفحه SnO_2 از سه نمای متفاوت

برای بررسی خواص الکترونی نانوصفحه خالص دی‌اکسید قلع و مدل‌سازی جذب مولکول‌های گازی به روی آن ابتدا به بهینه‌سازی داده‌های ورودی و سپس تشکیل ساختار اپتیمم نیاز می‌باشد که در ادامه به توضیح آن‌ها پرداخته شده‌است. در نهایت به هدف پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی حسگری ماده به مقایسه نتایج و تغییرات ایجاد شده، از جمله تغییرات گاف نواری، انرژی جذب و میزان بار انتقالی بر اثر جذب گاز، میزان کیفیت حسگری ماده قبل و بعد از جذب هر گاز به طور مجزا مطالعه و بررسی شده‌است.

۳-۳ بهینه‌سازی پارامترهای ورودی

در اولین مرحله به منظور کاهش زمان و حجم محاسبات، افزایش دقت و سرعت همگرایی به شکل بهینه، به بهینه‌سازی برخی پارامترهای ورودی از جمله انرژی قطع و تعداد نقاط K در فضای وارون پرداخته می‌شود. پیش از آن به توضیحات مختصری در این زمینه پرداخته شده‌است.

همان طور که می‌دانید بلور شبکه‌ای تکرار شونده از پایه‌ها تشکیل شده‌است که هسته‌ی هر اتم پتانسیل الکتریکی مثبتی در اطراف خود ایجاد می‌کند، لذا نیاز به بررسی چگونگی حرکت الکترون در پتانسیل دوره‌ای بلور خواهیم داشت. قضیه بلاخ بیان می‌کند که تابع موج الکترون در پتانسیل دوره‌ای برابر است با حاصل ضرب تابع موج تخت در پتانسیل تناوبی با تناوب یکسان پتانسیل. [۱۷،۱۸]

$$\psi_k(\vec{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad ۱۶-۳$$

در نتیجه برای بلور رابطه‌ی ۱۶-۳ برقرار است. با استفاده از این ویژگی می‌توان به مفاهیم ویژه‌ای از ساختار بلور پی برد که در مبحث نظریه تابع چگالی موج تخت مورد بررسی قرار می‌گیرد که از آن در این پژوهش بهره برده‌ایم.

۱-۳-۳ انرژی قطع، تعداد نقاط K و بهینه سازی آن‌ها

میزان انرژی جنبشی قطع که به عنوان انرژی قطع^۱ شناخته می‌شود اندازه‌ی مقادیر پایه موج تخت مورد استفاده برای بسط تابع موج (کوهن-شم) را مشخص می‌کند. در ادامه برای درک بهتر مسئله به توضیح مختصری از ساختار شبکه پرداخته شده‌است.

همان طور که به آن اشاره شد بلور از ساختار دوره‌ای شبکه به اضافه واحدهای پایه (اتم، مولکول و یا یون‌ها) تشکیل شده‌است. شبکه مجموعه‌ای از ساختارهای دوره‌ای به نام شبکه‌های براوه^۲ می‌باشد که هر نقطه‌ی آن در فضای حقیقی با استفاده از بردارهای سلول واحد $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ و بردار جابجایی \vec{R} به صورت معادله ۱۷-۳ تعریف می‌شود. هر نقطه شبکه در فضای وارون، که در واقع فضای شبکه تعریف شده توسط تبدیل فوریه^۳ می‌باشد، توسط بردار جابجایی فضای وارون \vec{G} و بردارهای پایه فضای

^۱Energy cutoff

^۲Bravais Lattice

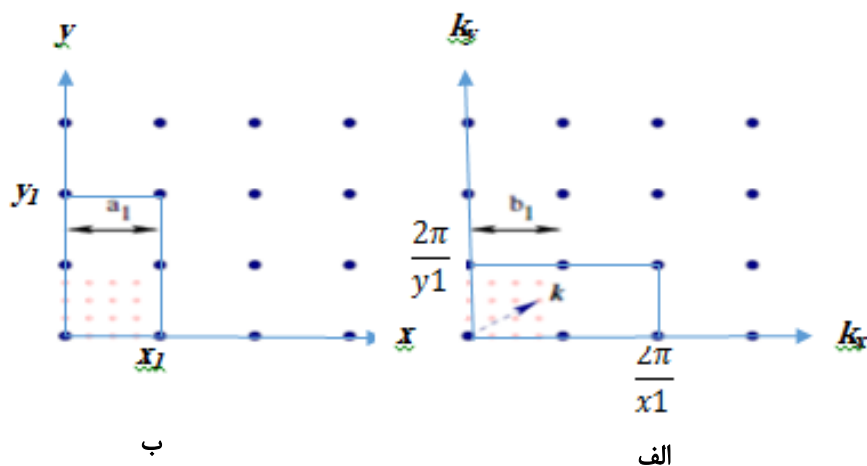
^۳Fourier transformed

وارون به صورت معادله ۱۸-۳ تعریف می‌شود.

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad ۱۷-۳$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad ۱۸-۳$$

بردارهای پایه در شبکه فضای حقیقی و شبکه فضای وارون دو بعدی، بردار موج k و سطح $x_1 y_1$ تبدیل شده در فضای وارون در شکل ۳-۳ نمایش داده شده‌اند.



شکل ۳-۳ بردارهای پایه در الف) شبکه فضای حقیقی و ب) شبکه فضای وارون و بردار موج k

در نتیجه با بسط فوریه تابع دوره‌ای تعریف شده در معادله ۱۶-۳ به تابعی از بردار موج فضای وارون، \vec{G} دست خواهیم یافت.

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{k}}^{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad ۱۹-۳$$

با جایگزاری معادله ۱۹-۳ در رابطه بلاخ، معادله ۱۶-۳، در می‌یابیم حاصل ضرب پتانسیل دوره‌ای

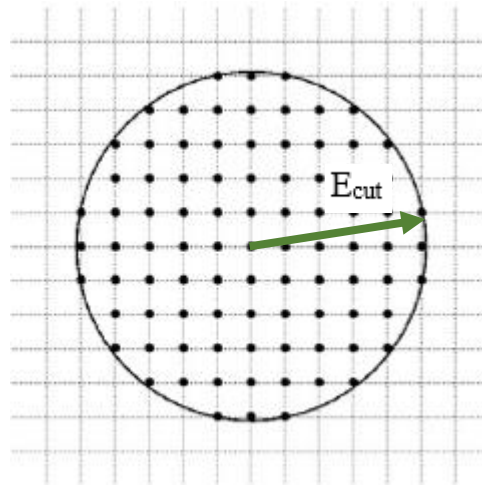
در تابع موج تخت الکترون برابر با تابع موج تخت جدیدی با بردار موج $\vec{G} + \vec{K}$ خواهد بود که به روی

مقدار نامحدودی از \vec{G} جمع بسته می‌شود. از آنجایی که در محاسبات نظری امکان عملیات جمع بی‌نهایت وجود ندارد، به تعیین نقطه‌ای برای قطع محاسبات نیاز می‌باشد.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \quad 20-3$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad 21-3$$

انرژی جنبشی این تابع موج تخت برابر است با معادله ۲۰-۳، در نتیجه با بزرگ‌تر شدن بردار فضای وارون انرژی جنبشی افزایش یافته و محاسبات بسیار سنگین‌تر خواهد شد که با محاسبه و تعریف انرژی قطع بهینه، معادله ۲۱-۳، به انجام محاسبات با کمینه انرژی و بیشینه دقت در اندازه‌گیری ویژگی‌های ساختار دست خواهیم یافت.

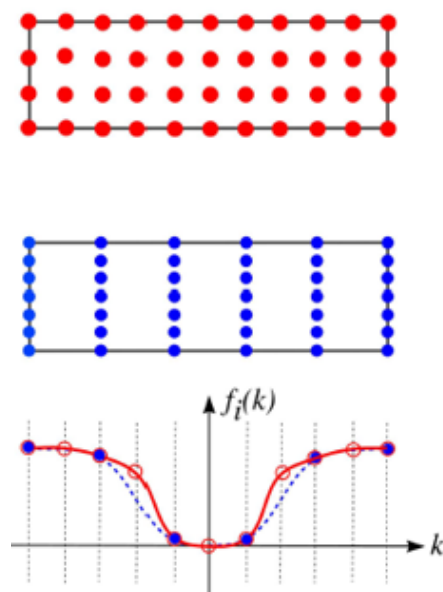


شکل ۳-۴: میزان انرژی قطع در فضای وارون

همان‌طور که از معادله ۲۱-۳ و شکل ۳-۴ مشخص است، در واقع با بهینه کردن مقادیر انرژی محاسبات در سطح دایره‌ای از فضای وارون دو بعدی با شعاع E_{cut} محدود و بهینه خواهد شد.

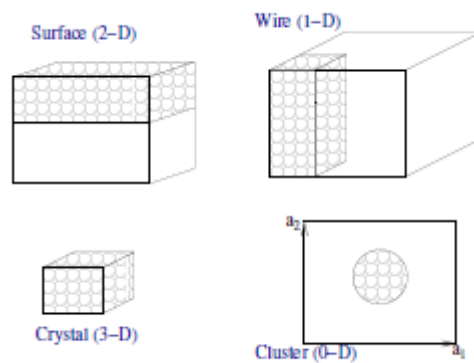
برای شروع محاسبات در این ناحیه علاوه بر بهینه کردن شعاع دایره به بهینه سازی تعداد نقاط K و چگونگی توزیع آن‌ها در این سطح نیز، نیاز می‌باشد. از آنجایی که انتگرال‌های بسیاری در محاسبات مربوطه در فضای وارون و روی نقاط k انجام می‌پذیرد، از جمله محاسبات اساسی DFT ذکر شده در بخش ۱-۳. ابتدا باید توجه داشت که با در نظر گرفتن بردارهای موج تنها منطقه اول بریلوئن در فضای وارون می‌توان دریافت جامعی از بردارهای موج تمام فضای وارون بدست آورد.

از آنجایی که انتگرال‌های بسیاری در محاسبات مربوطه در فضای وارون و روی نقاط K رخ می‌دهد، باید به بهینه سازی تعداد نقاط K و انجام بهینه‌ترین عملیات جمع زدن سطح زیر نمودار آن پرداخت. همانطور که در شکل ۳-۵ مشخص است تعداد و چگونگی توزیع نقاط K در منطقه اول بریلوئن تاثیر بسزایی در دقت محاسبات خواهد داشت. در این پژوهش از روش Monkhorst-pack استفاده شده است که به تفصیل در مرجع (۲۲) به آن پرداخته شده است.



شکل ۳-۵: وابستگی نحوه گزینش نقاط K و انتگرال گیری در فضای وارون معرفی شده توسط Monkhorst-pack

باید توجه داشت که تمام بهینه سازی‌های قید شده با توجه به درجات آزادی سیستم مورد مطالعه، در ابعاد و برخی مقادیر متفاوت خواهند بود. تعداد درجات آزادی یک ساختار برابر با تعداد ابعاد قابل گسترش آن در فضای حقیقی سه بعدی می‌باشد.



شکل ۳-۶: نانو ساختارهای مختلف و درجات آزادی آنها

همانطور که در شکل ۳-۶ مشخص می‌باشد، تعداد درجات آزادی در نانو ساختارهای صفر بعدی: صفر، نانو ساختارهای یک بعدی، یک و به همین ترتیب برای نانو ساختارهای دو و سه بعدی برابر دو و سه می‌باشد. در این صورت برای انتگرال گیری به روی نقطه، خط، سطح و حجم فضای وارون به تعیین نقاط K به ترتیب در صفر، یک، دو و سه بعد نیاز خواهیم داشت.

۳-۳-۱-۱ محاسبه انرژی قطع بهینه

در این قسمت با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش پیشین به محاسبه و بررسی انرژی قطع بهینه می‌پردازیم. برای انجام این سری از محاسبات پس از شبیه‌سازی ساختار سول واحد اولیه و در نظر گرفتن سایر پارامترهای ورودی، ابتدا با ثابت در نظر گرفتن تعداد نقاط K در فضای وارون محاسبه، به محاسبه میزان انرژی کل ساختار با انرژی‌های قطع مختلف، با هر دو کد محاسباتی می‌پردازیم.

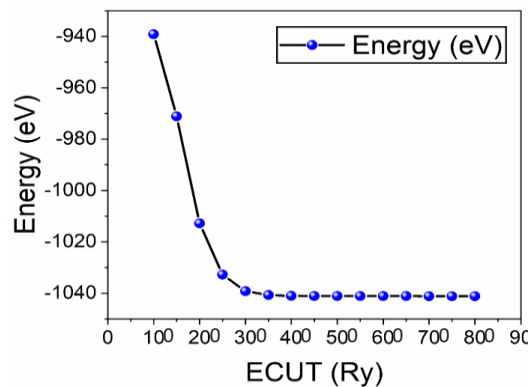
نتایج بدست آمده با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو مطابق جدول ۳-۱، مورد مقایسه

قرار گرفته و با رسم نمودار حاصل از آن، شکل ۳-۷ در می‌یابیم میزان انرژی کل از نقطه ای به بعد

همگرا شده و تغییرات چندانی ندارد. با در نظر گرفتن دقت دلخواه انرژی قطع بهینه بدست می‌آید.

جدول ۳-۱ انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای سلول واحد اولیه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

انرژی قطع Ry	انرژی کل eV	انرژی قطع Ry	انرژی کل eV
۱۰۰	-۹۳۹.۱۸۱۴۲۱۶۷	۵۰۰	-۱۰۴۱.۱۲۵۵۲۲۴۳
۱۵۰	-۹۷۱.۱۶۶۰۹۴۹۶	۵۵۰	-۱۰۴۱.۱۳۲۵۶۶۹۵
۲۰۰	-۱۰۱۲.۸۰۲۸۳۸۲۰	۶۰۰	-۱۰۴۱.۱۴۲۰۲۱۱۱
۲۵۰	-۱۰۳۲.۷۶۲۷۵۲۱۱	۶۵۰	-۱۰۴۱.۱۵۰۱۱۴۵۱
۳۰۰	-۱۰۳۹.۱۹۳۰۸۰۵۵	۷۰۰	-۱۰۴۱.۱۵۵۱۲۹۴۱
۳۵۰	-۱۰۴۰.۷۱۸۱۵۵۸۶	۷۵۰	-۱۰۴۱.۱۵۷۲۹۱۱۳
۴۰۰	-۱۰۴۱.۰۶۱۱۷۰۱۳	۸۰۰	-۱۰۴۱.۱۵۸۰۱۰۰۸
۴۵۰	-۱۰۴۱.۱۱۷۹۶۱۴۹		



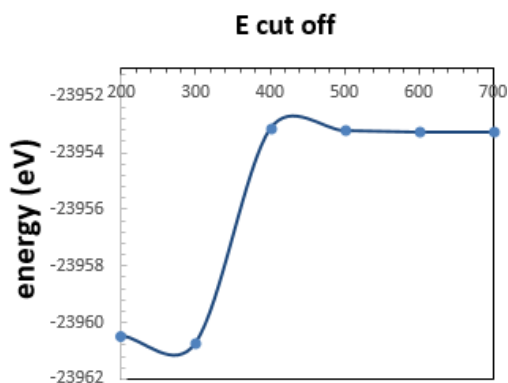
شکل ۳-۷ نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

با توجه به جدول ۳-۱ و شکل ۳-۷، و بررسی تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع ماده، از ۵۰۰ Ry به بعد، با دقت ۰.۱ eV، مقادیر انرژی یکسان می‌باشد. بنابراین در محاسبات با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو مقدار ۵۰۰ Ry برای نانو ساختار مورد نظر به عنوان انرژی قطع بهینه انتخاب شده است.

در ادامه به انجام این محاسبات با استفاده از کد محاسباتی سیستا پرداخته شده است که نتایج آن در جدول ۲-۳ و نمودار شکل ۸-۳ گزارش شده اند. همانطور که شکل ۸-۳ گویاست، میزان انرژی کل به ازای انرژی های قطع مختلف، از نقطه ای به بعد همگرا و تقریباً ثابت شده است، که آن نقطه بیانگر انرژی قطع بهینه برای محاسبات خواهد بود.

جدول ۲-۳ انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانوصفحه خالص با کد محاسباتی سیستا

انرژی کل (eV)	انرژی قطع (Ry)	انرژی کل (eV)	انرژی قطع (Ry)
-۲۳۹۵۳,۲۰۸۴۵۸	۵۰۰	-۲۳۹۶۰,۴۷۹۶۱۳	۲۰۰
-۲۳۹۵۳,۲۴۱۹۵۲	۶۰۰	-۲۳۹۶۰,۷۱۸۶۶۳	۳۰۰
-۲۳۹۵۳,۲۶۲۵۹۵	۷۰۰	-۲۳۹۵۳,۱۴۷۸۲۷	۴۰۰



شکل ۸-۳ نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل نانوصفحه خالص با کد محاسباتی سیستا

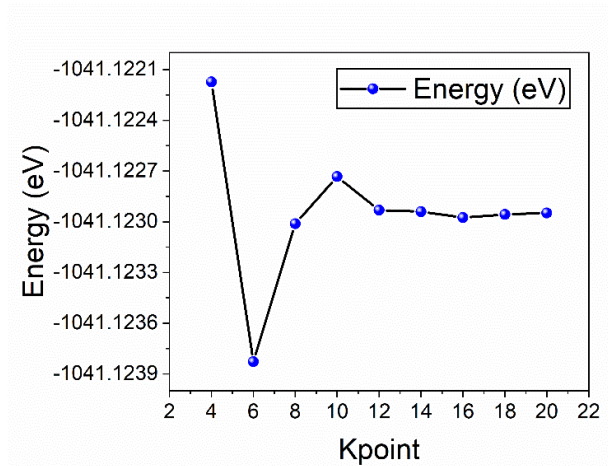
با توجه به جدول ۲-۳ و شکل ۸-۳، و بررسی تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع ماده، مقادیر انرژی از ۵۰۰ Ry به بعد، با دقت ۰,۰۱ eV، یکسان می باشد. بنابراین در محاسبات با کد محاسباتی سیستا نیز مقدار ۵۰۰ Ry برای نانوساختار مورد نظر به عنوان انرژی قطع بهینه انتخاب شده است. که بیانگر میزان شباهت بالای محاسبه انرژی در دو کد محاسباتی می باشد.

۲-۳-۳ تعداد نقاط K در فضای وارون و بهینه سازی آن

در این مرحله پس از بهینه سازی انرژی قطع، به بهینه سازی تعداد نقاط K در هر راستا از فضای وارون پرداخته شده است. از آنجا که در حال بررسی سلول واحد اولیه به عنوان ماده‌ای قابل گسترش در سه بعد هستیم، شبکه بندی فضای حقیقی این ساختار، در سه راستا و تعداد نقاط k به صورت $N \times N \times N$ می‌باشد. با تغییر دادن مقادیر N در فایل‌های ورودی، با فرض مقدار بهینه‌ی انرژی قطع، $Ry = 500$ ، و اعمال سایر پارامترهای ورودی مطابق جدول ۳-۵ و ۳-۶، در هر مرحله انرژی کل را به ازای تعداد نقاط k مشخص به دست آورده، با تغییر آن در فضای وارون و محاسبه مجدد انرژی کل ساختار، مراحل بعدی محاسبات انجام شده است. با بررسی و مقایسه‌ی نتایج تا همگرایی مقادیر انرژی، این محاسبات ادامه داده شده است. نتایج محاسبات برای کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۸، و برای کد محاسباتی سیستا در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۹ منظور شده است. لازم به ذکر است که این دو پارامتر بهینه در محاسبات بعدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

جدول ۳-۳ انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای سلول واحد اولیه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

تعداد نقاط K	انرژی کل eV	تعداد نقاط K	انرژی کل eV
۲×۲	-۱۰۴۱.۱۲۵۵۲۲۴۳	۱۲×۱۲	-۱۰۴۱.۱۲۲۹۳۱۲۶
۴×۴	-۱۰۴۱.۱۲۲۱۷۲۴۲	۱۴×۱۴	-۱۰۴۱.۱۲۲۹۴۰۲۰
۶×۶	-۱۰۴۱.۱۲۳۸۲۷۸۲	۱۶×۱۶	-۱۰۴۱.۱۲۲۹۷۵۷۱
۸×۸	-۱۰۴۱.۱۲۳۰۱۱۱۸	۱۸×۱۸	-۱۰۴۱.۱۲۲۹۵۶۹۷
۱۰×۱۰	-۱۰۴۱.۱۲۲۷۳۳۴۰	۲۰×۲۰	-۱۰۴۱.۱۲۲۹۴۷۶۷



شکل ۳-۹ نمودار تعداد نقاط K بر حسب انرژی کل با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

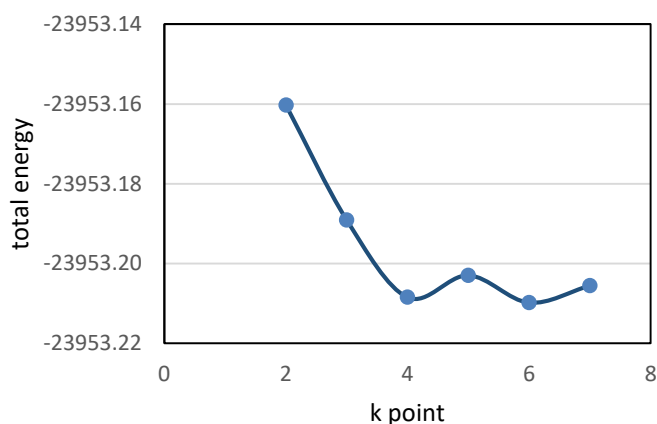
با توجه به جدول ۳-۳ و شکل ۳-۹، مقدار انرژی کل ساختار برای نقاط k بزرگتر از 12×12 با دقت 0.001 eV تقریباً ثابت بوده و در نتیجه تعداد بهینه نقاط K در محاسبات کوانتوم اسپرسو، $12 \times 12 \times 12$ در نظر گرفته شده و پس از این در محاسبات نانوصفحه به صورت $1 \times 12 \times 12$ قید خواهد شد.

سپس به انجام این محاسبات برای کد محاسباتی سیستم پرداخته شده است که نتایج آن در

جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۰ در ادامه آمده است.

جدول ۳-۴ انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانوصفحه خالص با کد محاسباتی سیستم

تعداد نقاط K	انرژی کل (eV)	تعداد نقاط K	انرژی کل (eV)
2×2	-۲۳۹۵۳/۱۶۰۲۷۳	5×5	-۲۳۹۵۳/۲۰۲۹۵۳
3×3	-۲۳۹۵۳/۱۸۹۰۷۲	6×6	-۲۳۹۵۳/۲۰۹۷۸۲
4×4	-۲۳۹۵۳/۲۰۸۴۵۸	7×7	-۲۳۹۵۳/۲۰۵۵۱۶

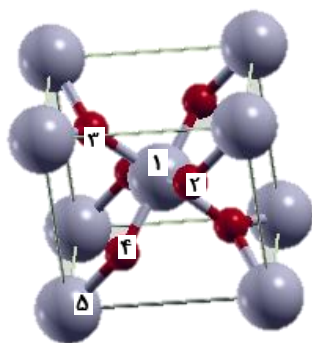


شکل ۳-۱۰ نمودار تعداد نقاط K برحسب انرژی کل نانوصفحه خالص با کد محاسباتی سیستا

با توجه به جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۰ مقدار انرژی کل ساختار برای نقاط k بزرگتر از 4×4 با دقت eV $0,01$ تقریباً ثابت بوده و در نتیجه تعداد بهینه نقاط K ، $4 \times 4 \times 4$ در نظر گرفته شده و پس از این در محاسبات نانوصفحه با استفاده از کد محاسباتی سیستا به صورت $1 \times 4 \times 4$ قید خواهد شد.

۳-۳-۴ بهینه سازی ساختار و ثابت شبکه

پس از یافتن انرژی قطع و مجموعه نقاط K بهینه، قدم بعدی بهینه‌سازی ساختار ماده، از طریق یافتن موقعیت اتمی و ثابت‌های شبکه بهینه می‌باشد. در این مرحله بسته کد محاسباتی با استفاده از تقریب‌ها و شبه‌پتانسیل‌های تعریف شده به حل معادله شرودینگر و محاسبه انرژی ساختار در هر موقعیت اتمی می‌پردازد. سپس با تغییرات جزئی موقعیت‌های اتمی و ثابت شبکه به محاسبه مجدد آن‌ها پرداخته و در نهایت با مقایسه‌ی مقدار انرژی در هر مرحله، ساختار واهلش یافته را با کمترین میزان انرژی سیستم، محاسبه می‌کند. در بخش بعد موقعیت‌های اتمی و ثابت‌های شبکه بهینه سلول واحد اولیه دی‌اکسید قلع چهارگوشی، شکل ۳-۱۱، محاسبه شده‌است.



شکل ۳-۱۱ سلول واحد اولیه و معرفی شماره اتم‌ها

برای هر کد محاسباتی برخی از اطلاعات اولیه فایل‌های ورودی، مورد استفاده در این پژوهش و نتایج حاصل از بهینه سازی ساختار و ثابت شبکه سلول واحد اولیه به صورت زیر می‌باشد. ابتدا به بررسی داده‌های ورودی در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو می‌پردازیم. در طی محاسبات با استفاده بسته کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو از تقریب pbesol از زیرمجموعه‌های تقریب GGA با انرژی قطع بهینه 500 Ry و تعداد 12 نقطه k در هر سه جهت فضایی به واهلش ساختار پرداخته شده‌است.

جدول ۳-۵ پارامترهای ورودی محاسبات برای نانوصفحه $[110]$ دی اکسید قلع برای کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

تقریب کد	تابع همبستگی تبدالی	انرژی قطع	تعداد نقاط k	همگرایی نیرو	آرایش الکترونی Sn
شبه پتانسیل	GGA (pbesol)	500 Ry	$12 \times 12 \times 1$	$10^{-6} \text{ eV/\text{A}}$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$

جدول ۳-۶ پارامترهای ثابت شبکه و طول پیوند و زوایای اتم‌های بهینه ساختار با محاسبات کوانتوم اسپرسو

	ثابت شبکه a ($^{\circ}$)	ثابت شبکه b ($^{\circ}$)	ثابت شبکه c ($^{\circ}$)	تعداد اتم
سلول واحد اولیه	$4/8398$	$4/8398$	$3/249$	6
طول پیوند اتم‌ها	d1-5	d1-4	d1-3	d1-2
($^{\circ}$)	$2/0988$	$2/0954$	$2/0954$	$2/0988$
زوایای بین اتم‌ها	<1-4-5	<2-1-4	<3-1-4	<2-1-3
	$129/170$	90	$101/661$	90

با توجه به جدول ۳-۵ در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو، با در نظر گرفتن میزان دقت 10^{-6} برای همگرایی و تشخیص آن به عنوان پاسخ مناسب برای سیستم به نتایج قید شده در جدول ۳-۶ برای طول پیوندها و زوایای اتمی سلول واحد دست خواهیم یافت.

در محاسبات کد محاسباتی سیستا، در این پژوهش از تقریب VDW(BH) از زیرمجموعه‌های تقریب GGA، برای انجام شبیه سازی دقیقتر با در نظر گرفتن نیروهای بین اتمی و اندروالس، استفاده شده است. این تقریب با در نظر گرفتن نیروهای و اندروالس بین اتمی و اعمال آن به محاسبات، خواص ماده در طی فرآیند جذب را بدست آورده، و با در نظر گرفتن انرژی قطع بهینه 500 Ry به واهلش ساختار پرداخته شده است. برخی از پارامترهای ورودی در این کد، در جدول ۳-۷ قید شده و نتایج پارامترهای ساختاری سلول واحد واهلش یافته، در جدول ۳-۸ گزارش شده است.

جدول ۳-۷ پارامترهای ورودی محاسبات برای نانوصفات خالص با کد محاسباتی سیستا

تقریب کد	تابع همبستگی تبدالی	روش دینامیک مولکولی	انرژی قطع	مجموع پایا	همگرایی نیرو
شبه پتانسیل	VDW(BH)	GGA	500 Ry	(SZP) یگانه قطبیده	0.04 eV/A

جدول ۳-۸ پارامترهای ثابت شبکه و طول پیوند و زوایای اتم‌های بهینه ساختار با محاسبات سیستا

	تعداد اتم	ثابت شبکه c	ثابت شبکه b	ثابت شبکه a
اطلاعات سلول واحد اولیه	۶	3.2490	4.8398	4.8398
طول پیوند اتم ها	d1-2	d1-3	d1-4	d4-5
	2.0541	2.0537	2.0541	2.0537
زوایای بین اتم ها	<2-1-3	<3-1-4	<2-1-4	<1-4-5
	90	90	78.276	129.138

۳-۴ بررسی خواص الکترونی و اپتیکی و ساختاری نانوساختار دی‌اکسید قلع

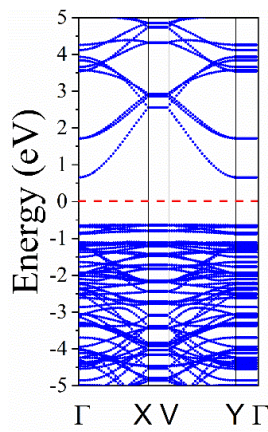
برای یافتن اطلاعات مهمی از جمله نوع گاف نواری، مستقیم و یا غیرمستقیم، میزان رسانندگی و مقدار گاف نواری اپتیکی، موقعیت تراز فرمی، نوع نیم‌رسانا و غیره به مطالعه ساختار الکترونی در این بخش می‌پردازیم. لذا پس از شبیه‌سازی نانوصفحه و یافتن ساختار اپتیمم توسط بسته محاسباتی، به محاسبه ساختار نواری با استفاده از هر دو کد محاسباتی سیستا و کوانتوم اسپرسو پرداخته شده‌است.

همان‌طور که می‌دانید در صورتی که کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت در یک نقطه اتفاق افتد گاف نواری مستقیم و در غیر این صورت غیرمستقیم خواهد بود. از طرفی میزان اختلاف کمینه نوار رسانش و بیشینه ظرفیت بیان‌گر مقدار انرژی ممنوعه و یا گاف نواری ماده خواهد بود که میزان آن رسانا، نیم‌رسانا و یا نارسانا بودن ماده را مشخص خواهد کرد. همچنین موقعیت تراز فرمی و چگونگی قرارگیری آن در بین خطوط ظرفیت و رسانش نوع نیم‌رسانا را مشخص می‌کند. به طور مثال در صورتی که تراز فرمی در فاصله‌ی کمتری از نوار رسانش نسبت به نوار ظرفیت قرار داشته باشد، بیان‌گر چگالی کمتر حفره‌ها نسبت به الکترون‌ها بوده و در نتیجه نیم‌رسانا نوع n می‌باشد.

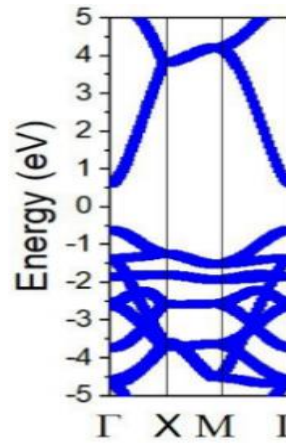
در این قسمت با شبیه‌سازی سلول واحد حجیم گسترش یافته در راستای صفحات [۱۱۰]، ابرسلول؛^۱ یا به عبارتی نانوصفحه [۱۱۰] دی‌اکسید قلع، مطابق شکل ۳-۱۳ الف) ساخته شده‌است. پس از واهلش سیستم، شکل ۳-۱۳ ب)، ساختار الکترونی، موقعیت تراز فرمی و میزان گاف نواری محاسبه شده‌است. ساختار نواری محاسبه شده با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو برای سلول واحد اولیه و صفحه [۱۱۰] گسترش یافته به ترتیب در شکل ۳-۱۲ الف و ب نمایش داده شده‌است. موقعیت تراز فرمی و میزان گاف نواری محاسبه شده برای نانوصفحه و مقادیر متناظر آن‌ها برای سلول واحد اولیه نیز با این کد محاسباتی در جدول ۳-۹ گزارش شده‌است.

جدول ۳-۹ گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای سلول واحد اولیه و نانوصفحه محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو

	موقعیت تراز فرمی (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	$E_f - E_v$ (eV)	گاف نواری (eV)
سلول واحد اولیه	۱۰/۲۳۰۸	۰/۶۳۷۲	۰/۶۰۲۸	۱/۲۴
نانوصفحه	-۱/۹۸۰۹	۰/۶۵۴۹	۰/۶۴۵۱	۱/۳۰

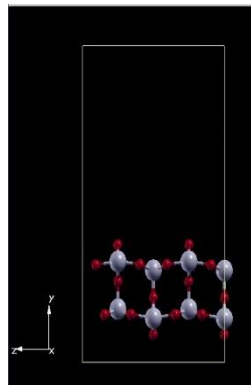


ب

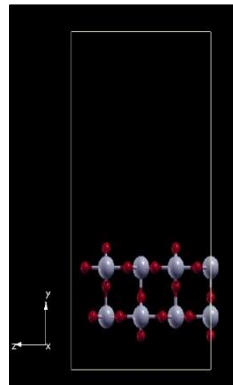


الف

شکل ۳-۱۲ ساختار نواری الف) سلول واحد اولیه و ب) صفحه [۱۱۰] محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو



ب



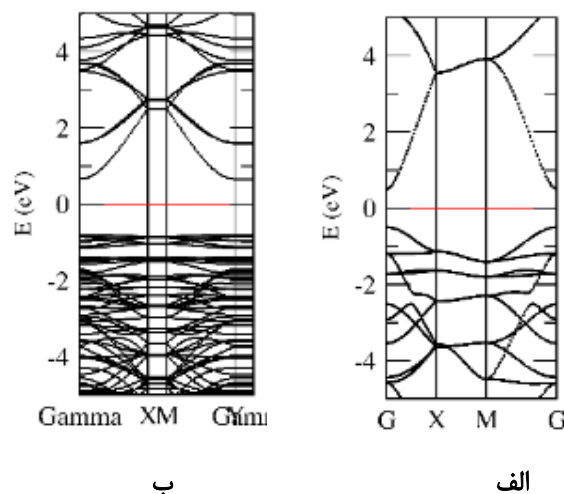
الف

شکل ۳-۱۳ صفحه [۱۱۰] الف) قبل و ب) بعد واهلش

در ادامه نیز موقعیت تراز فرمی و میزان گاف نواری محاسبه شده برای نانوصفحه و مقادیر متناظر آنها برای سلول واحد اولیه با کد محاسباتی سیستا در جدول ۳-۱۰ گزارش شده است و نمودار مربوط به ساختار نواری هر کدام، محاسبه شده با استفاده از این کد به ترتیب در شکل ۳-۱۴ الف و ب نمایش داده شده است.

جدول ۳-۱۰ گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای سلول واحد اولیه و نانوصفحه محاسبه شده با سیستا

گاف نواری (eV)	$E_f - E_v$ (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)
۱/۰۰۰۷	۰/۵۰۱۶	۰/۴۹۹۱	-۴/۷۹۶۳
۱/۴۶۷۶	۰/۸۱۴۹	۰/۶۵۲۷	-۵/۵۷۷۸



شکل ۳-۱۴ ساختار نواری الف) سلول واحد اولیه و ب) صفحه [۱۱۰] محاسبه شده با سیستا

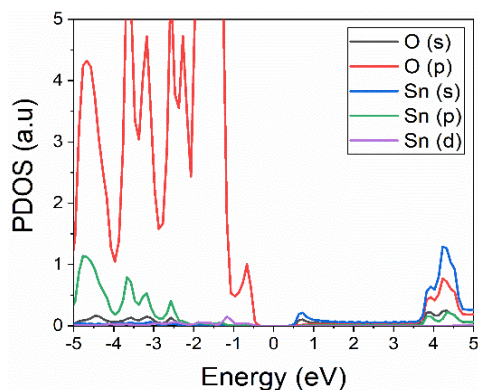
همانطور که در شکل ۳-۱۳ و ۳-۱۴ مشخص است ساختارهای الکترونی محاسبه شده با هر دو کد محاسباتی کاملاً مطابق با یکدیگر بوده و تنها در تخمین مقادیر انرژی گاف نواری و تراز فرمی تفاوت داشته اند.

۳-۵ محاسبه چگالی حالت‌های سلول واحد اولیه و نانوصفحه

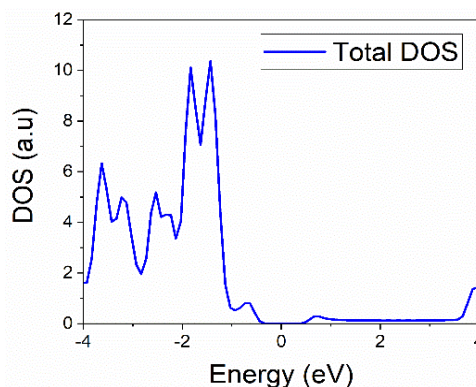
یکی از کمیات مهم در بررسی ویژگی‌های الکترونی، چگالی حالت‌های الکترونی ساختار می‌باشد. چگالی حالت‌های الکترونی در واقع بیان‌گر تعداد ترازهای الکترونی در دسترس در واحد حجم و در واحد انرژی می‌باشد. این کمیت چگونگی توزیع حالات الکترونی را در نوارهای ظرفیت و رسانش مشخص می‌کند. در صورت وجود اتم‌های مختلف در یک ساختار چگالی حالت‌های کلی^۱ برآیندی از چگالی حالت‌های جزئی^۲ مربوط به اوربیتال‌های هر اتم می‌باشد. با مقایسه چگالی حالت‌های کلی ترکیب و چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های موجود در ترکیب می‌توان به نقش اتم‌ها در شکل‌گیری نوارهای انرژی پی برد. همچنین از روی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها می‌توان سهم اوربیتال‌های هریک را در شکل‌گیری نوارهای انرژی اتم‌ها مشخص نمود. هر چه چگالی حالت‌ها بیشتر باشد بدین معنیست که حالت‌های الکترونی در دسترس بیشتر می‌باشد و هنگامی که چگالی حالت‌ها به مقدار صفر می‌رسد یعنی در آن مقادیر انرژی هیچ حالت قابل دسترسی برای الکترون وجود نداشته و بیان‌گر انرژی ممنوعه یا گاف نواری می‌باشد. در این بخش به محاسبه چگالی حالت‌های کلی و جزئی برای هر دو ساختار سلول واحد اولیه چهارگوشی روتایل و نانوصفحات [۱۱۰] دی‌اکسیدقلع با استفاده از دو کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و سیستا به تفکیک انجام شده و نتایج آن‌ها به ترتیب در شکل ۳-۱۵ و ۳-۱۶ گزارش شده‌است.

^۱Total Density of States (DOS)

^۲Partial Density of States (PDOS)

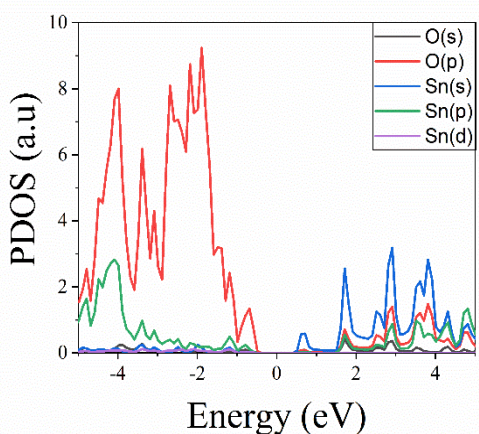


ب

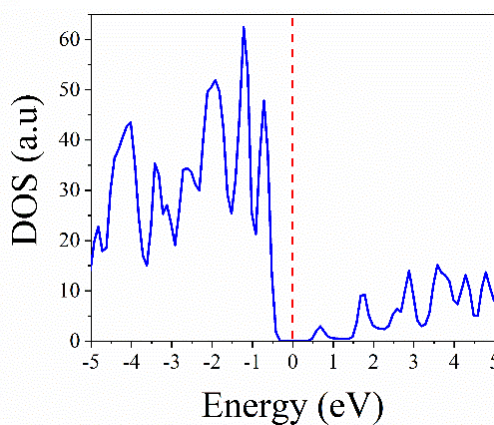


الف

شکل ۳-۱۵ چگالی حالت‌های الف) کلی و ب) جزئی سلول واحد اولیه محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو



ب

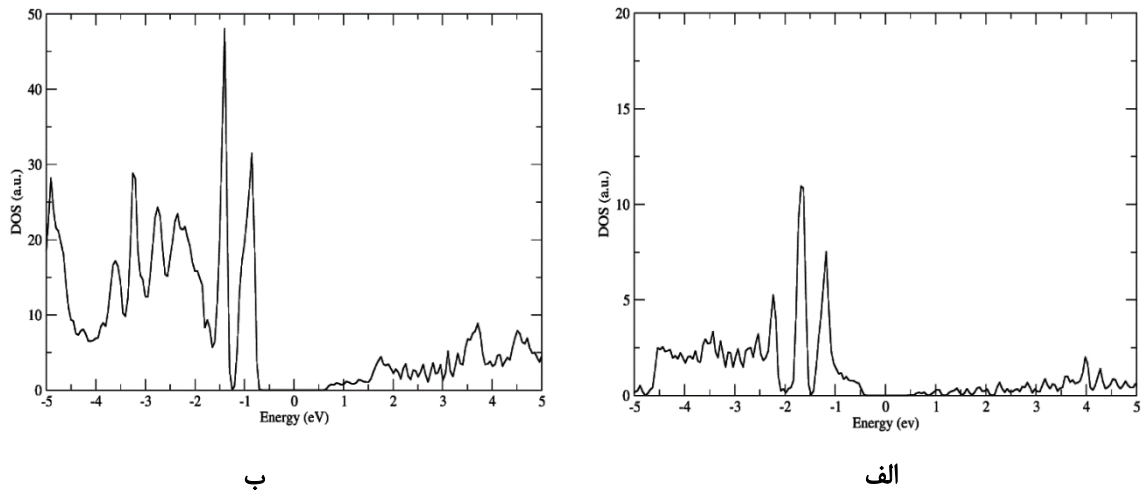


الف

شکل ۳-۱۶ چگالی حالت‌های الف) کلی و ب) جزئی نانوصفحه [۱۱۰] محاسبه شده با کوانتوم اسپرسو

با توجه به نتایج نمودارهای چگالی حالت‌های مربوطه، گاف نواری، تراز فرمی و تراکم زیاد حالت‌های الکترونی در لایه ظرفیت به درستی مشهود می‌باشد. و همچنین با بررسی نمودار چگالی حالت‌های جزئی درمی‌یابیم الکترون‌های اوربیتال p لایه ظرفیت اکسیژن بیشترین مشارکت را در لایه ظرفیت و الکترون‌های اوربیتال s لایه ظرفیت اتم قلع بیشترین میزان مشارکت را در رسانندگی ماده دارند. به همین رو همانطور که در فصل اول اشاره شد، ظرفیت دوگانه اتم‌های قلع، فاکتوری تعیین کننده در میزان رسانندگی و خواص الکترونی ماده می‌باشد، این اثربخشی به خوبی با نتایج نظری بدست آمده در

توافق است. در ادامه به محاسبه چگالی حالت‌های کلی برای سلول واحد اولیه و نانوصفحه با کد محاسباتی سیستا پرداخته شده و به ترتیب در شکل ۳-۱۷ الف و ب به نمایش در آمده‌است.







شکل ۳-۱۷ چگالی حالت‌های کلی (الف) سلول واحد اولیه و (ب) نانوصفحه [۱۱۰] محاسبه شده با سیستا

با مقایسه نتایج بدست آمده برای چگالی حالت‌های کلی برای هر دو ساختار سلول واحد و نانوصفحات [۱۱۰]، با اندکی اختلاف در میزان گاف نواری، توافق زیادی بین نتایج حاصل از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و سیستا دیده می‌شود. در هر دو مورد شاهد افزایش گاف نواری بر اثر گسترش سلول واحد به ابرسلول و همچنین افزایش فاصله نوار ظرفیت و نوار رسانش از تراز فرمی هستیم. این در حالیست که میزان تغییرات محاسبه شده برای تمام پارامترهای ذکر شده در دو کد محاسباتی متفاوت بوده است.

۳-۶ جذب مولکول‌های گازی به روی صفحه

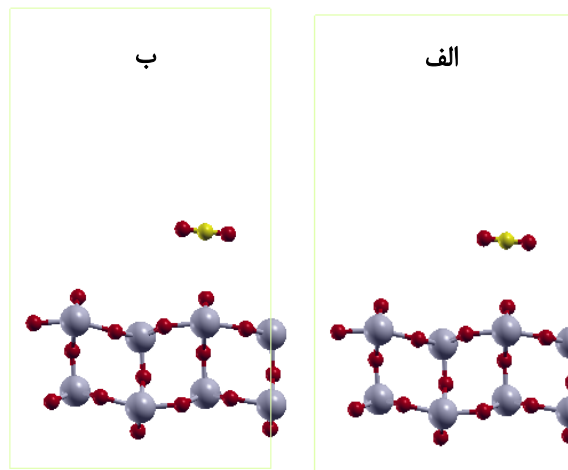
برای بررسی جذب سطحی مولکول‌های گازی به روی صفحه [۱۱۰] دی‌اکسیدقلع ابتدا به مدل‌سازی مولکول‌ها در فاصله ی مشخصی از پل اکسیژنی صفحات در این بخش پرداخته شده‌است. المان معرف هر عنصر در جدول ۳-۱۱ نمایش داده شده‌است.

جدول ۳-۱۱ معرفی اشکال اتم‌های تشکل دهنده ساختارها

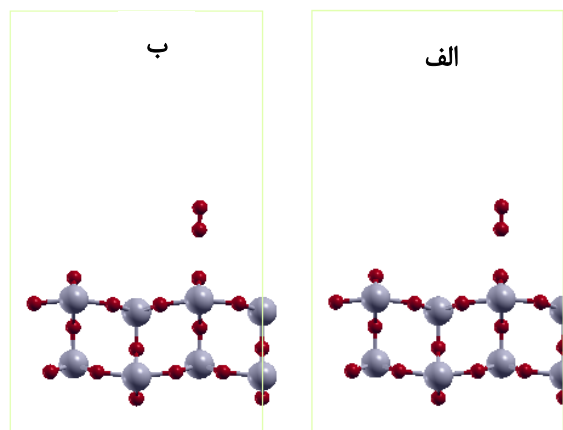
نام اتم	Sn	O	C	H
شکل اتم				

۳-۶-۱ مدلسازی جذب فیزیکی

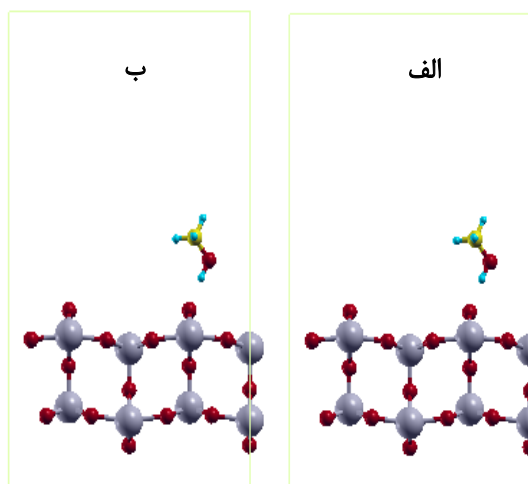
با توجه به مطالعات نظری پیشین در زمینه چگونگی جذب سطحی مولکول‌های گازی بروی صفحات [۱۱۰] که نتایج برخی از آن‌ها در فصل دوم قید شده‌است، پل اکسیژنی فعال‌ترین منطقه حسگری می‌باشد. در نتیجه با قرار دادن مولکول‌های گازی در این موقعیت به مدلسازی و واهلش کل سیستم با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو پرداخته شده‌است. در شکل ۳-۱۸، ۳-۱۹ و ۳-۲۰ ساختار قبل و بعد از واهلش به ترتیب برای گاز متانول، اکسیژن و دی‌اکسیدکربن آمده‌است. با توجه به تغییرات جزئی در ساختار سیستم و عدم تشکیل پیوند گاز با سطح تمامی گازها به صورت فیزیکی جذب سطح شده‌اند که با نتایج بدست آمده حاصل از انرژی جذب در بخش بعد در توافق می‌باشد.



شکل ۳-۱۸: جذب سطحی مولکول گازی CO₂ (الف) قبل و (ب) پس از واهلش



شکل ۳-۱۹: جذب سطحی مولکول گازی O₂ (الف) قبل و (ب) پس از واهلش



شکل ۳-۲۰: جذب سطحی مولکول گازی متانول (الف) قبل و (ب) پس از واهلش

۳-۶-۲ محاسبه انرژی جذب مولکول گازی به روی صفحه [۱۱۰] دی‌اکسید قلع

انرژی جذب میزان انرژی آزاد شده توسط سیستم بر اثر پدیده جذب می‌باشد. از آنجایی که سیستم به طور طبیعی به گذار به حالت‌هایی با انرژی کمتر تمایل دارد، هرچه میزان انرژی جذب بیشتر باشد، جذب قوی‌تری رخ خواهد داد. بنابراین برای بررسی کیفیت حسگری ماده برای هر گاز مقدار انرژی جذب عاملی بسیار تعیین کننده می‌باشد. انرژی جذب برای هر سیستم صفحه و گاز، به صورت معادله ۳-۲۰ محاسبه می‌گردد که نتایج حاصل از آن برای مولکول‌های گازی متانول، اکسیژن و دی‌اکسید کربن، با استفاده از دو کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و سیستا در این بخش گزارش شده‌است.

$$E_{ads} = E_{nanosheet+molecule} - (E_{nanosheet} + E_{molecule}) \quad ۳-۲۰$$

در این معادله E_{ads} انرژی جذب، $E_{nanosheet+molecule}$ میزان انرژی کل سیستم نانوصفحه و مولکول گازی پس از جذب، $E_{nanosheet}$ و $E_{molecule}$ نیز به ترتیب انرژی کل نانوصفحه و مولکول گازی می‌باشند.

در این بخش برای یافتن انرژی کل مولکول و واهلش آن به عنوان ساختاری تکرار شونده، از طرفین مولکول به میزان ۱۵ آنگستروم خلا در نظر گرفته شده‌است تا از برهم‌کنش واحدهای تکرار شونده با یکدیگر جلوگیری شود. پس از واهلش ساختار و مولکول و کل سیستم به تمامی، میزان انرژی کل هر کدام و در آخر میزان انرژی جذب آن، محاسبه شده از معادله ۳-۲۰، با استفاده از دو کد محاسباتی سیستا و کوانتوم اسپرسو در جداول ۳-۱۲ و ۳-۱۳ گردآوری شده‌اند.

جدول ۳-۱۲ انرژی جذب مولکول‌های گازی بروی سطح نانوصفحه دی‌اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

مولکول گازی	$E_{molecule}$ (eV)	$E_{nanosheet}$ (eV)	$E_{nanosheet+molecule}$ (eV)	E_{ads} (eV)
CH ₃ OH	-۶۳/۹۱۱۶۴۲۹۳۵	-۸۳۰/۲/۴۴۳۵۳۰۴۳	-۸۳۶۶/۴۵۲۱۶۷۱۸	-۰/۰۹۶۹۹۳۸۱۵
O ₂	-۸۱/۹۵۳۶۶۴۵۲۶۱	-۸۳۰/۲/۴۴۳۵۳۰۴۳	-۸۳۸۴/۶۵۴۱۵۳۱۱	-۰/۲۵۶۹۵۸۱۵۴
CO ₂	-۱۰۰/۴۲۶۸۷۳۵۳۳۲	-۸۳۰/۲/۴۴۳۵۳۰۴۳	-۸۴۰/۲/۹۷۲۰۳۶۶۸	-۰/۱۰۱۶۳۲۷۱۷

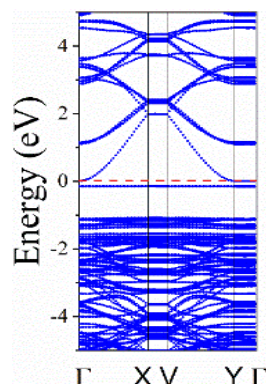
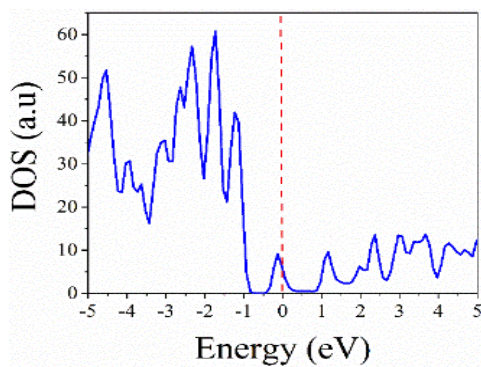
جدول ۳-۱۳ انرژی جذب مولکول‌های گازی بروی سطح نانوصفحه دی‌اکسید قلع با کد محاسباتی سیستا

مولکول گازی	$E_{\text{molecule}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{nanosheet}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{nanosheet+molecule}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{ads}} \text{ (eV)}$
CH_3OH	-۶۷۱/۶۷۱۱۴۹	-۱۵۹۹۶/۲۰۹۳۵۹	-۱۶۶۶۸/۲۱۲۱۸۷	-۰/۳۳۱۶۷۹
O_2	-۸۸۶/۷۷۳۷۰۰	-۱۵۹۹۶/۲۰۹۳۵۹	-۱۶۸۸۳/۱۷۵۵۹۲	-۰/۱۹۲۵۳۳
CO_2	-۱۰۵۳/۸۰۹۹۸۹	-۱۵۹۹۶/۲۰۹۳۵۹	-۱۷۰۵۰/۰۱۷۶۷۰	۰/۰۰۱۶۷۸

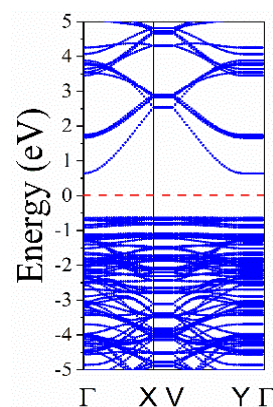
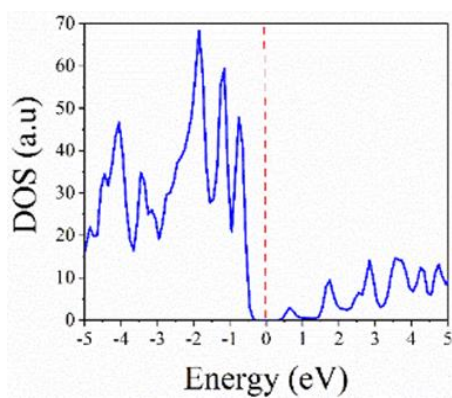
با توجه به جدول ۳-۱۲ و ۳-۱۳، در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو اکسیژن دارای بیشترین مقدار انرژی جذب بوده است و در کد محاسباتی سیستا گاز متانول دارای بیشترین مقادیر انرژی جذب می‌باشد. این در حالیست که در محاسبات حاصل از این کد انرژی جذب برای گاز کربن دی‌اکسید عددی مثبت بوده که بیانگر آنست که جذب برای این مولکول به روی سطح ماده اتفاق نمی‌افتد. تفاوت در نتایج محاسبات برای این دو کد ناشی از در نظر گرفتن نیروهای واندروالس در کد محاسباتی سیستا بوده که انتظار می‌رود نتایج دقیق‌تری را نسبت به کد دیگر پیش‌بینی کرده‌باشد.

۳-۷ مطالعه خواص الکترونی پس از جذب گاز

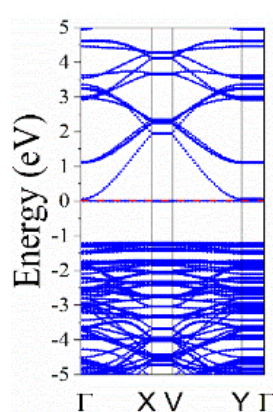
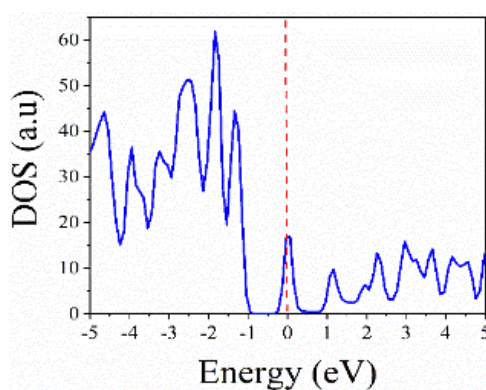
جذب گاز بر سطح ماده با انتقال بار همراه است، در نتیجه بر رسانندگی و ساختار الکترونی مؤثر خواهد بود. لذا میزان تغییرات ویژگی‌هایی همچون ساختار نواری، گاف انرژی و چگالی حالت‌ها بر اثر جذب گاز، می‌تواند سنجشی از میزان حسگری ماده برای گاز هدف باشد. در این بخش به محاسبه ساختار الکترونی و چگالی حالت‌ها پس از جذب گاز به ترتیب با دو کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و سیستا پرداخته شده است.



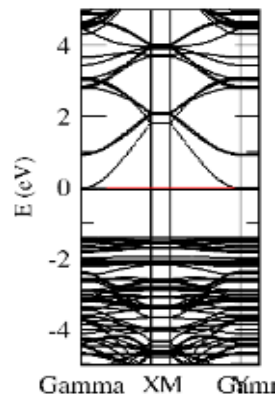
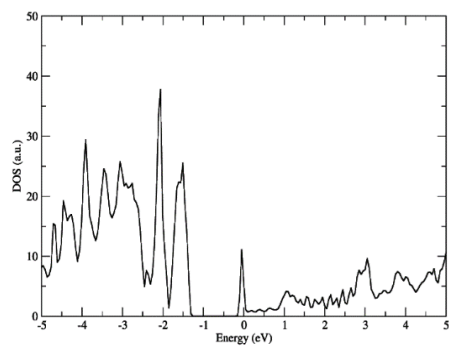
شکل ۳-۲۱ ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پس از جذب مولکول CH_3OH با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو



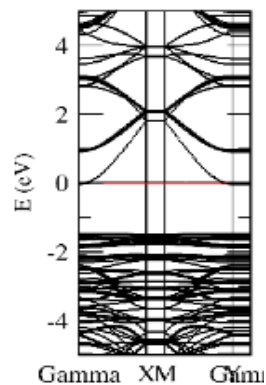
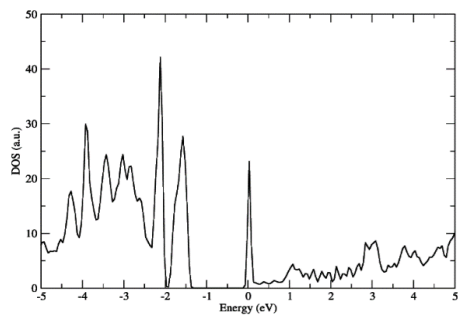
شکل ۳-۲۲ ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پس از جذب مولکول O_2 با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو



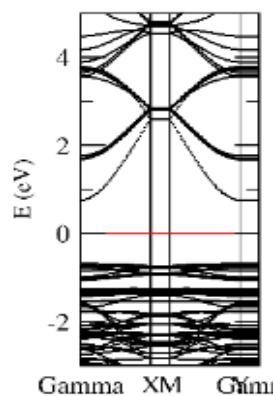
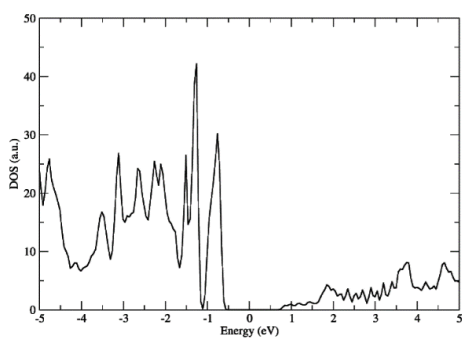
شکل ۳-۲۳ ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پس از جذب مولکول CO_2



شکل ۳-۲۴ ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پس از جذب مولکول CH_3OH با کد محاسباتی سیستم



شکل : شکل ۳-۲۵ ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پس از جذب مولکول O_2 با کد محاسباتی سیستم



شکل : شکل ۳-۲۶ ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پس از جذب مولکول CO_2 با کد محاسباتی سیستم

نتایج نشان می‌دهد ساختار الکترونی و چگالی حالت‌های محاسبه شده در هر مورد جذب، در دو کد محاسباتی بسیار شبیه و مطابق یکدیگر می‌باشد. با نگاهی دقیق‌تر در نتایج دو بسته محاسباتی در می‌یابیم که گاف نواری ساختار پس از جذب گازهای متانول و اکسیژن به حدود صفر رسیده‌است این در حالیست پس از جذب دی‌اکسیدکربن تغییرات چندانی در میزان گاف نواری رخ نداده‌است.

۳-۸ مطالعه انتقال بار بین صفحه و مولکول

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، در حین فرآیند جذب، بار الکترونی بین ماده و مولکول‌های گاز هدف تبادل می‌شود، که مقدار بار انتقال یافته بیانگر برهم‌کنش و در نتیجه جذب بیشتر مولکول و سطح ماده بوده‌است. با محاسبه مقدار بار مولکول گازی منزوی و همچنین مقدار بار مولکول پس از جذب، و در نظر گرفتن اختلاف این مقادیر به میزان بار انتقالی از ماده به مولکول و یا از مولکول به سطح ماده، پی خواهیم برد. در ادامه محاسبات انجام شده توسط هر دو کد گزارش شده‌است. در اینجا علامت منفی بیانگر انتقال بار از صفحه به مولکول و علامت مثبت بار انتقالی به معنای انتقال بار از مولکول به صفحه می‌باشد. در ادامه به محاسبه میزان بار انتقالی بر اثر جذب مولکول به روی صفحات دی‌اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و سیستا و ذکر نتایج آن‌ها به ترتیب در جدول ۳-۱۴ و ۳-۱۵ پرداخته شده‌است.

جدول ۳-۱۴ میزان بار انتقالی بر اثر جذب مولکول به روی صفحات دی‌اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

مولکول گازی	(e) بار مولکول تنها	(e) بار مولکول در کنار صفحه	(e) بار انتقالی
CH ₃ OH	۱۴	۱۳/۸۴۸۴	۰/۱۵۱۵
O ₂	۱۲	۱۱/۹۲۵۹	۰/۰۷۴۱
CO ₂	۱۶	۱۶/۰۰۴۳۵	-۰/۰۰۴۳۵

جدول ۳-۱۵ میزان بار انتقالی بر اثر جذب مولکول به روی صفحات دی اکسید قلع با کد محاسباتی سیستا

مولکول گازی	(e) بار مولکول تنها	(e) بار مولکول در کنار صفحه	(e) بار انتقالی
CH ₃ OH	۱۴	۱۴/۰۱۸	-۰/۰۱۸
O ₂	۱۲	۱۱/۸۸۵	۰/۱۱۵
CO ₂	۱۶	۱۶/۰۰۵	-۰/۰۰۵

همانطور که می‌بینید، در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو در جذب سطحی متانول بیشترین میزان بار منتقل شده است و در کد محاسباتی سیستا گاز اکسژن دارای بیشترین میزان بار انتقالی می‌باشد. این در حالیست که در محاسبات حاصل از این کد انرژی بار انتقالی برای گاز کربن دی‌اکسید در حدود صفر بوده است.

۳-۹ مطالعه خواص اپتیکی و حسگری

همانطور که مطالعات نشان می‌دهد پارامترهای تاثیرگذار بسیاری در سنجش ویژگی حسگری وجود دارد که برای بحث و نتیجه گیری پیرامون آن‌ها، در این بخش به جمع‌بندی، مقایسه و تفسیر داده‌های بدست آمده حاصل از هر دو کد محاسباتی خواهیم پرداخت.

جدول ۳-۱۶ بررسی خواص حسگری صفحه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

مولکول گازی	انرژی جذب (eV)	بار انتقالی (e)	E _g نانوصفحه خالص (eV)	E _g پس از جذب (eV)	تغییرات E _g
CH ₃ OH	-۰/۰۹۶۹۹۳۸۱۵	۰/۱۵۱۵	۱/۳	۰	۱/۳
O ₂	-۰/۲۵۶۹۵۸۱۵۴	۰/۰۷۴۱	۱/۳	۰/۰۵۷۸	۱/۲۴۲۲
CO ₂	-۰/۱۰۱۶۳۲۷۱۷	-۰/۰۰۴۳۵	۱/۳	۱/۲۸۱	۰/۰۱۹

جدول ۳-۱۷ بررسی خواص حسگری صفحه دی اکسید قلع با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

نوع جذب	فاصله جذب A°	تعییرات E_f	E_f بعد از جذب (eV)	E_f نانوصفحه (eV)	مولکول گازی
فیزیکی	۲/۰۱۳	-۰/۱۸۸	-۲/۱۶۸۹	-۱/۹۸۰۹	CH ₃ OH
فیزیکی	۲/۷۴۶	۰/۸۲۰۵	-۱/۱۶۰۴	-۱/۹۸۰۹	O ₂
فیزیکی	۳/۰۷۱	۰/۱۳۱۹	-۱/۸۴۹۰	-۱/۹۸۰۹	CO ₂

با توجه به جدول ۳-۱۶ و ۳-۱۷، در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو بیشترین مقادیر انرژی جذب مربوط به جذب گازهای اکسیژن بوده، از طرفی بیشترین و کمترین میزان بار انتقالی به ترتیب در طی فرآیند جذب گاز متانول و کربن دی اکسید می‌باشد. بیشترین میزان تغییرات گاف نواری نیز مربوط به جذب گاز متانول و کمترین میزان تغییرات مربوط به گاز کربن دی اکسید بوده است.

در نتیجه با نگاهی دقیق به جدول و بررسی مقادیر کمینه و بیشینه پارامترهای اصلی، در می‌یابیم که در طی فرآیند جذب گاز متانول، بیشترین میزان بار انتقالی و بیشترین میزان تغییرات گاف نواری رخ می‌دهد به طوری که ماده پس از جذب گاز متانول گاف نواری به صفر تقلیل یافته است. همچنین گاز کربن دی اکسید در طی فرآیند جذب کمترین میزان بار انتقالی و تغییرات گاف نواری را داشته است. در نتیجه گاز متانول بیشترین برهم کنش با ماده و اثر بخشی در رسانندگی را داشته است و گاز کربن دی اکسید کمترین آن‌ها را.

لذا با توجه به نتایج کلی حاصل از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو این انتظار می‌رود حسگر دی اکسید قلع حسگر ضعیفی برای کربن دی اکسید و حسگر قوی‌تری برای گاز متانول نسبت به سایر گازهای نام‌برده باشد. باید توجه داشت تمام فرآیندهای جذب با توجه به انرژی جذب کوچک و ساختار سیستم پس از واهلش فیزیکی پیش‌بینی شده است.

جدول ۳-۱۸ انرژی جذب مولکول‌های گازی بروی سطح نانوصفحه [۱۱۰] دی اکسید قلع با کد محاسباتی سیستا

تغییرات E_g	E_g پس از جذب (eV)	E_g نانو صفحه خالص (eV)	بار انتقالی (e)	انرژی جذب (eV)	مولکول گازی
۱/۴۶۷۶	۰	۱/۴۶۷۶	-۰/۰۱۸	۰/۳۳۱۶۷۹-	CH ₃ OH
۱/۴۳۰۶	۰/۰۳۷	۱/۴۶۷۶	۰/۱۱۵	۰/۱۹۲۵۳۳-	O ₂
۰/۰۲۲۱	۱/۴۴۵۵	۱/۴۶۷۶	-۰/۰۰۵	۰/۰۰۱۶۷۸	CO ₂

نوع جذب	فاصله جذب A°	تغییرات E_f	E_f بعد از جذب (eV)	E_f نانوصفحه (eV)	مولکول گازی
فیزیکی	۱/۷۱۵	۰/۶۵۷۱۷۳	-۴/۹۲۰۶۲۷	-۵/۵۷۷۸	CH ₃ OH
فیزیکی	۲/۶۱۹	۰/۸۷۱۵۸۹	-۴/۷۰۶۲۱۱	-۵/۵۷۷۸	O ₂
فیزیکی	۳/۳۱۵	-۰/۱۴۰۸۲۷	-۵/۷۱۸۶۲۷	-۵/۵۷۷۸	CO ₂

با توجه به نتایج محاسبات انجام شده توسط کد محاسباتی سیستا در جدول ۳-۱۸، بیشترین تا کمترین مقادیر انرژی جذب به ترتیب مربوط به جذب گازهای متانول، اکسیژن و کربن دی‌اکسید بوده، از طرفی بیشترین و کمترین میزان بار انتقالی به ترتیب در طی فرآیند جذب گاز اکسیژن و کربن دی‌اکسید می‌باشد و درست مانند نتایج محاسبه تغییرات گاف نواری توسط کد کوانتوم اسپرسو، بیشترین میزان تغییرات گاف نواری نیز مربوط به جذب گاز متانول و کمترین میزان تغییرات مربوط به گاز کربن دی-اکسید بوده‌است.

در نتیجه با نگاهی دقیق به جدول و بررسی مقادیر کمینه و بیشینه پارامترهای اصلی، در می‌یابیم که در طی فرآیند جذب گاز متانول، بیشترین میزان بار انتقالی و بیشترین میزان تغییرات گاف نواری رخ می‌دهد به طوری که ماده پس از جذب گاز متانول کاملاً رسانا شده و گاف نواری به صفر تقلیل یافته است. همچنین گاز کربن دی‌اکسید در طی فرآیند جذب کمترین میزان انرژی جذب و تغییرات گاف نواری را داشته‌است.

لذا نتایج کلی حاصل از کد محاسباتی سیستا در توافق با نتایج کوانتوم اسپرسو بوده و این انتظار می‌رود حسگر دی‌اکسید قلع حسگر ضعیفی برای کربن دی‌اکسید و حسگر قوی‌تری برای گاز

متانول نسبت به سایر گازهای نامبرده باشد. قابل ذکر است تمام فرآیندهای جذب در این کد محاسباتی نیز، با توجه به انرژی جذب کوچک و ساختار سیستم پس از واهلش، جذب فیزیکی پیش‌بینی شده‌است. باید توجه داشت همان‌طور که گفته شد، در کد محاسباتی سیستم تأثیر نیروهای واندروالس در شبه پتانسیل‌های مورد استفاده اعمال شده‌است در حالی که در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو در نظر گرفته نشده‌است، از این‌رو تفاوت در نتایج کاملاً مورد انتظار بود. از طرفی به دلیل در نظر گرفتن نیروهای بین مولکولی واندروالس در کد محاسباتی سیستم انتظار محاسبات و در نتیجه پیش‌بینی نتایج تجربی دقیق‌تر را داریم. برای بررسی میزان توافق نتایج نظری و تجربی در فصل بعد به ساخت و لایه‌نشانی دی‌اکسید قلع و مطالعه خواص حسگری آن در مقابل گازهای متانول، اکسیژن و اتانول پرداخته شده‌است.

فصل چهارم:

ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی تجربی خواص مسکری نانوساختارهای دی‌اکسید قلع

۴-۱ مقدمه

در این فصل به معرفی روش ساخت، لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی صفحات نانو ساختار دی‌اکسید قلع، قطعات حسگری تولید شده در این پژوهش و بررسی خاصیت حسگری آن‌ها پرداخته می‌شود. ابتدا به توضیح مختصری درباره‌ی شیوه‌ی ساخت و ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوذرات تولید شده به روش سولوترمال پرداخته شده‌است. سپس صفحات نانو ساختار لایه‌نشانی شده به روش‌های کندوپاش^۱ لایه‌نشانی چرخشی^۲ و تبخیر حرارتی در خلا^۳ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در آخر پس از توضیح چگونگی مشخصه‌یابی قطعات حسگری، چگونگی برهم‌کنش و پاسخ حسگری آن‌ها به گازهای متانول، منوکسید کربن و اکسیژن در حضور هوا بررسی شده‌است.

همانطور که پیش‌تر گفته شد با توجه به کاربردهای فراوان لایه‌های نازک در تحقیقات علمی، صنعت، پزشکی و غیره، روش‌های رشد و ساخت آنها بسیار متنوع و مورد مطالعه بوده‌است. برخی از آن‌ها عبارتند از روش اسپری حرارتی، هیدرو/سولوترمال، سل-ژل، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، تبخیر حرارتی فیزیکی، کندوپاش می‌باشد که می‌توان آنها را به دو دسته‌ی کلی روش‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد. در این بین روش‌هایی از جمله انباشت بخار شیمیایی، کندوپاش، روش قوس الکتریکی و... برای ساخت لایه‌های نازک با کیفیت بالا استفاده می‌شوند که بسیار هزینه‌بر و پیچیده می‌باشند. از طرفی برخی دیگر مانند روش‌های سل-ژل، هیدرو/سولوترمال، تبخیر حرارتی فیزیکی و اسپری حرارتی ساده و اقتصادی بوده اما امکان کنترل برخی شرایط رشد و لایه‌نشانی را ندارند. در نتیجه با توجه به امکانات و هدف پژوهش، انتخاب متفاوتی می‌توان داشت. در این پژوهش با هدف ساخت صفحات نانو ساختار دی‌اکسید قلع با فاز روتایل و ساختار چهارگوشی، با بیشینه صفحات [۱۱۰] برای شباهت هرچه بیشتر با نانو ساختار شبیه‌سازی شده در فصل قبل و مقایسه‌ی خواص آن‌ها به انتخاب روش‌های

^۱Sputtering

^۲Spin Coating

^۳Thermal Evaporation Deposition

لایه‌نشانی پرداخته شده‌است. همچنین هزینه کم، یکنواختی نسبتاً بالا سادگی در ساخت از جمله موارد مهم در این پژوهش بوده است، در نتیجه از روش‌های سولوترمال، پوشش‌دهی چرخشی، کندوپاش و لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی پیشنهاد شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌است که پس از توضیح مختصری درباره هر کدام از این روش‌ها به بررسی خواص مواد سنتز شده پرداخته شده‌است.

۴-۲ ساخت نانوذرات دی‌اکسید قلع به روش سولوترمال

در دهه‌های اخیر از روش هیدرو/سولوترمال برای رشد و ساخت نانوبلورها بسیار استفاده می‌شود. زمانی که از آب به عنوان حلال استفاده شود، فرآیند را هیدروترمال و هنگامی که از سایر حلال‌ها استفاده می‌شود فرآیند را سولوترمال می‌نامند. با استفاده از این روش، ترکیبات و عناصر مختلفی از جمله اکسیدها، کالکوژناید‌ها و فلزات در طیف وسیعی از نانوساختارهایشان تولید می‌شوند، نانوساختارهایی عمدتاً از نوع نانوسیم، نانومیل، نانولوله، نانوتیوب، نانوکره‌های تو پر و تو خالی، نانومکعب و نانونقطه. در این روش پارامترهای موثر بسیاری برای تعیین چگونگی رشد نانوساختارها، شکل، اندازه و در نتیجه خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها وجود دارد، از جمله نوع حلال، pH، دما و زمان واکنش. [۳۴،۳۵، ۵،۳۰،۳۳]

در طی فرآیند هیدرو/سولوترمال، با انجام واکنش در اتوکلاو، شرایطی برای ساخت ماده در دمای بسیار بالاتر از نقطه جوش محلول اولیه فراهم می‌شود. اتوکلاو، ظرف در بسته و بسیار محکمی است، که شامل ظرف فولادی خارجی و تفلونی داخلی می‌باشد، در آن امکان کنترل دقیق دما وجود دارد. از آنجایی که تفلون تا حدود دمای ۲۲۰ درجه را تحمل می‌کند معمولاً آزمایشات به این روش در این دما و یا دماهای پایین‌تر انجام می‌گیرد. فشار داخل ظرف نیز ناشی از تبخیر حلال در نقطه جوش می‌باشد که بستگی به نوع حلال و میزان محلول موجود در اتوکلاو دارد. در فرآیند هیدرو/سولوترمال در شرایط معمول که محفظه بین ۵۰ تا ۸۰ درصد پر شده باشد، فشار در حدود GP ۰,۲ تا ۰,۳ خواهد بود.

در روش‌های هیدرو/سولوترمال حلال‌هایی مانند اتانول، تولوئن، گلیکول، آب و یا ترکیبی از دو نوع آن‌ها به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند که انتخاب هر کدام تاثیر بسزایی در فاکتورهای نانوساختارهای تولید شده نهایی خواهد داشت. به طور مثال با ترکیب دو حلال آب و اتانول می‌توان تنها با تغییر درصد حجمی هر کدام به نانوساختارهای متفاوتی از یک ماده دست یافت. زیرا در محلول آب به تنهایی شبکه پیوندهای هیدروژنی به طور یکنواخت در محلول وجود دارد، این در حالیست که در مخلوط آب و اتانول پیوندهای هیدروژنی به صورت خوشه‌های غیر یکنواخت درآمده و باعث ترغیب مولکول‌ها به خودآرایی و تجمع در ابعاد بزرگتر می‌شود. همچنین در این روش ساخت، مطالعه‌ی ارتباط دما و فشار و تغییرات ضریب دی‌الکتریک ماده در حین انجام فرآیند نکته مهمی برای دریافتن چگونگی تشکیل و رشد بلورها می‌باشد که در مرجع [۵] به تفصیل به آن پرداخته شده‌است. برای سنتز نانوبلورهای دی‌اکسیدقلع به روش هیدرو/سولوترمال راه‌های مختلفی وجود دارد که برخی از آنها در مراجع ۳۳ الی ۳۷ معرفی شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش برای ساخت نانوذرات دی‌اکسیدقلع به روش سولوترمال، از ماده اولیه کلریدقلع (SnCl_4) استفاده شده‌است. طبق واکنش‌های شیمیایی قید شده در معادلات ۴-۱ الی ۴-۴، طی فرآیند سولوترمال دی‌اکسیدقلع و محصول جانبی NH_4Cl تولید می‌شود که انتظار می‌رود با انجام فرآیند شستشو خارج شده و محصول نهایی خالص‌سازی شود.





شکل ۴-۱: فلوجارت مراحل سنتز ماده به روش سولوترمال

در بخش آزمایشگاهی و ساخت تجربی ماده، ابتدا به ۳,۵ گرم محلول کلرید قلع ۰,۱ مولار ۴۰ سی سی اتانول و ۴۰ سی سی اب سه بار تقطیر افزوده شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به خوبی حل شد. محلول بدست آمده بسیار اسیدی بوده و pH حدود ۰,۵ داشته است. سپس با استفاده از آمونیاک (Ammonia Solution 25%, Merck) محلول را قلیایی کرده و به pH ۹ رسیده شد. پس از ۳۰ دقیقه حمام روغن در دمای ۷۰ درجه، محلول با استفاده از راکتور در کوره تحت دمای ۱۸۰ درجه با طول زمان متفاوت به عنوان عامل متغیر، قید شده در جدول ۴-۱ پخت شد. پس از سرد شدن محلول در دمای اتاق با شستشوی مکرر آن توسط آب و اتانول کلر و سایر محصولات جانبی واکنش خارج شد. در آخر ماده بدست آمده در دمای اتاق خشک و خرد شد. در شکل ۴-۱ مراحل ساخت ماده به صورت

فلوچارت و در شکل ۲-۴ الف) تصویر نمونه پودری سنتز شده آمده‌است. در این مرحله دو نمونه‌ی H1 و H2 به روش سولوترمال با زمان پخت متفاوت و مشخصات قید شده در جدول ۴-۱ قید شده‌است.

جدول ۴-۱ مشخصات ساخت نمونه‌های H1 و H2

نام نمونه	دمای پخت	زمان پخت
H1	۱۸۰ (C)	۲۴ ساعت
H2	۱۸۰ (C)	۱۸ ساعت



شکل ۲-۴ الف) تصویر پودر اولیه در میکروسکوپ نوری (ب) آون و (پ) رآکتور استیل و ظرف تفلونی داخلی

در شکل ۲-۴ الف) تصویر میکروسکوپ نوری پودر نهایی سنتز شده نمونه H1 را در کنار تجهیزات مورد استفاده از جمله (ب) آون، شرکت سازنده MEMMERT موجود در آزمایشگاه عملیات حرارتی دانشگاه صنعتی شاهرود (پ) رآکتور استیل و ظرف تفلونی داخلی مشاهده می‌کنید. نمونه پودری یکنواخت، متخلخل و به رنگ سفید بوده‌است که کاملاً مشابه نمونه‌های تجاری دی‌اکسیدقلع می‌باشد.

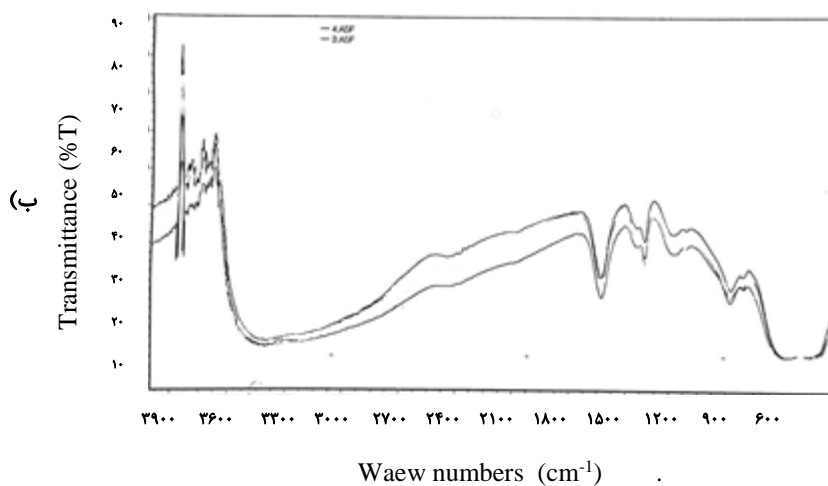
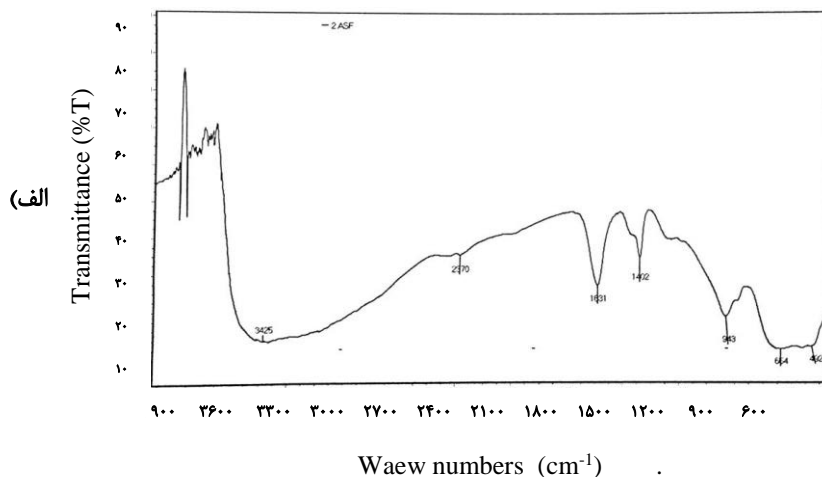
۳-۴ بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوذرات ساخته شده به روش سولوترمال

به منظور تشخیص شباهت ماده ساخته شده با نانوصفحه مدل سازی شده و همچنین بررسی چگونگی سازوکار قطعات حسگری نیاز به مشخصه یابی و روشن شدن ویژگی های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی مواد می باشد. در این مطالعه، با هدف تشخیص ریخت شناسی سطح، صفحات میلر تشکیل شده و درصد استوکیومتری یک بودن درصد عناصر تشکیل شده، تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شده است. در این بخش برای مشخصه یابی نمونه H1 علاوه بر آنالیزهای نام برده شده، به مشخصه یابی توسط طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش (UV-visible) نیز پرداخته شده است، که در ادامه نتایج قید شده است.

طیف سنجی مادون قرمز اطلاعات بسیاری درباره ی ساختار ترکیبات موجود در مواد در اختیار ما می گذارد. این نوع طیف سنجی، که از متداول ترین روش های مشخصه یابی مواد می باشد، کاربرد بسیاری در زمینه شناسایی گروه های عاملی^۱ و در نتیجه گونه های مولکولی آلی دارد. به عبارت دیگر، این نوع طیف سنجی می تواند گروه های عاملی مختلف موجود بر روی ترکیبات مولکولی را شناسایی کرده و در نتیجه ساختار احتمالی ترکیبات را به ما نشان دهد. در این پژوهش پس از انجام فرآیند سولوترمال، ابتدا به منظور ایجاد اطمینان از تشکیل دی اکسید قلع با خلوص قابل قبول، پودر اولیه سنتز شده مورد آنالیز FTIR توسط دستگاه طیف سنجی مادون قرمز شرکت Rayleigh موجود در آزمایشگاه شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود قرار گرفت. در ادامه شکل ۳-۴ نمودار طیف مادون قرمز نمونه الف (H1 و ب) H1 و H2 را در کنار یکدیگر نشان می دهد.

^۱Fourier-Transform InfraRed Spectroscopy

^۲Functional Groups

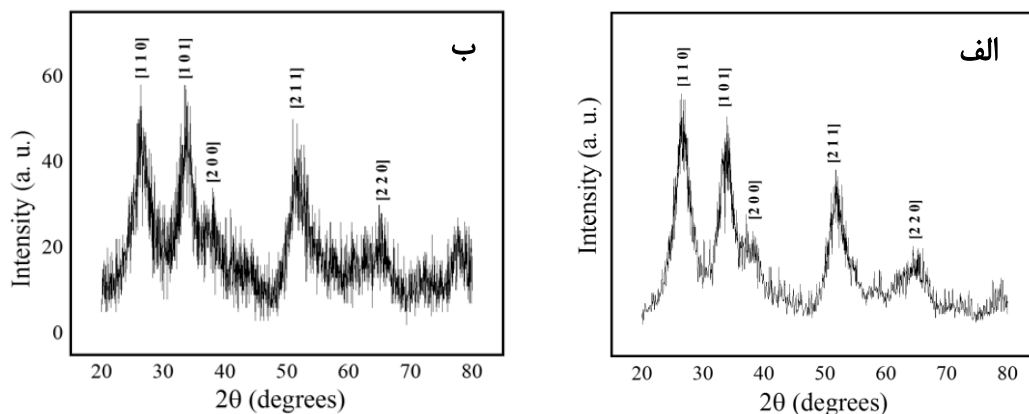


شکل ۳-۴ نمودار طیف سنجی مادون قرمز نمونه پودری الف) *H1* و ب) هر دو نمونه *H1* و *H2*

با توجه به نمودار FTIR نمونه *H1* در شکل ۳-۴ الف) پیک‌های مادون قرمز ناشی از نوسانات اصلی پیوندهای دی‌اکسید قلع مانند پیک 664 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای Sn-O-Sn و پیک در cm^{-1} 462 مربوط به ارتعاش پیوند O-Sn-O بیان کننده تشکیل ساختار دی‌اکسید قلع و همچنین با توجه به پیک‌های 1631 cm^{-1} و 3425 cm^{-1} مربوط به پیوندهای آب، بیانگر جذب سطحی رطوبت و بخار آب در نمونه پودری می‌باشد. که کاملاً قابل انتظار و مطابق با نتایج قید شده در مراجع [۶ و ۳۶] می‌باشد.

XRD یا همان پراش پرتو ایکس^۱ روش قدیمی و پرکاربرد در بررسی ویژگی‌های بلورها است. شدت پرتو ایکس بازتابیده از بلور، بر اثر پراش پرتو ایکس توسط شبکه تکرارشونده بلوری، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت پرتو پراشیده شده بسیار کم می‌باشد. این رفتار ناشی از آرایش تناوبی بلور و خاصیت موجی پرتو ایکس است. زاویه هر قله مرتبط با فاصله بین صفحات بلوری ماده و هر کدام از قله‌ها بیانگر صفحه‌ای خاص از جهت رشد ماده در حین ساخت می‌باشد. با تحلیل طیف پراش پرتو ایکس نمونه می‌توان به اطلاعاتی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلور، تعیین اندازه بلور و دانه‌ها، جهت‌گیری بلور، نقایص شبکه و غیره دست یافت.

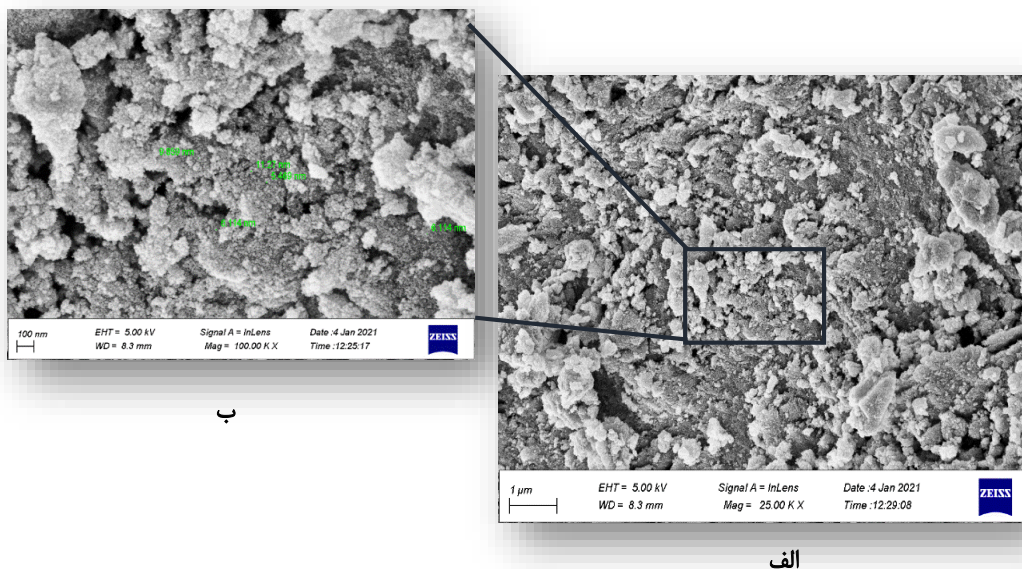
در این مطالعه نمونه‌های پودری سولوترمال سنتز شده به منظور بررسی ساختار بلوری و جهت-گیری صفحات تشکیل شده با استفاده از دستگاه XRD Bruker موجود در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان بررسی شد و نتایج طبق شکل (۴-۶) بدست آمد. بنابر نمودار، در هر دو نمونه H1 و H2، کاملاً مطابق با نتایج مطالعات ذکر شده در دو فصل و مراجع [۳۸،۳۹]، بلورهای دی‌اکسید قلع در فاز روتایل و با ساختار چهارگوشی به خوبی تشکیل شده‌است و صفحات [۱۱۰]، [۱۰۱] و [۲۱۱] داری بیشترین فراوانی هستند.



شکل ۴-۶ نمودار XRD (الف) نمونه $H1-SnO_2-Tetragonal$ (ب) نمونه $H2-SnO_2-Tetragonal$

با توجه به شباهت بسیار نتایج آنالیزها و تشکیل ساختار مورد نظر برای هر دو نمونه، بدلیل تشکیل بیشتر صفحات [۱۱۰]، نمونه‌ی H1 برای بررسی بیشتر و ساخت قطعه حسگری مورد مطالعه قرار گرفت که در ادامه به توضیح نتیجه سایر مشخصه‌یابی‌ها برای این نمونه پرداخته شده‌است.

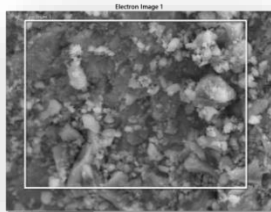
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از انواع میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد که در جهت بررسی ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی نمونه‌های مختلف استفاده می‌شود. در این روش برای ایجاد رسانندگی، ابتدا سطح نمونه با لایه‌ی نازک چند آنگسترومی از طلا پوشش دهی می‌شود. پرتوهای الکترونی با انرژی و طول موج مشخص سطح نمونه را جاروب می‌کنند. با استفاده از آشکارسازی الکترون-های برگشتی از سطح نمونه، اطلاعات مفیدی از جمله ساختار سطحی و ریخت شناسی نمونه، تعیین اندازه ذرات و دانه‌های تشکیل شده، تعیین ضحامت و غیره در ابعاد نانومتری بدست می‌آید. در این پژوهش با استفاده از دستگاه FESEM برند Zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300- HV، موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، از نمونه‌ی پودری H1 تصویر برداری شد.



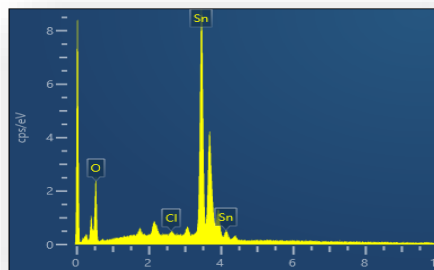
شکل ۴-۴ تصویر FESEM از نمونه پودری H1 در دو مقیاس مختلف (الف) (میکرومتر ب) ۲۰۰ نانومتر

با توجه به تصویر آنالیز FESEM در شکل ۴-۴ نمونه H1 شامل نانوذرات تجمع یافته به صورت کلوخه‌ای با تخلخل بالا و نسبتا غیر یکنواخت می‌باشد.

روش مشخصه‌یابی بعدی، روش طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس برای تجزیه و تحلیل ساختاری آنالیز عناصر موجود در نمونه به کار می‌رود. با نصب دستگاه EDS به روی میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان با مطالعه پرتوهای بازگشتی نمونه را مورد آنالیز قرار داد. در این مطالعه برای دریافتن میزان خلوص و درصد عناصر تشکیل دهنده این مشخصه‌یابی برای سطح وسیعی از نمونه H1 انجام شده‌است که نتایج آن در شکل (۴-۵) و جدول (۴-۲) قید شده‌است. نتایج حاصل از آنالیز EDX سطحی و نقطه‌ای نشان داد، پودر به دست آمده دارای درصد خلوص بسیار بالا و شامل ۲۷,۸ درصد اتمی Sn و ۷۱,۷ درصد اتمی O و مقادیر بسیار ناچیز ناخالصی کلر می‌باشد که بیانگر اینست که با تقریب بسیار خوبی دی‌اکسید قلع استوکیومتریکی تشکیل شده‌است.



ب



الف

شکل ۴-۵ (الف) تصویر نتیجه آنالیز EDS نمونه پودری H1 (ب) ناحیه سطحی تحت آنالیز

جدول ۴-۲ درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه H1

Element	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	۲۵.۷۱	۰.۴۷	۷۱.۷۸
Sn	۷۳.۹۹	۰.۴۷	۲۷.۸۴
Cl	۰.۳۰	۰.۰۶	۰.۳۷

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

در نهایت به معرفی و ارائه نتایج مشخصه‌یابی طیف سنجی فرابنفش و مرئی می‌پردازیم. جذب^۱ فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس‌های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب کرده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می‌کند، که می‌توان اطلاعات مرتبط را از این کاهش استخراج کرد. در روش طیف نگاری UV-VIS یا طیف سنجی فرابنفش و مرئی، با تابش نور مرئی و فرابنفش به ماده مورد نظر، و بررسی میزان جذب، عبور و بازتاب الکترومغناطیسی از نمونه، می‌توان به میزان گاف نواری ماده پی برد. در ادامه به توضیح چگونگی تفسیر نمودار جذب و محاسبه گاف نواری نمونه پرداخته شده‌است.

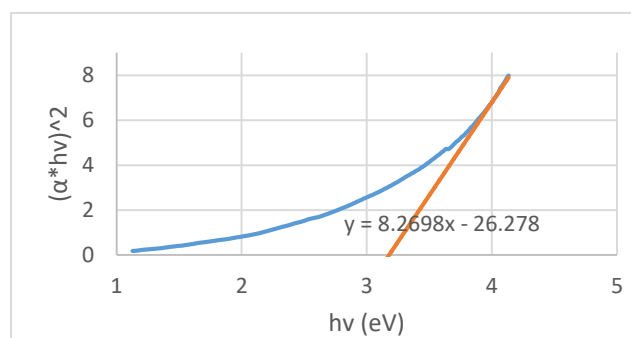
ضریب جذب α به عنوان تابعی از انرژی فوتون، به صورت معادله ۴-۱ می‌باشد:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_G)^{1/2} \quad 4-1$$

که در اینجا A عدد ثابت، $h = 6.63 \times 10^{-34}$ (Js) ثابت پلانک، ν فرکانس نور و E_G گاف نواری می‌باشد. در نتیجه با مجذور کردن طرفین معادله درمی‌یابیم، رابطه $(\alpha h\nu)^2$ و $h\nu$ به صورت خطی و با طول از مبدا E_G می‌باشد. پس با محاسبه ی طول از مبدا برای قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ بدست آمده از طیف جذبی ماده توسط UV-VIS مقدار گاف نواری بدست می‌آید. [۹]

در این مرحله پودر تولید شده به روش سولوترمال در اتانول خالص به صورت ناهمگن پخش شده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-VIS شرکت Shimadzu ژاپن موجود در آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود، و حذف اثر وجود اتانول خالص، میزان جذب فرابنفش مشخص شد. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (شکل ۴-۷) و بررسی رفتار خطی آن می‌توان دریافت ماده دارای گاف نواری مستقیم می‌باشد.

^۱Absorbance



شکل ۴-۷ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ ، پودر HI سنتز شده به روش سولوترمال

با برون‌یابی خط مماس در قسمت خطی نمودار گاف نواری بدست آمده در حدود ۳,۲ eV می‌باشد که مورد انتظار و متناسب با نتایج مرجع [۳۹] می‌باشد. در ادامه به توضیح چگونگی لایه‌نشانی و ساخت قطعه حسگری با نمونه HI و ساخت سایر نمونه‌ها پرداخته شده‌است.

۴-۴ لایه‌نشانی و مشخصه یابی

انتخاب روش مناسب برای لایه‌نشانی لایه‌ی حسگری در فرآیند ساخت قطعه حسگری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش‌های متفاوتی برای لایه‌نشانی لایه‌نازک و یا ضخیم حسگری به کار می‌رود که می‌توان به دو دسته‌ی کلی (۱) رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار^۱ و (۲) رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار^۲ تقسیم می‌شوند. که در بین آن‌ها روش‌های کندوپاش، اسپری حرارتی، سل-ژل، تبخیر باریکه الکترونی و حرارتی، هیدرو/سولوترمال، پوشش‌دهی چرخشی و غیره می‌باشد. [۸]

در این پژوهش به لایه‌نشانی به سه روش سولوترمال، کندوپاش و تبخیر حرارتی در خلا پرداخته شده و به تفصیل خواص ساختاری، فیزیکی، شیمیایی و حسگری نمونه‌ها مورد بحث و بررسی قرار

^۱Physical vapor deposition

^۲Chemical vapor deposition

گرفته‌است. برای درک بهتر فیزیک حسگرها و چگونگی رفتار آن‌ها به آنالیز سطحی ماده، درصد عناصر تشکیل دهنده هر نمونه، یافتن گاف نواری، و بررسی فازهای مختلف دی‌اکسید قلع و صفحات شکل گرفته در هر نمونه به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس پرداخته شده‌است.

۴-۴-۱ لایه‌نشانی چرخشی نانوذرات سنتز شده به روش سولوترمال و مشخصه‌یابی آن‌ها

برای ساخت صفحات نانوساختار از نمونه HI مقداری پودر تهیه شده را در اتانول خالص با کمک دستگاه حمام صوتی^۱ به صورت ناهمگن پخش کرده و با استفاده از میکرو پیپت ۱۰_۱۰۰ میکرو لیتر و دستگاه پوشش‌دهی چرخشی طی ۷ مرحله پاشش مستقیم قطره قطره ی محلول به روی زیرلایه شیشه‌ای، در حین چرخش ۱۰ ثانیه‌ای با ۵۰۰۰ دور در دقیقه، لایه‌نشانی انجام شد. دستگاه لایه‌نشانی چرخشی مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۴-۸ به نمایش در آمده‌است.



شکل ۴-۸ دستگاه لایه‌نشانی چرخشی

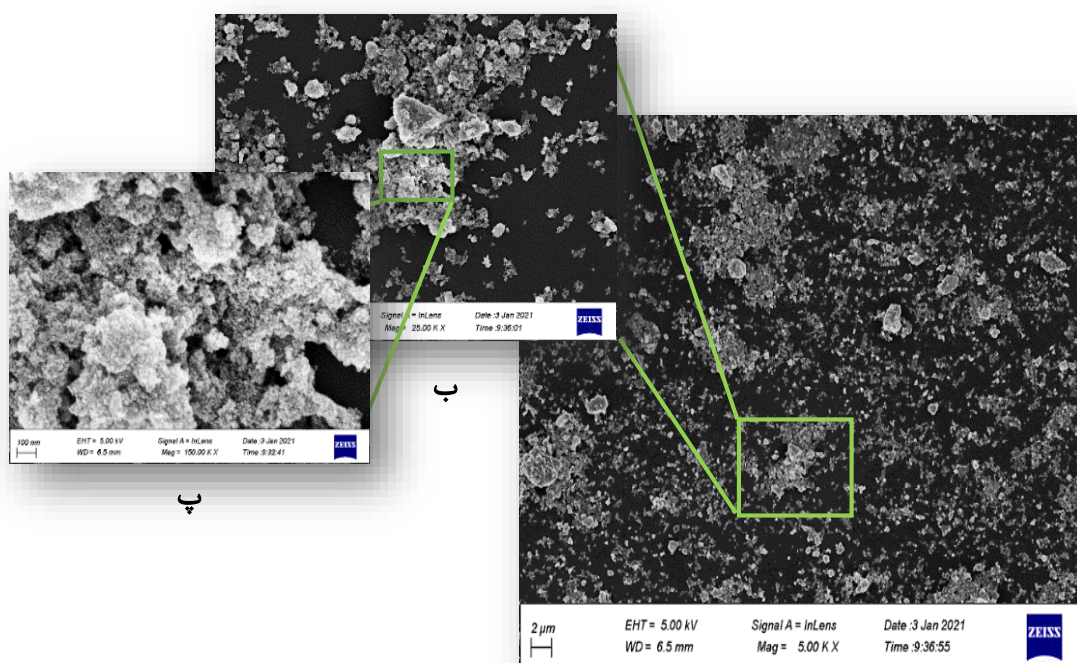
در این پژوهش با هدف بررسی تاثیر عامل بازپخت در ریخت شناسی و نتایج حسگری هر قطعه، از هر نمونه، دو نمونه مجزای بازپخت شده و بدون بازپخت تهیه شد. پس از مطالعه مقالات و استخراج

زمان و دما و چگونگی بازپخت بهینه و با توجه به محدودیت ناشی از دمای ذوب و تغییر فرم زیرلایه شیشه تحت دماهای بالا، قطعه مورد نظر به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه قرار گرفت. این مرحله برای تمام قطعات لایه‌نشانی شده به روش‌های متفاوت اعمال گردید. در این مرحله ۴ نمونه H10 و H20 H1A و H2A با استفاده از پودرهای H1 و H2 ساخته شده‌اند که مشخصات آن‌ها در جدول (۳-۴) آمده‌است.

جدول ۳-۴ مشخصات نمونه‌های لایه‌نشانی شده به روش سولوترمال

نمونه لایه‌نشانی شده	ماده اولیه	مشخصات پخت	مشخصات بازپخت
H10	H1	۱۸۰ درجه_۲۴ساعت	بدون بازپخت
H1A	H1	۱۸۰ درجه_۲۴ساعت	۵۰۰درجه_۶ساعت
H20	H2	۱۸۰ درجه_۱۸ساعت	بدون بازپخت
H2A	H2	۱۸۰ درجه_۱۸ساعت	۵۰۰درجه_۶ساعت

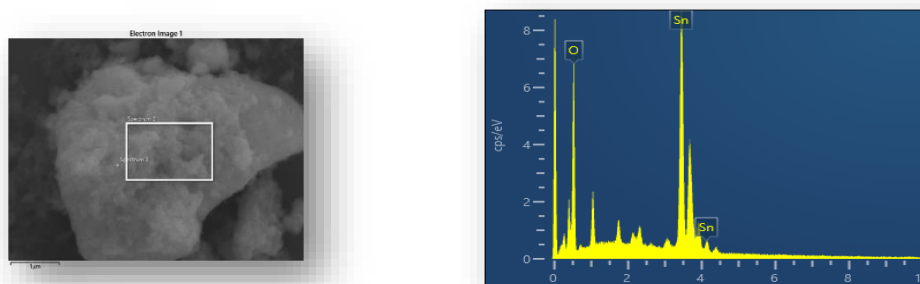
در ادامه به نتایج مشخصه‌یابی صفحه نانو ساختار لایه‌نشانی شده نمونه H1A پرداخته شده‌است. برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه لایه‌نشانی شده H1A تصاویر بدست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ از این نمونه، با سه مقیاس ۲ میکرومتر، ۱ میکرومتر و ۱۰۰ نانومتر در شکل ۴-۹ ارائه شده‌است. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه لایه‌نشانی شده بلوری، متشکل از نانوذرات متخلخل نسبتاً یکنواخت با پراکندگی یکسان می‌باشد. در نتیجه قطعه ساخته شده در واقع تشکیل صفحه‌ای نانو ساختار، بسیار نازک و متخلخل را داده است که به خوبی در تصویر ۴-۹ الف) مشهود می‌باشد.



الف

شکل ۴-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه *HIA* در ابعاد الف) ۴۰ میکرومتر ب) ۱۰ میکرومتر ج) ۲ میکرومتر

در ادامه، در شکل ۴-۱۰ جدول ۴-۴، برای بررسی درصد عناصر تشکیل دهنده قطعه حسگری و بررسی میزان خلوص آن نتایج حاصل از مشخصه‌یابی به روش طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس قید شده است.



ب

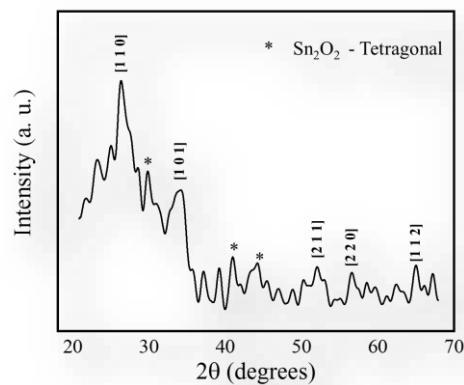
الف

شکل ۴-۱۰: الف) تصویر نتیجه آنالیز *EDS* نمونه لایه نشانی شده *HIA* ب) ناحیه سطحی تحت آنالیز از نمونه

جدول ۴-۴ جدول درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه H1A

Element	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	۴۳.۶۳	۰.۳۷	۸۵.۱۷
Sn	۵۶.۳۷	۰.۳۷	۱۴.۸۳

نتایج نشان می‌دهد ماده کاملاً خالص و با نسبت اتمی قلع به اکسیژن ۸۵ به ۱۵ می‌باشد. با توجه به آنالیزهای انجام شده بروی این نمونه قبل از لایه‌نشانی و عملیات حرارتی می‌توان دریافت که نمونه H1A نسبت به نمونه خام خود H1 دارای نسبت استوکیومتری کمتری می‌باشد. این افزایش درصد اتمی اکسیژن می‌تواند ناشی از اکسایش و جذب مولکول‌های اکسیژن هوا بر اثر حرارت توسط مولکول‌های سطحی ماده باشد، که با توجه به تخلخل بالا افزایش زیاد آن قابل توجیه است. در ادامه به مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس می‌پردازیم.



شکل ۴-۱۱ نمودار XRD و صفحات میلر صفحه نانو ساختار SnO_2 - Tetragonal - Sample H1A

همانطور که در شکل ۴-۱۱، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه H1A مشخص می‌باشد، تغییراتی در میزان بلورینگی و راستای شکل‌گیری صفحات میلر در آن‌ها، نسبت به نمونه خام H1 رخ داده است که بنا بر مطالعات موجود مانند مراجع [۴۰، ۴۱، ۴۲] کاملاً قابل انتظار بوده است. تشکیل اکسید دیگری از قلع، SnO نیز تشخیص داده شده است که ناشی از بازپخت و عملیات حرارتی اعمال شده به روی ماده‌ی

اولیه می‌باشد. به طور دقیق الگوی پراش نمونه H1A بیان‌گر تشکیل بلورهای دی‌اکسید قلع با فاز روتایل و با ساختار چهارگوشی می‌باشد که قله‌های ستاره‌دار تشکیل فاز روتایل اکسید قلع (SnO) موجود در ماده را نشان می‌دهد.

۴-۲ لایه‌نشانی به روش کندوپاش مگنترون

لایه‌نشانی لایه‌های نازک به روی زیرلایه به روش کندوپاش همواره از محبوبیت رو به رشدی در دهه‌های اخیر بهره‌مند است. کندوپاش نوعی روش رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار و دارای مراحل مختلفی شامل تبخیر ماده منبع، انتقال بخار از منبع به زیرلایه و تشکیل لایه‌نازک روی زیرلایه است. در این روش، ماده هدف^۱ که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با کاهش فشار محفظه در حدود 10^{-6} Pa، گاز آرگون با فشار اندک برای ایجاد یون تولید پلاسما وارد محفظه می‌شود. برخورد الکترون‌ها با اتم‌های گاز آرگون باعث تجزیه و تبدیل آن‌ها به الکترون و یون مثبت آرگون شده و با مشارکت الکترون‌های ایجاد شده در یونیزاسیون سایر اتم‌های گاز آرگون، پلاسما شکل می‌گیرد. اتم‌ها با مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و در میدان ایجادکننده پلاسما شتاب می‌گیرند. در نتیجه لایه‌ای از جنس ماده هدف روی زیرلایه (آند) که به ولتاژ مثبت متصل است، انباشت می‌شود.

در کندوپاش مگنترون از ایجاد اختلاف پتانسیل بین ماده هدف و کاتد برای شتابدار کردن و در نتیجه یونیزه کردن بهتر گاز استفاده می‌شود. این روش در ایجاد پوشش و تهیه لایه‌های نازک برای کاربردهای اپتیکی، ذخیره سازی مغناطیسی و غیره استفاده می‌شود. گاز آرگون یا مخلوطی از گازهای مختلف با فشاری در حدود چند میلی‌تور تا چند صد میلی‌تور به داخل محفظه کندوپاش وارد می‌شود. از آنجایی که گاز آرگون نسبتاً سنگین است، می‌تواند اتم‌ها یا مولکول‌های بیشتری را از سطح هدف جدا کند در نتیجه متداول‌ترین گازی است که برای تولید پلاسما در روش کندوپاش استفاده می‌شود.

¹target

از آنجایی که برای لایه‌نشانی فلزات به روش کندوپاش معمولاً از منبع ولتاژ مستقیم (DC) و برای لایه‌نشانی مواد عایق و نیم‌رسانا از فرکانس رادیویی (RF) استفاده می‌شود، در این مطالعه برای ساخت لایه‌های نازک دی‌اکسید قلع از RF استفاده شده است. قابل ذکر است طبق مطالعات انجام شده تا کنون دی‌اکسید قلع لایه‌نشانی شده به روش اسپاترینگ مگنترون غیر واکنشی RF عموماً غیربلوری می‌باشند و دلیل آن لایه‌نشانی در دمای تقریبی محیط است. بازپخت نوعی عملیات حرارتی است که به دی‌اکسید قلع لایه‌نشانی شده اجازه پایداری شیمیایی و رشد بلور را می‌دهد. با استفاده از روش کندوپاش می‌توان دی‌اکسید قلع با مورفولوژی‌های متفاوت تولید کرد که بسیار وابسته به میزان نسبت ورود گاز آرگون به اکسیژن می‌باشد. [۹] از این رو در این پژوهش پس از چند بار فلش ۵۰ sccm گاز آرگون به کندوپاش در دمای اتاق و با حضور نسبت‌های متفاوت گازهای اکسیژن و آرگون پرداخته شده است. سه نمونه به روش کندوپاش مگنترون با استفاده از تارگت دی‌اکسید قلع و با شار متفاوت آرگون و اکسیژن لایه‌نشانی شد که پارامتر سنتز هر کدام به تفکیک در جدول (۴-۵) قید شده است.

جدول ۴-۵ مشخصات نمونه‌های لایه‌نشانی شده به روش کندوپاش

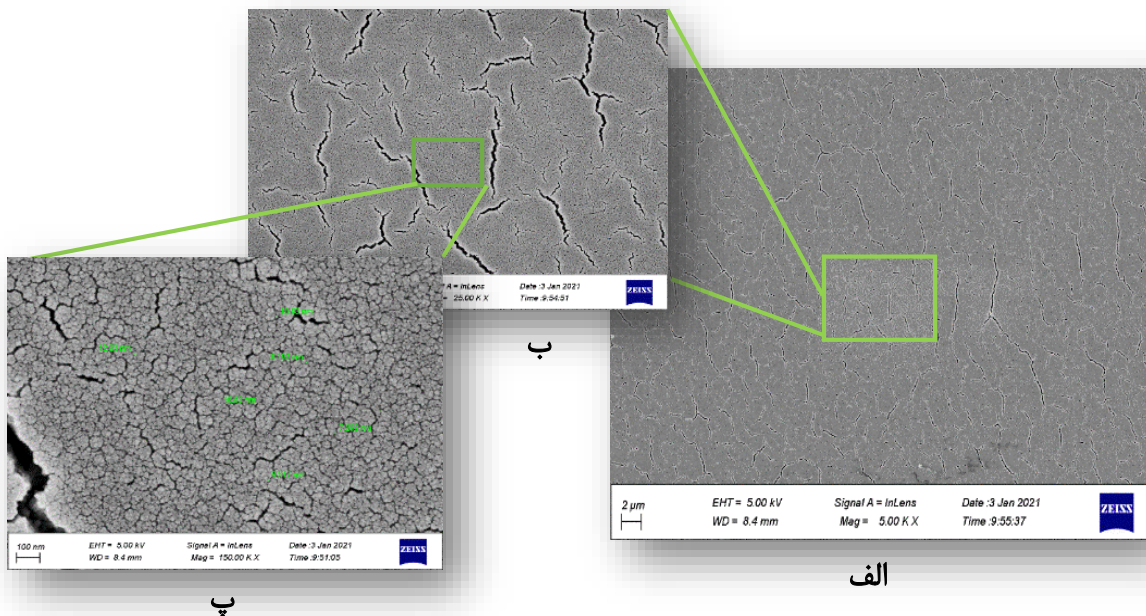
نمونه S1	نمونه S2	نمونه S3	پارامتر
$10^{-4} \times 2$	$10^{-4} \times 1,33$	$10^{-4} \times 1,2$	فشار اولیه (Torr)
۲۰	۱۰	۲۰	شار گاز آرگون (sccm)
۱	۰	۰	شار گاز اکسیژن (sccm)
$10^{-3} \times 5,98$	$10^{-3} \times 4,64$	$10^{-3} \times 6,22$	فشار کاری (Torr)
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	توان کاری (W)
۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	ضخامت (A)
S30	S20	S10	نمونه ساخته شده بدون بازپخت
S3A	S2A	S1A	نمونه ساخته شده تحت بازپخت

در این مرحله از هر نمونه، سه قطعه بدون بازپخت، و سه قطعه بازپخت شده تحت دمای 500° به مدت ۶ ساعت، مطابق جدول (۴-۵) ساخته شد. دستگاه کندوپاش مگنترون مورد استفاده در این مطالعه دستگاه DST2-T ساخته‌ی کارخانه پوشش‌های نانوساختار در شکل ۴-۱۲ آمده است.



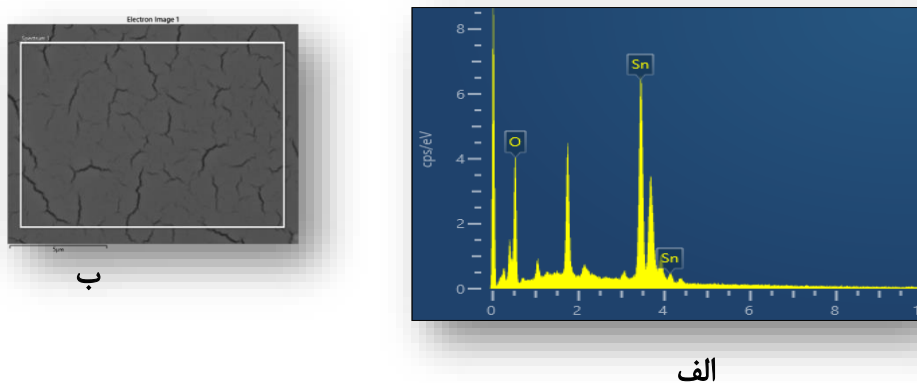
شکل ۴-۱۲ دستگاه اسپاترینگ مگنترون

در بین شش نمونه بدست آمده حاصل از این لایه‌نشانی، نمونه‌ی S1A برای مشخصه‌یابی و قطعه‌سازی مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا برای تعیین ریخت‌شناسی تصویر برداری میکروسکوپ گسیل میدانی از نمونه انجام شده است.



شکل ۴-۱۳ تصویر FESEM نمونه S1A در مقیاس الف) ۲ میکرومتر ب) ۱ میکرومتر و پ) ۱۰۰ نانومتری

همان‌طور که در قسمت الف شکل ۴-۱۳ مشخص می‌باشد، در مقیاس وسیع صفحه کاملاً یکنواخت، مسطح و چگال از بلورهای بسیار ریز دی‌اکسید قلع تشکیل شده است که با توجه به دو تصویر دیگر در مقیاس کوچک‌تر درمی‌یابیم شکاف‌های ریز نامنظم در سطح صفحه شکل گرفته‌اند. پس از آن به مشخصه‌یابی خلوص و درصد عناصر تشکیل شده نمونه پرداخته شده‌است.

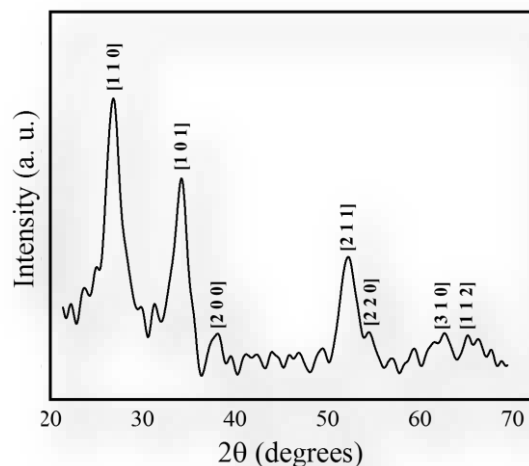


شکل ۴-۱۴ نمودار الف) نتیجه EDS و درصد عناصر تشکیل شده بروی نمونه SIA (ب) منطقه آنالیز سطح نمونه

جدول ۴-۶ درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه SIA

Element	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	۳۸.۶۰	۰.۴۷	۸۲.۳۴
Sn	۶۱.۴۰	۰.۴۷	۱۷.۶۶

نتیجه حاصل از مشخصه‌یابی به روش طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نمونه SIA، نمایش داده شده در شکل ۴-۱۴ و جدول ۴-۶، بیان‌گر خلوص کامل دی‌اکسید قلع با نسبت اتمی غیر استوکیومتریکی ۸۲ به ۱۸ می‌باشد.



شکل ۴-۱۵ نمودار XRD و صفحات میلر لایه نازک SnO_2 - Tetragonal - Sample S1A

و در آخر نتایج پراش پرتو ایکس برای نمونه S1A با توجه به نمودار آن در شکل ۴-۱۵، حاکی از آن است که بلورهای دی اکسید قلع در فاز روتایل با ساختار چهارگوشی و با بیشینه صفحات بلوری [۱۱۰]، [۱۰۱] و [۲۱۱] تشکیل شده است.

در نهایت با توجه به آنالیزهای انجام شده بروی نمونه S1A، دریافتیم که نمونه لایه‌نشانی شده به روش اسپاترینگ مگنترون RF با حضور ۲۰ SCCM گاز آرگون، نانوصفحه‌ای با یکنواختی بالا است. دانه‌های ریز یکنواخت در ابعاد حدود ۵ نانومتر تشکیل شده‌اند و درصد عناصر بیانگر تشکیل اکسید قلع غیر استوکیومتریکی بوده و بیشینه صفحات تشکیل شده در آن شامل [۱۱۰] و [۱۰۱] بوده است. تمامی نتایج بدست آمده مطابق با سایر مطالعات انجام شده از جمله مراجع [۳۶، ۳۷] می‌باشد.

۴-۴-۳ لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی در خلاء و مشخصه‌یابی آن

در فرایند لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی در خلاء ماده مورد نظر که درون یک بوتله رسانا قرار دارد در اثر عبور جریان الکتریکی گرم شده و دمای آن به نقطه تبخیر می‌رسد. مولکول‌های ماده تبخیر شونده پس از تبخیر به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند و یک لایه نازک روی سطح زیرلایه تشکیل می‌دهند. مواد بسیاری می‌توانند با استفاده از این روش لایه‌نشانی شوند. یکی از نکات مهم سیستم‌های

لایه‌نشانی در خلاء به روش تبخیر حرارتی میزان فشار نهایی آن‌ها می‌باشد. در فرایند لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی، در صورتی که مولکول‌های تبخیر شده در مسیر حرکت خود تا زیرلایه با مولکول‌های گازهای موجود در محفظه لایه‌نشانی برخورد کنند، دچار تغییرات نامطلوبی شده و این امر روی کیفیت پوشش‌دهی نمونه تاثیر منفی می‌گذارد. برای جلوگیری از این پدیده، فرایند لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی باید در محیطی با خلاء بالا انجام شود. برای لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی در این پژوهش از پودر تولید شده به روش سولوترمال با نام H1 استفاده شده است. نمونه‌های TED لایه‌نشانی شده و دو قطعه بدون بازپخت، و بازپخت شده تحت دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۶ ساعت، به ترتیب با نام‌های TED0 و TEDA ساخته شدند.



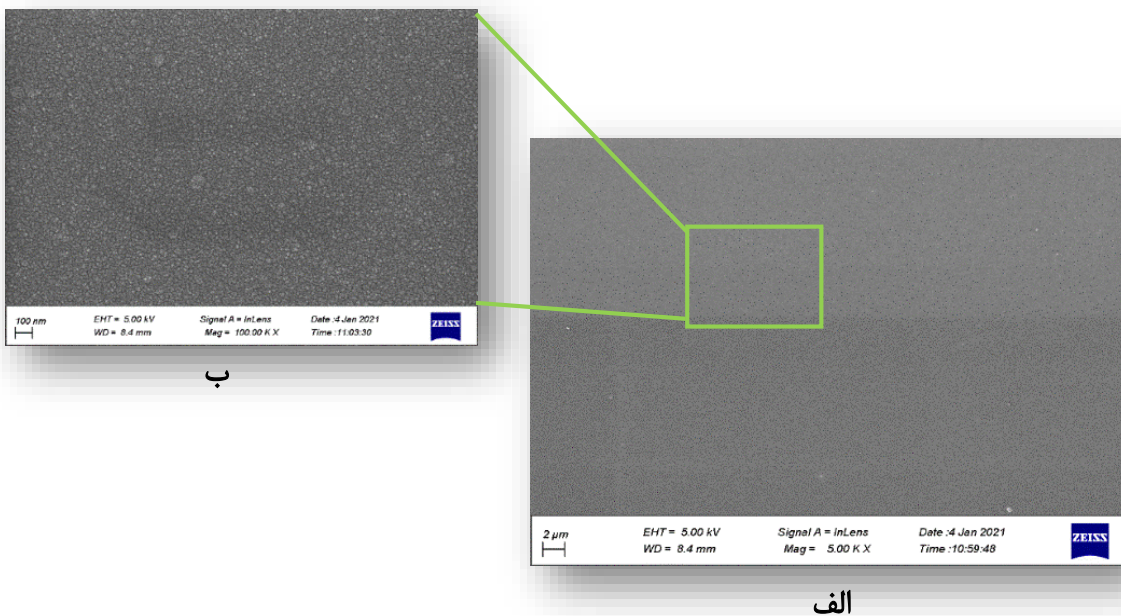
شکل ۴- ۱۶۱ الف) دستگاه تبخیر حرارتی در خلا

جدول ۴- ۷ مشخصات نمونه‌های لایه‌نشانی شده به روش تبخیر حرارتی

فشار پایه	جریان عبوری	نمونه تحت بازپخت ۶ ساعت ۵۰۰ درجه	نمونه بدون بازپخت
6×10^{-6} bar	۲۳۰ A	TEDA	TED0

برای لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی، ابتدا زیر لایه شیشه با استفاده از آب مقطر و اتانول و دستگاه حمام صوتی، چندین بار شسته شده و سپس در فاصله‌ی ۱۵ سانتی متری و موازی با بوته قرار داده شده‌است. سپس با ایجاد خلا و عبور جریان از بوته با مشخصات ذکر شده در جدول ۴-۷ در دستگاه، لایه‌نشانی انجام شده‌است.

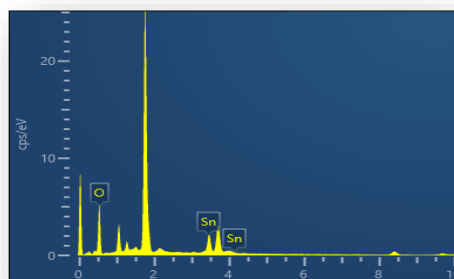
نمونه سنتز شده مانند سایر نمونه‌های لایه‌نشانی شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس مورد مشخصه‌یابی قرار گرفته‌است که در ادامه نتایج آن‌ها نمایش داده شده‌است.



شکل ۴-۱۷ تصویر FESEM از نمونه TEDO در مقیاس الف) ۲ میکرومتر ب) ۱۰۰ نانومتری



ب

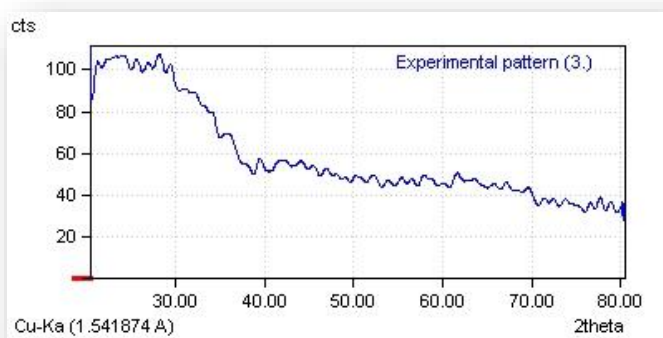


الف

شکل ۴-۱۸ الف) نمودار نتیجه EDS نمونه TEDO و ب) منطقه آنالیز سطح نمونه

جدول ۴-۸ درصد وزنی و اتمی عناصر تشکیل شده در نمونه TEDO

Element	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	۷۱.۰۷	۰.۴۲	۹۴.۸۰
Sn	۲۸.۹۳	۰.۴۲	۵.۲۰



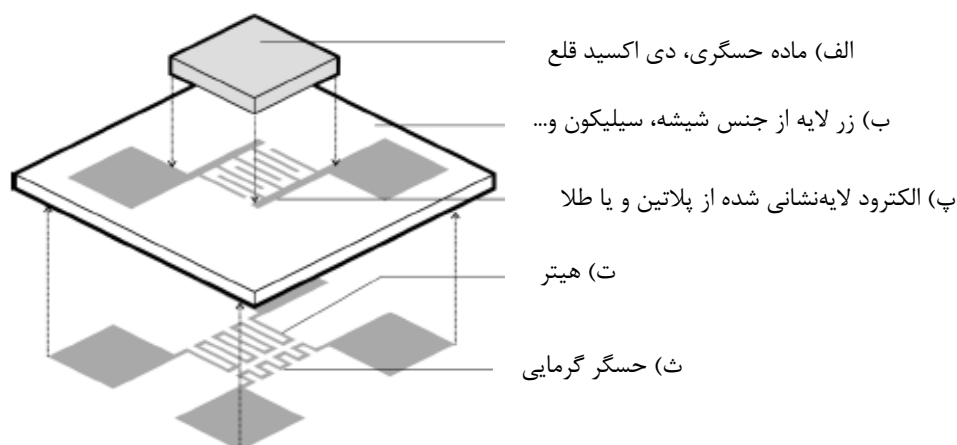
شکل ۴-۱۹ نمودار XRD نمونه TEDO

تصویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه TEDO در شکل ۴-۱۷ نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده نانوصفحه با یکنواختی بسیار بالا بوده‌است. از طرفی با توجه به نتایج طیف سنجی

پراکندگی انرژی پرتو ایکس در شکل ۴-۱۸ و جدول ۴-۸، در این نمونه دی‌اکسید قلع با درصد بسیار پایین تشکیل شده‌اند و با نگاهی به نتیجه پراش پرتو ایکس در شکل ۴-۱۹ نیز متوجه می‌شویم کریستال‌های اکسیدفلزی تشکیل نشده و ساختار آمورف شکل گرفته شده‌است. با بررسی نتایج آنالیز انجام شده به این نتیجه می‌رسیم که باوجود استفاده از نانوپودر خالص دی‌اکسیدقلع، نمونه پودری H1، به عنوان ماده‌ی اولیه، در طی فرآیند ذوب، تبخیر و لایه‌نشانی ماده تجزیه شده و از فاز دی‌اکسیدقلع تا حد زیادی خارج شده‌است.

۴-۵ ساخت قطعات حسگری و مطالعه خواص حسگری آن‌ها

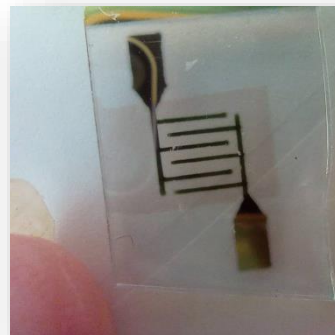
ساختار کلی حسگرهای لایه‌نازک و لایه‌ضخیم دی‌اکسیدقلع بسیار شبیه به یکدیگر می‌باشند که در شکل (۴-۲۰) شمای کلی آن معرفی شده در مرجع [۴] ترسیم شده‌است. معمولاً ماده به روی زیرلایه (از جنس شیشه، آلومینا، سیلیکون و...) و الکتروود پرینت شده (از جنس پلاتین و یا طلا) روی آن قرار می‌گیرد. قطعه مورد نظر به روی هیتر تعبیه شده و یا هیتر مجزا قرار گرفته و در دماهای مختلف مورد تست حسگری قرار می‌گیرد.



شکل ۴-۲۰: شمای کلی اجزا تشکیل دهنده معمول سنسور لایه نازک و یا ضخیم دس اکسید قلع

۴-۵-۱ ساخت قطعه حسگر

در این پژوهش برای ساخت قطعه از زیرلایه شیشه‌ای، الکتروود شانه‌ای از جنس طلا و هیترو مجزا، تعبیه شده در دستگاه تست حسگری، استفاده شده است. پس از شستشو لام‌های شیشه‌ای، الکتروود شانه‌ای از جنس طلا توسط ماسک استیل و دستگاه اسپاترینگ رومیزی، در فشار اولیه 2×10^{-2} میلی تور و با توان ۱۳۰ وات در زمان ۳۰۰ ثانیه لایه نشانی شد. الکتروود از جنس طلا و با ضخامت ۱۲۰ نانومتر مطابق با شکل ۴-۲۲ الف چاپ شد. دستگاه اسپاترینگ استفاده شده، دستگاه اسپاترینگ رومیزی ساخت شرکت پوشش‌های نانوساختار، موجود در آزمایشگاه لایه‌نشانی و لیتوگرافی دانشگاه صنعتی شاهرود نمایش داده شده در شکل (۴-۲۲ ب) می‌باشد. پس از الکتروودگذاری نیمی از نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۶ ساعت قرار گرفتند و برای فرآیند حسگری آماده سازی شدند.



شکل ۴-۲۱: حسگر *TEDO*، در مقایسه با ابعاد انگشت دست (ب) دستگاه اسپاترینگ مورد استفاده در چاپ الکتروود

۴-۵-۲ تعریف پارامترهای حسگری

تعیین علمی و دقیق کیفیت هر حسگر، با توجه به پاسخ حسگر به حضور گاز و بررسی پارامترهایی از جمله حساسیت^۱، گزینشگری^۲، پایداری^۳، زمان پاسخ^۴ و زمان بازگشت^۵ می‌باشد. در این بخش به معرفی پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش پرداخته شده‌است.

حساسیت معمولاً نسبت میزان مقاومت ماده حسگری در حضور گاز (R_g) به مقدار آن در هوا (R_a) می‌باشد. از آنجایی که میزان مقاومت دی‌اکسیدقلع در حضور گازهای اکساینده کاهش می‌یابد، مقدار عددی حساسیت همواره کمتر از یک بوده و حسگر با حساسیت بالاتر، کیفیت حسگری بهتری را برای گاز مورد نظر دارد. در بعضی منابع حساسیت به صورت نسبت تغییر مقدار مقاومت در حضور گاز، به مقدار مقاومت در هوا تعریف می‌شود. حساسیت حسگر بسیار وابسته به ویژگی‌هایی از جمله میزان تخلخل، ضخامت لایه، دمای کاری، وجود ناخالصی و ابعاد بلورها دارد.

$$S = R_g/R_a$$

۲-۴

زمان پاسخ‌دهی، بنا بر مراجع متفاوت عبارتست از زمانی که میزان مقاومت بدلیل حضور گاز به کمینه‌ی مقدار خود، ۹۰ درصد و یا ۸۰ درصد مقدار بیشینه‌ی خود برسد. که در این پژوهش زمان رسیدن مقاومت به کمینه‌ی خود بر اثر حضور گاز به عنوان زمان پاسخ‌دهی در نظر گرفته شده‌است. زمان پاسخ‌دهی بسیار وابسته به ابعاد نانوذرات، ناخالصی، شکل و موقعیت الکتروود، نرخ پخش گاز و غیره دارد. از طرفی زمان بازگشت، که زمان رسیدن مقاومت از مقدار کمینه به میزان اولیه خود، بر اثر خروج گاز تعریف شده‌است نیز، به ویژگی‌های ذکر شده وابسته است.

^۱Sensitivity

^۲Selectivity

^۳Stability

^۴Time Response

^۵Recovery Time

۳-۵-۴ انجام فرآیند حسگری

پس از ساخت قطعه و آماده سازی نمونه‌های لایه نشانی شده با نام‌های S1A, H1A و TED0، به ترتیب به روش‌های لایه نشانی چرخشی، کندوپاش، و تبخیر حرارتی، به صورت زیر تحت انجام فرآیند حسگری برای سه گاز متانول، اکسیژن و دی‌اکسید کربن قرار گرفتند.

برای انجام فرآیند حسگری از سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-400، آزمایشگاه سولار-سنس به نمایش درآمده در شکل (۴-۲۲)، استفاده شده‌است. ابتدا هیتر در دمای ۲۵۰ درجه و پایه‌های الکتروود در اتصال با پایه‌های تعبیه شده، تنظیم شدند. با اتصال یکی از پایه‌های الکتروود به پایه متصل به ولتاژ مثبت و اتصال دیگری به پایه متصل به ولتاژ منفی، در قطعه جریان ایجاد شده و دستگاه تغییرات مقاومت را نشان می‌دهد. در نتیجه تحریک سطح ماده ی حسگری در دمای ۲۵۰ درجه، با ورود گاز، جذب اتم‌ها به روی مولکول‌های سطحی به سرعت انجام شده و تغییرات ایجاد شده بر اثر ورود، حضور و خروج گاز، در واحد زمان، به دقت ثبت می‌شوند. در ادامه نمودار و نتایج حاصل از آزمون فرآیند حسگری برای تمام نمونه‌های حسگر معرفی شده در پیش از این، قید شده‌است.

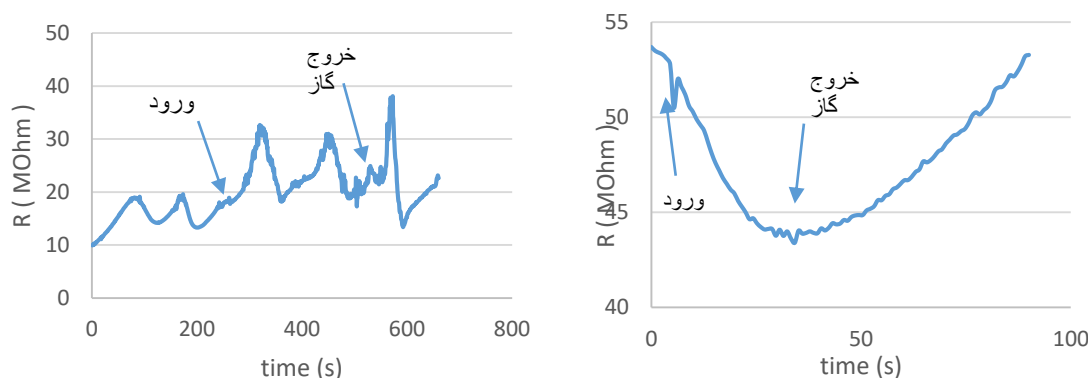


شکل ۴-۲۲: سیستم حسگری و محفظه تست گاز NanoSATco.GSCS-400 آزمایشگاه سولار-سنس

۴-۵-۴ نتایج حسگری سنسور H1A

در نمودارهای قید شده از نتایج حسگری، اولین نشانک میزان مقاومت اولیه نمونه و زمان ورود گاز به محفظه حسگری، و نشانک دوم میزان مقاومت ناشی از حضور گاز و لحظه ی شروع خروج گاز از محفظه را نشان می دهند. همانطور که مشاهده می کنید در صورت حساسیت نمونه به گاز ورودی، با ورود گاز افت مقاومت قابل مشاهده ای رخ خواهد داد که پس از مدت زمان کوتاهی به حالت کمینه رسیده و پس از آن با خروج گاز افزایش تدریجی مقاومت تا حدود مقاومت اولیه رخ خواهد داد. که این حساسیت به وضوح در (۴-۲۳ الف)، نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان برای نمونه H1A نسبت به گاز متانول قابل مشاهده و اندازه گیری است.

این در حالیست که در صورت عدم حساسیت و تحریک پذیری نمونه نسبت به گاز با ورود و خروج گاز هیچ گونه تغییر مشخصی در مقاومت نمونه رخ نخواهد داد. مانند شکل (۴-۲۳ ب)، نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان برای نمونه H1A نسبت به گاز دی اکسید کربن که هیچگونه تغییری در رفتار نمونه در حضور گاز مشاهده نمی شود.

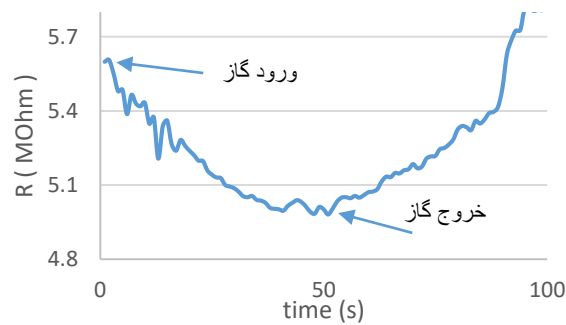


شکل ۴-۲۳ نمودار پاسخ RT حسگر H1A نسبت به گاز الف) متانول و ب) کربن دی اکسید

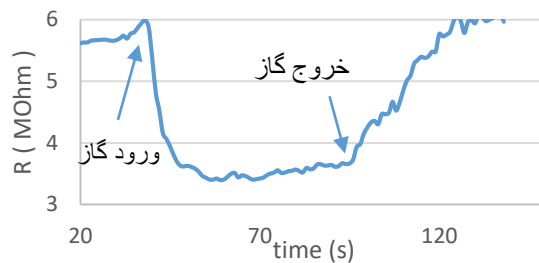
جدول ۴-۹ پارامترهای حسگر H1A در حضور گازهای اتانول متانول اکسیژن منوکسید کربن و دی اکسید کربن

gas	T _{response} (s)	T _{recovery} (s)	R ₀ -R	Sensitivity
CH ₃ OH	۲۰	۳۱	۱۰	۰٫۸۱

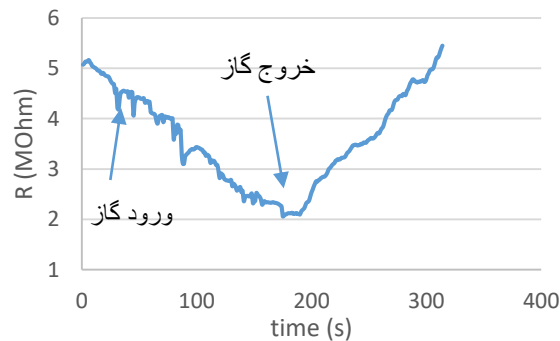
۲-۴-۵-۴ نتایج حسگری سنسور S1A



شکل ۴-۲۴ نمودار پاسخ RT حسگر SIA نسبت به گاز اکسیژن



شکل ۴-۲۵ نمودار پاسخ RT حسگر SIA نسبت به گاز متانول

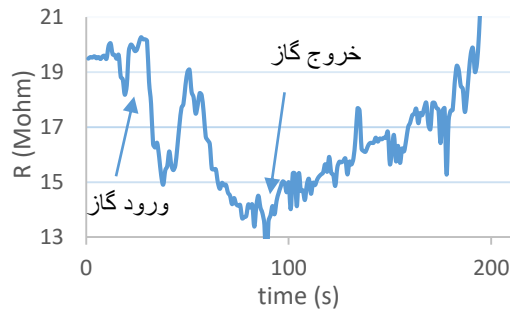


شکل ۴-۲۶ نمودار پاسخ RT حسگر SIA نسبت به گاز کربن دی اکسید

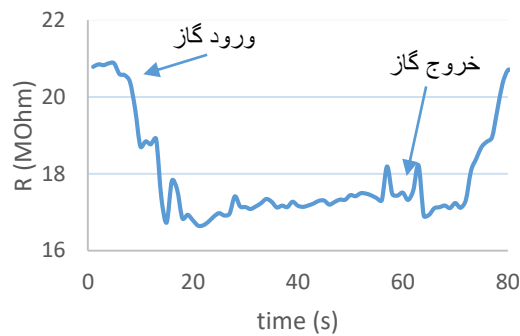
جدول ۴-۱۰ پارامترهای حسگر SIA در حضور گازهای اتانول متانول اکسیژن منوکسید کربن و دی اکسید کربن

gas	$T_{responce}$ (s)	$T_{recovery}$ (s)	R_0-R	Sensivity
CH_3OH	۱۲	۳۰	۲,۵۱	۰,۸۲
O_2	۵۰	۴۴	۰,۵۷	۰,۷۹
CO_2	۱۰۰	۷۰	۲,۵	۰,۴۱

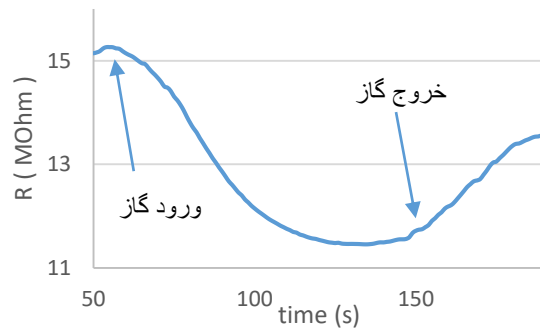
نتایج حسگری سنسور TED0 ۳-۴-۵-۴



شکل ۴-۲۷ نمودار پاسخ RT حسگر $TED0$ نسبت به گاز متانول



شکل ۴-۲۸ نمودار پاسخ RT حسگر $TED0$ نسبت به گاز کربن دی اکسید



شکل ۴-۲۹ نمودار پاسخ RT حسگر $TED0$ نسبت به گاز اکسیژن

جدول ۴-۱۱ پارامترهای حسگر $TED0$ در حضور گازهای اتانول متانول اکسیژن مونوکسید کربن و دی اکسید کربن

gas	$T_{responce}$ (s)	$T_{recovery}$ (s)	$R0-R$	Sensivity
CH ₃ OH	۵۰	۱۰۰	۷	۰٫۷
O ₂	۴۰	۳۶	۳٫۸	۰٫۷۵
CO ₂	۸	۲۰	۳٫۲	۰٫۸۴

۴-۶ نتیجه گیری

علی رغم تحقیقات گسترده در این زمینه در طی دهه‌های اخیر، چالش‌های بسیاری در زمینه چگونگی فرآیند حسگری، اختلاف نتایج نظری و پژوهش‌های آزمایشگاهی، پیش‌بینی چگونگی رفتار ماده حسگری در شرایط متفاوت و غیره وجود دارد که نیازمند مطالعه‌ی ساز و کار حسگری در شرایط متفاوت، هم به صورت نظری و هم تجربی می‌باشد.

هرچه امکان نزدیک‌تر کردن نتایج مدل‌سازی‌های نظری به نتایج تجربی بیشتر شود و یا علی‌رغم اختلافات بنیادی این دو رویکرد در بررسی نانوساختارها و خواص آن‌ها، بتوان با تفسیر نتایج حاصل از هر کدام به جمع بندی مشترک و یکسانی رسید، بسیار ارزشمند خواهد بود.

هدف این مقاله پاسخ به این سوال است که خواص و ویژگی‌های مهم دی‌اکسید قلع از جمله خواص اپتیکی، حسگری و ساختاری نانوساختارهای دی‌اکسید قلع با نتایج اندازه‌گیری‌شده‌ی تجربی این ساختارها تا چه میزان در توافق است.

در این قسمت به بررسی نتایج تجربی و اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی پرداخته و برای درک و مقایسه‌ی بهتر، نتایج آزمایشگاهی مربوط به هر نمونه به تفکیک در جداول ۴-۱۲ الی ۴-۱۴ مرتب شده‌است. و در آخر به مقایسه و بررسی میزان توافق نتایج محاسباتی و آزمایشگاهی انجام شده در این کار و پژوهش‌های سایرین می‌پردازیم و شباهت و تفاوت نتایج را مورد بحث و ارزیابی قرار می‌دهیم.

جدول ۴-۱۲ نتایج نمونه HIA

روش ساخت	روش لایه‌نشانی	بازپخت
Solvothermal	Spin Coating	۵۰۰°C ۶h
ریخت شناسی صفحه	درصد عناصر	صفحات بلوری
FESEM	EDS	XRD
صفحه نانوساختار متخلخل	Sn:16 O:84	شکل‌گیری صفحات ۱۱۰
درصد حساسیت به متانول		
۸۱٪		

جدول ۴-۱۳ نتایج نمونه SIA

روش ساخت	روش لایه‌نشانی	بازپخت
Reactive Magnetron sputtering RF		۵۰۰(□)۶□
ریخت شناسی صفحه	درصد عناصر	صفحات بلوری
FESEM	EDS	XRD
صفحه یکنواخت	Sn:18 O:82	شکل‌گیری صفحات ۱۱۰
درصد حساسیت به متانول	درصد حساسیت به O ₂	درصد حساسیت به CO ₂
۸۲٪	۷۹٪	۴۱٪

جدول ۴-۱۴ نتایج نمونه TEDO

روش ساخت	روش لایه‌نشانی	بازپخت
Solvothermal	Thermal Evaporation	-
ریخت شناسی صفحه	درصد عناصر	صفحات بلوری
FESEM	EDS	XRD
صفحه کاملاً یکنواخت	درصد قلع بسیار ناچیز	آمورف
درصد حساسیت به متانول	درصد حساسیت به O ₂	درصد حساسیت به CO ₂
۷٪	۷۵٪	۸۴٪

سنتز و مشخصه یابی نمونه *HIA* نمایان می‌کند نمونه سنتز شده یک صفحه نانوساختار دی‌اکسید قلع شامل نانوذرات کوچک در ابعاد ۵-۱۰ نانومتری با یکنواختی و تخلخل بالا می‌باشد. در مورد نمونه *SIA* مشخص شد قطعه ساخته شده نانوصفحه چگال و بسیار یکنواخت و با اندازه دانه‌های در ابعاد ۵ الی ۱۰ نانومتر می‌باشد و در آخر نمونه *TEDO* بلورهای دی‌اکسید قلع واضحی در آن شکل نگرفته‌است و از درصد بسیار پایینی از دی‌اکسید قلع استوکیومتری یک برخوردار است.

با مقایسه دو نمونه اول، با توجه به یکسان بودن اندازه بلورهای تشکیل شده، و بیشترین صفحات بلوری تشکیل شده ی یکسان [۱۱۰] و تخلخل بسیار بالاتر نمونه *HIA*، انتظار حساسیت بیشتر نمونه به حضور گاز را داشتیم که در مورد گاز اتانول به وضوح نتایج تجربی در توافق خوبی هستند.

در محاسبات نظری دریافتیم جذب سطحی تمام گازها به صورت فیزیکی و بدون شکسته شدن پیوند مولکولی رخ داده‌است که با توجه به زمان بازگشت کوتاه تمام نمونه‌ها (کمتر از یک دقیقه)، نتایج تجربی نیز جذب فیزیکی سطحی را تایید کرده‌اند.

از طرفی نمونه *SIA* با توجه به تشکیل شدن نانوصفحه با یکنواختی بالا، تشکیل صفحات [۱۱۰] با فراوانی بسیار و نسبتا استوکیومتری یک بودن آن بیشترین شباهت ساختاری را به نمونه مدلسازی شده دارد. از این رو نمونه مناسبی برای قیاس نتایج نظری و تجربی می‌باشد. با مقایسه نتایج به شباهت این دو رویکرد در میزان و چگونگی حسگری این ساختار نسبت به گازهای متانول، اکسیژن و دی‌اکسید کربن پی می‌بریم. نتایج تجربی حاکی از آن است که این قطعه بیشترین حساسیت را به گاز متانول و کمترین حساسیت را به کربن دی‌اکسید دارد که در مطالعه محاسباتی نیز با توجه به انرژی جذب کمینه ماده در حضور متانول و بیشترین میزان بار انتقالی و بیشترین میزان تغییرات گاف نواری قبل و پس از جذب، بدرستی پیش بینی شده‌است.

هرچند قابل ذکر است همچنان اختلافات بسیاری در این بین وجود دارد که زمینه بررسی و مطالعه بیشتر را فراهم کرده‌است از جمله: اختلاف در تخمین میزان گاف نواری و مقدار حقیقی آن، عدم امکان

شبیه‌سازی سوپرسل با تعداد اتم‌های نزدیک به مقدار تجربی و عدم امکان شبیه‌سازی سوپرسل با صفحات بلوری متفاوت و تعیین فراوانی آن‌ها، امکان سنتز هرچه ایده‌آل‌تر نانوصفحات یکنواخت و غیره می‌باشد.

مطالعات انجام شده در فصل سوم کتاب "حسگرهای گازی بر پایه اکسیدهای فلزی رسانا"^۱ با نام "مفاهیم پایه حسگرهای اکسیدفلزی نیم‌رسانا"^۲ پس از معرفی مفاهیم پایه حسگرهای گازی نیم-رسانا و توضیح جامعی درباره‌ی چگونگی انجام محاسبات نظری و اندازه‌گیری‌های تجربی در این زمینه و مقایسه‌ی علمی آنان، در رابطه با تفاوت‌های نتایج نظری و تجربی در زمینه حسگری، بیان می‌کند که خطاهایی در محاسبات نظریه تابعی چگالی وجود دارد که به دو دسته‌ی خطاهای ذاتی و خطاهای شبیه‌سازی تقسیم می‌شوند. از جمله خطاهای ذاتی تخمین کمتر گاف نواری مواد نیم‌رسانا می‌باشد که دلایل مختلف آن‌را از جمله در نظر گرفتن سیستم غیربرهمکنشی و تصحیح تابع تبادل همبستگی برشمرده است.

در ادامه اشاره شده است که علاوه بر خطاهای ذاتی این روش، باید خطاهای ناشی از سایز سوپرسل، چگونگی تمرکز و پراکندگی نقص‌های سلولی در آن و همچنین الگوریتم عددی آن هم در نظر گرفته شود. هرچند با بزرگتر در نظر گرفتن سوپرسل تاثیرات خطاهای نامبرده کاهش می‌یابد اما گفته شده است که فقط روند تغییرات نتایج نظری مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

پس از بحث در رابطه با میزان و چرایی اختلاف نتایج در این رویکرد به چگونگی اصلاح و نزدیک‌تر کردن آن‌ها پرداخته شده است. که استفاده از روش انتگرال‌گیری منخارست-پک در فضای وارون، مورد استفاده در این پژوهش و معرفی شده در شکل ۳-۵ یکی از آن‌ها می‌باشد. [۴۳]

^۱Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides (2019)

^۲Basics of semiconducting metal oxide_based gas sensors

همانطور که گفته شد، برای انجام تحقیقات نظری-تجربی در سطح بالاتر، نیاز به مطالعه و بررسی بیشتر در هر دو زمینه با هدف نزدیک تر کردن نتایج این دو رویکرد در جهت پی بردن به حقیقت فیزیک پدیده‌های مورد مطالعه می‌باشد. در این صورت با انجام مطالعات معتبر نظری می‌توان بهینه‌ترین راه‌های تجربی و آزمایشگاهی را با بیشترین بازده به ثمر رسانید. از طرفی فهم عمیق ما از خواص مواد، چگونگی برهم‌کنش‌ها و سازو کار فرآیندها در هر زمینه، از جمله حسگرهای گازی، ما را تا حد زیادی از آزمون و خطا بی‌نیاز خواهد کرد. امید است با ذهن پرسش‌گر و تلاش پژوهشگران در این زمینه به این هدف علمی ارزشمند دست یابیم.

1. do Nascimento, R., Ferreira, O. P., De Paula, A. J., & Neto, V. D. O. S. (Eds.). (2019). *Nanomaterials applications for environmental matrices: water, soil and air*. Elsevier.
2. da Silveira Petrucci, J. F., Piccoli, J. P., Fortes, P. R., & Cardoso, A. A. (2019). *Nanomaterials in Air Pollution Trace Detection*. In *Nanomaterials Applications for Environmental Matrices* (pp. 427-447). Elsevier.
3. Wang, L., Ma, W., Xu, L., Chen, W., Zhu, Y., Xu, C., & Kotov, N. A. (2010). Nanoparticle-based environmental sensors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(3-6), 265-274.
4. Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C., & Wooldridge, M. S. (2006). Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications. *Functional Nanomaterials*, 30, 1-24.
5. Das, S., & Jayaraman, V. (2014). SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66, 112-255.
6. Wan, W., Li, Y., Ren, X., Zhao, Y., Gao, F., & Zhao, H. (2018). 2D SnO₂ nanosheets: synthesis, characterization, structures, and excellent sensing performance to ethylene glycol. *Nanomaterials*, 8(2), 112.
7. Orlandi, M. O. (2020). Tin oxide materials. In *Tin Oxide Materials* (pp. 1-9). Elsevier.
8. Batzill, M., & Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79(2-4), 47-154.
9. Aguir, K., Bernardini, S., Lawson, B., & Fiorido, T. (2020). Trends in metal oxide thin films: Synthesis and applications of tin oxide. In *Tin Oxide Materials* (pp. 219-246). Elsevier.
10. Pan, J., Shen, H., & Mathur, S. (2012). One-dimensional SnO₂ nanostructures: synthesis and applications. *Journal of nanotechnology*, 2012.
11. Henkel, K., Haeberle, J., Müller, K., Janowitz, C., & Schmeißer, D. (2019). Preparation, properties and electronic structure of SnO₂. In *Single Crystals of Electronic Materials* (pp. 547-572). Woodhead Publishing.
12. Mounkachi, O., Salmani, E., Lakhali, M., Ez-Zahraouy, H., Hamedoun, M., Benaissa, M., ... & Benyoussef, A. (2016). Band-gap engineering of SnO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 148, 34-38.

13. Zakaryan, H. A., & Aroutiounian, V. M. (2017). Ab Initio Investigation of CO Gas Sensing Mechanism on SnO₂ Surfaces. *transfer*, 27, 29.
14. Yue, J., Jiang, X., & Yu, A. (2013). Adsorption of the OH group on SnO₂ (110) oxygen bridges: a molecular dynamics and density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(19), 9962-9969.
15. Kim, H. J., Son, J. H., & Bae, D. S. (2011). Synthesis and Characterization of SnO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Processing. *한국재료학회지*, 21(8), 415-418.
16. Umar, A., Ammar, H. Y., Kumar, R., Almas, T., Ibrahim, A. A., AlAssiri, M. S., ... & Baskoutas, S. (2020). Efficient H₂ gas sensor based on 2D SnO₂ disks: experimental and theoretical studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(50), 26388-26401.
17. Chakraborty, B. (2019). Electronic Structure and Theoretical Aspects on Sensing Application of 2D Materials. In *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials* (pp. 145-203). Woodhead Publishing.
18. Ordejón, P. (2000). Linear scaling ab initio calculations in nanoscale materials with SIESTA. *physica status solidi (b)*, 217(1), 335-356.
19. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
20. García, A., Papior, N., Akhtar, A., Artacho, E., Blum, V., Bosoni, E., ... & Junquera, J. (2020). Siesta: Recent developments and applications. *The Journal of chemical physics*, 152(20), 204108.
21. García, A., Papior, N., Akhtar, A., Artacho, E., Blum, V., Bosoni, E., ... & Junquera, J. (2020). Siesta: Recent developments and applications. *The Journal of chemical physics*, 152(20), 204108.
22. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Portal, D. S. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745.
23. Chen, Y., Qin, H., Cao, Y., Zhang, H., & Hu, J. (2018). Acetone sensing properties and mechanism of SnO₂ thick-films. *Sensors*, 18(10), 3425.
24. Abokifa, A. A., Haddad, K., Fortner, J., Lo, C. S., & Biswas, P. (2018). Sensing mechanism of ethanol and acetone at room temperature by SnO₂ nano-columns synthesized by aerosol routes: theoretical calculations compared to experimental results. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 2053-2066.
25. Chen, W., Zhou, Q., Wan, F., & Gao, T. (2012). Gas sensing properties and mechanism of nano-SnO₂-based sensor for hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Nanomaterials*, 2012.

26. Sinner-Hettenbach, M. (2000). SnO₂ (110) and nano-SnO₂: characterization by surface analytical techniques.
27. Ahn, H., Noh, J. H., Kim, S. B., Overfelt, R. A., Yoon, Y. S., & Kim, D. J. (2010). Effect of annealing and argon-to-oxygen ratio on sputtered SnO₂ thin film sensor for ethylene gas detection. *Materials Chemistry and Physics*, *124*(1), 563-568.
28. Singh, B. P., Kumar, R., Kumar, A., Gaur, J., Singh, S. P., & Tyagi, R. C. (2013). Effect of annealing on properties of transparent conducting tin oxide films deposited by thermal evaporation.
29. Sain, S., Kar, A., Patra, A., & Pradhan, S. K. (2014). Structural interpretation of SnO₂ nanocrystals of different morphologies synthesized by microwave irradiation and hydrothermal methods. *CrystEngComm*, *16*(6), 1079-1090.
30. Jensen, K. M., Christensen, M., Juhas, P., Tyrsted, C., Bøjesen, E. D., Lock, N., ... & Iversen, B. B. (2012). Revealing the mechanisms behind SnO₂ nanoparticle formation and growth during hydrothermal synthesis: an in situ total scattering study. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(15), 6785-6792.
31. NEJATI, M. L., ESMAEILI, B. K. A., SALAVATI, N. M., & Safardoust, H. (2015). Synthesis and characterization of SnO₂ nanostructures prepared by a facile precipitation method.
32. Kumar, V., Swart, H. C., Gohain, M., Bezuidenhout, B. C., van Vuuren, A. J., Lee, M., & Ntwaeaborwa, O. M. (2015). The role of neutral and ionized oxygen defects in the emission of tin oxide nanocrystals for near white light application. *Nanotechnology*, *26*(29), 295703.
33. Motsoeneng, R. G., Kortidis, I., Ray, S. S., & Motaung, D. E. (2019). Designing SnO₂ Nanostructure-Based Sensors with Tailored Selectivity toward Propanol and Ethanol Vapors. *ACS omega*, *4*(9), 13696-13709.
34. Caetano, B. L., Meneau, F., Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H., Magnani, M., & Briois, V. (2014). Mechanisms of SnO₂ nanoparticles formation and growth in acid ethanol solution derived from SAXS and combined Raman–XAS time-resolved studies. *Chemistry of Materials*, *26*(23), 6777-6785.
35. Wang, H., & Rogach, A. L. (2014). Hierarchical SnO₂ nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. *Chemistry of Materials*, *26*(1), 123-133.
36. Dontsova, T. A., Nagirnyak, S. V., Zhorov, V. V., & Yasiievych, Y. V. (2017). SnO₂ nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *Nanoscale research letters*, *12*(1), 1-7.
37. Kumar, N., Joshi, B., & Asokan, K. (2018). Influence of deposition rate on the structural, optical and electrical properties of electron beam evaporated SnO₂ thin films for transparent conducting electrode applications. *Journal of Semiconductors*,

38. Fedorenko, G., Oleksenko, L., & Maksymovych, N. (2019). Oxide nanomaterials based on SnO₂ for semiconductor hydrogen sensors. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019.
39. Khaenamkaew, P., Manop, D., Tanghengjaroen, C., & Palakawong Na Ayuthaya, W. (2020). Crystal Structure, Lattice Strain, Morphology, and Electrical Properties of SnO₂ Nanoparticles Induced by Low Calcination Temperature. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020.
40. Nag, P., Majumdar, S., Bumajdad, A., & Devi, P. S. (2014). Enhanced gas sensing performance of tin dioxide-based nanoparticles for a wide range of concentrations of hydrogen gas. *RSC Advances*, 4(36), 18512-18521.
41. Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C., & Wooldridge, M. S. (2006). Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications. *Functional Nanomaterials*, 30, 1-24.
42. Akhir, M. A., Mohamed, K., Lee, H. L., & Rezan, S. A. (2016). Synthesis of tin oxide nanostructures using hydrothermal method and optimization of its crystal size by using statistical design of experiment. *Procedia Chemistry*, 19, 993-998.
٤٣. Oprea, A., Degler, D., Barsan, N., Hemeryck, A., & Rebbholz, J. (2019). Basics of semiconducting metal oxide-based gas sensors. *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides*, 61-165.

Abstract

Considering the growing serious environmental issues of air pollution, developing reliable gas sensors for accurate trace detection of toxic substances in the air has become one of the world's most serious concerns. In order to tackle this challenge, there has been thorough studies and investigations performed to introduce and improve semiconductor gas sensors especially SnO₂ gas sensors.

To achieve this goal it is vital to study the gas-sensing process and quantum simulations of sensors. The results predicted by theoretical simulations can support the experimental measurements and provides a better understanding of the sensing mechanism. Therefore, the main goal of this dissertation is to theoretically predict and experimentally synthesize to investigate electronic, optical, and sensing properties of tin dioxide nanostructures.

In this study firstly, the SnO₂ (110) surface has been simulated and its structural, electronic, optical, and sensing properties have been investigated using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) within generalized gradient approximation (GGA). SIESTA and Quantum ESPRESSO packages. Then the adsorption of CO₂, CH₃OH, O₂ molecules on the SnO₂ layer and its different properties including electronic structure, band structure, lattice parameters, adsorption energy, and charge transferred in the adsorption process have been studied.

Besides, in the experimental part of the project SnO₂ nanostructured thin film sensors fabricated by solvothermal, sputtering, and thermal evaporation deposition techniques. The synthesized nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), field

emission scanning electron microscope (FESEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-vis. At the next step, the sensing properties of the samples was measured towards CO₂, CH₃OH, and O₂. In the end, there will be an evaluation of the credibility of both experimental and theoretical results, by comparing and interpreting them.

Keywords: Tin Dioxide, Nano-Structures, Gas Sensing Properties, Electronic Properties, Density Functional Theory, Thin Films Deposition.



Shahrood University of
Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

*Theoretical and Experimental Study of
Sensing Properties of Tin Oxide
Nanostructures (SnO₂)*

By: *Parian Jamei*

Supervisors:

Dr. Tayebeh Molarooy

Dr. Hamid Haratizadeh

February, 2021