

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانوساختار Fe_2O_3

نگارنده: الهه قاسمی

استاد راهنما:

دکتر محمدباقر رحمانی

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۴۹۸۷۰
تاریخ: ۹۲/۷/۲۵

ب. س. س. تعالی



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 الهه قاسمی با شماره دانشجویی ۹۳۱۳۳۰۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانوساختار Fe_3O_4 که در تاریخ ۹۶/۰۶/۱۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با امتیاز ... ۸۸/۵۱) <input type="checkbox"/> مردود <input type="checkbox"/>			
نوع تحقیق: نظری <input type="checkbox"/> عملی <input checked="" type="checkbox"/>			
اعضاء	مرتبیه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	محمد یاقچ رحمانی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	مصطفی عنایتی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	محمد ابراهیم قاسمی	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	علی خرسند زاک	۶- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی: ...
تاریخ: ...
تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر امکان دارد. (در صورتی که در پایان نامه خود دفاع نمایند (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تشکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از این مرحله
آموختن را عطا نمود.

از پدر و مادر عزیزم که همواره پشتیبان من در زندگی و در راه دانش هستند
سپاسگذارم.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و رهنمودهای جناب آقای دکتر رحمانی
صمیمانه تشکر نمایم.

همچنین از زحمات بی منت جناب آقای عسکری ، کارشناس محترم آزمایشگاه
تحقیقاتی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود کمال تشکر را دارم. از تمامی
دوستانم به خصوص آقای عقیل زارع که در این راه به من کمک کرده/اند نیز
بسیار سپاسگذارم.

تعهد نامه

اینجانب الهه قاسمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانو ساختار Fe_2O_3 تحت راهنمایی دکتر محمدباقر رحمانی متعهد می‌شوم .

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

تن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

در این پایان نامه تجربی به سنتز لایه های نازک و نانوپودر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش های اسپری پیرولیز و هیدروترمال پرداخته شد و ویژگی های ساختاری و نوری و مورفولوژی سطح نمونه ها مورد مطالعه قرار داده شد. برای مشخصه یابی نمونه ها از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج نوری (UV-Vis) و طیف سنج فوتولومینسانس (PL) و طیف سنج پراکنش انرژی (EDAX) استفاده شد. در سنتز به روش اسپری پیرولیز اثر غلظت محلول اولیه در نمونه ها مطالعه گردید. تحلیل الگوی XRD نمونه ها نشان داد اندازه متوسط بلورکها با افزایش غلظت محلول اولیه افزایش می یابد. گاف نواری محاسبه شده نمونه ها از $3/57$ به $2/09$ eV کاهش یافت. مورفولوژی سطحی نیز افزایش تراکم ورقه ها و کاهش مرزهای بین دانه های را نشان داد. در سنتز نمونه ها به روش هیدروترمال، اثرات دما، زمان فرایند هیدروترمال، نوع زیرلایه و سورفکتانت (SDS) بررسی شد. در بررسی تأثیر دمای فرایند، آنالیز الگوی XRD نشان دهنده بهبود بلورینگی با افزایش دما از 120 به 180°C بود. گاف نواری نمونه ها از $1/97$ به $2/07$ eV افزایش یافت. با افزایش زمان فرایند از 6 به 24 ساعت، اندازه متوسط بلورکها از $32/35$ به $27/53$ nm و گاف نواری نمونه ها نیز از $2/08$ به $2/06$ eV کاهش یافت. در بررسی اثر افزودن سورفکتانت، الگوی XRD کمترین اندازه بلورک را برای بیشترین مقدار سورفکتانت در محلول اولیه، نشان داد. برای کمترین و بیشترین مقدار SDS، گاف نواری به ترتیب $1/88$ و $1/93$ eV تخمین زده شد. تحقیق ما نشان داد که زیرلایه بذری نسبت به زیرلایه شیشه ای، سبب رشد بهتر نمونه ها می شود و اندازه متوسط بلورکها از $29/69$ به $39/21$ eV با استفاده از زیرلایه بذری افزایش می یابد. تصاویر FESEM رشد مورفولوژی نانو-برنج را برای نمونه های رشد یافته بر روی لایه بذری نشان داد. این نانو برنجها دارای قطر میانگینی در حدود 30 nm بودند. الگوی XRD تشکیل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ساختار بلوری شش گوشه را برای همه نمونه ها را نشان داد.

کلمات کلیدی: اسپری پیرولیز، هیدروترمال، فوتولومینسانس، ویژگی های ساختاری و نوری

مقاله مستخرج از پایان نامه

۱- " بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر رشد لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ "

بیست و چهارمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۶ و ۷ بهمن

۱۳۹۵.

فهرست مطالب

فصل اول- معرفی Fe_2O_3 و مروری بر مقالات.....	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ اکسیدهای آهن	۲
۳-۱ ساختار اکسیدهای آهن	۴
۴-۱ Fe_2O_3	۵
۵-۱ مطالعه لایه نازک $\alpha-Fe_2O_3$ تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز	۸
۱-۵-۱ بررسی ساختاری	۸
۲-۵-۱ بررسی ویژگی‌های نوری	۱۰
۶-۱ بررسی لایه نازک $\alpha-Fe_2O_3$ تهیه شده به دو روش اسپری پایرولیزیز و الکتروانباشت.....	۱۴
۱-۶-۱ بررسی مورفولوژی سطح لایه‌های نازک $\alpha-Fe_2O_3$	۱۵
۲-۶-۱ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس.....	۱۵
۷-۱ بررسی اثر سورفکتانت CTAB بر روی ساختار $\alpha-Fe_2O_3$ تهیه شده به روش هیدروترمال	۱۷
۱-۷-۱ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی	۱۷
۸-۱ مطالعه تاثیر دما و زمان بر نانساختار $\alpha-Fe_2O_3$ تهیه شده به روش هیدروترمال	۱۹
۱-۸-۱ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی	۱۹
۲-۸-۱ بررسی ویژگی‌های نوری	۲۲
۳-۸-۱ تاثیر استات سدیم بر ساختار $\alpha-Fe_2O_3$	۲۳
۹-۱ اثر دمای بازپخت بر ساختار لایه‌نازک $\alpha-Fe_2O_3$ تهیه شده به روش الکتروانباشت	۲۵
۱-۹-۱ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی	۲۵
۲-۹-۱ بررسی ویژگی‌های نوری	۲۷

۲۸ ۱۰-۱ جمع بندی
۲۹ فصل دوم معرفی دستگاه‌های سنتز و مشخصه‌یابی مورد استفاده در این پایان نامه
۳۰ ۱-۲ مقدمه
۳۰ ۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌های سنتز
۳۰ ۱-۲-۲ روش هیدروترمال
۳۲ ۲-۲-۲ سانتریفیوژ
۳۳ ۳-۲-۲ دستگاه اسپری پایرولیز
۳۵ ۳-۲ دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی
۳۵ ۱-۳-۲ پراش پرتو ایکس
۳۸ ۲-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان
۳۹ ۳-۳-۲ طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش
۴۲ ۴-۳-۲ طیف‌سنجی فوتولومینسانس
۴۳ ۵-۳-۲ حالت‌های برانگیخته الکترونی
۴۳ ۴-۲ جمع‌بندی
۴۴ فصل سوم سنتز نمونه‌ها، نتایج و بحث
۴۵ ۱-۳ مقدمه
۴۵ ۲-۳ سنتز لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش اسپری پایرولیز
۴۵ ۱-۲-۳ آماده‌سازی زیرلایه‌ها
۴۶ ۲-۲-۳ تهیه محلول و روش سنتز لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
۴۷ ۳-۲-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها
۴۹ ۴-۲-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها
۵۳ ۵-۲-۳ مورفولوژی سطحی

۵۴EDX آنالیز ۶-۲-۳
۵۶ ۳-۳ سنتز لایه‌های نازک و نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال
۵۷ ۱-۳-۳ آماده‌سازی زیرلایه‌ها
۵۷ ۴-۳ تهیه محلول و سنتز پودر و لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
۵۸ ۱-۴-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها
۶۰ ۲-۴-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها
۶۲ ۵-۳ بررسی اثر افزودن سورفکتانت در رشد لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال
۶۳ ۱-۵-۳ تهیه محلول و روش سنتز
۶۴ ۲-۵-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها
۶۶ ۳-۵-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها
۶۹ ۴-۵-۳ مورفولوژی سطحی
۷۱ EDX آنالیز ۵-۵-۳
۷۲ ۶-۳ بررسی اثر زمان سنتز در رشد لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال
۷۲ ۱-۶-۳ روش تهیه محلول و سنتز نمونه‌ها
۷۳ ۲-۶-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها
۷۵ ۳-۶-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها
۷۷ ۴-۶-۳ مورفولوژی سطحی
۷۹ ۷-۳ بررسی اثر دمای سنتز در رشد لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش هیدروترمال
۷۹ ۱-۷-۳ تهیه محلول و روش سنتز نمونه‌ها
۸۰ ۲-۷-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها
۸۱ ۳-۷-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها
۸۴ ۴-۷-۳ مورفولوژی سطحی

- ۸-۳ بررسی اثر لایه بذری در رشد لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال ۸۵
- ۱-۸-۳ تهیه محلول و روش سنتز ۸۶
- ۲-۸-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها ۸۶
- ۳-۸-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها ۸۸
- ۴-۸-۳ مورفولوژی سطحی ۹۱
- ۹-۳ جمع‌بندی ۹۲
- فصل چهارم : نتایج و پیشنهادات ۹۳
- ۱-۴ نتایج ۹۴
- ۲-۴ پیشنهادات ۹۵
- منابع ۹۶

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: معرفی برخی اکسید و هیدروکسیدهای آهن..... ۴
- جدول ۱-۲: پارامترهای مربوط به دو اکسید آهن $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ۶
- جدول ۱-۳: گاف نواری نوری (E_g) نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دما و زمان‌های مختلف ۲۳
- جدول ۱-۳: نام و مشخصات نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز..... ۴۶
- جدول ۲-۳: برخی پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش اسپری پایرولیزیز..... ۴۷
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از داده‌های الگوی XRD مربوط به نمونه‌های S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز..... ۴۸
- جدول ۳-۴: گاف نواری نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز..... ۵۲
- جدول ۳-۵: درصد اکسیژن موجود در لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز..... ۵۶
- جدول ۳-۶: درصد آهن موجود در لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز..... ۵۶
- جدول ۳-۷: مشخصات نمونه‌های H_1 و HT_1 ۵۸
- جدول ۳-۸: نتایج حاصل از داده‌های الگوی XRD برای دو نمونه H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال..... ۵۹
- جدول ۳-۹: گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال..... ۶۲
- جدول ۳-۱۰: مشخصات نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 ۶۴
- جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از داده‌های XRD مربوط به نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده به روش هیدروترمال..... ۶۵
- جدول ۳-۱۲: گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و

۶۹ HT ₅
۷۱ جدول ۳-۱۳: درصد اکسیژن موجود در نمونه‌های HT ₃ و HT ₄
۷۲ جدول ۳-۱۴: درصد آهن موجود در نمونه‌های HT ₃ و HT ₄
۷۳ جدول ۳-۱۵: مشخصات نمونه‌های HT ₆ ، HT ₇ و HT ₈
 جدول ۳-۱۶: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD مربوط به نمونه‌های HT ₆ ، HT ₇ و HT ₈
۷۴ تهیه شده به روش هیدروترمال
 جدول ۳-۱۷: مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌های HT ₆ ، HT ₇ و HT ₈ تهیه شده به روش
۷۷ هیدروترمال
۷۹ جدول ۳-۱۸: مشخصات نمونه‌های HT ₇ ، HT ₉ و HT ₁₀
 جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD نمونه‌های HT ₇ ، HT ₉ و HT ₁₀ تهیه شده
۸۰ در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال
 جدول ۳-۲۰: مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌های HT ₇ ، HT ₉ و HT ₁₀ تهیه شده در
۸۳ دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال
۸۶ جدول ۳-۲۱: مشخصات نمونه‌های HT ₇ و HT ₁₁
 جدول ۳-۲۲: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD نمونه‌های HT ₇ و HT ₁₁ تهیه شده روی
۸۸ زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال
 جدول ۳-۲۳: مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌های HT ₇ و HT ₁₁ تهیه شده روی زیرلایه
۹۰ های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال

فهرست اشکال و نمودارها

- شکل ۱-۱: نقش و ارتباط ترکیبات آهن در سیستم جهان. ۳.....
- شکل ۱-۲: کاربردهای اکسید آهن در برخی علوم. ۳.....
- شکل ۱-۳: نمایش ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. کره‌های کوچک اتم‌های آهن و کره‌های بزرگ اتم‌های اکسیژن. ۶.....
- شکل ۱-۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با زمان لایه‌نشانی ۵ دقیقه و دماهای مختلف زیرلایه‌ها. ۹.....
- شکل ۱-۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با زمان لایه نشانی ۴۰ دقیقه و دماهای مختلف زیرلایه‌ها. ۹.....
- شکل ۱-۶: عبور و بازتاب لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای (الف) حالت غیربلوری و (ب) حالت بلوری. ۱۱.....
- شکل ۱-۷: تغییرات ضریب جذب با انرژی $h\nu$ ، برای لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با دماهای مختلف زیرلایه (الف) حالت غیربلوری و (ب) حالت بلوری. ۱۲.....
- شکل ۱-۸: نمودار انرژی گاف مستقیم برای لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف (الف) غیربلوری (ب) بلوری. ۱۲.....
- شکل ۱-۹: نمودار انرژی گاف غیرمستقیم برای لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف (الف) غیربلوری (ب) بلوری. ۱۳.....
- شکل ۱-۱۰: تصویر SEM از سطح لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (الف) لایه نازک به روش الکتروانباشت و بازپخت شده، (ب) لایه نازک به روش اسپری بدون بازپخت، (ج) لایه نازک به روش اسپری و بازپخت شده. ۱۵.....
- شکل ۱-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (الف) لایه نازک به روش الکتروانباشت و بازپخت شده، (ب) لایه نازک به روش اسپری بدون بازپخت، (ج) لایه نازک به روش

- اسپری و بازیخت شده ۱۶
- شکل ۱-۱۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های Fe_2O_3 و $\text{CTAB-Fe}_2\text{O}_3$ ۱۸
- شکل ۱-۱۳: تصویر SEM (الف) Fe_2O_3 (ب) $\text{CTAB-Fe}_2\text{O}_3$ ۱۸
- شکل ۱-۱۴: الگوی XRD نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دماهای الف) 160°C و ب) 180°C در زمان ۲۴ ساعت ۲۰
- شکل ۱-۱۵: تصاویر SEM نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دمای 140°C برای الف) ۶ ساعت، ب) ۱۲ ساعت، ج) ۱۸ ساعت، د) ۲۴ ساعت ۲۱
- شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دماهای مختلف الف) 110°C ، ب) 140°C ، ج) 160°C ، د) 180°C ۲۱
- شکل ۱-۱۷: طیف جذب نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در الف) دماهای مختلف، ب) زمان‌های مختلف ۲۲
- شکل ۱-۱۸: نمودار تاک برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دمای 140°C و زمان سنتز ۱۲ ساعت ۲۳
- شکل ۱-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه با افزودن سدیم استات ۲۴
- شکل ۱-۲۰: تصاویر SEM نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده بدون حضور استات سدیم الف) در دمای 140°C و ۲۴ ساعت، ب) 160°C و ۱۸ ساعت، ج) 180°C و ۱۸ ساعت [۲۲] ۲۴
- شکل ۱-۲۱: الگوی XRD لایه‌های هماتیت در دماهای بازیخت مختلف الف) FTO خالص، ب) 400°C ، ج) 500°C ، د) 600°C [۲۳] ۲۶
- شکل ۱-۲۲: تصویر FE-SEM لایه‌های نانوساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دماهای بازیخت مختلف الف) 400°C ، ب) 500°C و ج) 600°C [۲۳] ۲۶
- شکل ۱-۲۳: طیف جذب لایه‌های نازک نانوساختار هماتیت در دماهای بازیخت مختلف [۲۳] ۲۷
- شکل ۱-۲۴: نمودار تاک لایه‌های نازک نانوساختار هماتیت در دماهای بازیخت مختلف [۲۳] ۲۸
- شکل ۱-۲: الف) اتوکلاو، ب) آون مورد استفاده در این پایان‌نامه ۳۱

- شکل ۲-۲: سانتریفیوژ مدل PIT320 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۳۳
- شکل ۲-۳: (الف) دستگاه اسپری پایرولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز. ۳۴
- شکل ۲-۴: پراکندگی پرتو X از صفحات اتمی با فاصله d از یکدیگر [۲۶]. ۳۶
- شکل ۲-۵: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدل Bruker – AX در دانشگاه دامغان، (ب) محل قرارگرفتن نمونه. ۳۷
- شکل ۲-۶: (الف) تصویر دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه. (ب) حالت شماتیک از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی. ۳۹
- شکل ۲-۷: (الف) دستگاه طیفسنج نوری مدل Shimadzo(UV-Vis , 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود مورد استفاده در این پایان نامه، (ب) جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین درصد عبور. ۴۰
- شکل ۲-۸: انواع حالت‌های الکترونی الف) حالت یکتایی پایه، ب) حالت یکتایی برانگیخته، ج) حالت برانگیخته سه تایی. ۴۲
- شکل ۳-۱: الگوی XRD لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نمونه های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز. ۴۸
- شکل ۳-۲: طیف عبور لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به سه نمونه S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز. ۵۰
- شکل ۳-۳: طیف جذب لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز. ۵۰
- شکل ۳-۴: طیف بازتاب لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز. ۵۱
- شکل ۳-۵: نمودار گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به

- روش اسپری پایرولیزیز. ۵۱.....
- شکل ۳-۶: الگوی فوتولومنیسانس نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز. ۵۲.....
- شکل ۳-۷: تصویر FE-SEM لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تشکیل شده برای نمونه S_1 به روش اسپری پایرولیزیز. ۵۳.....
- شکل ۳-۸: تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای نمونه‌های S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز. ۵۴.....
- شکل ۳-۹: نمودار EDX برای لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (الف) S_1 ، (ب) S_2 ، (ج) S_3 . ۵۵.....
- شکل ۳-۱۰: الگوی XRD پودر (H_1) و لایه نازک (HT_1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۵۹.....
- شکل ۳-۱۱: طیف عبور لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال. ۶۰.....
- شکل ۳-۱۲: طیف عبور لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال. ۶۱.....
- شکل ۳-۱۳: گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال. ۶۲.....
- شکل ۳-۱۴: الگوی XRD مربوط به نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده با غلظت های مختلف SDS به روش هیدروترمال. ۶۵.....
- شکل ۳-۱۵: طیف عبور نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده با غلظت‌های مختلف SDS به روش هیدروترمال. ۶۶.....
- شکل ۳-۱۶: طیف جذب نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده با غلظت‌های مختلف SDS به روش هیدروترمال. ۶۷.....
- شکل ۳-۱۷: گاف نواری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده به روش هیدروترمال.

- ۶۸.....
- شکل ۳-۱۸: تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT₁ و HT₂ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۶۹.....
- شکل ۳-۱۹: تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT₃ و HT₄ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۷۰.....
- شکل ۳-۲۰: نمودار EDX برای لایه‌های نازک α -Fe₂O₃ نمونه‌های HT₃ و HT₄. ۷۱.....
- شکل ۳-۲۱: الگوی XRD نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۷۴.....
- شکل ۳-۲۲: طیف عبور نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۷۵.....
- شکل ۳-۲۳: طیف جذب نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۷۶.....
- شکل ۳-۲۴: نمودار گاف انرژی نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ تهیه شده به روش هیدروترمال. ۷۶.....
- شکل ۳-۲۵: تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT₆ و HT₇ تهیه شده در زمان‌های ۱۲ و ۶ ساعت به روش هیدروترمال. ۷۸.....
- شکل ۳-۲۶: تصویر FE-SEM نمونه HT₈ تهیه شده در زمان ۲۴ ساعت به روش هیدروترمال. ۷۸.....
- شکل ۳-۲۷: الگوی XRD نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال. ۸۱.....
- شکل ۳-۲۸: طیف‌های عبور برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال. ۸۲.....
- شکل ۳-۲۹: طیف‌های جذب برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال. ۸۲.....
- شکل ۳-۳۰: نمودار گاف انرژی برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال. ۸۳.....
- شکل ۳-۳۱: تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های HT₇ و HT₉ تهیه شده در دماهای ۱۵۰ و ۱۸۰ °C به روش هیدروترمال. ۸۴.....
- شکل ۳-۳۲: تصویر FE-SEM برای نمونه HT₁₀ تهیه شده در دمای ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال. ۸۵.....

شکل ۳-۳۳: الگوی XRD نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال. ۸۷

شکل ۳-۳۴: طیف‌های عبور برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال. ۸۹

شکل ۳-۳۵: طیف‌های جذب برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۳۶: نمودار گاف انرژی برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال. ۹۰

شکل ۳-۳۷: تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال. ۹۱

فصل اول

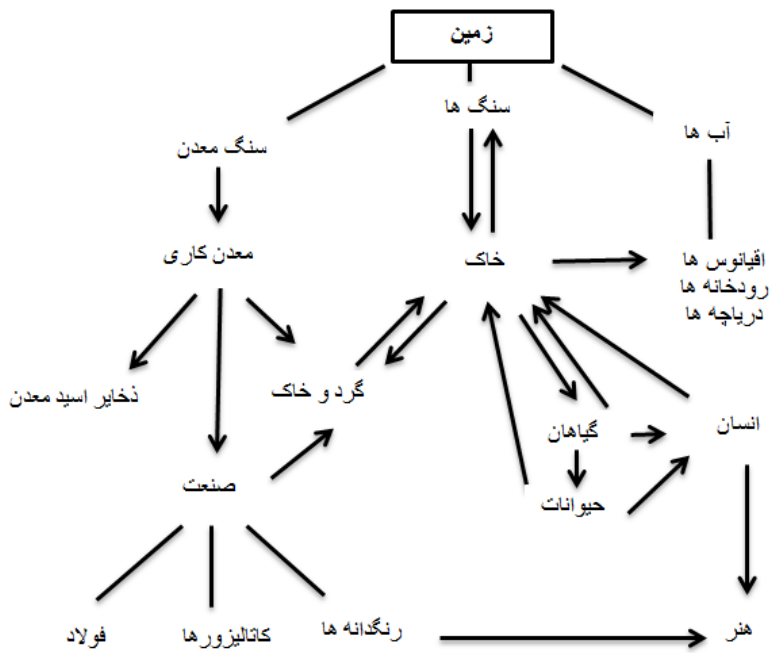
معرفی Fe_2O_3 و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه

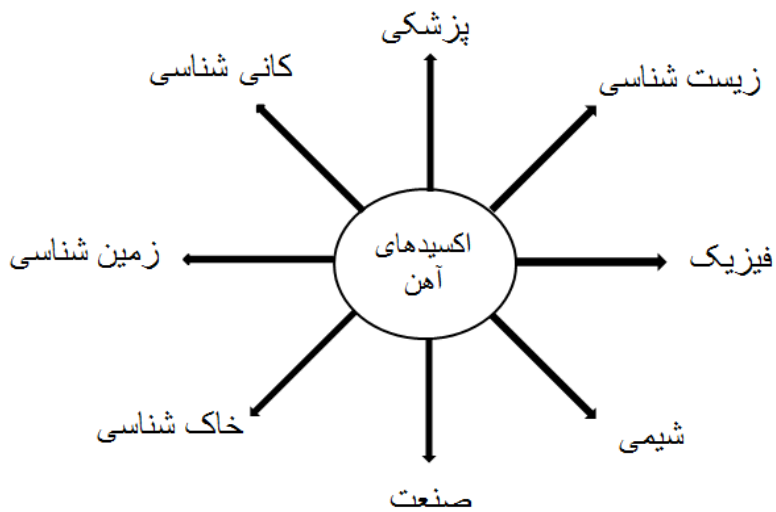
در این فصل به طور خلاصه اکسیدهای آهن به خصوص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (هماتیت) را که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت را معرفی و ویژگی‌های آن را بیان می‌نماییم. سپس به مرور مقالات و بررسی‌های انجام شده بر روی هماتیت توسط دیگر پژوهشگران می‌پردازیم و نتایج حاصل شده را ذکر می‌کنیم.

۱-۲ اکسیدهای آهن

اکسیدهای آهن ترکیبات شیمیایی متداولی از آهن و اکسیژن (دو عنصر فراوان در زمین) هستند و در مواد معدنی طبیعی، بیوسفر، هیدروسفر، لیتوسفر و به طور کلی در همه بخش‌های سیستم جهانی وجود دارند و به هم مرتبط هستند که نمایی از این ارتباطات را در شکل ۱-۱ مشاهده می‌کنیم [۱]. تا به امروز ۱۶ اکسید آهن شناخته شده است که این ترکیبات به صورت اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسید-هیدروکسید ظاهر می‌شوند و ترکیبی از آهن در امتداد اکسیژن یا هیدروکسید هستند که برخی از آنها در جدول ۱-۱ آمده است [۲]. اکسیدهای آهن در تعداد اتم‌های آهن و در ساختار بلوری متفاوت هستند. سه اکسید آهن یعنی FeO ، $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و Fe_3O_4 دارای آهن دو ظرفیتی هستند در حالی که سایر اکسیدهای آهن دارای آهن سه ظرفیتی می‌باشند [۳]. اکسید و هیدروکسیدهای آهن در بسیاری از علوم مورد استفاده و مطالعه قرار می‌گیرند که در شکل ۱-۲ برخی از این علوم نشان داده شده است [۴]. این ترکیبات اغلب به رنگ‌های زرد، قرمز، قهوه‌ای و مشکی می‌باشند و همچنین در زمینه‌هایی مانند رنگدانه‌ها، کاتالیزورها، در حسگرها، در دستگاه‌های مغناطیسی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵، ۶].



شکل ۱-۱: نقش و ارتباط ترکیبات آهن در سیستم جهان.



شکل ۱-۲: کاربردهای اکسید آهن در برخی علوم.

جدول ۱-۱: معرفی برخی اکسید و هیدروکسیدهای آهن.

اکسیدها	اکسید- هیدروکسیدها و هیدروکسیدها
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-FeOOH}$
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-FeOOH}$
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-FeOOH}$
Fe_3O_4	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
FeO	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

۱-۳ ساختار اکسیدهای آهن

همه ی اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسید- هیدروکسیدهای آهن ساختاری کاملا بلوری دارند، به غیر از شترمنایت^۱ ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) و فری هیدرات^۲ ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) که از نظر بلوری ضعیف هستند. نظم ساختاری و اندازه بلوری اکسیدهای آهن متفاوت است و به شرایط شکل گیری بلور آنها بستگی دارد. این ترکیبات آهن به صورت آرایشی از یونهای آهن (Fe) و یونهای اکسیژن (O^{2-}) یا (OH^-) هستند که آنیونها کمی بزرگتر از کاتیونها می باشند و نظم آنیونها نوع ساختار بلوری را معین می کند. در آرایش آنیونی، آنیونها به شکل ورقه های تنگ پکیده هستند که رایج ترین آرایش آنیونی، تنگ پکیده شش گوشه (hcp) و مکعبی (ccp) می باشند. ورقه های آنیونی توسط کاتیونها یا پیوندهای اکسیژنی به یکدیگر متصل می شوند. در واقع تفاوت اکسیدهای آهن در نتیجه

^۱Schwertmannite

^۲ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ی تغییر در ترتیب قرارگیری کاتیون‌ها در فواصل آنیونی یا به عبارتی، تفاوت در انباشتگی ورقه‌های آنیونی می باشد [۱].

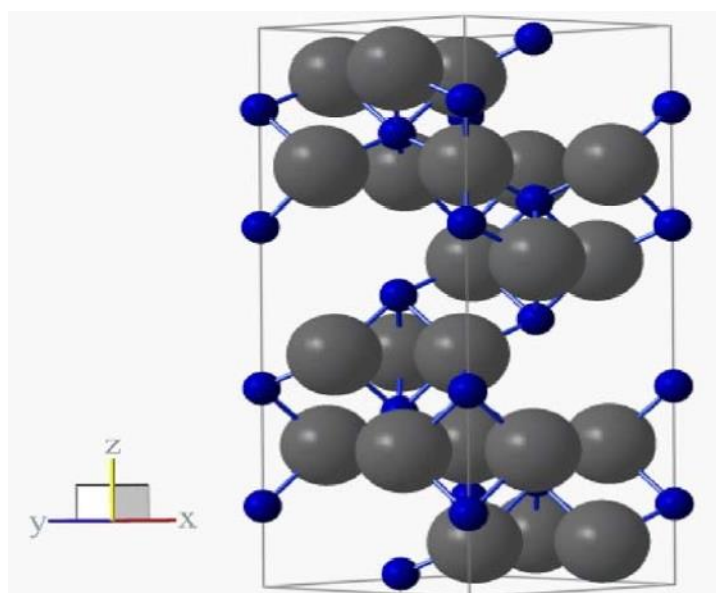
۴-۱ Fe₂O₃

یکی از پرکاربردترین و فراوان‌ترین اکسیدهای آهن، Fe₂O₃ است که خود شامل فازهای α-Fe₂O₃ (هماتیت)، γ-Fe₂O₃ (مگمایت)، β-Fe₂O₃ و ε-Fe₂O₃ می‌باشد. هرکدام از این فازها ساختار و ویژگی‌های خاص خود را دارند و در برخی زمینه‌ها کاربردی‌تر هستند. ε-Fe₂O₃ و β-Fe₂O₃ ترکیبات به نسبت نادری هستند که معمولاً در آزمایشگاه تولید می‌شوند. β-Fe₂O₃ پارامغناطیس است و از دی‌هیدروکسی کردن β-FeOOH در خلأ بالا و در دمای ۱۷۰ °C حاصل می‌شود. ε-Fe₂O₃ فرومغناطیس و دارای ساختاری بین α-Fe₂O₃ و γ-Fe₂O₃ می‌باشد که به روش‌های مختلفی تولید می‌شود و در دمای ۵۰۰-۷۰۰ °C به هماتیت تبدیل می‌شود [۷، ۸]. γ-Fe₂O₃ زیست‌سازگار است و به همین دلیل یکی از پرکاربردترین مواد زیستی در زمینه‌هایی مانند جداسازی سلول‌ها، انتقال داروهای سرطانی در بدن، در تصویربرداری‌های MRI و غیره می‌باشد [۹، ۱۰]. به‌طور کلی فازهای γ و α معروف‌تر می‌باشند که در جدول ۱-۲ برخی پارامترهای مربوط به این دو فاز از اکسید آهن Fe₂O₃ آمده است.

Fe₂O₃ (هماتیت) قدیمی‌ترین اکسید آهن شناخته شده است که به مقدار زیاد در سنگ و خاک یافت می‌شد. α-Fe₂O₃ در اندازه کوچک، به رنگ قرمز و اگر بلوری درشت باشد مشکی یا خاکستری درخشان است [۱]. این ترکیب از لحاظ ترمودینامیکی بسیار پایدار است و اغلب آخرین محصول از تغییر شکل دیگر اکسیدهای آهن است [۱۱]. در شکل ۱-۳ آرایش ساختاری α-Fe₂O₃ مشاهده می‌شود که کره‌های کوچک نمایش‌گر اتم‌های آهن و کره‌های بزرگ نمایش‌گر اتم‌های آهن می‌باشند.

جدول ۱-۲: پارامترهای مربوط به دو اکسید آهن $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

نام ترکیب	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
ساختار بلوری	شش گوشه (لوزی رخ)	مکعبی یا چهار گوشه
ثابت های شبکه (Å)	$c = 13/7489$ و $a = 5/0356$	$a = 74/34$
گروه فضایی	R3c	Fd3m
چگالی (g/cm^3)	5/26	4/87
جایگاه های Fe^{+3}	Fe^{+3} oct.	Fe^{+3} tet. و Fe^{+3} oct.
رنگ	قرمز	قرمز مایل به قهوه ای
نوع مغناطیس	فرومغناطیس ضعیف یا پادفرومغناطیس	فرومغناطیس
دمای نیل یا کوری (K)	956	820/986



شکل ۱-۳: نمایش ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. کره های کوچک اتم های آهن و کره های بزرگ اتم های اکسیژن.

هماتیت دارای سلول واحد شش گوشه با ثابت شبکه $a=5/0.35\text{\AA}$ و $c=13/74\text{\AA}$ می باشد. اکسیدهای آهن با ساختار hcp از یون های اکسیژنی که در جهت [001] آرایش یافته اند تشکیل می شود، یعنی صفحات آنیون ها موازی با صفحات (001) هستند [12]. دو سوم از جایگاه های ساختار بلوری با یون های Fe^{+3} پر شده اند، به این ترتیب که دو جایگاه را یون های Fe^{+3} در کنار یک جایگاه خالی در صفحه (001) پر کرده اند که سبب تشکیل شش حلقه ی برابر می شود [13].

یک جفت هشت وجهی $\text{Fe}(\text{O}_6)$ با آرایش کاتیون ها تولید می شود و هر هشت وجهی لبه هایش را با سه هشت وجهی همسایه اش در همان صفحه به اشتراک می گذارد. اشتراک وجوه هشت وجهی در امتداد محور c صورت می گیرد که عامل اختلال زیر شبکه کاتیونی از حالت ایده آل است. اتم های آهنی که در هشت وجهی به اشتراک گذاشته می شوند از جهت نرمال به سمت صفحه [001] دفع می شوند و در نتیجه سبب نزدیک تر شدن کاتیون ها و عدم اشتراک وجوه می شوند. فاصله O-O در امتداد لبه ای که به اشتراک گذاشته نشده برابر $3/0.35\text{\AA}$ است. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ زیر دمای نیل ($T=955\text{ K}$) پادفرومغناطیس است. همچنین این ماده در زیر دمای مورین¹ ($T_M=263\text{ K}$)، انتقال مورین دارد که دو یون مغناطیسی در امتداد محور [111] از آرایش راست گوشه جهت گیری می کنند و کاملاً غیر موازی هستند. دمای مورین ($T_M=263\text{ K}$) دمایی است که در آن برای هماتیت تغییرات مغناطیسی رخ می دهد و دچار چرخش اسپین مرتبه اول می شود که همان انتقال مورین نام دارد. در بالای دمای مورین گشتاور مغناطیسی نهفته در صفحه [111] با دور شدن جزئی از محور پادفرومغناطیس، سبب مغناطش خالص اندکی در صفحه می شود. برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، با کاهش اندازه ذرات، انتقال مورین نیز کاهش می یابد و برای ذرات کوچک تر از 20-8 nm، دمای انتقال مورین کمتر از 4 K است [14].

[15].

¹Morin temperature

به‌طور کلی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ یک نیم‌رسانای نوع n، با گاف نواری مستقیم حدود $2/1 \text{ eV} - 2/3 \text{ eV}$ می باشد که به روش‌های مختلف مانند سل-ژل، اسپری پیرولیز، هیدروترمال، الکتروانباش و غیره قابل سنتز است [۱۶]. ذرات کلئیدی هماتیت کاربردهای گسترده‌ای در تکنولوژی به عنوان رنگ‌دانه‌ها، کاتالیزورها، کنترل برخی بیماری‌های انسان و دام و غیره دارند. لایه‌های نازک هماتیت نیز به دلیل حسگری گازی فوق العاده، کاتالیزوری و ویژگی‌های نوری مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸].

۱-۵ مطالعه لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

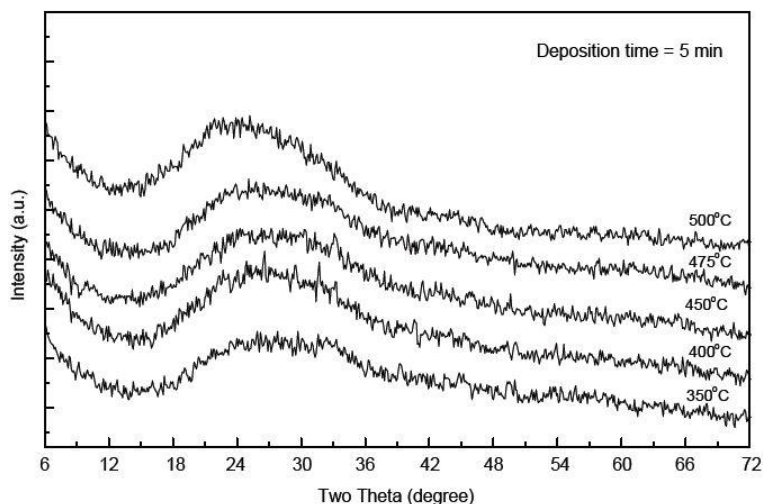
علا، ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پیرولیز را مورد مطالعه قرار داد [۱۹]. محلول اولیه با حل کردن پودر نترات آهن نه آبه ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) در آب دوبار تقطیر بدست آمد و سپس با استفاده از دستگاه اسپری پیرولیز به روش پالسی بر روی زیرلایه های شیشه‌ای که از قبل تحت حرارت قرار گرفتند اسپری شد. برای بدست آمدن لایه‌های یکنواخت غلظت محلول، آهنگ اسپری و ارتفاع نازل به ترتیب در 1 M ، $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ، و 35 cm ثابت نگه داشته شدند. لایه‌ها در دماهای زیرلایه 350 ، 400 ، 450 ، 475 و $500 \text{ }^\circ\text{C}$ و در دو زمان 5 دقیقه و 40 دقیقه لایه‌نشانی شدند. ضخامت لایه‌های غیربلوری با زمان لایه‌نشانی 5 دقیقه در محدوده $118 \text{ nm} < d < 76 \text{ nm}$ و ضخامت لایه‌های بلوری با زمان لایه‌نشانی 40 دقیقه در حدود $634 \text{ nm} < d < 472 \text{ nm}$ به دست آمد.

۱-۵-۱ بررسی ساختاری

الگوهای XRD برای زمان لایه‌نشانی 5 دقیقه و دمای از 350 تا $500 \text{ }^\circ\text{C}$ در شکل ۱-۴ نشان داده شد. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان لایه‌نشانی 5 min ، ساختار به دست آمده غیربلوری می باشد. برای زمان لایه‌نشانی 40 min و در دماهای 350 ، 400 ، 450 ، 475 و $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ، ساختار بلوری

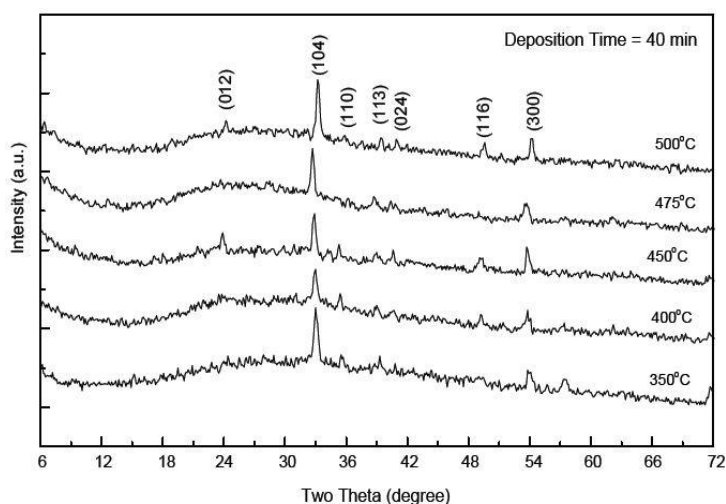
¹ Alaa A. Akl

شکل گرفت که در شکل ۱-۵ نشان داده شد. همان طور که مشاهده می شود این نمونه ها در فاز هماتیت (کد: ۷۲-۰۴۶۹ و ۲۴-۰۰۷۲) با ساختار لوزی رخ، و دارای ثابت شبکه $a = ۵/۰۹۶(۳) \text{ \AA}$ و $c/a = ۲/۶۹۷$ و $c = ۱۳/۷۴۶$ می باشند. اندازه بلورکها در راستای ارجح (۱۰۴) با استفاده از رابطه شرر برابر با ۸۰ nm به دست آمد.



شکل ۱-۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با زمان لایه نشانی ۵ دقیقه و دماهای

مختلف زیر لایه ها [۱۹].



شکل ۱-۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با زمان لایه نشانی ۴۰ دقیقه و دماهای

مختلف زیر لایه ها [۱۹].

۱-۵-۲ بررسی ویژگی‌های نوری

بازتاب (R) و عبور (T) در بازه طول موج ۲۵۰۰-۳۰۰ nm توسط طیف‌سنج نوری بررسی شدند. شکل ۱-۶ بازتاب و عبور را برای سه نمونه با دمای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C نشان می‌دهد. شکل (الف) برای حالت غیر بلوری و شکل (ب) مربوط به ساختار بلوری می‌باشد. ضخامت لایه‌ها در لایه‌های غیربلوری به ترتیب برابر ۷۶، ۸۸ و ۹۴ nm، و برای حالت بلوری به ترتیب برابر ۴۷۲، ۵۲۶ و ۵۶۴ nm می‌باشد. همچنین الگوهای زیر نوسانات تداخلی را نشان می‌دهد که با توجه به اندازه ضخامت و ضریب شکست، امری طبیعی است.

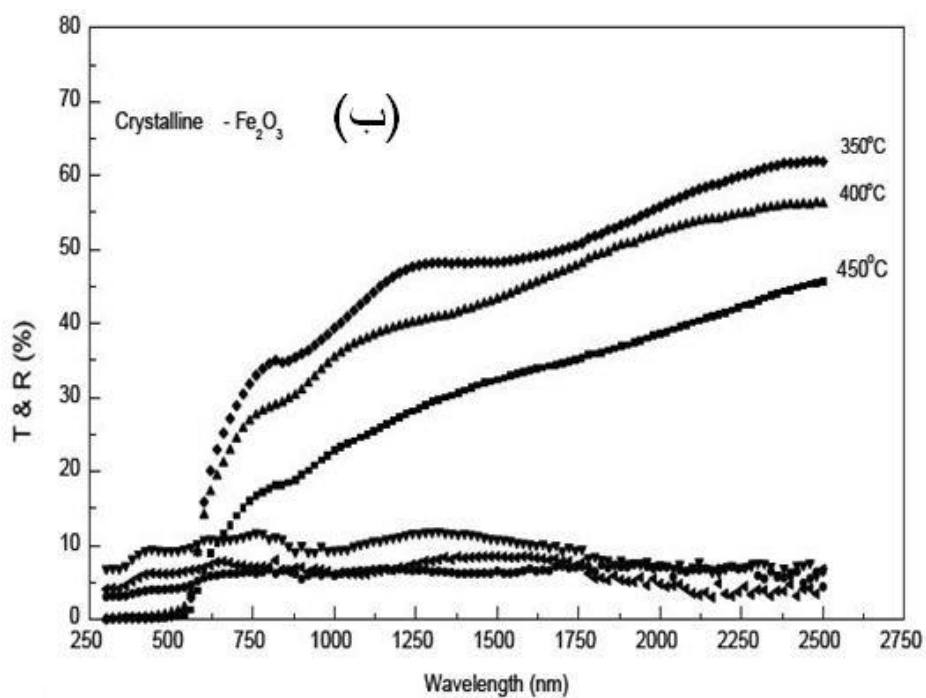
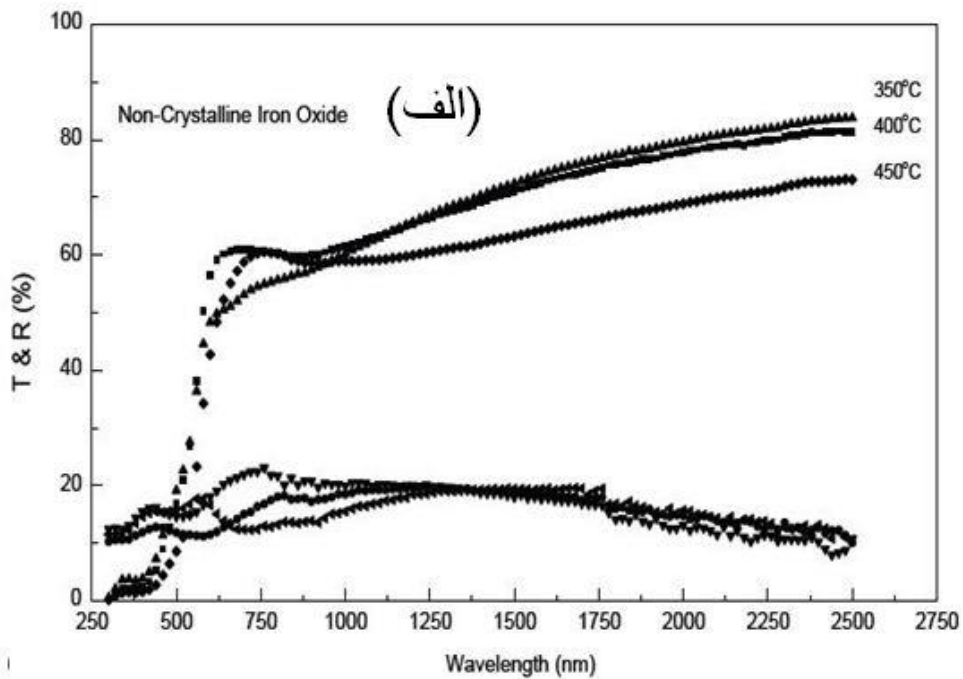
از ویژگی‌های بارز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ضریب جذب قابل توجه آن در بالای گاف نواری آن است. ضریب جذب بر حسب انرژی در نزدیکی لبه ی جذب برای لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در شکل ۱-۷ نشان داده شد. شکل (الف) مربوط به حالت غیربلوری است. مشاهده می‌شود که ضریب جذب در انرژی حدود ۲ eV ناگهان زیاد می‌شود. لبه ی جذب نواری به ضخامت لایه‌ها وابستگی چندانی ندارد و برای لایه های ضخیم‌تر و باریک‌تر تقریباً یکسان و برابر ۲ eV است. در شکل (ب) که مربوط به حالت بلوری است مشاهده می‌شود که لایه‌نشانی در دمای پایین‌تر، منجر به ضریب جذب کمتر می‌شود، به-خصوص برای دمای کمتر از ۴۰۰ °C ($T_{\text{sub}} < 400^\circ\text{C}$)، اما برای دمای بالاتر از ۴۰۰ °C ($T_{\text{sub}} > 400^\circ\text{C}$) تغییرات در اندازه ضریب جذب قابل مشاهده است. به طوریکه با افزایش دما از ۳۵۰ تا ۴۵۰ °C، لبه ی جذب از ۱/۹۲ eV به ۲ eV تغییر می‌کند.

گاف نواری نوری (E_g) را بر حسب اندازه‌گیری‌های نوری می‌توان تخمین زد. ضریب جذب α طبق فرمول زیر بدست آمد:

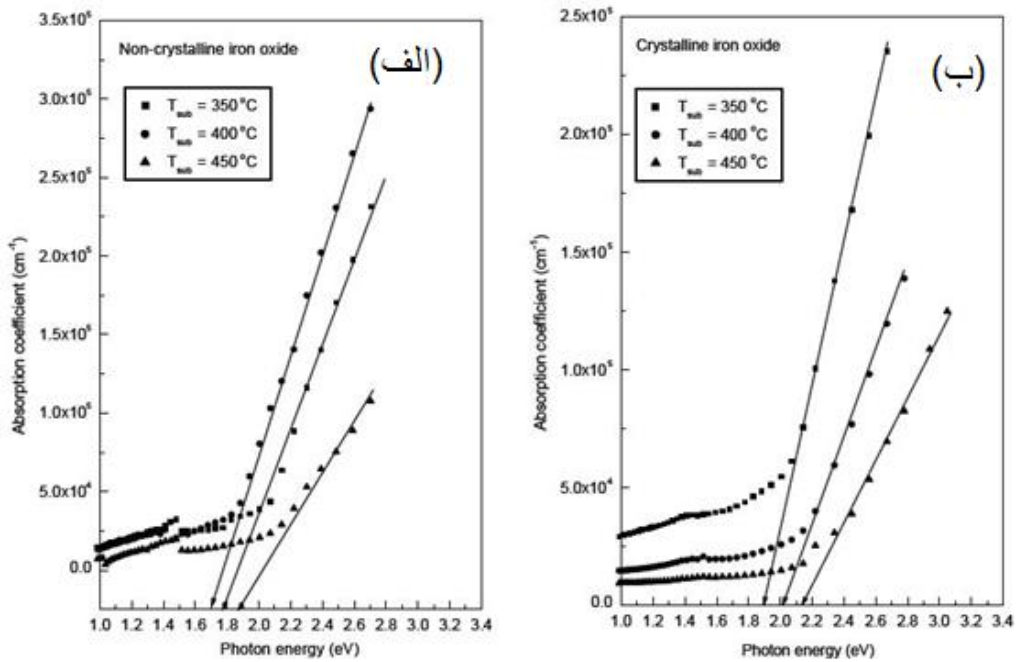
$$\alpha = A_0(h\nu - E_g)^m / h\nu \quad (1-1)$$

که A_0 ضریب ثابت، E_g گاف نواری نوری، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، m با توجه به ماهیت انتقال نواری تعیین می‌شود که برای گاف نواری مستقیم مجاز و غیر مجاز به ترتیب برابر ۰/۵ یا ۱/۵ می‌باشد و برای

گاف نواری غیرمستقیم مجاز و غیرمجاز به ترتیب برابر ۲ یا ۳ است. مقدار گاف نواری با استفاده از برون‌یابی خطی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ ، و تقاطع آن با محور $h\nu$ بدست می‌آید.

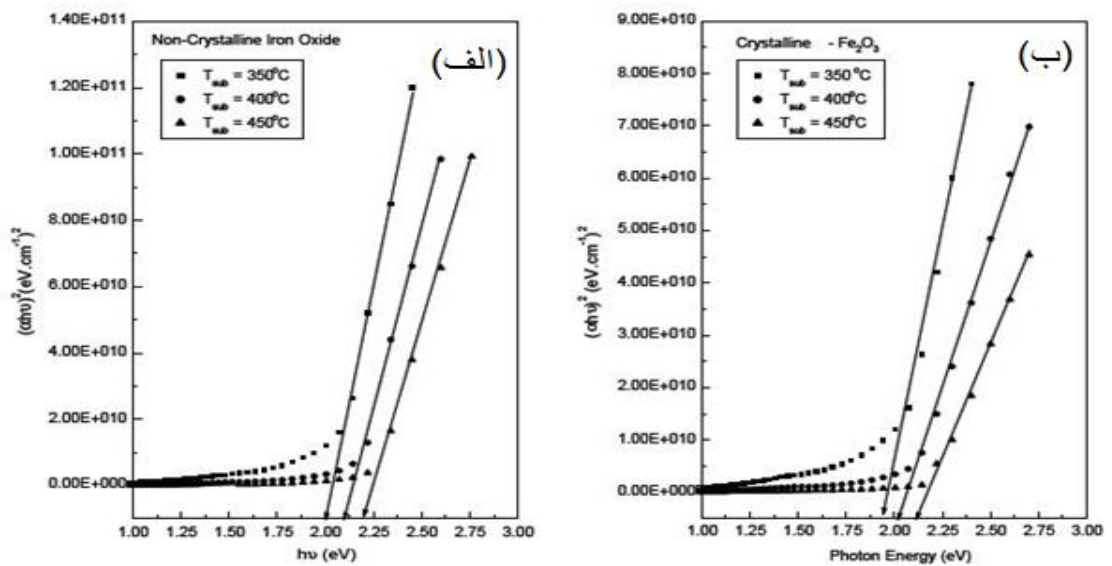


شکل ۱-۶: عبور و بازتاب لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای (الف) حالت غیربلوری و (ب) حالت بلوری [۱۹].



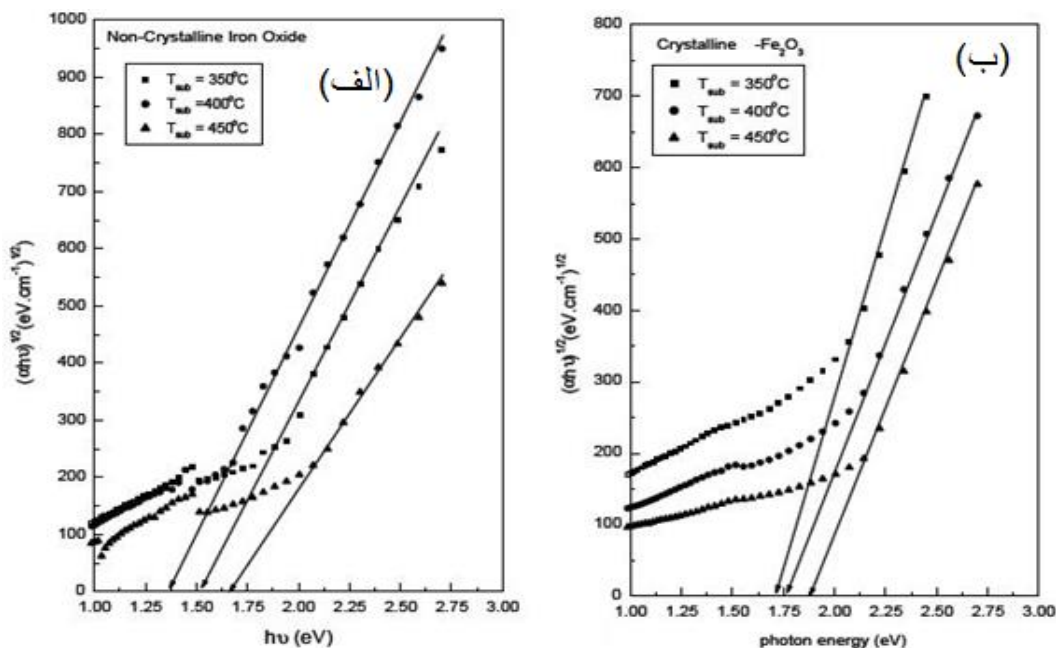
شکل ۷-۱: تغییرات ضریب جذب با انرژی $h\nu$ ، برای لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با دماهای مختلف زیرلایه (الف) حالت

غیربلوری و (ب) حالت بلوری [۱۹].



شکل ۸-۱: نمودار انرژی گاف مستقیم برای لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف (الف) غیربلوری (ب)

بلوری [۱۹].



شکل ۱-۹: نمودار انرژی گاف غیرمستقیم برای لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف (الف) غیربلوری (ب) بلوری [۱۹].

شکل ۱-۸ (الف) و (ب) برای $m = 0.5$ انرژی گاف مستقیم مجاز برای نازک‌ترین لایه (غیربلوری) و ضخیم‌ترین لایه (بلوری) را به ترتیب برابر $2.18 \text{ eV} - 2.125 \text{ eV}$ و 1.59 eV نشان می‌دهد. شکل ۱-۹ (الف) و (ب) نیز برای $m = 2$ انرژی گاف غیرمستقیم مجاز را برای ساختار غیربلوری و بلوری به ترتیب برابر $1.685 \text{ eV} - 1.375 \text{ eV}$ و $1.857 \text{ eV} - 1.625 \text{ eV}$ نشان می‌دهد.

بنابراین روش اسپری پایرولیز روش مناسبی برای لایه‌نشانی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می‌باشد که در این‌جا نشان داده شد دمای زیرلایه و زمان لایه‌نشانی در تشکیل ساختار بلوری و غیر بلوری موثر است. لایه‌های با ضخامت کمتر جذب بالاتری دارند و ثابت‌های نوری و انرژی گاف نیز به ضخامت لایه‌ها و دمای رشد وابسته‌اند.

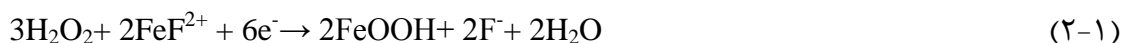
۱-۶ بررسی لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به دو روش اسپری پایرولیز و

الکتروانباشت

واناگر^۱ و همکاران، لایه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را به دو روش اسپری پایرولیز و الکتروانباشت تهیه کردند [۲۰]. برای روش الکتروانباشت، کلرید آهن شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، H_2O_2 و KF به عنوان مواد اولیه برای تهیه محلول استفاده شدند. فرآیند الکتروانباشت در دمای 40°C انجام شد و از اکسید قلع آلیایده شده با فلور (FTO) به عنوان زیرلایه استفاده شد. الکتروانباشت در یک محفظه شامل زیر لایه FTO، ورقه پلاتین و کالومل به ترتیب به عنوان الکترود کار، الکترود شمارنده و الکترود مرجع انجام شد. ولتاژ بین ۰ تا -200 mV و با آهنگ روبش 20 mV/s اعمال شد و لایه نشانی با سه ضخامت مختلف، فرآیند اول با ۲۰، دومی با ۴۰ و سومی با ۶۰ سیکل انجام شد. بعد از اتمام فرآیند الکتروانباشت، لایه هماتیت به دست آمده در دمای 450°C به مدت یک ساعت بازپخت شد. در تهیه لایه به روش اسپری پایرولیز نیز از کلرید آهن شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و آب مقطر به عنوان پیش ماده و از FTO به عنوان زیرلایه استفاده شد. زیرلایه ها در دمای 400°C حرارت دهی و محلول با سرعت 4 ml/min به صورت پالسی بر روی زیرلایه ها اسپری شد. ارتفاع نازل 30 cm بود. برای به دست آوردن سه ضخامت مختلف، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ مرحله اسپری برای هر نمونه انجام شد و بعد از پایان فرآیند اسپری، نمونه ها در دمای 450°C به مدت یک ساعت بازپخت شدند و لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به دست آمد.

لایه های نازک حاصل از الکتروانباشت به رنگ قرمز روشن هستند که نشان دهنده تشکیل

FeOOH طبق رابطه زیر هستند:

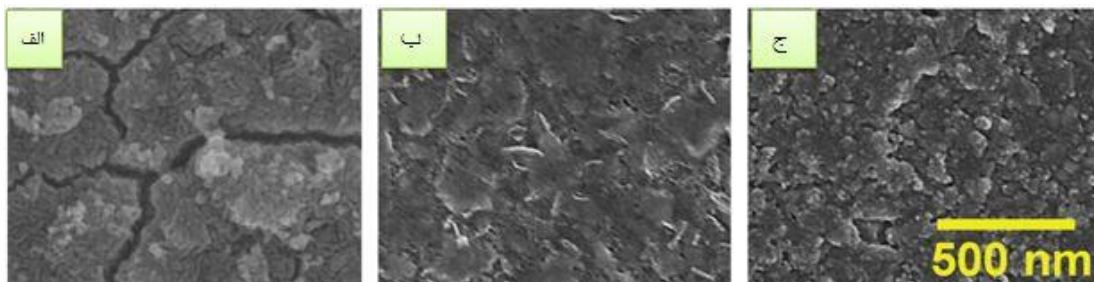


¹ Martins Vanags

که بعد از بازپخت به رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای درمی‌آید که همان $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می‌باشد. در روش اسپری لایه بعد از لایه‌نشانی مستقیماً به رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای است و بعد از بازپخت تغییر خاصی در رنگ آن ایجاد نمی‌شود.

۱-۶-۱ بررسی مورفولوژی سطح لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

مورفولوژی سطح لایه‌ها در تصویر SEM (شکل ۱-۱۰) نشان داده شده است. سطح لایه‌های به‌دست آمده بعد از بازپخت به روش الکتروانباشت (شکل ۱-۱۰ الف)، ساختاری متشکل از دانه‌های نانومتری با قطر میانگین حدود ۳۰ nm را نشان می‌دهد. همچنین حفره‌هایی بین دانه‌های مجاور و شکاف‌های عمیق با عرض حدود ۲۰-۵۰ nm در سراسر حجم لایه نازک مشاهده می‌شود. وجود حفره‌ها را می‌توان به فرآیند کاهش مرزدانه‌ها در روی سطح نسبت داد.

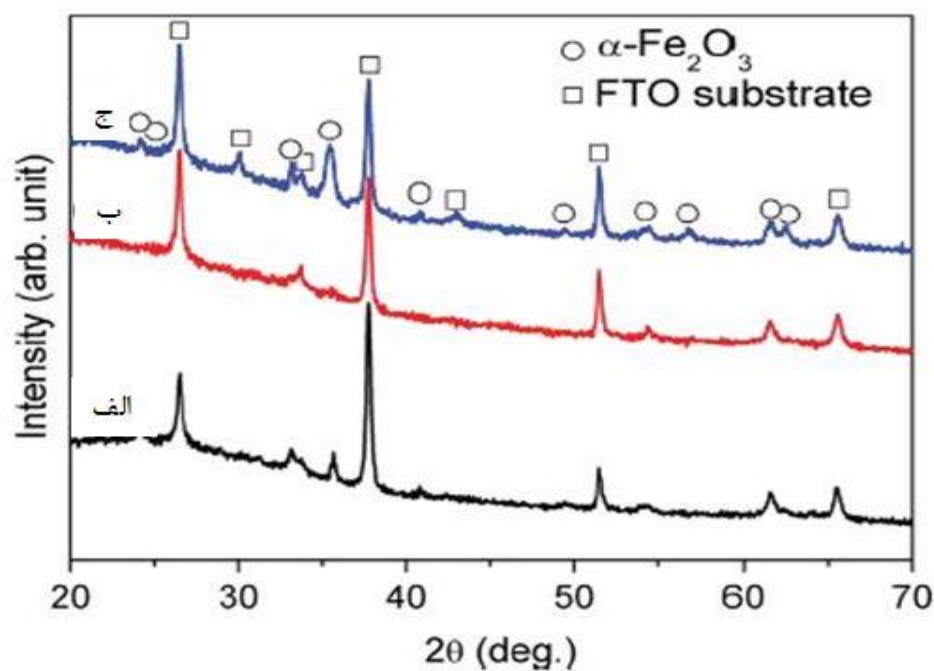


شکل ۱-۱۰: تصویر SEM از سطح لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (الف) لایه نازک به روش الکتروانباشت و بازپخت شده، (ب) لایه نازک به روش اسپری بدون بازپخت، (ج) لایه نازک به روش اسپری و بازپخت شده [۲۰].

تصاویر SEM مربوط به لایه های تهیه شده به روش اسپری (شکل ۱-۱۰ ب)، ساختار تا حدودی بی شکل و حضور برآمدگی‌هایی پوسته مانند با طول حدود ۱۰۰ nm را نشان می‌دهد. پس از بازپخت لایه‌های تهیه شده به روش اسپری، قرص‌هایی که اندازه آن‌ها کمتر از ۲۰ nm است نمایان شده‌اند (شکل ۱-۱۰ ج). در مقایسه با نمونه‌های به‌دست آمده از روش الکتروانباشت، نمونه های اسپری متراکم تر و شامل دانه‌هایی به صورت تنگ پکیده هستند.

۱-۶-۲ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

آنالیز XRD، تشکیل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را برای لایه‌های تهیه شده به هر دو روش الکتروانباشت و اسپری پایرولیز نشان می‌دهد (شکل ۱-۱۱). همچنین وجود قله‌های قوی‌تر موجود، مربوط به لایه شفاف و رسانای FTO می‌باشد. اندازه بلورک‌ها بر حسب قوی‌ترین قله $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در زاویه $2\theta = 35^\circ$ محاسبه شد که برای هر دو روش سنتز، اندازه میانگین آن حدود ۱۵ nm بود. اندازه بلورک محاسبه شده با اندازه دانه مشاهده شده در تصویر SEM به روش اسپری متناسب است اما برای روش الکتروانباشت، اندازه بلورک کوچکتر از اندازه دانه است که ماهیت بس‌بلوری بودن این لایه را نشان می‌دهد. میانگین ضخامت به دست آمده در هر دو روش حدود ۳۰۰ nm بود.



شکل ۱-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (الف) لایه نازک به روش الکتروانباشت و بازپخت شده، (ب) لایه نازک به روش اسپری بدون بازپخت، (ج) لایه نازک به روش اسپری و بازپخت شده [۲۰].

۷-۱ بررسی اثر سورفکتانت CTAB بر روی ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به

روش هیدروترمال

زنگ^۱ و همکاران اثر افزودن CTAB را بر روی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش هیدروترمال مورد مطالعه قرار دادند و ویژگی‌های ساختاری را بررسی کردند [۲۱]. از کلرید آهن شش آب (FeCl₃.6H₂O)، سورفکتانت (CTAB) و آب مقطر برای محلول‌سازی استفاده شد. محلول شفاف به دست آمده به اتوکلاو منتقل و در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از رسیدن به دمای محیط، محصول به دست آمده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در دمای ۶۰ °C خشک شد. این محصول CTAB-Fe₂O₃ نامگذاری شد. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص هم به روش بالا و بدون افزودن سورفکتانت تهیه شد.

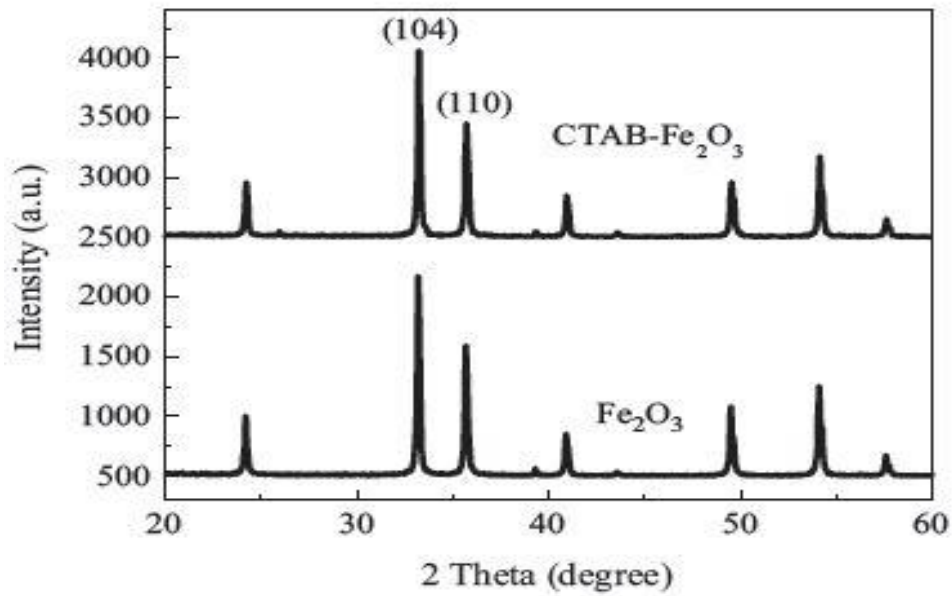
۱-۷-۱ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی

الگوی XRD در شکل ۱-۱۲ نشان داده شد. دو قله در زاویه‌های $33/25^\circ$ و $35/68^\circ$ در صفحات (۱۰۴) و (۱۱۰) بیانگر تشکیل فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ هستند (JCPDS No.33-0664). پهنای کامل در نیمه بیشینه (FWHM) برای نمونه دارای سورفکتانت، عریض‌تر از نمونه خالص است. طبق معادله شرر، عرض بیشتر در FWHM اندازه بلوری کوچک‌تری را می‌دهد.

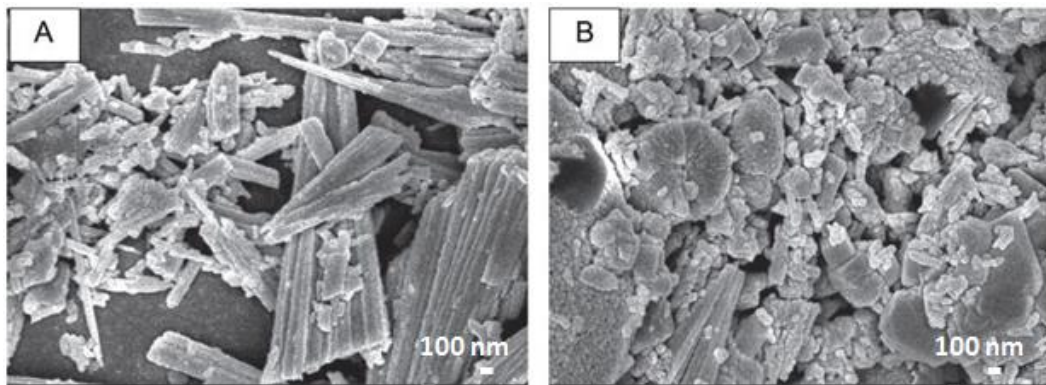
CTAB یک سورفکتانت کاتیونی است که می‌تواند کشش سطحی محلول را کاهش دهد و سبب می‌شود ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ غوطه‌وری بهتری داشته باشند و در نتیجه سطح یکنواخت‌تری تشکیل می‌شود. بنابراین افزودن CTAB به محلول اولیه، پارامترهای سطحی و مورفولوژی را تغییر می‌دهد و سبب کاهش اندازه ذرات می‌شود. تصویر SEM نمونه‌های CTAB-Fe₂O₃ و Fe₂O₃ در شکل ۱-۱۳ آمده است. مورفولوژی سطح $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ رشد میله‌های نامنظم و کلوخه‌ای را نشان می‌دهد در حالی که

¹ Jun Zeng

تصویر نمونه CTAB-Fe₂O₃ شکل گیری کلوخه‌های نامنظم چوب مانند که روزنه‌های زیادی هم بین ذرات وجود دارد را نشان می دهد.



شکل ۱-۱۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های Fe₂O₃ و CTAB-Fe₂O₃ [۲۱].



شکل ۱-۱۳: تصویر SEM: الف) Fe₂O₃ (ب) CTAB-Fe₂O₃ [۲۱].

۸-۱ مطالعه تاثیر دما و زمان بر نانوساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش

هیدروترمال

محمدی کیش^۱ به مطالعه سنتز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال پرداخت و خواص ساختاری و مورفولوژی سطح نمونه‌ها ی تهیه شده را مورد بررسی قرار داد [۲۲]. ابتدا غلظت مشخصی از سالیسیدین ۲-آمینوفنول ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$) در محلول سدیم استات ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) حل شد و سپس نیترات آهن نه آبه ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، به آن اضافه شد. محلول حاصل به اتوکلاو منتقل شد و در دماهای ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۶۰ و 180°C به مدت زمان‌های متفاوت ۶، ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند هیدروترمال، اتوکلاو به دمای محیط رسید و محصول به دست آمده در دمای $^\circ\text{C}$ ۷۰ به مدت ۱۰ ساعت تحت خشک‌سازی قرار گرفت.

۱-۸-۱ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی

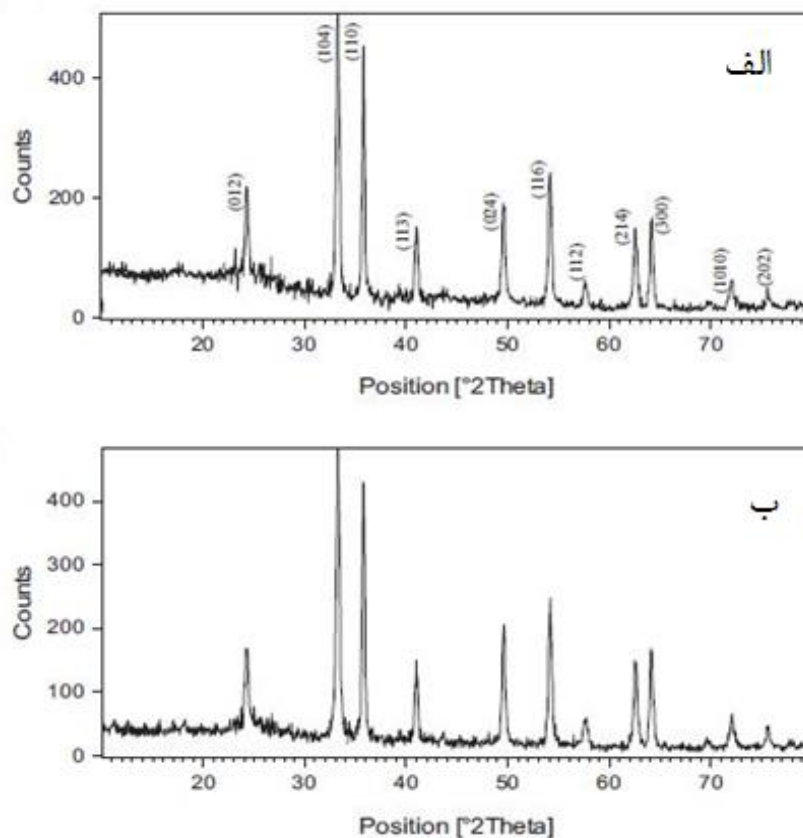
الگوی XRD در شکل ۱-۱۴ آمده است. قله‌های موجود در الگوی XRD، تشکیل فاز شش گوشه لوزی رخ برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDSNO. 24-00720) با ثابت شبکه $a = b = 5/0.380 \text{ \AA}$ و $c = 13/7720$ را نشان می‌دهد. اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر برای دمای 160°C و 180°C به ترتیب ۳۷ و ۴۴ nm به دست آمد. همچنین شکل ۱-۱۵ و ۱-۱۶ تصویر SEM نانوساختار متراکم هماتیت، در دما و زمان‌های مختلف سنتز را نشان می‌دهد. نانوساختارها به صورت نانوبلورها با قطر تقریبی ۴۰-۵۰ nm تشکیل شده‌اند. در دما و زمان بالاتر، رشد دانه‌ها قابل توجه است و بلورینگی نسبت به دما و زمان‌های پایین‌تر بهبود می‌یابد.

بررسی زمانی برای نمونه‌ها در دمای 140°C انجام شد. نمونه با زمان رشد ۶ ساعت، ذرات

¹ Maryam Mohammadikish

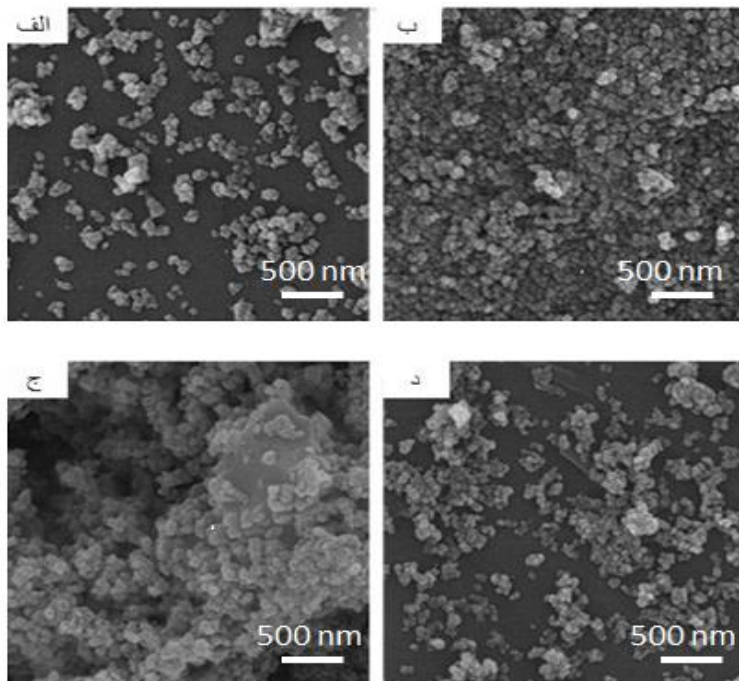
کروی را نشان می‌دهد (شکل ۱-۱۵ الف). افزایش زمان به ۱۲ ساعت سبب تراکم ساختار شد (شکل ۱-۱۵ ب). شکل‌گیری ترکیبی از نانوساختارهای کروی و قرص‌های لوزی‌شکل، بعد از زمان ۱۸ ساعت مشاهده شد (شکل ۱-۱۵ ج). پس از زمان ۲۴ ساعت تراکم ساختار کم شد (شکل ۱-۱۵ د).

بررسی دمایی برای یک نمونه با زمان رشد ۲۴ ساعت انجام شد. در دمای 110°C ، نانوذرات متراکم تشکیل شدند (شکل ۱-۱۶ الف)، که با افزایش دما به 140°C برخی از ذرات متراکم جدا شدند (شکل ۱-۱۶ ب). در دمای 160°C ذرات کروی تشکیل شدند (شکل ۱-۱۶ ج)، که در دمای 180°C بلوری‌تر شدند (شکل ۱-۱۶ د). با افزایش دمای واکنش، اندازه بلوری افزایش می‌یابد در حالیکه تصویر SEM تغییر خاصی را در اندازه دانه‌ها نشان نداد (شکل ۱-۱۵ و ۱-۱۶).



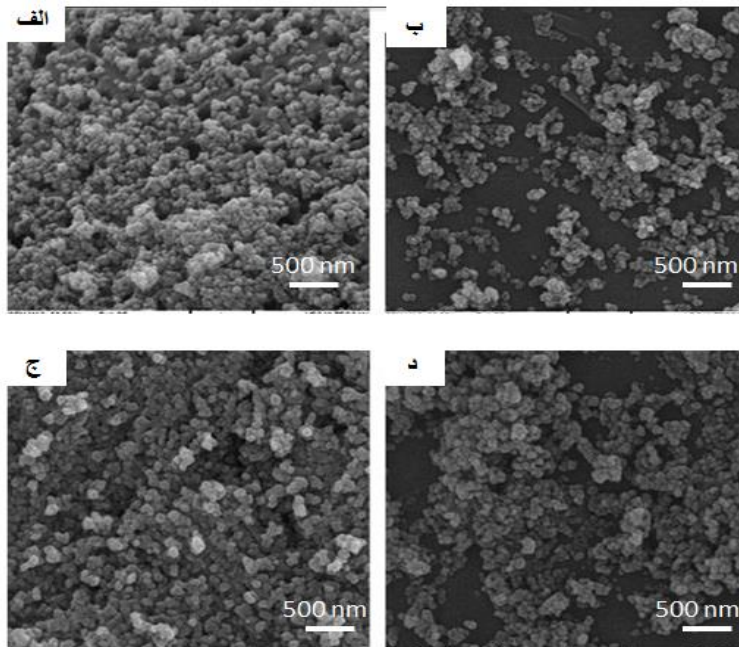
شکل ۱-۱۴: الگوی XRD نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دماهای الف) 160°C و ب) 180°C در زمان ۲۴

ساعت [۲۲].



شکل ۱-۱۵: تصاویر SEM نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دمای 140°C برای الف) ۶ ساعت، ب) ۱۲ ساعت،

ج) ۱۸ ساعت، د) ۲۴ ساعت [۲۲].

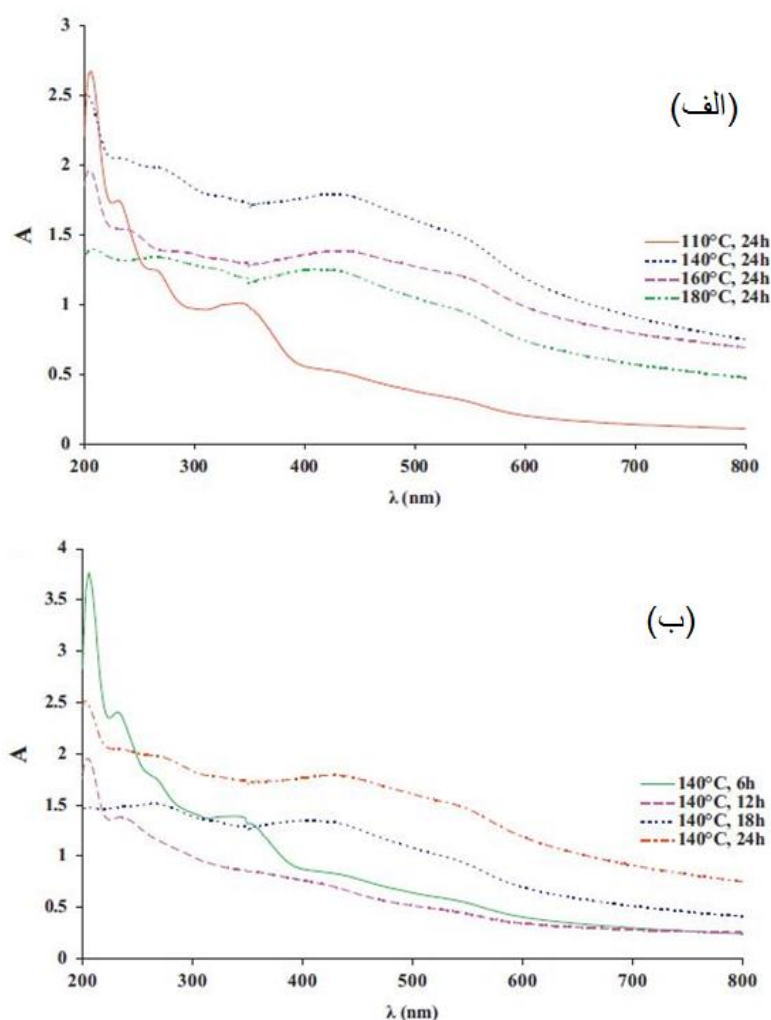


شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دماهای مختلف الف) 110°C ، ب) 140°C ، ج)

د) 160°C [۲۲].

۱-۸-۲ بررسی ویژگی‌های نوری

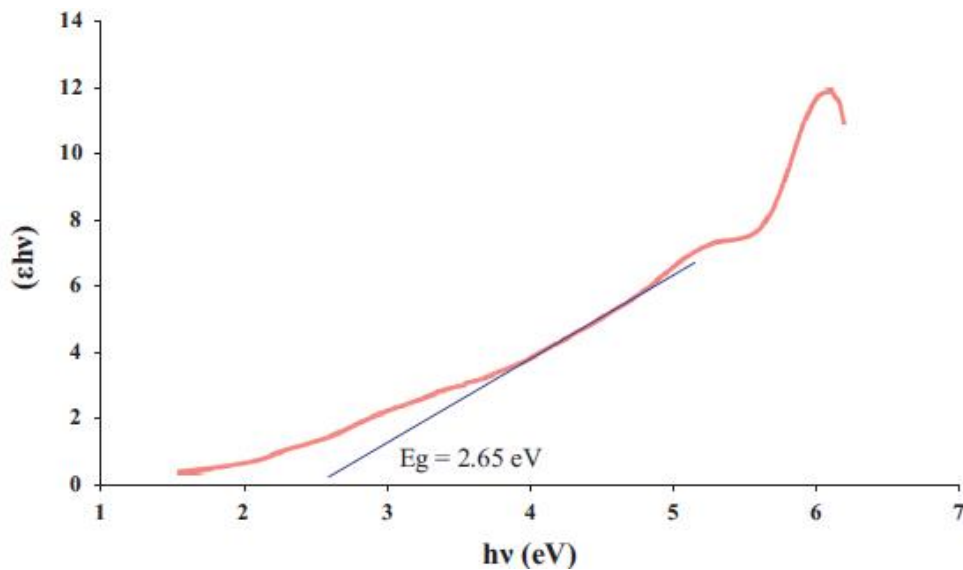
براساس پژوهش‌های گزارش شده، دو ناحیه جذب قوی بین ۲۰۰ nm و ۶۰۰ nm انتظار می‌رود. در این مطالعه نیز دو جذب قوی یکی بین ۲۰۰-۳۰۰ nm به مرکز ۲۷۰ nm (ناحیه اول)، و دیگری بین ناحیه ۴۰۰-۶۰۰ nm با مرکز جذب در ۵۴۰ nm (ناحیه دوم) مشاهده شد که در شکل ۱-۱۷ نشان داده شد. انرژی گاف مستقیم نانوذرات از رابطه تاک محاسبه می‌شود که مقدار میانگین آن از بخش خطی نمودار ($\epsilon h\nu$) بر حسب ($h\nu$) به دست می‌آید (شکل ۱-۱۸). مشاهده می‌شود که با افزایش دما و زمان سنتز، گاف نوری کاهش می‌یابد (جدول ۱-۳).



شکل ۱-۱۷: طیف جذب نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در الف) دماهای مختلف، ب) زمان‌های مختلف [۲۲].

جدول ۱-۳: گاف نواری نوری (E_g) نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دما و زمان‌های مختلف [۲۲].

	Time dependence at 140 °C				Temperature dependence at 24 h			
	6 h	12 h	18 h	24 h	110 °C	140 °C	160 °C	180 °C
E_g (eV)	2.7	2.65	2.60	2.55	2.75	2.55	2.50	2.3



شکل ۱-۱۸: نمودار تاک برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دمای 140°C و زمان سنتز ۱۲ ساعت [۲۲].

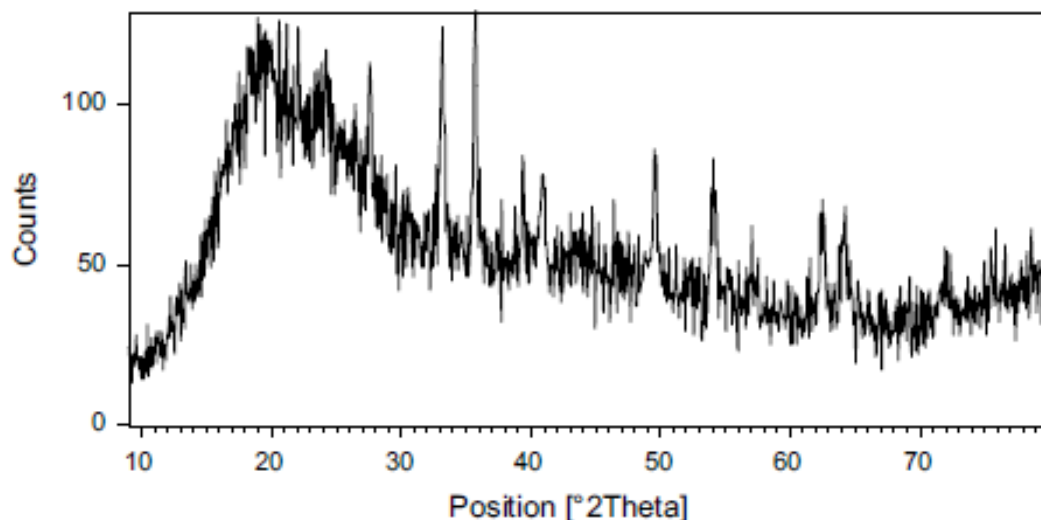
گاف نواری محاسبه شده، از مقدار طبیعی مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.1 eV) بیشتر است که می‌تواند به دلیل اثر محدودیت کوانتومی باشد.

۳-۸-۱ تاثیر استات سدیم بر ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

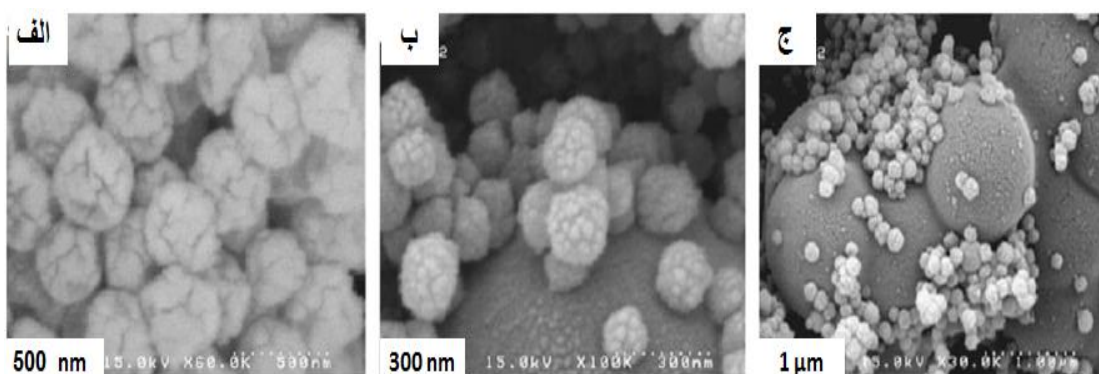
برای مقایسه، نمونه‌ای بدون افزودن استات سدیم در دماهای 160°C و 180°C در مدت زمان ۱۸ ساعت تهیه شد. الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه که در شکل ۱-۱۹ آمده است، ساختار راست گوشه همراه با اندکی ساختار آمورف را نشان می‌دهد. در تصویر SEM (شکل ۱-۲۰)، نیز تراکم

بیشتری در سطح این نمونه مشاهده می‌شود.

بنابراین به‌طور کلی می‌توان گفت افزایش زمان و دمای سنتز بر مورفولوژی سطح نمونه‌ها تاثیر قابل توجهی نداشت ولی اندازه بلورک با افزایش دما و زمان، افزایش یافت. همچنین $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص بدون حضور استات سدیم، در دمای پایین به‌خوبی تشکیل نمی‌شود.



شکل ۱- ۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه با افزودن سدیم استات [۲۲].



شکل ۱- ۲۰: تصاویر SEM نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده بدون حضور استات سدیم الف) در دمای 140°C و

۲۴ ساعت، ب) 160°C و ۱۸ ساعت، ج) 180°C و ۱۸ ساعت [۲۲].

۱-۹ اثر دمای بازپخت بر ساختار لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش

الکتروانباشت

فوان^۱ و همکاران، لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را به روش الکتروانباشت تهیه و به بررسی اثر دمای بازپخت بر روی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی آن پرداختند [۲۳]. از کلرید آهن شش آب (FeCl₃.6H₂O)، پتاسیم کلرید (KCl)، سدیم فلوراید (NaF) و هیدروژن پراکسید (H₂O₂) برای تهیه محلول اولیه استفاده شد. فرآیند الکتروانباشت توسط سه الکترود پلاتینیوم، نقره/کلرید نقره اشباع شده با پتاسیم و زیرلایه FTO به ترتیب به عنوان الکترود شمارنده، الکترود مرجع و الکترود کار، در یک سلول الکتروشیمیایی انجام شد. فرآیند در یک پتانسیل رفت و برگشتی ۰/۱ V/s، از ۰/۵ تا ۰ V برای ۱۰۰ دور در دمای محیط انجام شد. بعد از اتمام فرآیند الکتروانباشت، لایه های FeOOH که آمورف هستند تشکیل شد و برای ۴ ساعت در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ °C بازپخت شد.

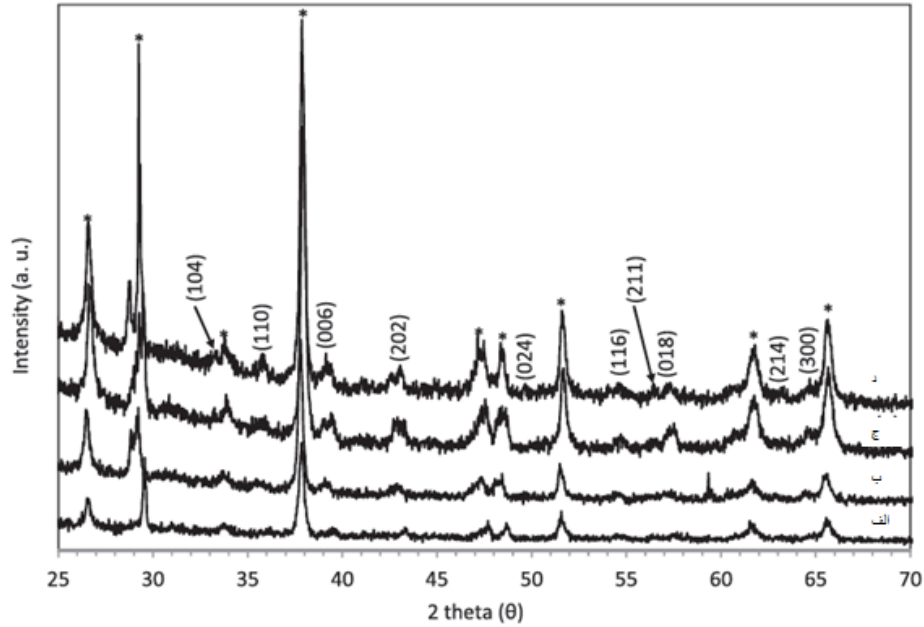
۱-۹-۱ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی

در شکل ۱-۲۱ الگوی پراش پرتو ایکس آمده است که وجود قله‌های هماتیت را نشان می‌دهد. قله های قوی تر مربوط به زیرلایه FTO می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که شدت قله ها با افزایش دمای بازپخت، بیشتر می‌شود. بلورینگی نانو ساختار هم با افزایش دمای بازپخت زیاد می‌شود که به دلیل بزرگ شدن اندازه بلورک‌هاست.

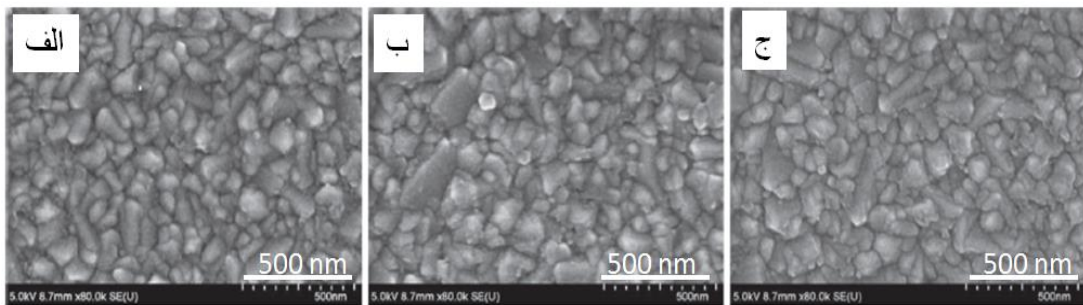
تصویر SEM مربوط به مورفولوژی سطح نانو ساختار هماتیت در دماهای مختلف در شکل ۱-۲۲ آمده است که رشد نانوبلورهای شش گوشه متراکم را نشان می‌دهد. با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ به ۶۰۰ °C، اندازه میانگین بلورک‌ها از ۶۵ به ۹۵ nm افزایش می‌یابد. دلیل این امر، جابجایی اتم‌های سطحی است که به اتصال اتم‌های آهن و اکسیژن درون فضای شبکه کمک می‌کنند. از طرفی

¹ Phuan

مرزهای بین‌دانه‌ای کم شده و باز ترکیب جفت الکترون-حفره‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.



شکل ۱-۲۱: الگوی XRD لایه‌های هماتیت در دماهای بازپخت مختلف الف) FTO خالص، ب) 400°C ، ج) 500°C ، د) 600°C [۲۳].



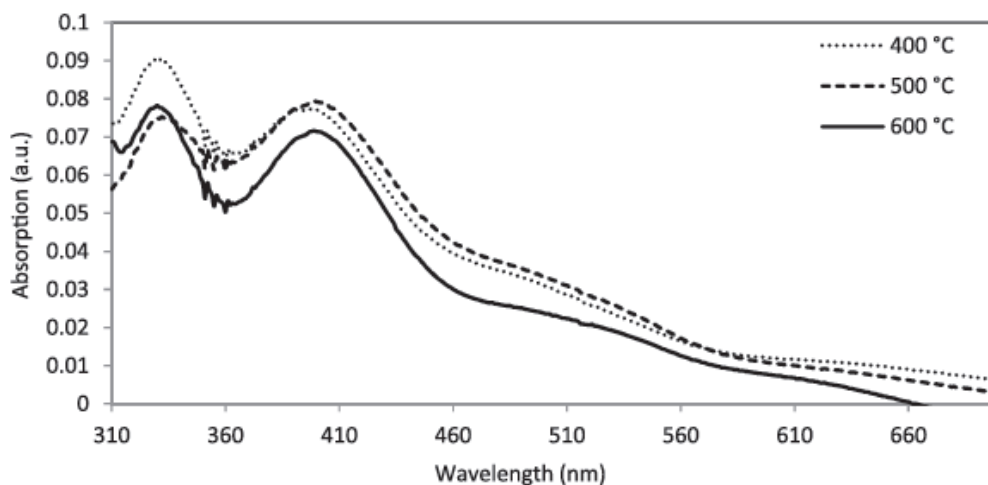
شکل ۱-۲۲: تصویر FE-SEM لایه‌های نانوساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف الف) 400°C ، ب) 500°C و ج) 600°C [۲۳].

آنالیز EDX از نمونه‌ها وجود هردو عنصر اکسیژن (O) و آهن (Fe) در نمونه‌ها را تایید کرد، اما نسبت اکسیژن به آهن بیشتر است که به دلیل وجود اکسیدهای فلزی دیگر مانند اکسید قلع (SnO_2)

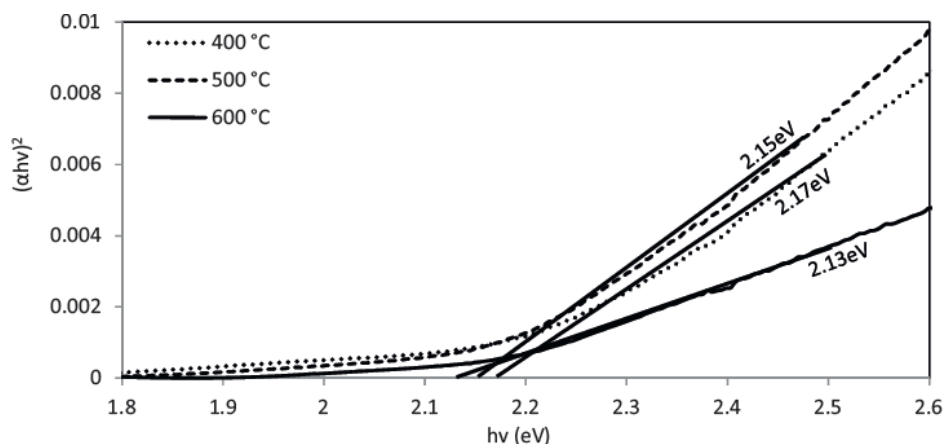
موجود در زیرلایه FTO است که به اندازه‌گیری بیشتر اکسیژن در آنالیز EDX کمک می‌کند. ناخالصی‌های دیگری مانند سدیم (Na) و کربن (C) نیز در این آنالیز مشاهده شدند که می‌تواند به دلیل وجود آلودگی وارد شده هنگام سنتز در نمونه باشد.

۲-۹-۱ بررسی ویژگی‌های نوری

شکل ۱-۲۳ طیف جذب نانوساختار هماتیت را با وجود قله‌هایی در حدود ۱۴۰، ۴۰۰ و ۴۹۰ nm نشان می‌دهد که با گزارشات دیگران مطابقت دارد. هرچه بلورینگی نانوساختار بهتر باشد میزان جذب نور مرئی نیز افزایش می‌یابد. از طیف جذب برای تخمین گاف نواری لایه‌های نازک هماتیت استفاده شد. شکل ۱-۲۴ نمودار تاک برای گاف نواری مستقیم را نسبت به انرژی گاف نواری نشان می‌دهد. با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ به ۶۰۰ °C، کاهشی از ۲/۱۷ به ۲/۱۳ eV در اندازه گاف نواری مشاهده شد، که این تغییرات در اندازه گاف نواری مربوط به هماتیت، در این بازه دمای بازپخت توسط دیگر پژوهشگران بین ۱/۹ - ۲/۲ eV گزارش شد.



شکل ۱-۲۳: طیف جذب لایه‌های نازک نانوساختار هماتیت در دماهای بازپخت مختلف [۲۳].



شکل ۱-۲۴: نمودار تاک لایه های نازک نانوساختار هماتیت در دماهای بازپخت مختلف [۲۳].

به طور کلی، افزایش دمای بازپخت سبب افزایش اندازه بلورکها و همچنین کاهش میزان حفره ها در سطح لایه ها شد که سرعت بازترکیب الکترون-حفره ها را تحت تأثیر قرار می دهد، مقاومت کم تر شده و جریان نور در سطح مولکولی بیشتر می شود.

۱-۱۰ جمع بندی

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (هماتیت) یکی از پایدارترین و پرکاربردترین اکسیدهای آهن می باشد که به روش های مختلف از جمله هیدروترمال، اسپری پیرولیز، الکتروانباشت و غیره، به صورت پودر و لایه نازک قابل سنتز است. دارای ساختار شش گوشه با گاف نواری حدود $2/1 - 2/3 \text{ eV}$ می باشد. همچنین در شرایط متفاوت سنتز از جمله دماها و زمان های مختلف، دارای مورفولوژی های گوناگون می باشد و با توجه به مطالعات صورت گرفته در این فصل و نتایج حاصل از آنها می توان گفت که با افزایش دما و زمان رشد، بلورینگی این ماده بهبود می یابد.

فصل دوم

معرفی دستگاه های سنتز و مشخصه یابی

مورد استفاده در این پایان نامه

۲-۱ مقدمه

امکان بررسی ویژگی‌های مواد در پیشرفت روزافزون و هرچه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و روش‌های مشخصه‌یابی امکان‌پذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و ویژگی‌های به‌دست آمده از لایه‌های نازک به منظور کاربردی‌تر شدن این ساختارها می‌باشند.

در این فصل ما مروری بر برخی از دستگاه‌های مورد استفاده جهت تهیه لایه نازک از جمله دستگاه اسپری پایرولیز، آون و سانتریفیوژ و همچنین برخی از روش‌های مشخصه‌یابی که عبارتند از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، طیف نگاری عبوری و فوتولومینسانس اشاره خواهیم کرد.

۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌های سنتز

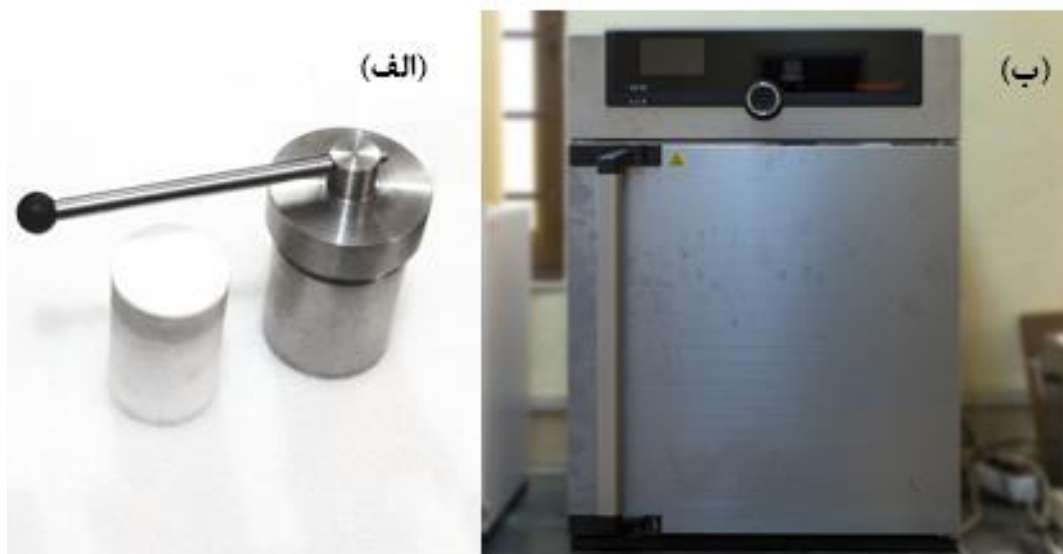
۲-۲-۱ روش هیدروترمال

هیدروترمال^۱ یکی از قوی‌ترین و پرکاربردترین روش‌های از پائین به بالا برای تولید نانوساختارها است که به خاطر ساده و مقرون به صرفه بودن امروزه بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، نیتريد‌ها با نانوساختارهایی هم‌چون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و غیره با استفاده از این روش تهیه می‌شوند [۲۴].

روش هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد بلورها در اثر واکنش‌های شیمیایی در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش ابتدا واکنش

¹Hydrothermal.

دهنده ها در حلال مناسب حل می شوند که در صورت نیاز، برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده ها



شکل ۲-۱: (الف) اتوکلاو ، (ب) آون مورد استفاده در این پایان نامه.

در محلول می توان از امواج فراصوت استفاده کرد. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاور یخته شده و عایق بندی می شود. از اتوکلاو (شکل ۲-۱-الف) برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزار های پزشکی و آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنش ها استفاده می شود. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی (که معمولا به شکل یک استوانه دردار است) تا ابعاد صنعتی متغیر است. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده ها، تا دمای مناسب حرارت دهی می شود. در اثر این حرارت دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده ها فراهم می شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می شوند.

کلسینه کردن به عملیات حرارتی ای گفته می شود که در غیاب هوا و اکسیژن، بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات تولیدی آن ها را حرارت داده و کلسینه می کنند. با افزایش زمان کلسینه کردن، همراه با

بلوری شدن ذرات، به هم چسبندگی و کلوخه شدن آن‌ها نیز اتفاق می‌افتد. از این رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است.

از مزایای روش هیدروترمال می‌توان به بازدهی بالا، کنترل پذیری مطلوب، آسان بودن مراحل رشد، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کم‌تر به محیط زیست اشاره کرد. یکی از اصلی‌ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی‌دهی به سیستم است. به طور معمول در روش هیدروترمال از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در دامنه ابعادی بسیار وسیعی می‌شود. از این رو امروزه از روش‌های دیگری نیز برای حرارت‌دهی یکنواخت‌تر استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی به کمک امواج ماکرو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی و آن اشاره کرد [۲۵]. آن مورد استفاده در این پایان‌نامه با مدل UN30 memert موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

۲-۲-۲ سانتریفیوژ

سانتریفیوژ به هر دستگاهی گفته می‌شود که با سرعت زیادی به دور خود چرخیده و در همین حال با استفاده از نیروی گریز از مرکز ایجاد شده، مواد درون خود را نیز به بیرون پرتاب می‌کند. سانتریفیوژ انواع و اقسام مختلفی داشته و استفاده از آن در تولید انرژی هسته‌ای تنها یکی از موارد کاربردی آن است. در یک سانتریفیوژ به واسطه ی چرخش بسیار سریع محفظه‌ای به دور خودش، هر آن‌چه در درون آن وجود دارد به سمت بیرون تحت فشار قرار می‌گیرد. این دستگاه می‌تواند دربرگیرنده هر ماده‌ای باشد، از نمونه‌های خونی گرفته تا مواد شیمیایی مختلف از این رو نمونه‌های آن بسیار متنوع است. دستگاه سانتریفیوژ در سرعت‌ها و زمان‌های مختلف قابل استفاده می‌باشد که دستگاه مورد استفاده در این پایان‌نامه با مدل PIT320 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

باشد (شکل ۲-۲) که در این پژوهش از این دستگاه با دور ۳۰۰۰ در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه استفاده شد.



شکل ۲-۲: سانتریفیوژ مدل PIT320 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۲-۳ دستگاه اسپری پیرولیز

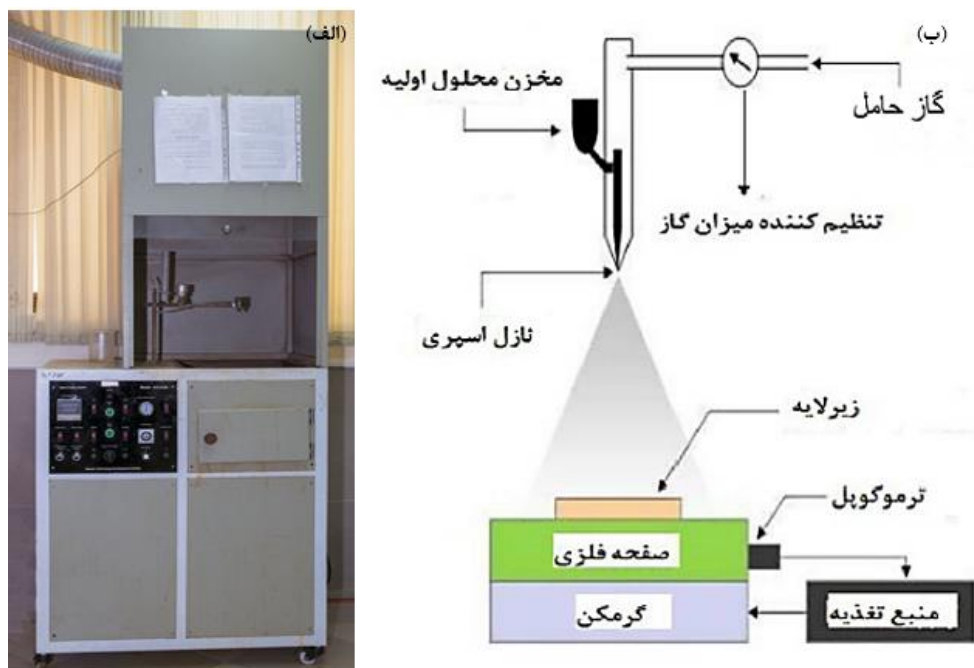
این دستگاه به منظور اهدافی از جمله تهیه لایه‌های نازک و نانو ساختارهای گوناگون طراحی و ساخته شده است. در این سیستم برای تهیه لایه‌نازک از محلول شیمیایی استفاده می‌شود. این دستگاه با ایجاد حرارت بالا بر روی یک صفحه داغ که محل قرارگیری زیرلایه‌ها شرایط را برای تجزیه شیمیایی محلول اسپری شده فراهم می‌سازد (شکل ۲-۳-الف). تکنولوژی ساده به کار گرفته شده در این دستگاه در مقایسه با دیگر روش‌های فیزیکی، روشی ارزان بوده که نیازی به خلا نداشته و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ را فراهم می‌سازد. این دستگاه از بخش‌های مختلفی تشکیل شده است که مهم‌ترین آنها به شرح زیر است:

الف) مخزن محلول: مخزنی است که محلول اسپری را با حجم معین در خود جای می‌دهد.

(ب) تنظیم کننده فشار گاز حامل: وسیله‌ای برای تنظیم فشار گاز حامل.

(ج) نازل اسپری: نازل اسپری دقیقاً در زیر مخزن استوانه‌ای محلول اولیه قرار گرفته و محلول تحت

فشار از این محل به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری می‌شود.



شکل ۲-۳: (الف) دستگاه اسپری پایرولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) موجود در دانشگاه صنعتی

شاهرود، (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز.

(ه) صفحه فلزی داغ: دمای این صفحه که همان دمای زیر لایه است از طریق مقدار جریان الکتریکی

عبوری از المنت‌های تعبیه شده در قسمت زیرین این صفحه تنظیم می‌گردد. علاوه بر این صفحه

مورد نظر قابل چرخش با سرعت زاویه‌ای مورد نظر می‌باشد.

قبل از شروع اسپری باید صفحه داغ و دهانه نازل را توسط استون کاملاً تمیز کرد تا ذرات مربوط به

آزمایش‌های قبلی بر روی لایه تاثیر نگذارد.

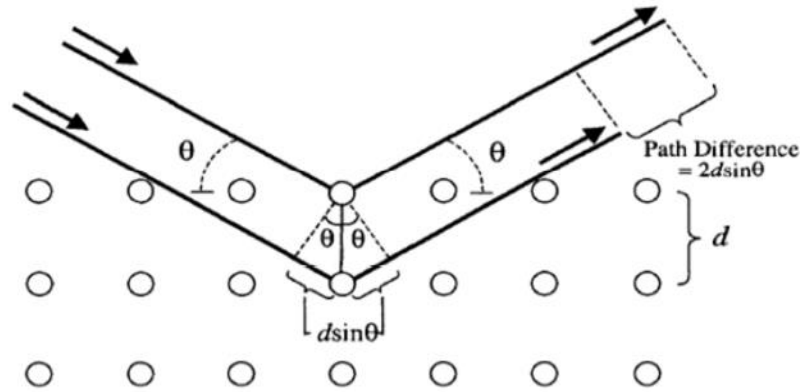
۳-۲ دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی

۳-۲-۱ پراش پرتو ایکس

پراش پرتو X (XRD) برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. پرتوی X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو γ و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه‌ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده به دست آورد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. تاکنون الگوی پراش بیش از ۷۵۰۰۰ ترکیب معدنی و آلی جمع‌آوری شده است. با استفاده از یک پایگاه داده موسوم به JCPDS^۱ و با کمک روش جستجو و تطبیق می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص کرد. خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. دستگاه پراش پرتو X وسیله بسیار کارآمدی برای مطالعه آرایش اتم‌ها در بلورهاست، که در سال ۱۹۱۲ توسط فون لایوه کشف شد و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. بررسی کمی این آرایش مستلزم آن است که طول موج پرتوهای X معلوم باشند. یک قانون پایه که روش پراش آنالیز ساختاری را شامل می‌شود قانون براگ است. قانون براگ تعیین کننده شرایطی است که در آن خروج باریکه‌های پراشیده‌ی پرتو X از بلور امکان دارد. این روش بر پایه خواص طول موجی پرتو X استوار است. شبکه بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که موج فرودی به خانواده‌ای از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحات بازتابش آینه‌وار به ازای هر مقداری از θ اتفاق می‌افتد. مغزهای یونی اتم‌ها در یک بلور در فاصله کمی از یکدیگر (چند آنگستروم) قرار گرفته‌اند که نقش همین صفحات متوالی را بازی می‌کنند. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود. در حالت تداخل سازنده

(شکل ۲-۴) با استفاده از رابطه (۲-۱) می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۲۶]:

¹Joint Committee of Powder Diffraction Society.



شکل ۲-۴: پراکندگی پرتو X از صفحات اتمی با فاصله d از یکدیگر [۲۶].

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (۱-۲)$$

که در آن d_{hkl} فاصله بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) ، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و θ زاویه براگ است. به این ترتیب با معلوم بودن d و با استفاده از رابطه های زیر که برای ساختارهای شش گوشه (۲-۲) و مکعبی (۳-۲) تعریف می شود می توان ثابت شبکه را یافت [۲۷].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \left[\frac{h^2 + kh^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۲)$$

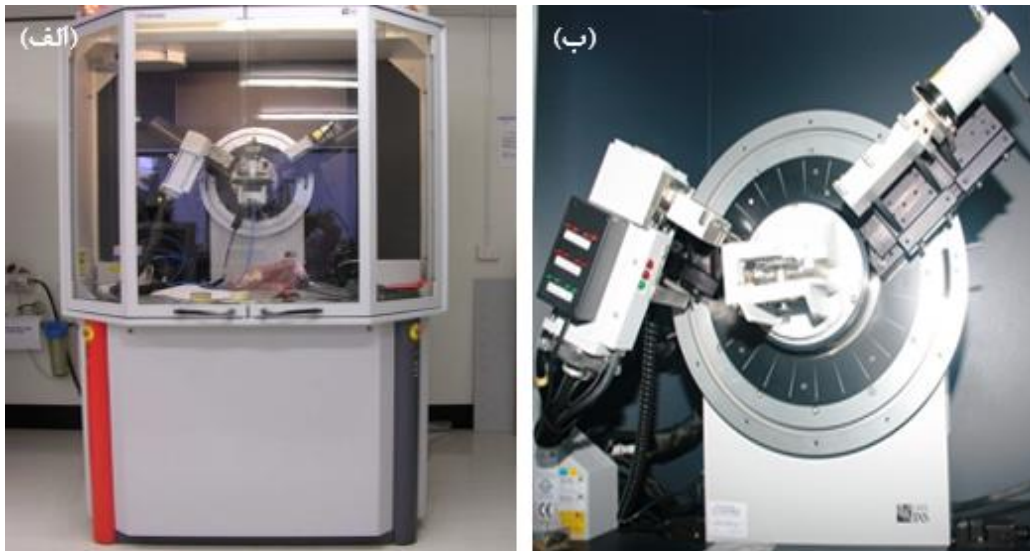
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] \quad (۳-۲)$$

شکل (۵-۲) تصویر دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد. لایه های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $CuK\alpha$ برابر با طول موج 1.5406 \AA به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می تواند در محدوده زاویه ای ($2\theta = 10^\circ - 70^\circ$) سطح لایه نازک را جاروب کند. میانگین اندازه بلورکها (D) میتواند با استفاده از فرمول شرر (رابطه ۴-۲) محاسبه شود [۲۸].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-2)$$

که در آن λ طول موج پرتوی ایکس و β بزرگنمایی تمام پهنای کامل در نیمه بیشینه^۱ (FWHM) و θ زاویه تابش براگ است.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش (ε) و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنای در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف XRD نمونه‌ها بدست می‌آید با رابطه (۵-۲) بیان می‌شود [۲۹].



شکل ۵-۲: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدل Bruker - AX در دانشگاه دامغان، (ب) محل قرارگرفتن نمونه.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5-2)$$

همچنین چگالی در رفتگی‌ها که به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از

^۱Full Width at Half Maximum

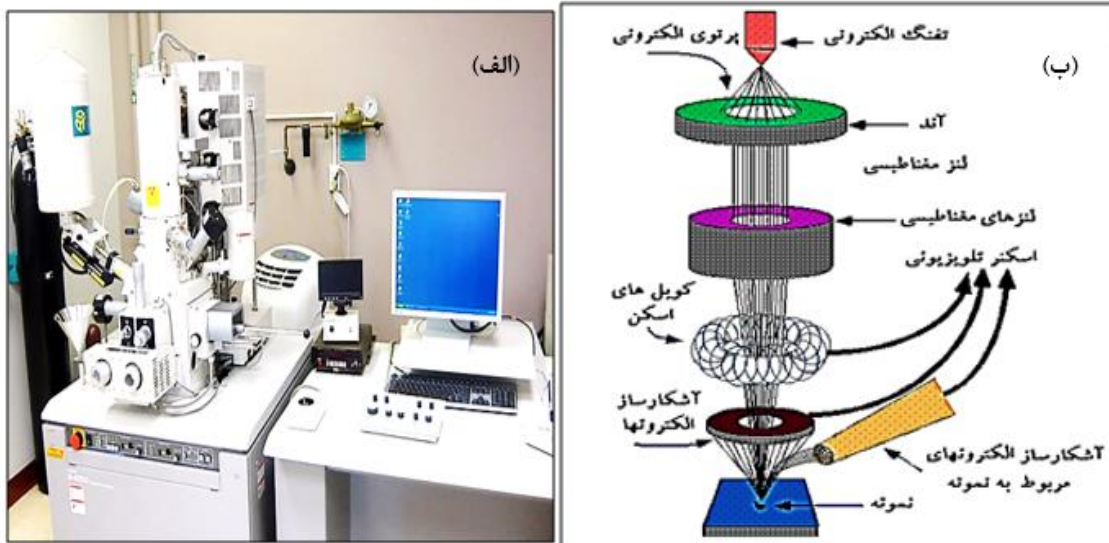
رابطه (۶-۲) بدست می‌آید که در آن D ، ابعاد بلورک نمونه است [۲۹].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۶-۲)$$

۲-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان

بر خلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی در فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می‌شود در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM)^۱ از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مثبتی بر پدیده تونل‌زنی استفاده می‌شود (شکل ۶-۲). اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل‌زنی از سطح فلز افزایش می‌یابد. به این ترتیب شار بزرگی از الکترون‌ها فراهم می‌گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنزهای مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند. در صورتی که پرتو الکترون‌های بازگشتی حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۳۰]

¹Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM).



شکل ۲-۶: (الف) تصویر دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه. (ب) حالت شماتیک از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی.

در آماده سازی مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونه هایی پودری ابتدا باید آن ها بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. همچنین نمونه باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و لایه های روغنی باقی مانده باشند [۳۱].

۲-۳-۳ طیف سنجی مرئی-فرابنفش

طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) یکی از روش های مورد استفاده در علوم تجربی برای دریافت اطلاعات علمی و عملی، با استفاده از برهم کنش نور و ماده طیف سنجی و طیف بینی می باشد. در طیف سنجی باریکه ای از نور (پرتو) به ماده مورد نظر تابانده می شود و با بررسی نور عبوری، بازتابی یا جذبی به دریافت اطلاعات می پردازیم. دستگاه از قسمتهای مختلف نوری و الکترونیکی تشکیل شده است و معمولاً یک یا چند تکفام ساز و منشور و آشکارساز دارد. همچنین دستگاه دارای دو جایگاه

جهت قرار دادن نمونه مورد مطالعه و زیرلایه مرجع (زیرلایه خالص مورد استفاده در فرایند لایه‌نشانی) می‌باشد. معمولاً از لامپ‌های تنگستنی که تولید نور، با طول موج ۹۹۰ - ۳۰۰nm می‌نمایند، در دستگاه‌های طیف‌سنجی استفاده می‌شود. برای تولید پرتوهای فرابنفش غالباً از لامپ‌های هیدروژنی یا دوتریومی، با طول موج ۴۵۰ - ۲۰۰nm استفاده می‌گردد؛ لامپ‌های دوتریومی معمولاً پایدارترند و طول عمر بیشتری دارند و منبعی پیوسته از تابش را فراهم می‌کنند. دستگاه مورد استفاده در این پژوهش (شکل ۲-۷) با توجه به دارا بودن هر دو لامپ تنگستنی و دوتریومی قادر است امواجی با طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰nm و پهنای باند ۱nm را با فناوری پرتو دوتایی^۱ گسیل نماید. لازم به ذکر است که تمام طیف‌های فوق‌الذکر به صورت سخت افزاری و دقیق (و نه صرفاً محاسباتی) اندازه‌گیری می‌گردند. منبع تابش توسط تکفام ساز تفکیک می‌شود و پهنه ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به نمونه می‌رسد. سپس نور عبوری توسط آینه متمرکز شده و سرانجام در آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود.

(ب)



(الف)



شکل ۲-۷: (الف) دستگاه طیف‌سنج نوری مدل Shimadzu (UV-Vis , 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود مورد استفاده در این پایان‌نامه، (ب) جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین درصد عبور.

¹ Double Beam

هرگاه انرژی فوتون فرودی با مقدار گاف نواری ماده برابر یا از آن بیشتر باشد، الکترون‌ها از حالت‌های پر در نوار ظرفیت به جایگاه‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و انرژی فرودی جذب ماده می‌گردد. حال اگر انرژی فوتون‌ها از انرژی گاف نواری کمتر باشد، از ماده عبور کرده و ماده در برابر فوتون‌ها به مانند جسم شفاف عمل می‌کند. جهت دستیابی به گاف نواری نمونه، می‌توان از ارتباط بین ضریب جذب با گاف نواری نمونه‌ها (معادله (۷-۲))، محاسبات را انجام [۲۸، ۳۲].

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^m \quad (7-2)$$

در این رابطه α ضریب جذب ماده، E_g گاف نواری، A ثابت تناسب، و ν فرکانس فوتون فرودی می‌باشد. در مواد با گذار مستقیم m برابر با 0.5 و مواد با گذار غیر مستقیم m برابر با 2 است. با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $(\alpha h\nu = 0)$ می‌توان بزرگی گاف نواری را برای هر نمونه محاسبه کرد. در اندازه گاف نواری عوامل متعددی می‌توانند تاثیر گذار باشند که از بین آن‌ها می‌توان به پدیده‌های محدودیت کوانتومی^۱ اشاره کرد.

با در نظر گرفتن مدل اکسیتونی بوهر، تعدادی اتم شبکه در بین الکترون و حفره وجود دارد که انرژی پیوند در این مدل به صورت زیر خواهد بود:

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2} \quad (8-2)$$

که در آن μ جرم کاهش یافته، ϵ_r ضریب دی‌الکتریک الکترون و حفره، R_X ثابت اکسیتونی ریدبرگ، R_H ثابت ریدبرگ و n تعداد ترازها می‌باشد، که برای حالت پایه $n=1$ در نظر گرفته می‌شود. حال می‌توان شعاع مداری اکسیتون را با توجه به فرمول زیر به دست آورد:

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (9-2)$$

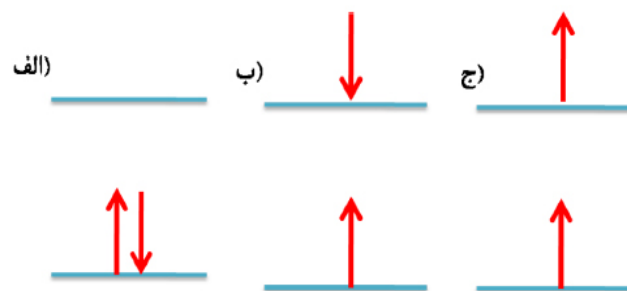
¹ Quantum Confinement

که در آن a_H شعاع بوهر اتم هیدروژن، a_X شعاع اکسیتونی بوده و μ و ϵ_r همان پارامترهای مربوط به معادله ۸-۲ هستند. از مقایسه معادلات ۸-۲ و ۹-۲ ملاحظه می‌شود که با افزایش گاف نواری (E_g) شعاع اکسیتونی بوهر (a_X) کاهش می‌یابد [۳۳].

۲-۳-۴ طیف سنجی فوتولومینسانس

لومینسانس فرایند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم‌بندی می‌شود. به این صورت که در لومینسانس اتمی، نشر نور از اتم‌ها و در لومینسانس مولکولی از مولکول‌ها صورت می‌گیرد که لومینسانس مولکولی خود به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود. (۱) بر اساس نوع منبع انرژی مورد استفاده برای برانگیخته کردن مولکول، (۲) نوع حالت برانگیخته.

فوتولومینسانس^۱ (PL) یکی از معروف‌ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون-ها صورت می‌گیرد. از دیدگاه کوانتومی، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین‌تر با جذب و نشر فوتون همراه است.



شکل ۲-۸: انواع حالت‌های الکترونی (الف) حالت یکتایی پایه، (ب) حالت یکتایی برانگیخته، (ج) حالت برانگیخته سه تایی.

^۱Photoluminescence.

۲-۳-۵ حالت‌های برانگیخته الکترونی

الکترون مثل هر ذره بارداري که حول یک محور می چرخد، به دور خود یک میدان مغناطیسی ایجاد می کند. براین اساس یک اسپین ظاهری برای الکترون تعریف می شود که صرفاً یک مفهوم کوانتوم مکانیکی بوده و می تواند یکی از دو مقدار $+1/2$ و $-1/2$ باشد. براساس اصل طرد پاولی^۱ در شیمی، دو الکترون تنها هنگامی می توانند در یک اوربیتال قرار گیرند که اسپین مخالف با یکدیگر داشته باشند. حالت‌های برانگیخته الکترونی (شکل ۲-۸) به دو دسته یکتایی^۲ و سه تایی^۳ تقسیم بندی می شوند. شکل ۲-۸ الف حالت یکتایی پایه و شکل ۳-۸ ب حالت یکتایی برانگیخته را نشان می دهد. در حالت‌های یکتایی اسپین الکترون‌ها جفت شده است (هر دو الکترون اسپین مخالف یکدیگر دارند) به طوریکه در مورد حالت یکتایی برانگیخته، جفت بودن اسپین الکترون برانگیخته با اسپین الکترون در حالت پایه حفظ می شود. در این حالت‌ها اسپین کل با توجه به مخالف بودن جهت اسپین الکترون‌ها، صفر است. شکل ۲-۸ ج حالت برانگیخته سه تایی را نشان می دهد. در این حالت اسپین الکترون برانگیخته هم‌جهت با اسپین الکترون پایه می باشد و به دلیل خنثی نشدن اسپین‌ها، اسپین کل صفر نخواهد بود [۳۴].

۲-۴ جمع بندی

روش‌های رشد از مهم‌ترین عوامل کلیدی و موثر بر خواص و کیفیت لایه‌های نازک و نانوساختارها می باشد. به این ترتیب مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها تحت تأثیر قرار خواهد گرفت. در این فصل به معرفی سیستم‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌هایی از جمله پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی نور فرابنفش-مرئی، طیف‌سنجی فوتولومینسانس، روش هیدروترمال و دستگاه لایه‌نشانی اسپری پایرولیز پرداختیم.

^۱Pauli Exclusion principle

^۲Singlet

^۳Triplet

فصل سوم

سنتز نمونه‌ها، نتایج و بحث

۱-۳ مقدمه

در این فصل ابتدا به سنتز نمونه‌ها به روش اسپری پایرولیز و سپس هیدروترمال پرداختیم. در ادامه، نتایج اندازه‌گیری‌های مورد نظر برای بررسی خواص ساختاری و نوری نمونه‌های تهیه شده ارائه و مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند.

۲-۳ سنتز لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش اسپری پایرولیز

در سنتز لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش اسپری پایرولیز، میزان خلوص نمونه‌های تهیه شده از نظر کاربردی از اهمیت بالایی برخوردار است. غلظت محلول مورد استفاده جهت لایه‌نشانی سهم عمده‌ای در تهیه یک لایه‌ی خوب با ضخامت و ساختار مناسب بر عهده دارد.

۱-۲-۳ آماده‌سازی زیرلایه‌ها

زیرلایه به عنوان یک بستر مناسب برای تهیه لایه نازک عمل می‌کند، بنابراین باید به گونه‌ای انتخاب شود که از استقامت مکانیکی خوبی برخوردار باشد. همچنین زیرلایه باید عاری از هرگونه آلودگی و ناخالصی باشد. در این کار از زیرلایه‌های شیشه‌ای برای تهیه لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ استفاده شد. برای تمیز کردن زیرلایه‌ها، ابتدا آن‌ها را با آب مقطر و مایع ظرفشویی شسته، سپس آن‌ها را در مخلوطی از آب مقطر، اتانول و استون گذاشته و بر روی شعله قرار داده شد تا مخلوط به جوش آید. در مرحله بعد، مجدداً زیرلایه‌ها درون مخلوطی از آب مقطر، اتانول و استون قرار گرفتند و در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با دمای 50°C قرار داده شدند. زیرلایه‌ها مجدداً پس از خروج از دستگاه التراسونیک، با آب مقطر و اتانول شسته و توسط جریان هوا خشک شدند.

۳-۲-۲ تهیه محلول و روش سنتز لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

در سنتز به روش اسپری پیرولیز، سه محلول با حجم ۲۵۰ ml و غلظت‌های مختلف ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ M تهیه گردید که به ترتیب S_1 ، S_2 و S_3 نامگذاری شدند (جدول ۳-۱). از نیترات آهن نه آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ که در آب سه بار تقطیر حل شد به عنوان ماده اولیه استفاده شد. به منظور سهولت در اسپری شدن محلول، ۸ cc اسید نیتریک نیز به محلول اضافه شد و محلول بر روی همزن مغناطیسی به طور کامل حل شد. محلول شفاف به دست آمده جهت اسپری به مخزن دستگاه منتقل شد. زیرلایه‌ها ابتدا در دستگاه تحت حرارت مورد نظر قرار گرفتند. فرآیند لایه‌نشانی با دستگاه اسپری پیرولیز به صورت پالسی (۱ دقیقه اسپری و ۳ دقیقه استراحت) انجام شد تا دمای زیرلایه‌ها حین فرآیند بدون تغییر بماند. برخی از پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی در جدول ۳-۲ آمده است.

جدول ۳-۱: نام و مشخصات نمونه‌ها ی تهیه شده به روش اسپری پیرولیز.

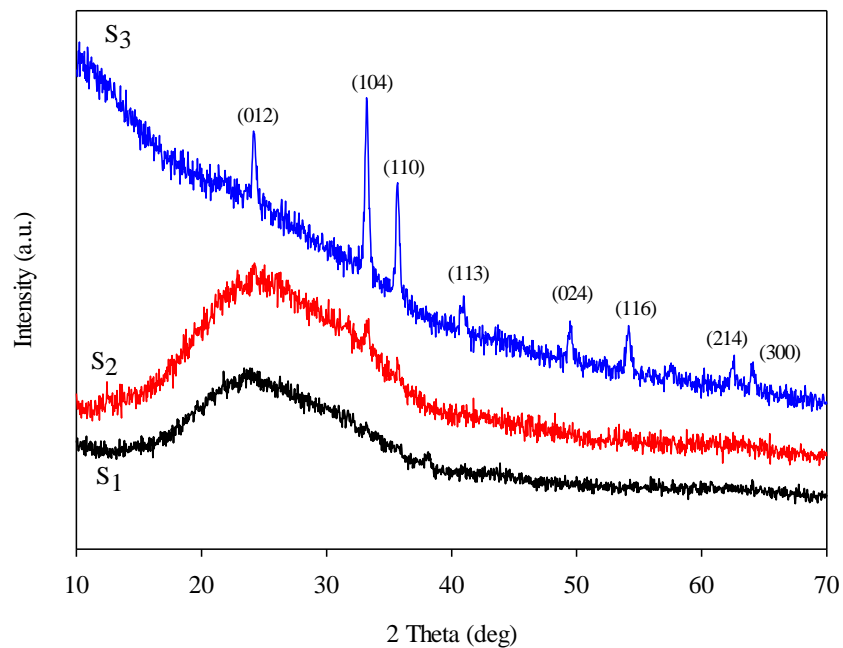
نمونه	حجم محلول (ml)	حجم اسید نیتریک (cc)	غلظت (M)
S_1	۲۵۰	۸	۰/۰۵
S_2	۲۵۰	۸	۰/۱
S_3	۲۵۰	۸	۰/۲

جدول ۳-۲: برخی پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش اسپری پایرولیزیز.

۲/۵ bar	فشار
۴۵۰ °C	دما
۵ ml/min	آهنگ اسپری
۳۰ cm	ارتفاع نازل

۳-۲-۳ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها برای بررسی ویژگی‌های ساختاری آن‌ها اندازه‌گیری شدند. در شکل ۳-۱ الگوی XRD مربوط به لایه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار نمونه S_1 آمورف می‌باشد و در نمونه S_2 قله ایجاد شده اما ساختار بلوری واضحی ندارد. نمونه‌های S_2 و S_3 ، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و دارای ساختار بلوری شش‌گوشی هستند. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی (۱۰۴)، (۰۱۲)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰)، با شماره کارت استاندارد (JCPDS NO.۳۳-۰۶۶۴)، تشکیل یک ساختار لایه ای برای دو نمونه S_2 و S_3 را نشان می‌دهد که در کارهای انجام شده توسط دیگران نیز گزارش شده است [۳۵]. اندازه بلورک، چگالی در رفتگی و کرنش، برای دو نمونه S_2 و S_3 در راستای ترجیحی (۱۰۴) به ترتیب از روابط ۲-۴، ۲-۵ و ۲-۶ و ثابت‌های شبکه a و c از روابط ۲-۲ و ۲-۳ محاسبه شدند که در جدول ۳-۳ آمده است. مقادیر به دست آمده برای ثابت‌های شبکه با شماره کارت (24- JCPDS NO.0072) که توسط علاء‌گزارش شد مطابقت دارد [۳۶]. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول اولیه، اندازه بلورک افزایش و بلورینگی بهبود می‌یابد، همچنین همان‌طور که انتظار داریم با افزایش اندازه بلورک، چگالی در رفتگی و کرنش کاهش می‌یابد [۳۷].



شکل ۳-۱: الگوی XRD لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.

جدول ۳-۳: نتایج حاصل از داده‌های الگوی XRD مربوط به نمونه‌های S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری

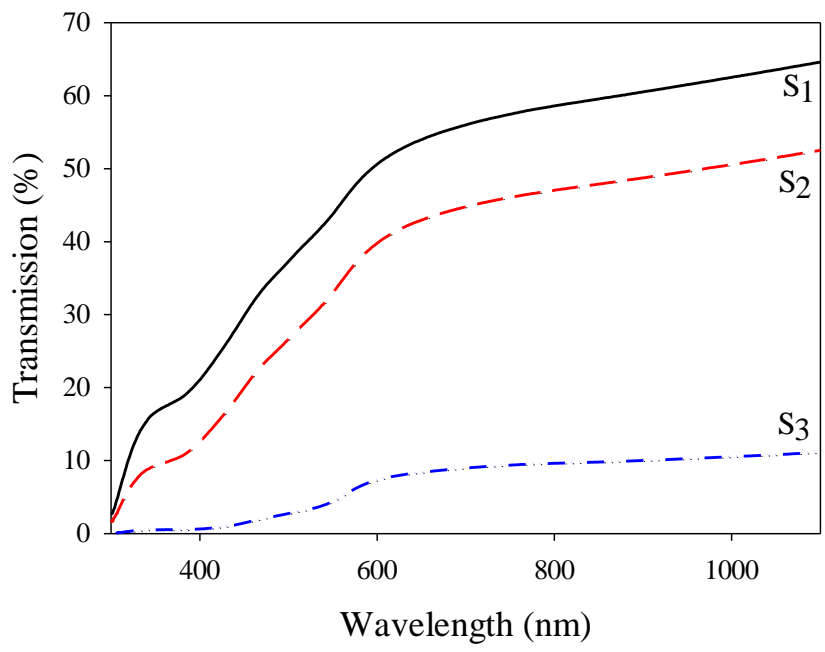
پایرولیزیز.

نمونه	S_2	S_3
اندازه بلورک (nm)	۲۱/۴۲	۲۵/۵۱
چگالی دررفتگی (10^{-4}) ^{-۲} (nm)	۲۱	۱۵
کرنش (10^{-4})	۱۶	۱۳
ثابت شبکه a(Å)	۵/۰۳	۵/۰۳
ثابت شبکه c(Å)	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴

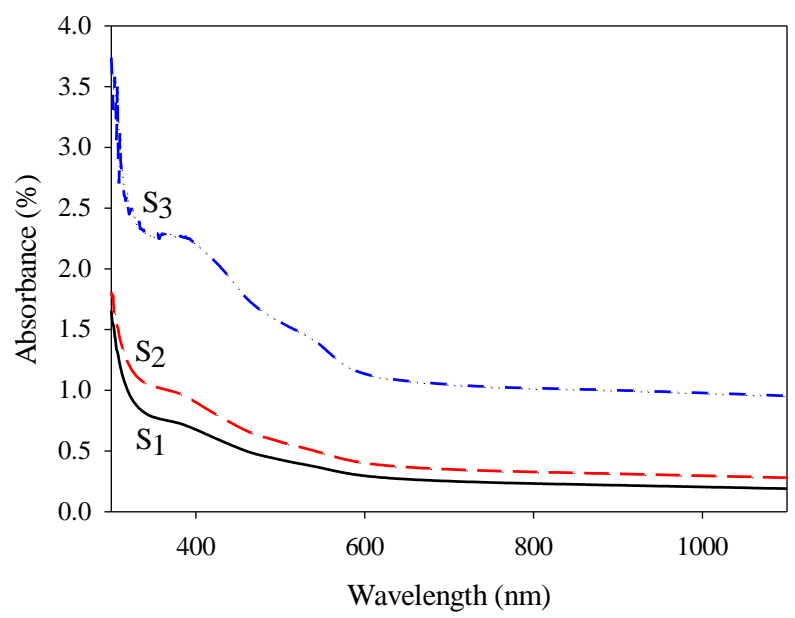
۳-۲-۴ مشخصه یابی نوری نمونه‌ها

به منظور بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، طیف عبور، جذب و بازتاب آن‌ها با کمک دستگاه طیف‌سنج نوری در بازه $1100 - 300$ nm اندازه‌گیری شدند. طیف عبور، جذب و بازتاب نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 به ترتیب در شکل‌های ۳-۲، ۳-۳ و ۳-۴ آمده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول اولیه، میزان جذب نمونه‌ها افزایش و از میزان عبور و بازتاب آن‌ها کاسته شده است. همچنین از طول موج حدود 550 nm، طیف جذب روند یکنواختی دارد [۳۸].

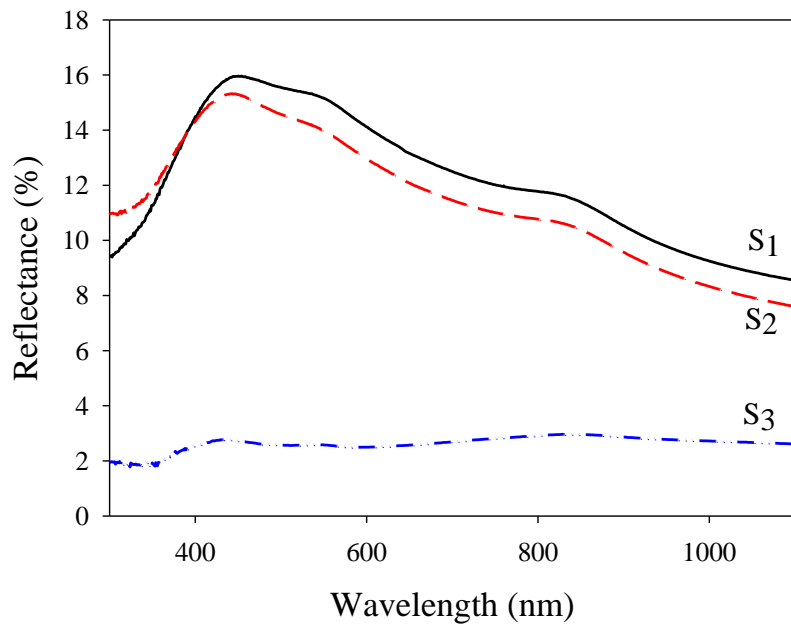
شکل ۳-۵ نمودار گاف انرژی نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 را نشان می‌دهد. انرژی گاف با استفاده از رابطه ۲-۷، به ازای $m=2$ برای گذار مستقیم بدست می‌آید. در شکل ۳-۵ با استفاده از برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی، مقدار گاف نواری اندازه‌گیری شده است که مقادیر مربوط به آن‌ها در جدول ۳-۴ آمده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول اولیه، گاف نواری از مقدار $3/57$ eV برای نمونه S_1 به مقدار $2/09$ eV برای نمونه S_3 کاهش یافته است. با افزایش اندازه بلورک، گاف نواری کم شده است و این تفاوت گاف نواری به دست آمده با گاف نواری هماتیت در حالت حجمی ($2/1$ eV) می‌تواند به دلیل اثر محدودیت کوانتومی باشد [۲۲].



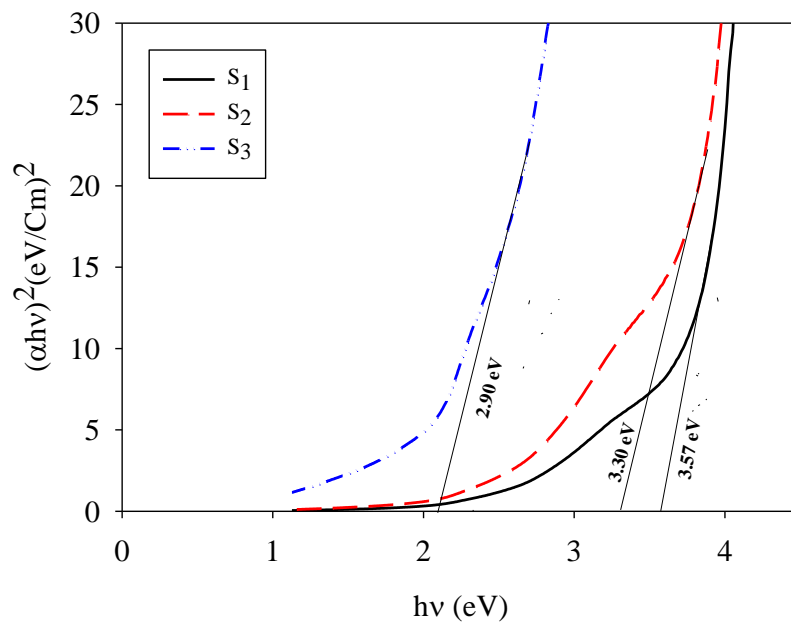
شکل ۳-۲: طیف عبور لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به سه نمونه S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.



شکل ۳-۳: طیف جذب لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.



شکل ۳-۴: طیف بازتاب لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.

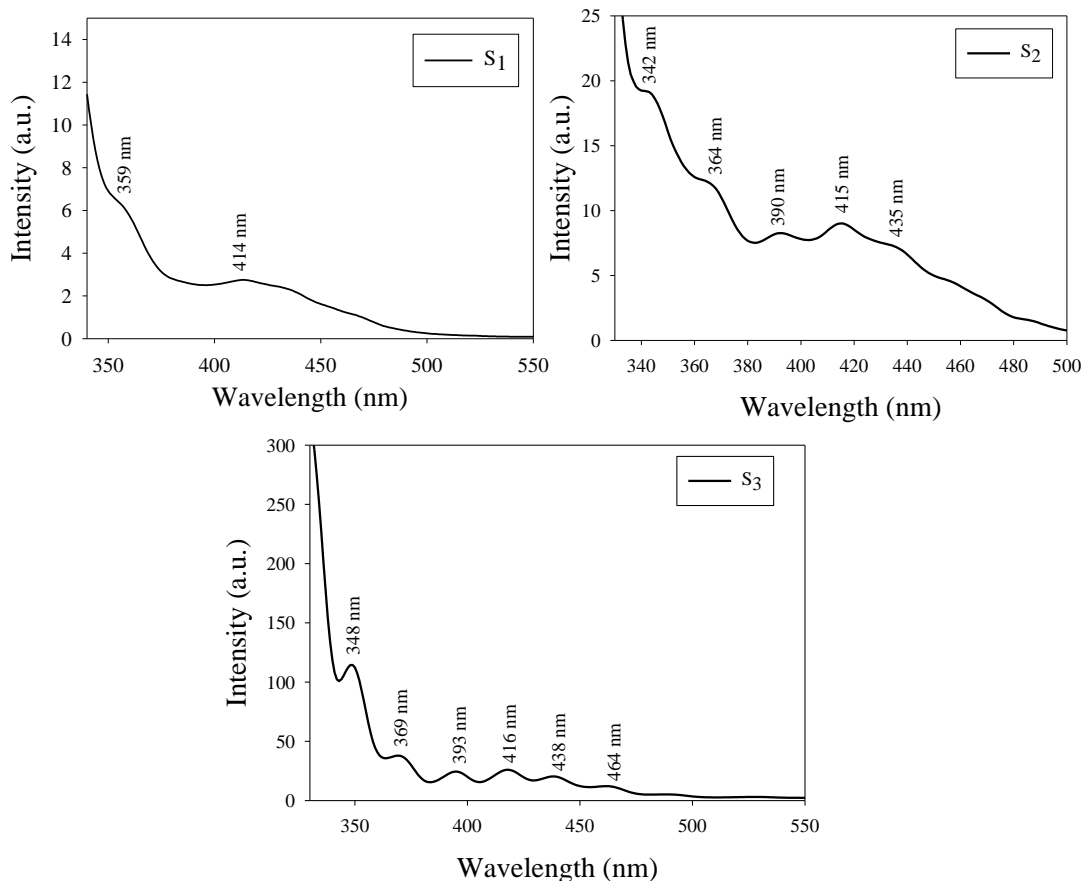


شکل ۳-۵: نمودار گاف نواری لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.

جدول ۳-۴: گاف نواری نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز.

نمونه	S_1	S_2	S_3
گاف نواری (eV)	۳/۵۷	۳/۳۰	۲/۰۹

هماتیت با ساختار حجمی به دلایلی مانند مجاز نبودن انتقال بین ترازهای d-d و انتقال انرژی رزونانسی خاصیت فوتولومینسانس از خود نشان نمی‌دهد، اما نانوساختار هماتیت به دلیل اثر کوانتومی دارای خاصیت فوتولومینسانس می‌باشد. شکل ۳-۶ الگوی فوتولومینسانس نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 را نشان می‌دهد.

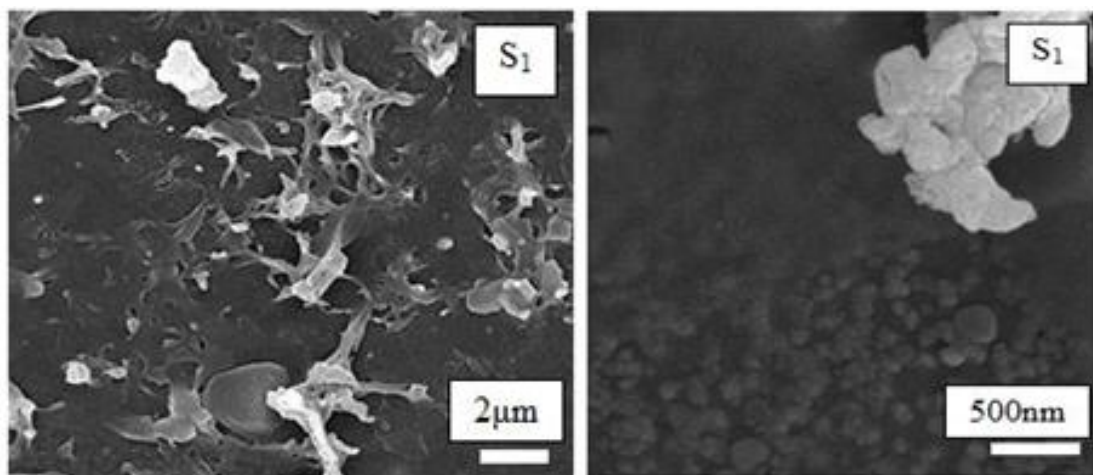


شکل ۳-۶: الگوی فوتولومینسانس نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز.

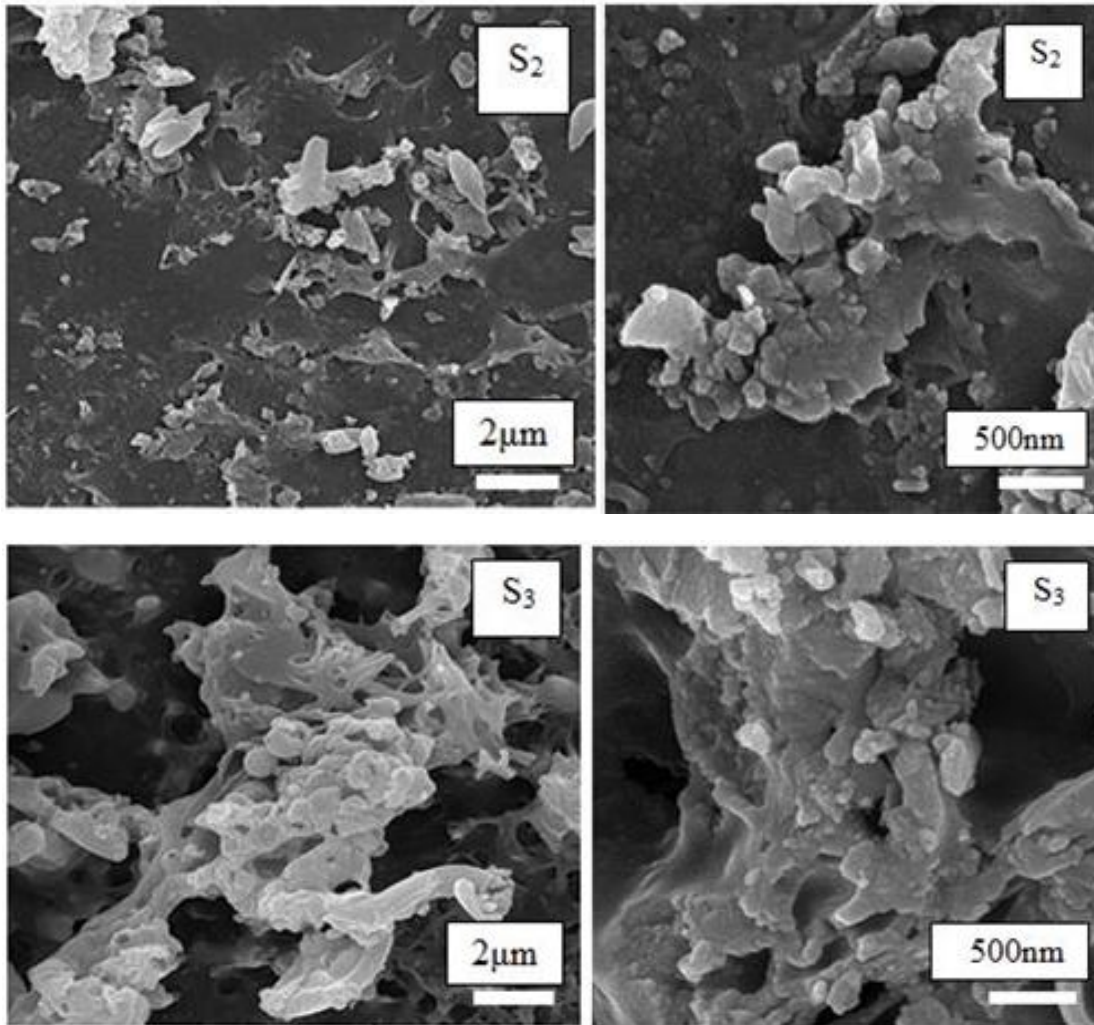
همانطور که در شکل ۳-۶ مشخص شده است با افزایش غلظت محلول، تعداد قلعه‌ها و شدت آن‌ها نیز افزایش می‌یابد که می‌توان به اندازه ذرات نمونه‌ها نسبت داد، در نتیجه در نمونه S_3 که اندازه بلورک نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است، شدت قلعه‌های فوتولومنیسانس نیز افزایش یافته است. قلعه‌های پهن‌تر می‌تواند مربوط به گسیل‌های عمیق‌تر باشد که به دلایلی مانند تهی جاهای اکسیژن اتفاق می‌افتد [۳۹].

۳-۲-۵ مورفولوژی سطحی

تصاویر FE-SEM گرفته شده از لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پایرولیز برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 در مقیاس $2\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ در شکل‌های ۳-۷ و ۳-۸ نشان داده شده است. این تصاویر متشکل از یک سری ورقه‌هایی با ابعاد حدود $100\ \text{nm}$ و دانه‌هایی در مقیاس کمتر از $50\ \text{nm}$ است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول اولیه در نمونه S_3 نسبت به نمونه‌های S_2 و S_1 ، درهم‌تنیدگی ورقه‌ها بیشتر و مرز‌های بین دانه‌ای کمتر شده است.



شکل ۳-۷: تصویر FE-SEM لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تشکیل شده برای نمونه S_1 به روش اسپری پایرولیز.



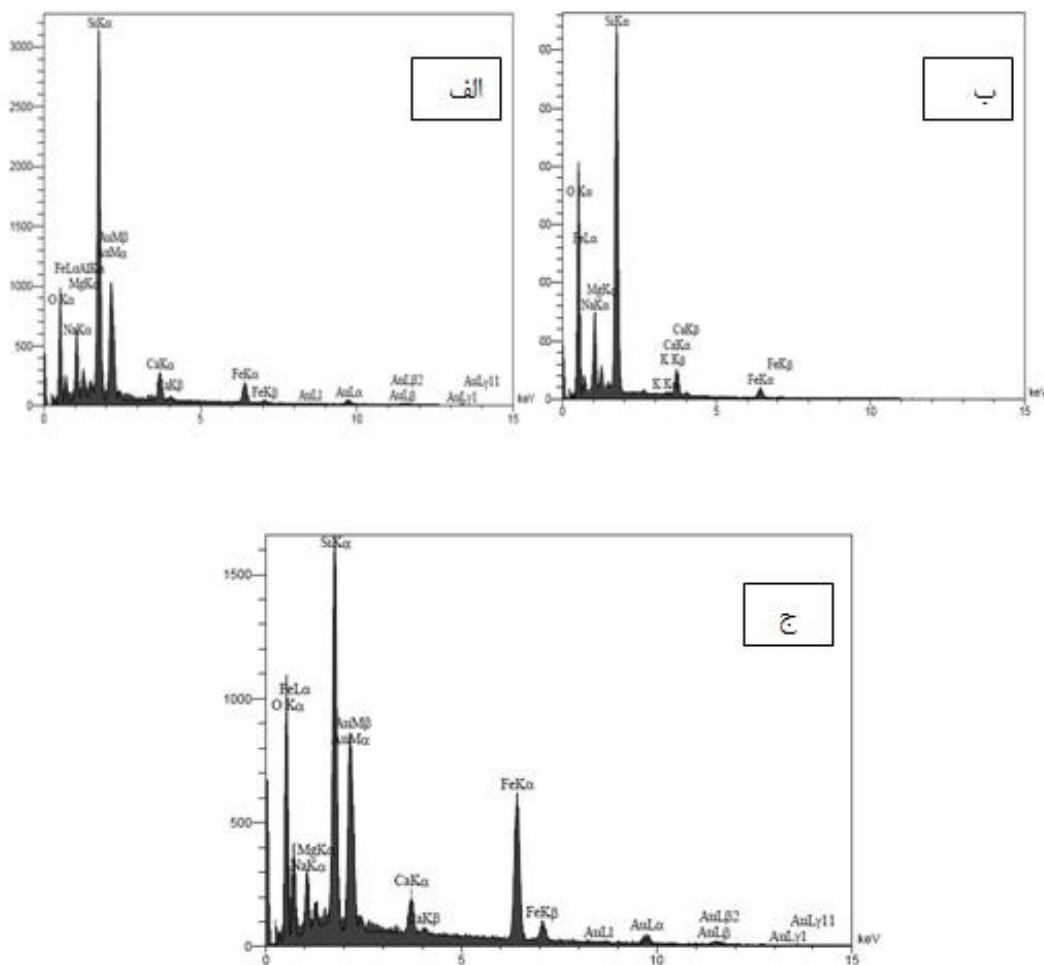
شکل ۳-۸: تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای نمونه‌های S_2 و S_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.

ضخامت لایه‌های نازک برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب حدود ۶۴۰، ۵۶۰ و ۴۹۰ nm به دست آمده که کاهش ضخامت لایه‌ها با افزایش غلظت محلول اولیه را نشان می‌دهد.

۳-۲-۶ آنالیز EDX

آنالیز EDX نمونه‌ها در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. در هر سه نمونه S_1 ، S_2 و S_3 عناصر آهن و اکسیژن را مشاهده می‌کنیم که درصد اکسیژن در جدول ۳-۵ و درصد آهن موجود در هر

نمونه در جدول ۳-۶ آمده است. آنالیز نشان میدهد که با زیاد شدن غلظت محلول اولیه در نمونه S₃، میزان اکسیژن و آهن نسبت به دو نمونه S₁ و S₂ افزایش یافته است. عناصر دیگر که در آنالیز موجود می باشند مربوط به زیرلایه شیشه‌ای که به دلیل ضخامت اندک لایه نازک تهیه شده در آنالیز دیده شده، و همچنین پوشش طلا که جهت آنالیز بر روی نمونه قرار گرفت می باشند.



شکل ۳-۹: نمودار EDX برای لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (الف S₁، ب S₂، ج S₃).

جدول ۳-۵: درصد اکسیژن موجود در لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.

نمونه	Weight (%)	Atomic(%)
S ₁	۴۳/۹۶	۶۱/۸۱
S ₂	۶۰/۹۸	۷۳/۰۳
S ₃	۴۵/۱۴	۶۷/۵۳

جدول ۳-۶: درصد آهن موجود در لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز.

نمونه	Weight (%)	Atomic(%)
S ₁	۵/۰۹	۲/۰۵
S ₂	۲/۰۷	۰/۷۱
S ₃	۱۹/۹۸	۸/۵۶

۳-۳ سنتز لایه‌های نازک و نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال

روش هیدروترمال، به دلیل سهولت در سنتز و تولید انبوه مواد در یک بازه زمانی، روشی قابل توجه به خصوص برای تولید در مقیاس صنعتی می‌باشد. تاکنون پژوهش‌های بسیاری برای سنتز پودر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با این روش و استفاده از آن در زمینه‌های مختلف توسط دیگران انجام شده است، اما در زمینه تهیه لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با روش هیدروترمال کارهای کمتری صورت گرفته، لذا در این مطالعه به منظور دستیابی به لایه مناسبی از $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، به بررسی تاثیر زمان و دمای رشد و همچنین اثر افزودن سورفکتانت در سنتز لایه‌ها پرداخته شد و ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۳-۱ آماده‌سازی زیرلایه‌ها

در این روش از زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده شد که روش شستشوی آن در بخش ۳-۲-۱ گفته شد. به‌طور خلاصه زیرلایه‌ها با آب مقطر، اتانول و استون بر روی شعله و سپس در دستگاه التراسونیک شسته و سپس خشک شدند. همچنین لایه نازک تهیه شده در روش اسپری پیرولیز با غلظت ۰/۲M (نمونه S₃)، که ساختار و بلورینگی بهتری نسبت به نمونه های S₁ و S₂ دارد، به عنوان زیرلایه بذری در این روش استفاده شد.

۳-۴ تهیه محلول و سنتز پودر و لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

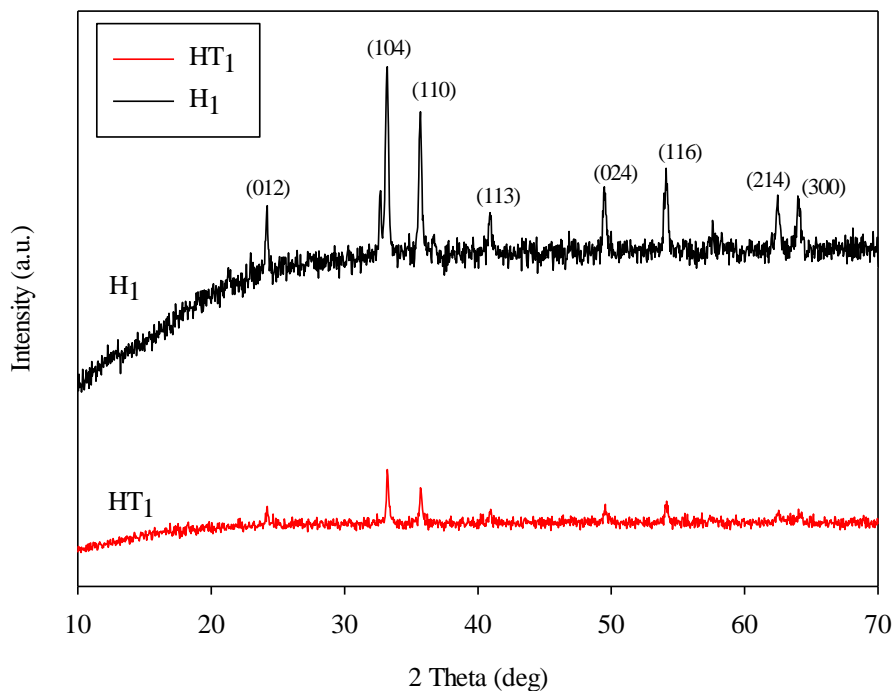
برای انجام فرآیند هیدروترمال، ابتدا ۳۰ ml محلول ۰/۵M از نیترات آهن نه آبه ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) تهیه شد. پس از حل شدن کامل پودر نیترات آهن در آب سه‌بار تقطیر بر روی همزن مغناطیسی، محلول زردرنگ شفاف به‌دست آمده به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و زیرلایه شیشه‌ای نیز توسط یک نگه‌دارنده تفلونی درون محلول قرار گرفت. سپس این محفظه درون یک راکتور از جنس استیل گذاشته شد و درون آن تحت دمای 180°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند، نمونه به‌طور طبیعی به دمای محیط رسید. لایه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای در جریان ملایم هوا خشک‌سازی شد. همچنین پودر سنتز شده در دستگاه سانتریفیوژ سه بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. پس از آن در دمای 60°C به مدت ۸ ساعت خشک شد و پودر قرمز مایل به قهوه‌ای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به‌دست آمد. لایه نازک HT₁ و پودر تهیه شده H₁ نامگذاری شدند (جدول ۳-۷).

جدول ۳-۷: مشخصات نمونه‌های H_1 و HT_1 .

نام نمونه	نوع نمونه	غلظت (M)	دما ($^{\circ}C$)	زمان (h)
H_1	پودر	۰/۵	۱۸۰	۲۴
HT_1	لایه نازک	۰/۵	۱۸۰	۲۴

۳-۴-۱ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

الگوی XRD لایه نازک و پودر خالص $\alpha-Fe_2O_3$ در شکل ۳-۱۰ آمده است. هردو نمونه دارای قله‌های $\alpha-Fe_2O_3$ در راستاهای (۱۰۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰)، با ساختار شش‌گوشی هستند که با شماره کارت استاندارد (۳۳-۰۶۶۴ و ۱۳-۰۵۳۴ JCPDS NO.) مطابقت دارد. قله‌های پودر تهیه شده تیزتر از لایه است که می‌تواند به این دلیل باشد که پودر بعد از فرآیند هیدروترمال تحت دمای مجدد قرار گرفت ولی لایه، بدون خشک‌سازی مجدد تحت دما، مورد آنالیز قرار گرفت. اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی برای دو نمونه H_1 و HT_1 در راستای ارجح (۱۰۴)، با استفاده از روابط ۲-۴، ۲-۵ و ۲-۶ محاسبه شدند، همچنین ثابت‌های شبکه a و c نیز از روابط ۲-۲ و ۲-۳ به دست آمدند که در جدول ۳-۸ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش اندازه بلورک، چگالی دررفتگی و کرنش در شبکه بلوری برای هردو نمونه پودری و لایه کاهش یافته‌است. همچنین اندازه بلورک در نمونه پودری (H_1) کمتر از لایه‌نازک (HT_1) تشکیل شده می‌باشد. ضخامت لایه نازک HT_1 با استفاده از نرم‌افزار پوما تقریباً ۵۰۰ nm به دست آمد.



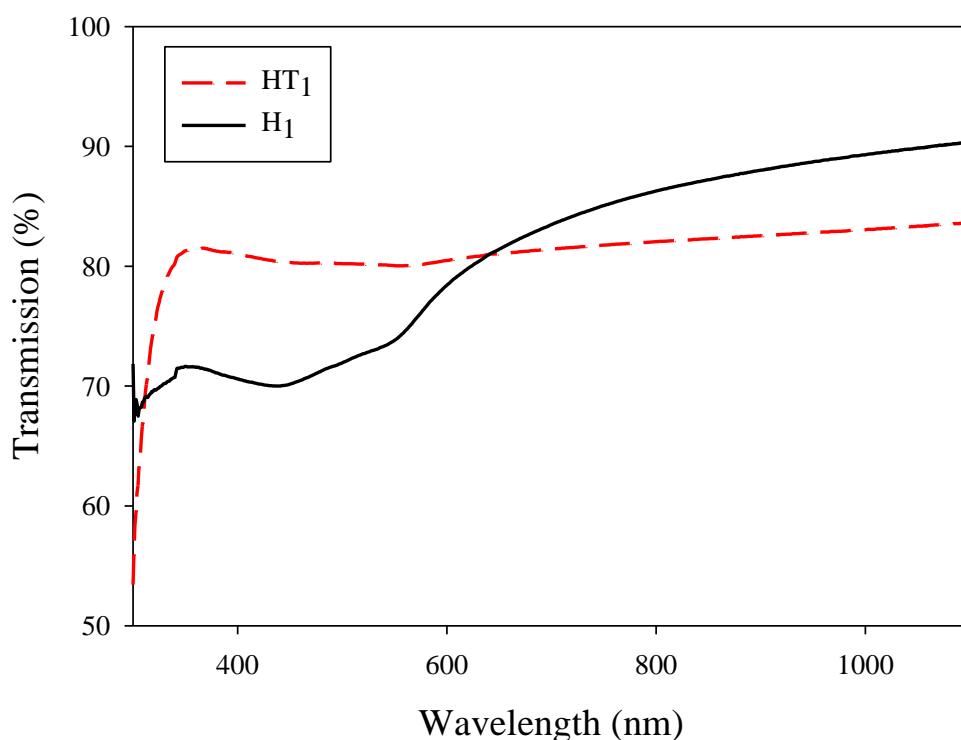
شکل ۳-۱۰: الگوی XRD پودر (H_1) و لایه نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HT_1) تهیه شده به روش هیدروترمال.

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از داده‌های الگوی XRD برای دو نمونه H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال.

نمونه	H_1	HT_1
اندازه بلورک (nm)	۲۹/۹	۳۵/۵۳
چگالی دررفتگی (10^{-4}) ^{-۲} (nm)	۱۱	۷
کرنش (10^{-4})	۴۰	۳۴
ثابت شبکه a (Å)	۵/۰۳	۵/۰۳
ثابت شبکه c (Å)	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴

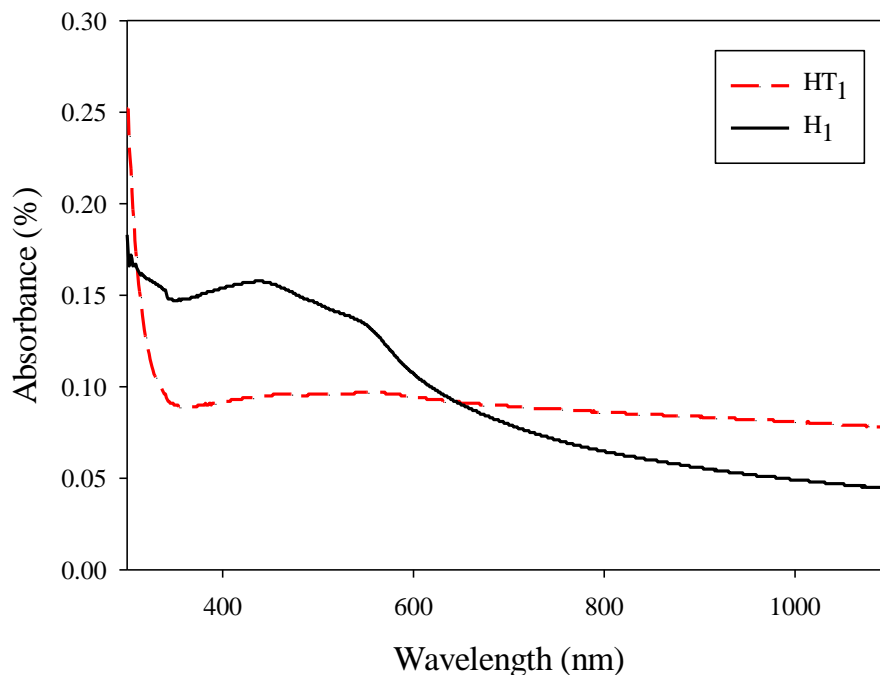
۳-۴-۲ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها

طیف عبور در شکل ۳-۱۱ و طیف جذب نمونه‌های H_1 و HT_1 در شکل ۳-۱۲ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود رفتار طیف‌های نوری دو نمونه متفاوت است. نمونه H_1 میزان جذب بیشتر و عبور کمتری نسبت به نمونه HT_1 دارد اما برای هر دو نمونه، در ناحیه فرابنفش جذب بیشتر و عبور کمتر است و از طول موج ۵۰۰-۱۱۰۰ nm میزان جذب برای نمونه H_1 کاهش می‌یابد و برای نمونه HT_1 تقریباً روند یکنواختی دارد. قله‌ی ایجاد شده در طول موج ۴۴۰ nm در طیف جذب نمونه H_1 می‌تواند به دلیل انتقال مستقیم حامل‌های بار بین ترازها باشد [۴۰].



شکل ۳-۱۱: طیف عبور لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش

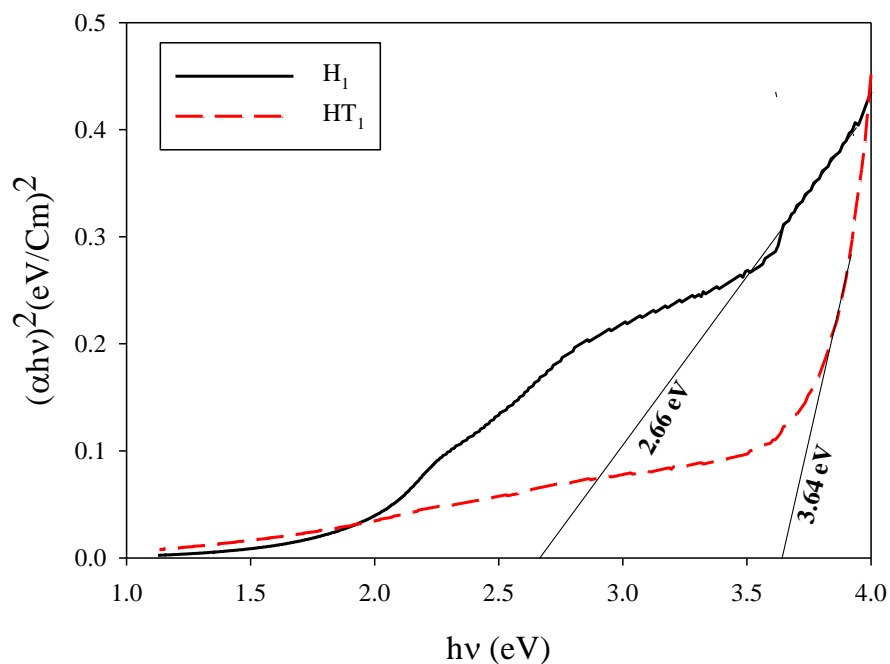
هیدروترمال.



شکل ۳-۱۲: طیف جذب لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش

هیدروترمال.

شکل ۳-۱۳ نمودار گاف انرژی نمونه‌های H_1 و HT_1 را نشان می‌دهد. انرژی گاف با استفاده از رابطه ۳-۷، به ازای $m=2$ برای گذار مستقیم محاسبه می‌شود. با استفاده از برون‌یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی مقدار گاف نواری اندازه‌گیری شده است که مقادیر آن برای دو نمونه H_1 و HT_1 در جدول ۳-۹ آمده است. مشاهده می‌شود که در نمونه HT_1 ، اندازه بلورک بزرگ‌تر و گاف نواری نیز بیشتر است که علت آن می‌تواند نواقص بلوری باشد. در نمودار گاف انرژی رسم شده برای نمونه H_1 شاهد دو ناحیه خطی هستیم که با توجه به اینکه طیف جذب این نمونه نیز دارای یک بیشینه جذب در انرژی‌های بالاتر (طول موج حدود ۴۴۰ nm)، به علت گذار مستقیم حامل‌های بار بود این نتیجه برای نمودار گاف نیز قابل توجیه است و به همین دلیل ناحیه خطی با انرژی بیشتر، برای تخمین اندازه گاف نواری انتخاب شد [۳۸، ۴۱].



شکل ۳-۱۳: گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال.

جدول ۳-۹: گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های H_1 و HT_1 تهیه شده به روش هیدروترمال.

نمونه	H_1	HT_1
گاف نواری (eV)	۲/۶۶	۳/۶۴

۳-۵ بررسی اثر افزودن سورفکتانت در رشد لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال

لایه نازک تهیه شده در بخش ۳-۴ پس از سنتز اندکی به صورت پوسته‌ای درآمد، به منظور

تهیه لایه های با چسبندگی و ساختاری بهتر، از سورفکتانت^۱ SDS استفاده کرده ایم و ویژگی های ساختاری و نوری لایه ها با افزودن سورفکتانت بررسی شد. سورفکتانت سبب کاهش تنش سطحی در محلول شده و باعث می شود در فرآیند سنتز، لایه بهتری بر روی زیرلایه بنشیند. SDS یک سورفکتانت آنیونی است که به منظور بررسی اثر آن بر ویژگی های ساختاری و مورفولوژی سطح نمونه ها، ابتدا غلظت های مختلف از آن را به محلول اولیه اضافه کرده و لایه های به دست آمده را مورد بررسی قرار دادیم.

۳-۵-۱ تهیه محلول و روش سنتز

ابتدا چهار محلول با حجم ۳۰ ml و غلظت ۰/۵M از نیترات آهن نه آبه تهیه شد. پس از حل شدن کامل این پودر در آب سه بار تقطیر، بر روی همزن مغناطیسی، مقادیر مختلف از SDS به هر یک از این محلول ها اضافه شد (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، و ۰/۴ g) که به ترتیب HT_۲، HT_۳، HT_۴ و HT_۵ نامگذاری شدند (جدول ۳-۱۰). پس از حل شدن کامل سورفکتانت، محلول های شفاف به دست آمده هر کدام به یک محفظه تفلونی جداگانه انتقال یافتند. زیرلایه های شیشه ای که به روش گفته شده در بخش ۳-۲ کاملاً تمیز شدند نیز توسط نگه دارنده تفلونی درون محلول ها قرار گرفت. سپس محفظه های تفلونی حاوی محلول، درون راکتور استیل قرار گرفتند و درون آن گذاشته شدند. محلول ها در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت به روش هیدروترمال سنتز شدند. پس از اتمام فرآیند به طور طبیعی به دمای محیط رسیدند و لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به دست آمده برای مشخصه یابی ساختاری و نوری آماده گردیدند. همچنین نمونه HT_۱ که شرایط سنتز آن همانند نمونه های این بخش اما بدون SDS است و مشخصه یابی ساختاری آن در بخش ۳-۴ گزارش شده است، برای مقایسه با نمونه های سنتز شده با SDS، در این بخش نیز آورده شده است.

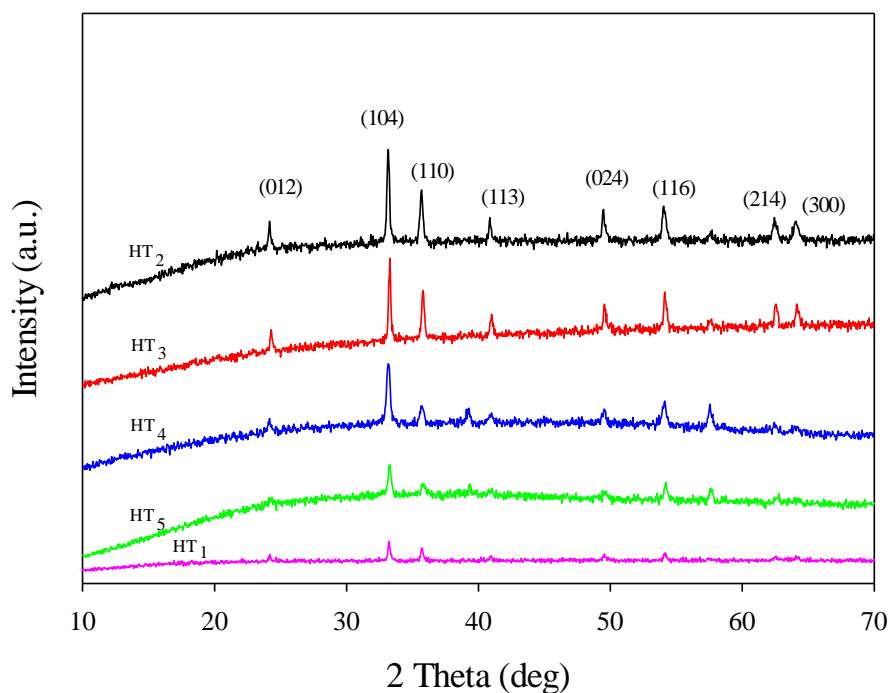
^۱ Sodium dodecyl sulfate

جدول ۳-۱۰: مشخصات نمونه های HT₁, HT₂, HT₃, HT₄ و HT₅.

نمونه	غلظت (M)	(g) SDS	دما (°C)	زمان (h)
HT ₁	۰/۵	۰	۱۸۰	۲۴
HT ₂	۰/۵	۰/۱	۱۸۰	۲۴
HT ₃	۰/۵	۰/۲	۱۸۰	۲۴
HT ₄	۰/۵	۰/۳	۱۸۰	۲۴
HT ₅	۰/۵	۰/۴	۱۸۰	۲۴

۳-۵-۲ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده، در شکل ۳-۱۴ آمده است. ساختار هر چهار نمونه α -Fe₂O₃ و شش‌گوشی می‌باشند. قله‌های مشاهده شده در راستاهای (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰) مطابق با شماره کارت (JCPDS NO. ۳۳/۰۶۶۴) هستند. افزودن سورفکتانت سبب تغییر شدت قله‌ها در نمونه‌های شامل سورفکتانت نسبت به نمونه خالص HT₁ شده و شدت قله‌ها برای دو نمونه HT₂ و HT₃ بیش‌تر و تقریباً یکسان می‌باشد، اما با افزایش میزان سورفکتانت در نمونه‌های HT₄ و HT₅، مجدداً از شدت قله‌ها کاسته شده است و ساختار بلوری آن‌ها ضعیف‌تر شده است. اندازه بلورک در راستای ارجح (۱۰۴) با استفاده از رابطه شرر (۲-۴)، چگالی دررفتگی و کرنش از روابط، ۲-۵ و ۲-۶ و همچنین ثابت‌های شبکه a و c از روابط ۲-۲ و ۲-۳ محاسبه شدند که در جدول ۳-۱۱ مشاهده می‌کنیم.



شکل ۳-۱۴: الگوی XRD مربوط به نمونه‌های HT₁، HT₂، HT₃، HT₄ و HT₅ تهیه شده با غلظت‌های مختلف SDS به روش هیدروترمال.

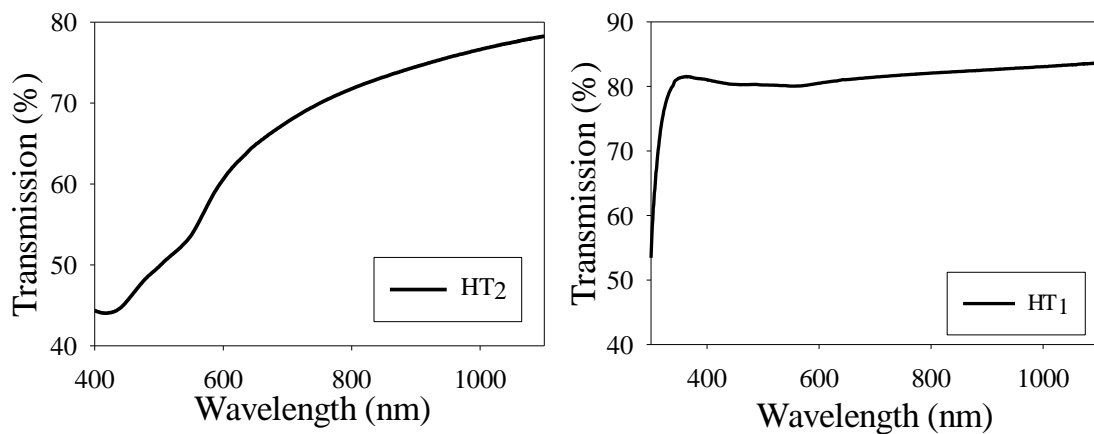
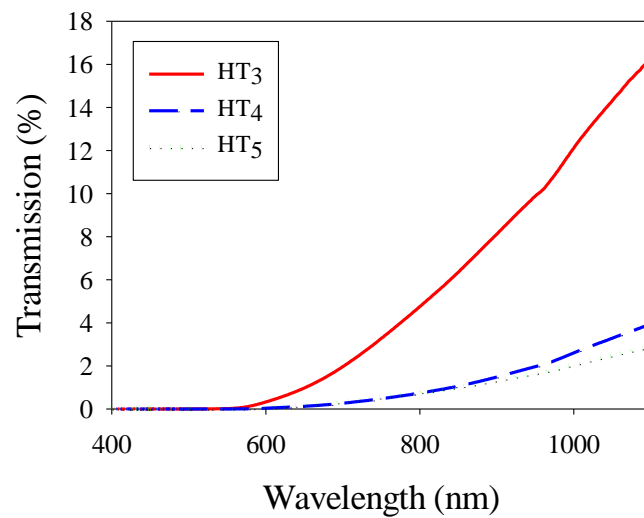
جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از داده‌های XRD مربوط به نمونه‌های HT₁، HT₂، HT₃، HT₄ و HT₅ تهیه شده به روش هیدروترمال.

نمونه	HT ₁	HT ₂	HT ₃	HT ₄	HT ₅
اندازه بلورک (nm)	۳۵/۵۳	۳۶/۶۲	۲۷/۵۳	۲۸/۷۶	۲۶/۴۷
چگالی در رفتگی (۱۰ ^{-۴}) (nm) ^{-۲}	۷	۷/۴	۱۳	۱۲	۱۴
کرنش (۱۰ ^{-۴})	۳۴	۳۳	۴۴	۴۲	۴۵
ثابت شبکه a (Å)	۵/۰۳	۵/۰۳	۵/۰۳	۵/۰۳	۵/۰۳
ثابت شبکه c (Å)	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴

۳-۵-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها

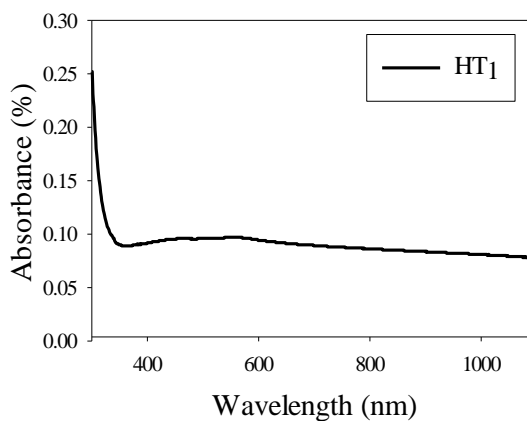
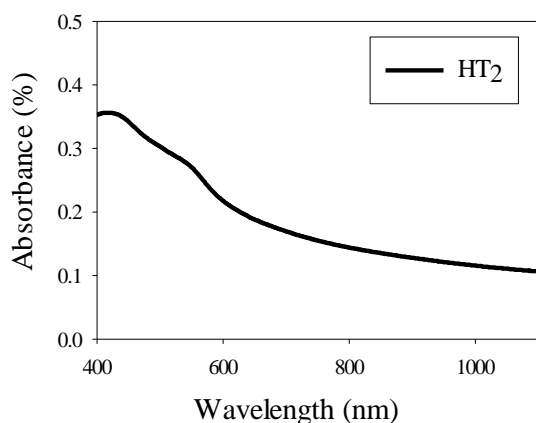
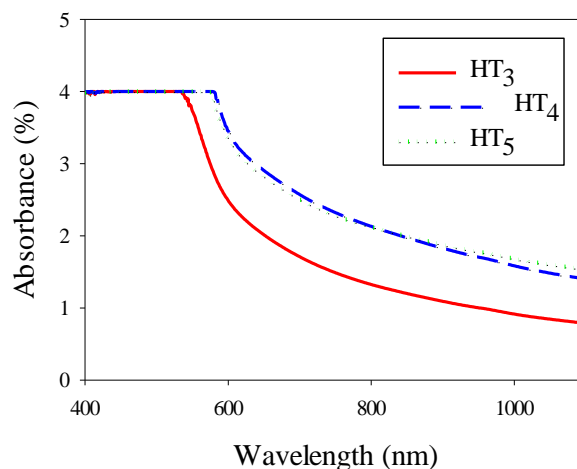
شکل ۳-۱۵ طیف عبور و شکل ۳-۱۶ طیف جذب لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای نمونه

های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 سنتز شده به روش هیدروترمال در این بخش را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۵: طیف عبور نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده با غلظت‌های مختلف SDS به

روش هیدروترمال.

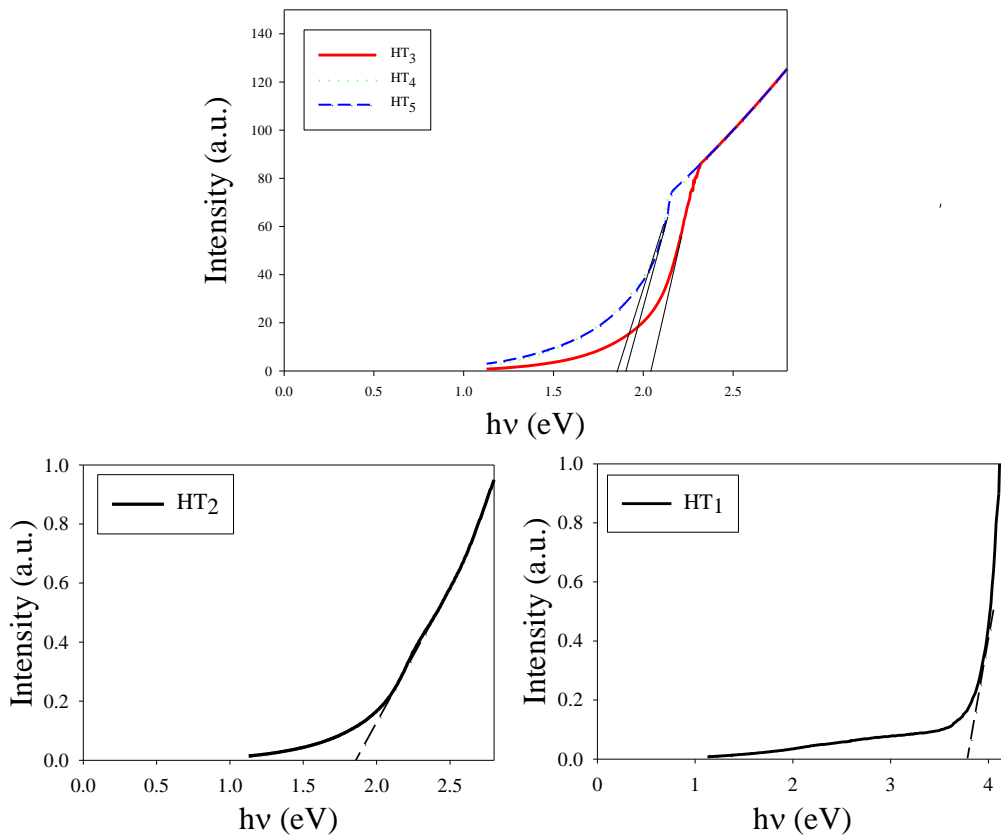


شکل ۳-۱۶: طیف جذب نمونه‌های HT₁، HT₂، HT₃، HT₄ و HT₅ تهیه شده با غلظت‌های مختلف SDS به

روش هیدروترمال.

با توجه به تصاویر، رفتارهای متفاوتی را در طیف‌های نوری نمونه‌ها مشاهده می‌نماییم. سه نمونه HT₃، HT₄ و HT₅ رفتار نوری مشابهی دارند و دو نمونه HT₄ و HT₅ از جذب و عبور نزدیک به هم برخوردارند و برای نمونه HT₃ میزان آن کمتر است. این سه نمونه در ناحیه طول موج حدود ۴۰۰-۶۰۰ nm بالاترین میزان جذب و در نتیجه کمترین میزان عبور را دارند و از طول موج ۶۰۰ به بالا شاهد افت در مقادیر گاف نواری نمونه‌ها و گسترش دنباله جذب به ناحیه قرمز با طول موج‌های بیشتر هستیم [۴۲]. نمونه HT₂ دارای یک قله جذب در نزدیکی ۴۴۰ nm است که می‌تواند

در اثر گذار مستقیم حامل‌های بار بین ترازهای اکسیژن و آهن اتفاق باشد [۴۰]. نمودار گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. انرژی گاف با استفاده از رابطه ۲-۷، به ازای $m=2$ برای گذار مستقیم بدست می‌آید. در شکل زیر با استفاده از برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی مقدار گاف نواری اندازه‌گیری شده است که مقادیر آن‌ها در جدول ۳-۱۲ آمده است. نمونه HT_1 بیشترین گاف نواری را دارد که از اندازه گاف طبیعی هماتیت ($2/2 \text{ eV}$) بزرگ‌تر می‌باشد. با افزودن سورفکتانت مقدار گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافته است. با توجه به اینکه افزایش مقدار سورفکتانت در طیف جذب نمونه‌ها سبب انتقال دنباله جذب به ناحیه قرمز و طول موج‌های بیشتر شد، می‌تواند دلیلی هم برای کاهش در گاف نواری نمونه‌ها در طول موج‌های بالا باشد [۴۰، ۴۳].



شکل ۳-۱۷: گاف نواری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نمونه‌های HT_1 ، HT_2 ، HT_3 ، HT_4 و HT_5 تهیه شده به روش هیدروترمال.

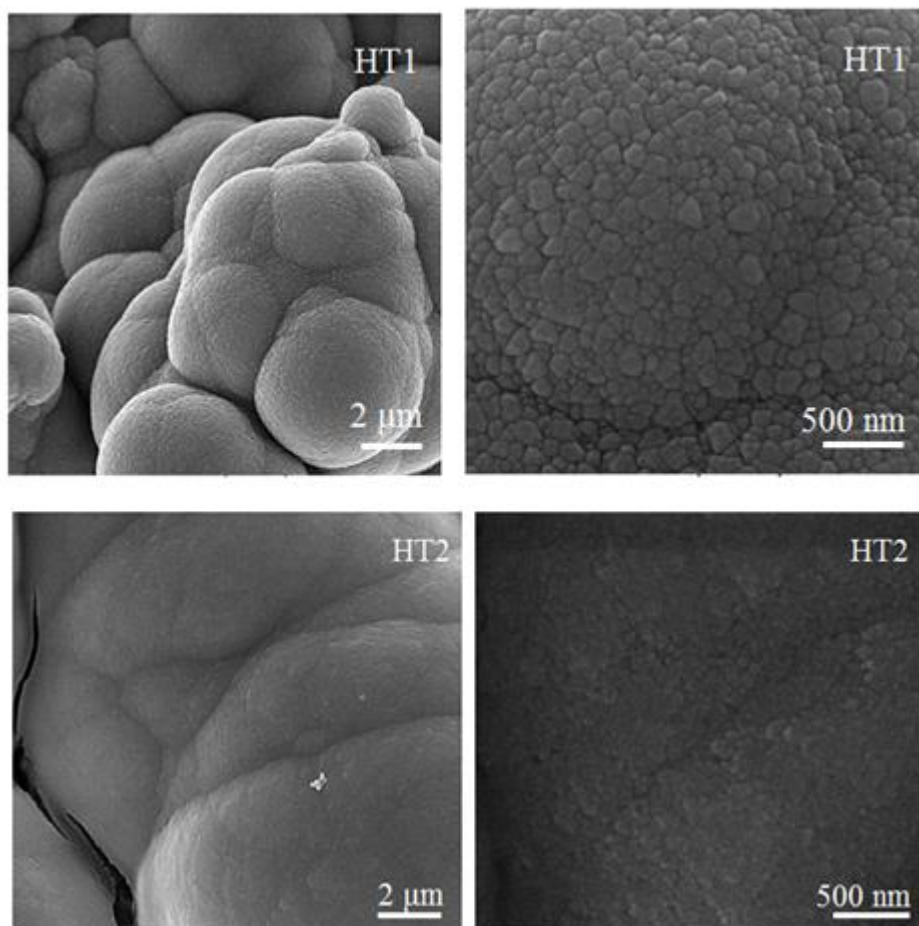
جدول ۳-۱۲: گاف نواری لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مربوط به نمونه‌های HT_1 , HT_2 , HT_3 , HT_4 و HT_5 .

نمونه	HT_1	HT_2	HT_3	HT_4	HT_5
گاف نواری (eV)	۳/۶۴	۱/۸۸	۲/۰۷	۱/۹۵	۱/۹۳

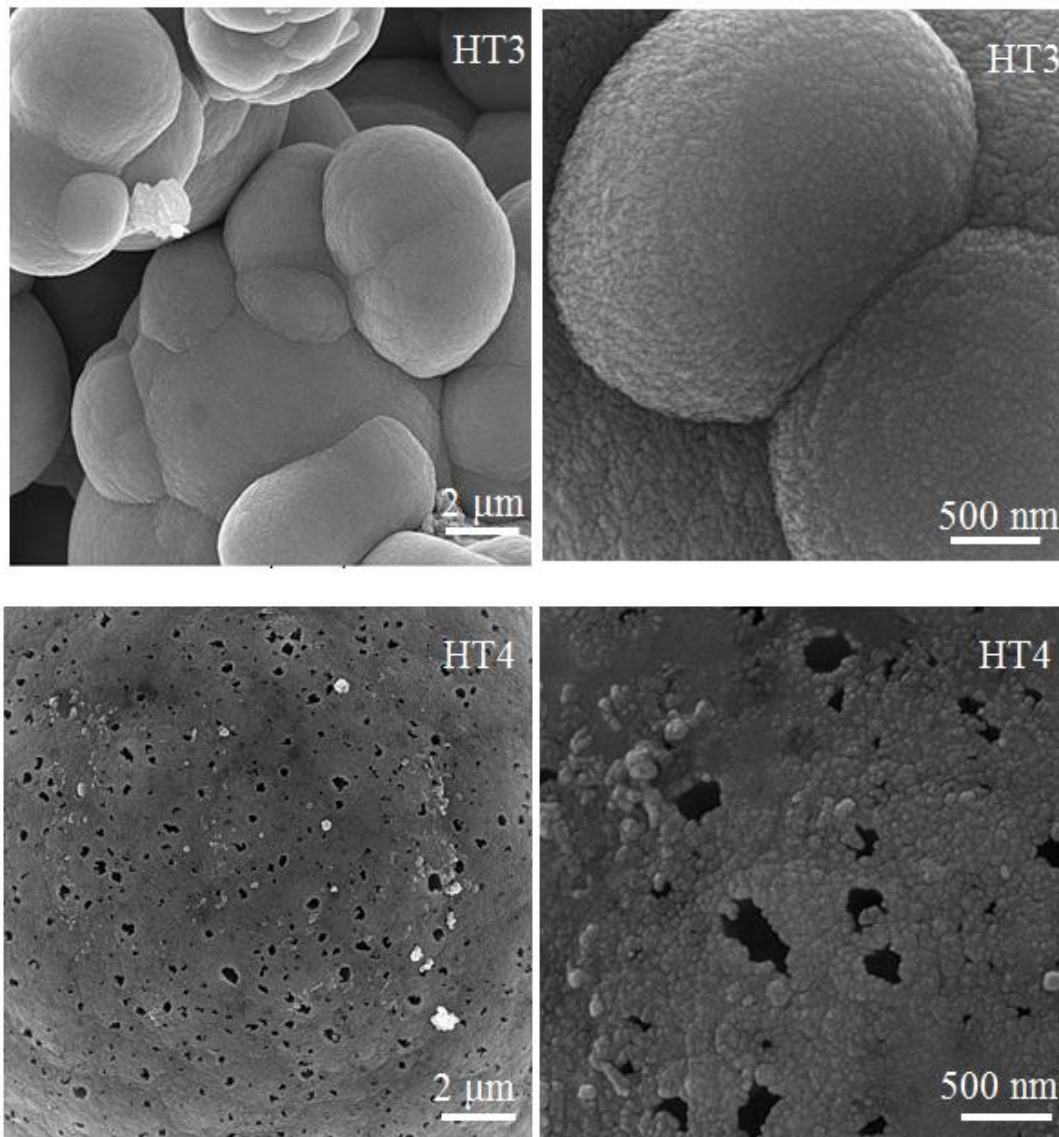
۳-۵-۴ مورفولوژی سطحی

تصاویر مورفولوژی نمونه‌ها در مقیاس $2\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ برای نمونه‌های HT_1 و HT_2 در

شکل ۳-۱۸ و نمونه‌های HT_3 و HT_4 در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۸: تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT_1 و HT_2 تهیه شده به روش هیدروترمال.

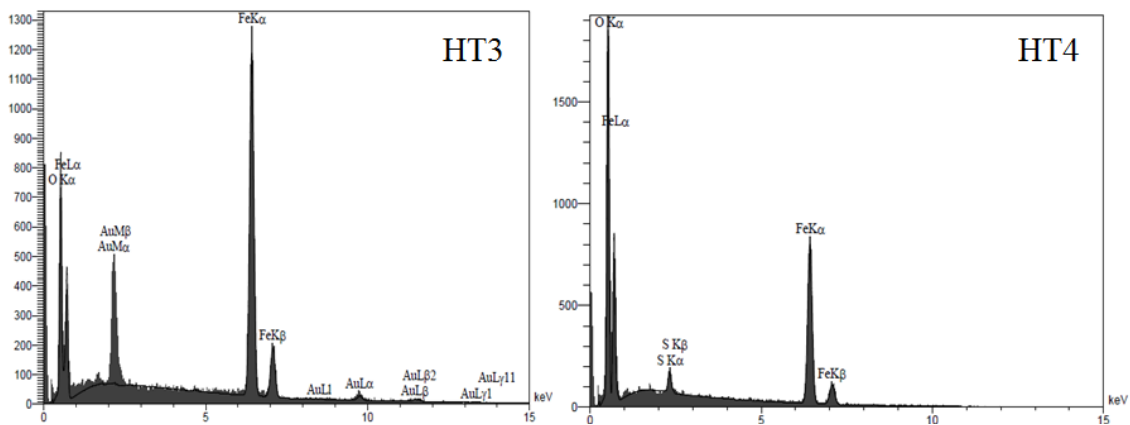


شکل ۳-۱۹: تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT₃ و HT₄ تهیه شده به روش هیدروترمال.

تصاویر مورفولوژی سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سورفکتانت اندازه دانه‌ها کوچکتر و دارای نظم یکنواخت‌تری می‌باشند، چنانچه در نمونه HT₄ دانه‌هایی با اندازه میانگین ۱۰۰ nm را می‌توان مشاهده کرد. ضخامت میانگین نمونه‌های HT₂، HT₃، HT₄ و HT₅ با استفاده از نرم افزار پوما به ترتیب در حدود ۵۲۰، ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۷۰ nm محاسبه شد.

۳-۵-۵ آنالیز EDX

آنالیز EDX نمونه‌های HT₃ و HT₄ در شکل ۳-۲۰ نشان داده است. در هر دو نمونه عناصر آهن و اکسیژن را مشاهده می‌کنیم که درصد اکسیژن در جدول ۳-۱۳ و درصد آهن موجود در هر نمونه در جدول ۳-۱۴ آمده است. عناصر دیگر که در آنالیز موجود می‌باشند مربوط به زیرلایه شیشه ای و همچنین پوشش طلا که جهت آنالیز بر روی نمونه قرار گرفت می‌باشند.



شکل ۳-۲۰: نمودار EDX برای لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نمونه‌های HT₃ و HT₄.

جدول ۳-۱۳: درصد اکسیژن موجود در نمونه‌های HT₃ و HT₄.

نمونه	Weight (%)	Atomic (%)
HT ₃	۳۴/۳۲	۶۷/۰۱
HT ₄	۶۲/۶۶	۸۵/۰۶

جدول ۳-۱۴: درصد آهن موجود در نمونه‌های HT₃ و HT₄.

نمونه	Weight (%)	Atomic (%)
HT ₃	۵۶/۳۰	۳۱/۵۰
HT ₄	۳۵/۸۹	۱۳/۹۶

بنابراین افزودن سورفکتانت تا مقدار کم و مشخصی سبب بهبود کیفیت ساختاری نمونه‌های هماتیت می‌شود.

۳-۶ بررسی اثر زمان سنتز در رشد لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش

هیدروترمال

با توجه به نتایج بخش قبل و کیفیت و چسبندگی لایه بدست آمده در نمونه HT₃، برای ادامه آزمایشات به روش هیدروترمال از مقدار ۰/۲ g سورفکتانت SDS استفاده شد.

۳-۶-۱ روش تهیه محلول و سنتز نمونه‌ها

ابتدا سه محلول با حجم ۳۰ ml و غلظت ۰/۵ M از نیترات آهن نه‌آبه تهیه شد. پس از حل شدن کامل این پودر در آب سه‌بار تقطیر، بر روی همزن مغناطیسی، ۰/۲ g سورفکتانت SDS به آن اضافه شد. پس از حل شدن کامل سورفکتانت، محلول‌های شفاف به‌دست آمده به محفظه تفلونی انتقال یافتند. زیرلایه شیشه‌ای که به روش گفته شده در بخش ۳-۲-۱ کاملاً تمیز شد نیز توسط نگه‌دارنده تفلونی درون محلول‌ها قرار گرفت. سپس محفظه ی تفلونی حاوی محلول، درون راکتور استیل قرار گرفت و درون آن گذاشته شد. محلول‌ها در دمای ۱۸۰ °C در زمان‌های ۲۴، ۱۲ و ۶ ساعت به روش هیدروترمال سنتز شدند که به ترتیب HT₆، HT₇ و HT₈ نامگذاری شدند (جدول ۳-۱۵). پس از اتمام فرآیند به‌طور طبیعی به دمای محیط رسیدند و لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در جریان ملایم

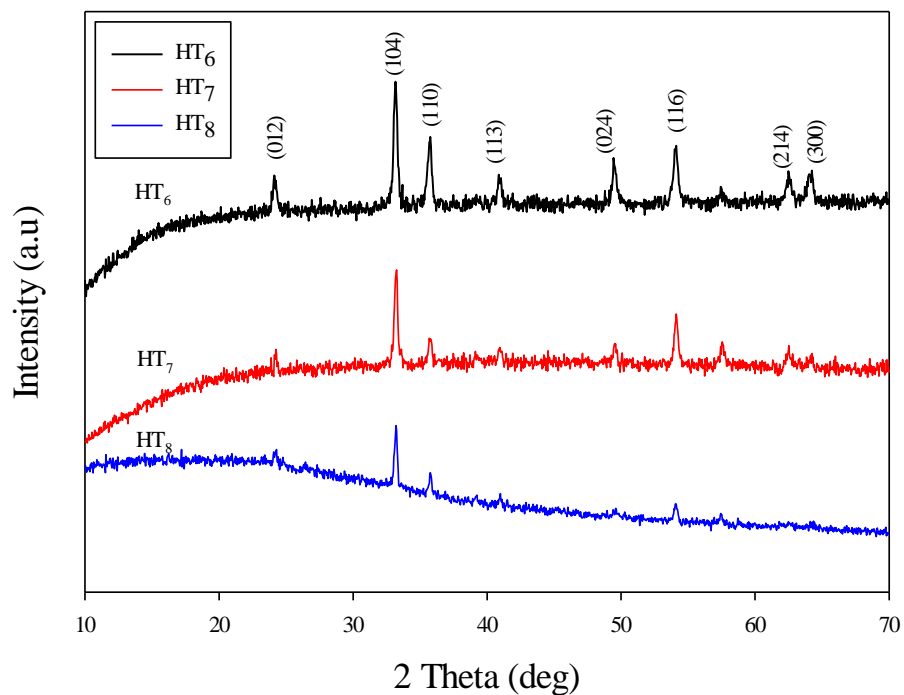
هوا خشک‌سازی شدند و برای مشخصه‌یابی ساختاری و نوری آماده گردیدند.

جدول ۳-۱۵: مشخصات نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈.

نمونه	غلظت (M)	SDS (g)	دما (°C)	زمان (h)
HT ₆	۰/۵	۰/۲	۱۸۰	۲۴
HT ₇	۰/۵	۰/۲	۱۸۰	۱۲
HT ₈	۰/۵	۰/۲	۱۸۰	۶

۳-۶-۲ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده در شکل ۳-۲۱ آمده است. قله‌های مشاهده شده در هر سه نمونه در راستاهای (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰) هستند که نشان‌دهنده ساختار شش‌گوشی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با شماره کارت استاندارد (JCPDS NO. ۱۳/۰۵۳۴) می‌باشند. از طیف به‌دست آمده مشاهده می‌شود که با کاهش زمان سنتز از شدت قله‌ها کاسته می‌شود و نمونه HT₆ با زمان سنتز ۲۴ ساعت قله‌های قوی‌تر و در نتیجه از بلورینگی بهتری برخوردار است. با استفاده از داده‌های طیف مربوط به قله ی (۱۰۴)، اندازه بلورک با رابطه شرر، چگالی دررفتگی و کرنش به‌ترتیب از روابط ۲-۴، ۲-۵ و ۲-۶، همچنین ثابت‌های شبکه a و c از روابط ۲-۲ و ۲-۳ محاسبه شدند که در جدول ۳-۱۶ آمده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها با کاهش زمان سنتز، افزایش و چگالی در رفتگی و کرنش کاهش می‌یابد.



شکل ۳-۲۱: الگوی XRD نمونه‌های HT_6 ، HT_7 و HT_8 تهیه شده به روش هیدروترمال.

جدول ۳-۱۶: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD مربوط به نمونه‌های HT_6 ، HT_7 و HT_8 تهیه شده

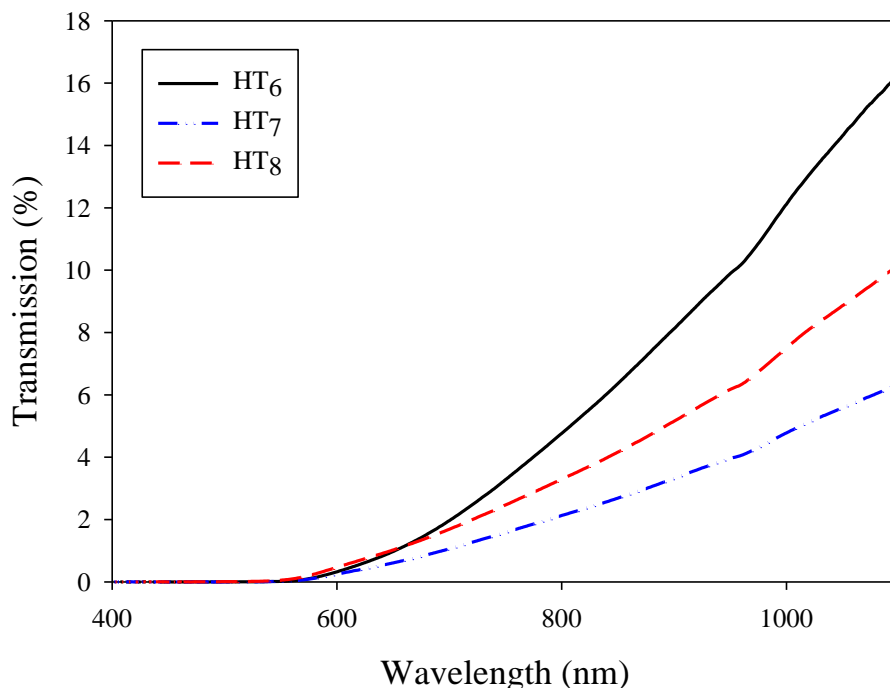
به روش هیدروترمال.

نمونه	HT_6	HT_7	HT_8
اندازه بلورک (nm)	۲۷/۵۳	۲۹/۶۹	۳۲/۳۵
چگالی دررفتگی (10^{-4}) (nm) ^{-۲}	۱۳	۱۱	۹/۵
کرنش (10^{-4})	۴۴	۴۰	۳۷
ثابت شبکه (Å)	۵/۰۳	۵/۰۳	۵/۰۳
ثابت شبکه c (Å)	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴

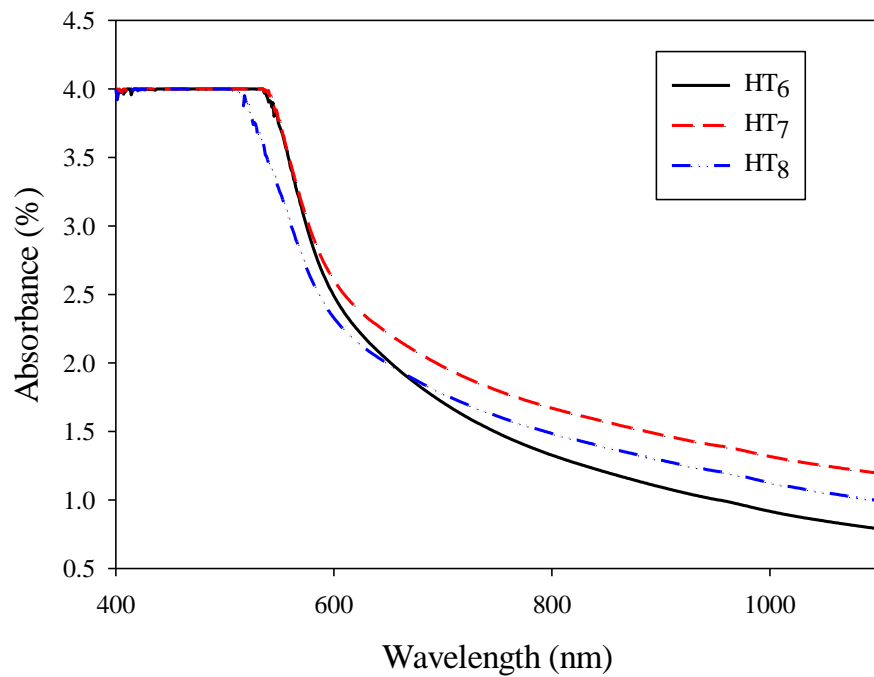
۳-۶-۳ مشخصه یابی نوری نمونه ها

به منظور بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، طیف‌های جذب و عبور آن‌ها به کمک طیف‌سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۴۰۰ nm اندازه‌گیری شدند که طیف عبور در شکل ۳-۲۲ و طیف جذب در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. رفتار طیف‌های جذب در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها مشابه است و نشان می‌دهد که با کاهش زمان سنتز از میزان جذب نمونه‌ها کاسته شده است و همچنین در طیف‌های عبور با کاهش زمان سنتز، شاهد افزایش طیف عبور در نمونه‌ها بودیم.

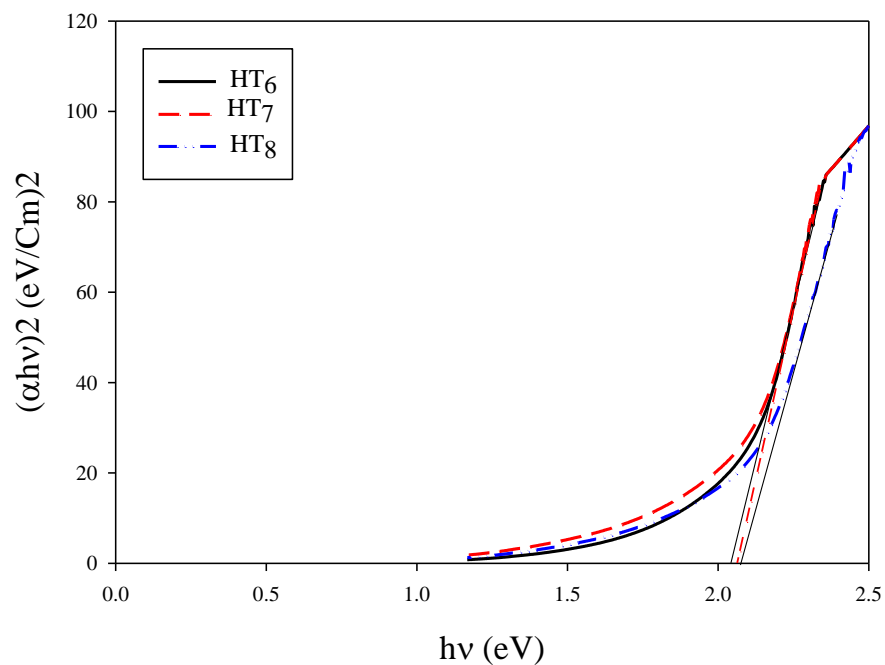
با استفاده از رابطه ۲-۷ با اختیار کردن $m=2$ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ برای محاسبه گاف نواری مستقیم رسم شد که در شکل ۳-۲۴ آمده است. گاف نواری نمونه‌ها از برون‌یابی قسمت خطی منحنی‌ها با محور انرژی به دست آمد که در جدول ۳-۱۷ گزارش شده است.



شکل ۳-۲۲: طیف عبور نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ تهیه شده به روش هیدروترمال.



شکل ۳-۲۳: طیف جذب نمونه‌های HT_6 ، HT_7 و HT_8 تهیه شده به روش هیدروترومال.



شکل ۳-۲۴: نمودار گاف انرژی نمونه‌های HT_6 ، HT_7 و HT_8 تهیه شده به روش هیدروترومال.

جدول ۳-۱۷: مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ تهیه شده به روش

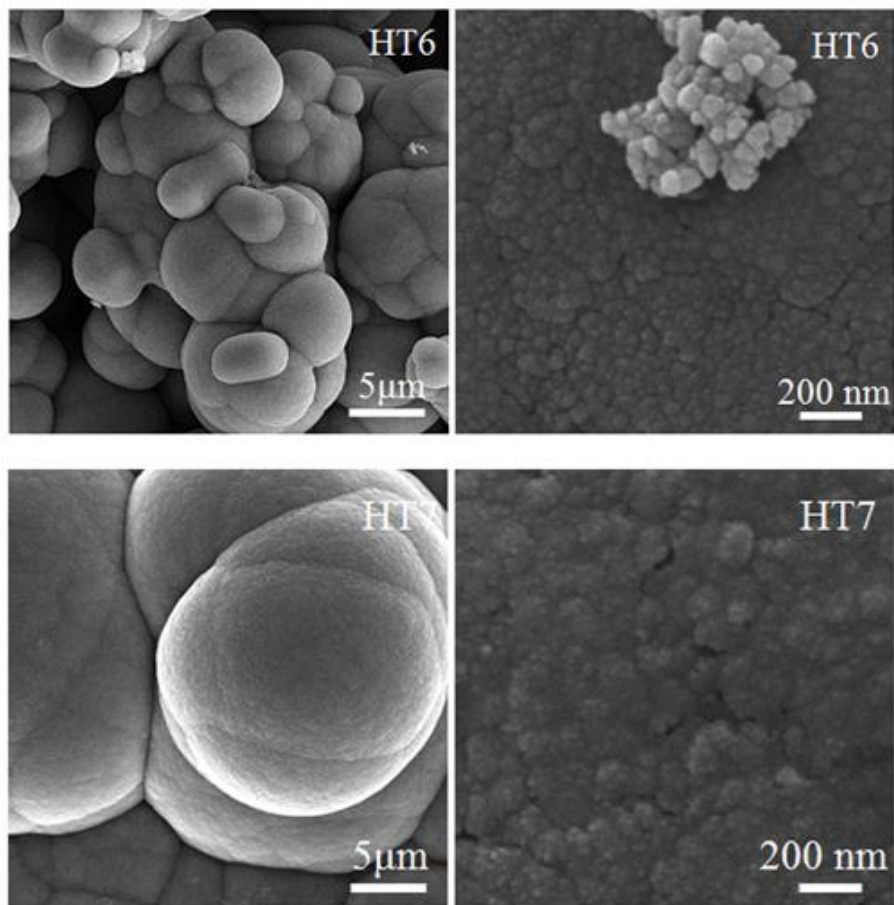
هیدروترمال.

نمونه	HT ₆	HT ₇	HT ₈
گاف نواری (eV)	۲/۰۶	۲/۰۷	۲/۰۸

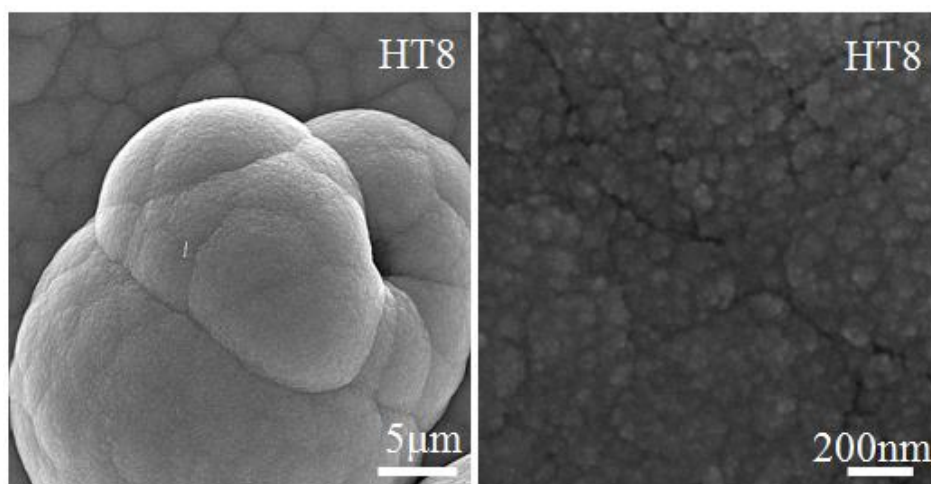
مشاهده می‌شود که تغییر محسوسی در گاف نواری نمونه‌ها ایجاد نشده‌است و با افزایش زمان سنتز، گاف نمونه‌ها به مقدار بسیار اندکی کاهش یافته‌است. مقدار گاف‌های به دست آمده برای هر سه نمونه HT₆، HT₇ و HT₈ نزدیک به گاف نواری مستقیم هماتیت (۲/۱ - ۲/۳ eV) گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران می‌باشد.

۳-۶-۴ مورفولوژی سطحی

تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT₆ و HT₇ در شکل ۳-۲۵ و تصویر FE-SEM نمونه HT₈ در شکل ۳-۲۶، در دو مقیاس ۵ μm و ۲۰۰ nm نشان داده شده‌است. همان گونه که مشاهده می‌شود سطح نمونه‌ها از دانه‌های کروی به هم فشرده و تقریباً منظم تشکیل شده‌است. بر روی سطح این دانه‌های به هم فشرده نیز به صورت پراکنده میکرو کره‌هایی با ابعاد میانگین ۲۰ μm رشد یافته‌است. در تصویر مربوط به نمونه HT₆ با زمان سنتز ۲۴ ساعت، شاهد رشد دانه‌های کوچک‌تری نسبت به نمونه‌های HT₇ و HT₈ با زمان‌های رشد ۱۲ و ۶ ساعت هستیم، بنابراین می‌توان گفت که افزایش زمان سنتز می‌تواند سبب بهبود در مورفولوژی سطح لایه‌های نازک α-Fe₂O₃ شود. ضخامت نمونه‌های HT₆، HT₇ و HT₈ با استفاده از نرم‌افزار پوما محاسبه شد که به طور تقریبی به ترتیب ۵۵۵، ۴۶۰ و ۶۷۱ nm به دست آمد، یعنی نمونه با زمان سنتز ۱۲ ساعت کمترین ضخامت را داراست.



شکل ۳-۲۵: تصاویر FE-SEM نمونه‌های HT₆ و HT₇ تهیه شده به ترتیب در زمان‌های ۱۲ و ۶ ساعت به روش هیدروترمال.



شکل ۳-۲۶: تصویر FE-SEM نمونه HT₈ تهیه شده در زمان ۲۴ ساعت به روش هیدروترمال.

۷-۳ بررسی اثر دمای سنتز در رشد لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش

هیدروترمال

در این بخش نیز مقدار $0/2$ g سورفکتانت SDS و دمای سنتز 12 ساعت برای تهیه لایه‌های نازک به کار گرفته شد و اثر تغییر دمای سنتز در رشد نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۷-۳ تهیه محلول و روش سنتز نمونه‌ها

ابتدا سه محلول به حجم 30 ml با غلظت $0/5$ M از نیترات آهن نه‌آبه و $0/2$ g سورفکتانت SDS تهیه شد. پس از حل شدن کامل این مواد در آب سه‌بار تقطیر، محلول‌های شفاف به دست آمده، به محفظه تفلونی انتقال یافتند. زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش گفته شده در بخش ۳-۲-۱ کاملاً تمیز شدند و توسط نگاه‌دارنده تفلونی درون محلول‌ها قرار گرفتند. سپس محفظه ی تفلونی حاوی محلول و زیرلایه، درون راکتور استیل قرار گرفت و به آون انتقال یافت. محلول‌ها در دماهای 180 ، 150 و 120 °C در مدت زمان 12 ساعت به روش هیدروترمال سنتز شدند که به ترتیب HT_7 ، HT_9 و HT_{10} نامگذاری شدند (جدول ۳-۱۸). پس از اتمام فرآیند به‌طور طبیعی به دمای محیط رسیدند و لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به دست آمده برای مشخصه یابی ساختاری و نوری آماده گردیدند.

جدول ۳-۱۸: مشخصات نمونه‌های HT_7 ، HT_9 و HT_{10} .

نمونه	غلظت (M)	SDS (g)	دما (°C)	زمان (h)
HT_7	$0/5$	$0/2$	180	12
HT_9	$0/5$	$0/2$	150	12
HT_{10}	$0/5$	$0/2$	120	12

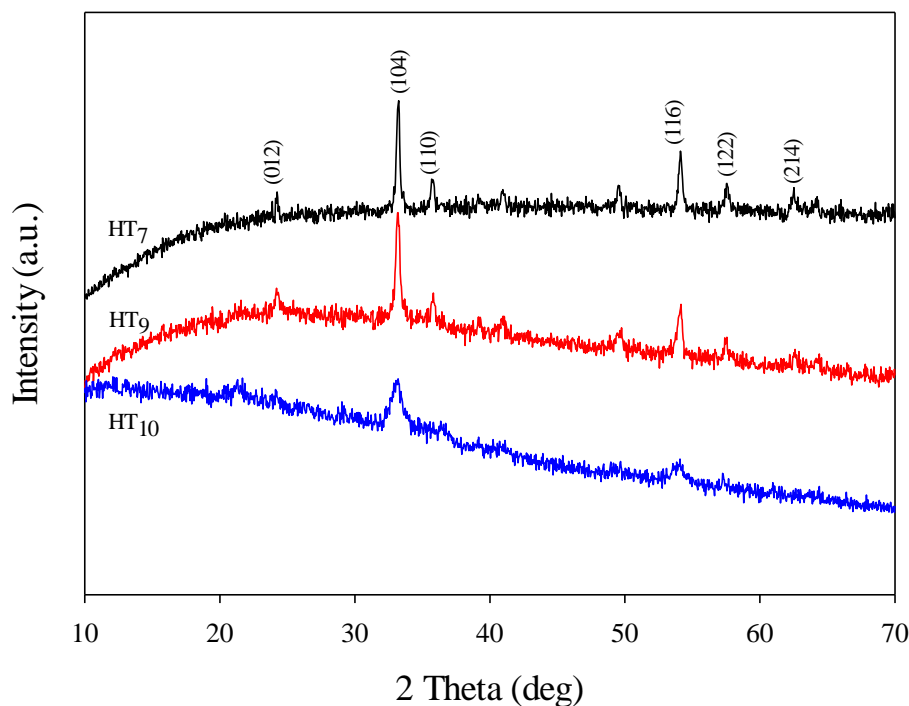
۳-۷-۲ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها

در شکل ۳-۲۷ الگوی XRD نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ نشان داده شده است. ساختار هر چهار نمونه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و شش‌گوشی می‌باشند. قله‌های مشاهده شده در راستاهای (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰) و مطابق با شماره کارت استاندارد (۱۳/۰۵۳۴) JCPDS NO. می‌باشند. از طیف به دست آمده مشاهده می‌شود که با کاهش دمای سنتز از شدت قله‌ها کاسته می‌شود و نمونه HT₇ با دمای سنتز ۱۸۰ °C قله‌های قوی‌تر و در نتیجه از بلورینگی بهتری برخوردار است. با استفاده از داده‌های طیف مربوط به قله ی (۱۰۴)، اندازه ی متوسط بلورک‌ها، چگالی در رفتگی و کرنش به ترتیب با استفاده از روابط ۲-۴، ۲-۵، ۲-۶ و ثابت‌های شبکه a و c از روابط ۲-۲ و ۲-۳ محاسبه و نتیجه آنها در جدول ۳-۱۹ گزارش شده است. با توجه به نتایج، با افزایش اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی کاهش یافته‌است. مشاهده می‌کنیم که با کاهش دمای سنتز از ۱۸۰ °C در نمونه HT₇ به ۱۲۰ °C در نمونه HT₁₀، اندازه بلورک نیز کاهش یافته است. بنابراین می‌توان گفت که افزایش دمای سنتز سبب زیاد شدن بلورینگی هماتیت می‌شود [۴۴].

جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در

دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال.

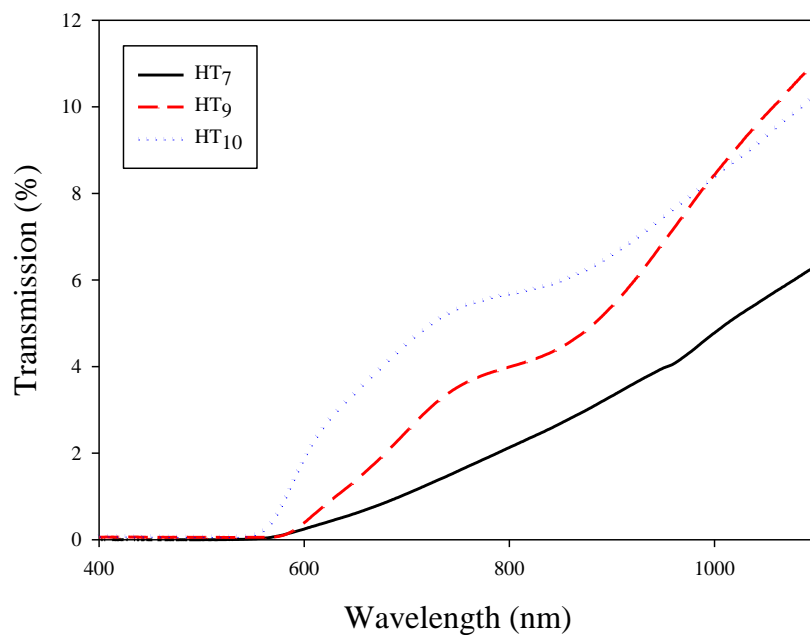
نمونه	HT ₇	HT ₉	HT ₁₀
اندازه بلورک (nm)	۲۹/۶۹	۲۳/۰۳	۱۹/۵۶
چگالی در رفتگی (۱۰ ^{-۴}) (nm) ^{-۲}	۱۱	۱۸	۲۴
کرنش (۱۰ ^{-۴})	۴۰	۵۲	۶۱
ثابت شبکه a (Å)	۵/۰۳	۵/۰۳	۵/۰۳
ثابت شبکه c (Å)	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴



شکل ۳-۲۷: الگوی XRD نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال.

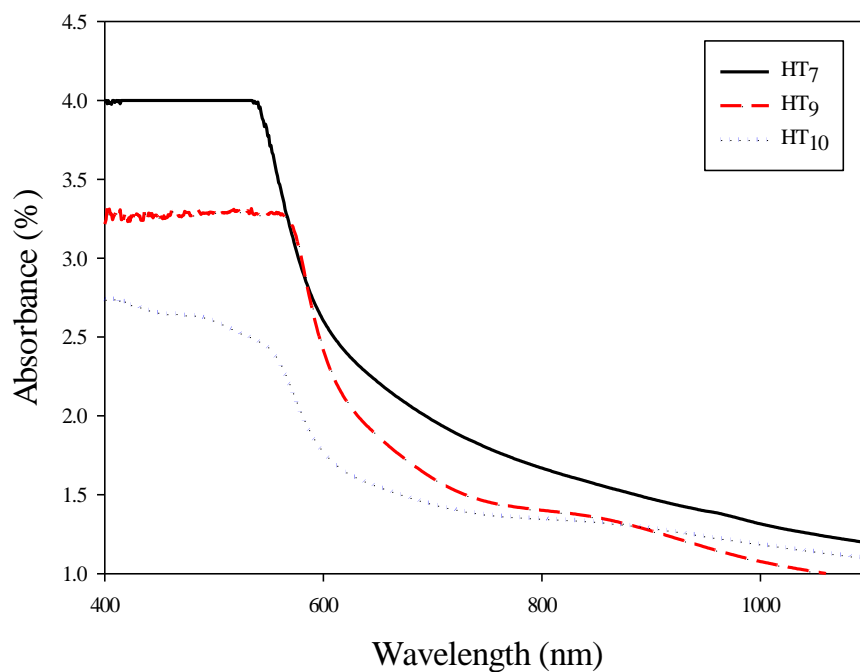
۳-۷-۳ مشخصه یابی نوری نمونه ها

به منظور بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، طیف‌های عبور و جذب آن‌ها به کمک طیف‌سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۴۰۰ nm اندازه‌گیری شدند که به ترتیب در شکل‌های ۳-۲۸ و ۳-۲۹ نشان داده شده‌اند. رفتار طیف‌های جذب در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها نشان می‌دهد که با کاهش دمای سنتز از ۱۸۰ به ۱۲۰ °C، از میزان جذب نمونه‌ها کاسته شده و همچنین در طیف‌های عبور با کاهش دما شاهد افزایش طیف عبور در نمونه‌ها بودیم. دو نمونه HT₇ و HT₉ الگوی طیفی مشابه دارند و نمونه HT₁₀ دارای یک شانه در طول موج حدود ۵۶۰ nm است که می‌تواند مربوط به برانگیختگی‌های غیرمجاز و گذار غیر مستقیم در ترازها باشد [۴۵].



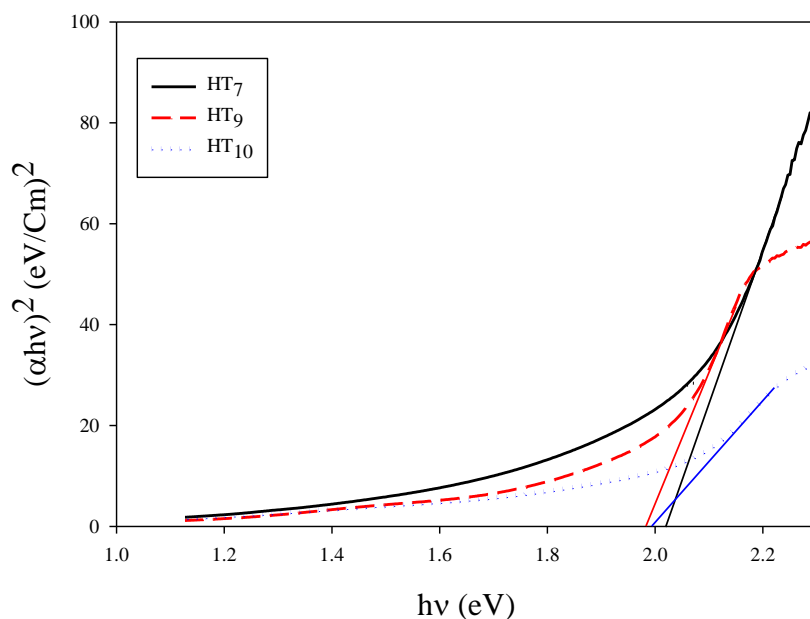
شکل ۳-۲۸: طیف‌های عبور برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به

روش هیدروترمال.



شکل ۳-۲۹: طیف‌های جذب برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C

به روش هیدروترمال



شکل ۳-۳۰: نمودار گاف انرژی برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۵۰، ۱۸۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال.

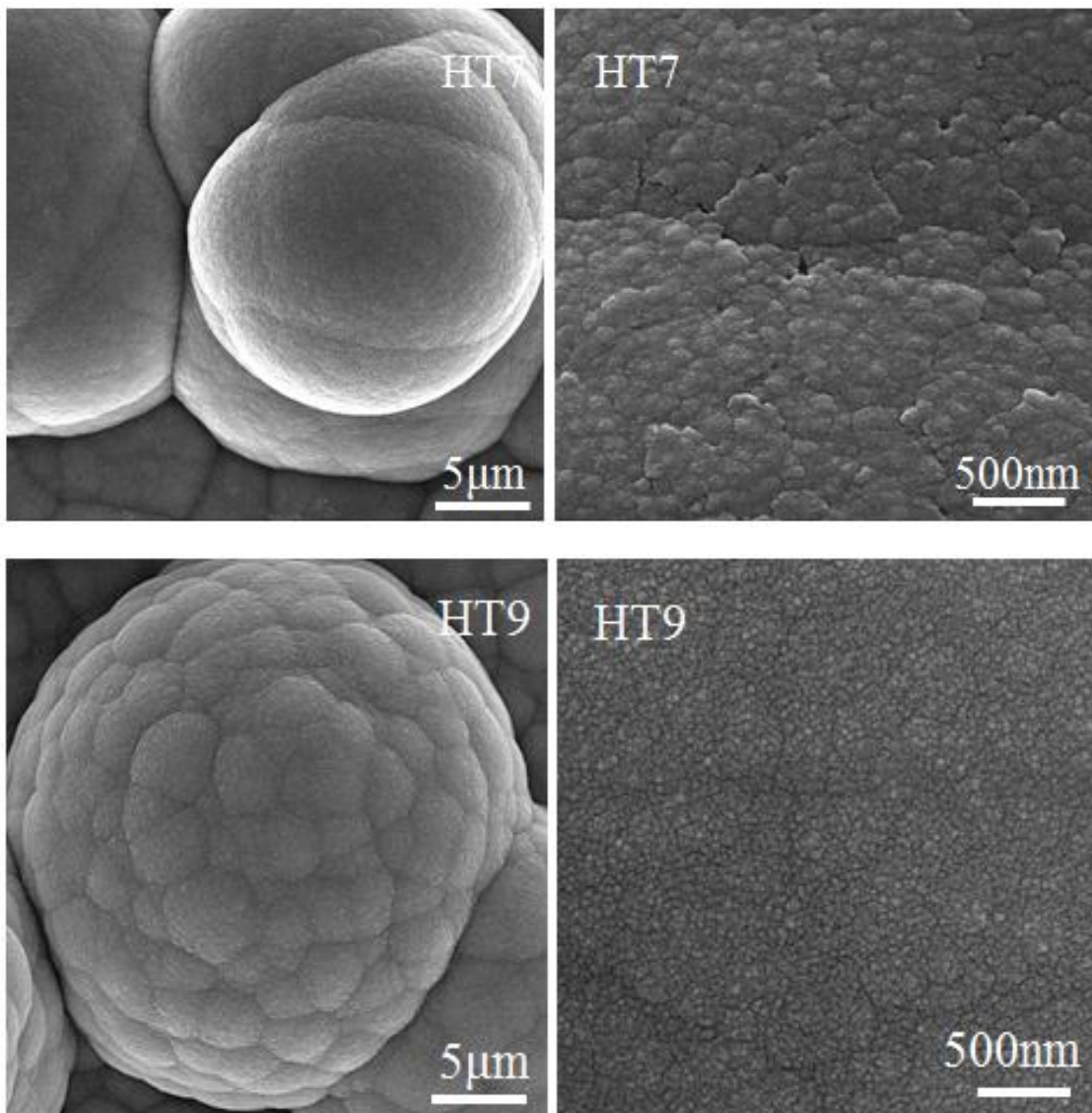
با استفاده از رابطه ۲-۷ با قرار دادن $m=2$ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها رسم شد که در شکل ۳-۳۰ آمده است. گاف نواری نمونه‌ها از برون‌یابی قسمت خطی منحنی‌ها با محور انرژی در جدول ۳-۲۰ گزارش شده است. مشاهده می‌شود که گاف نواری نمونه با دمای سنتز ۱۸۰ °C بزرگ‌تر است.

جدول ۳-۲۰: مقادیر گاف نوری محاسبه شده برای نمونه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ تهیه شده در دماهای ۱۸۰، ۱۵۰ و ۱۲۰ °C به روش هیدروترمال.

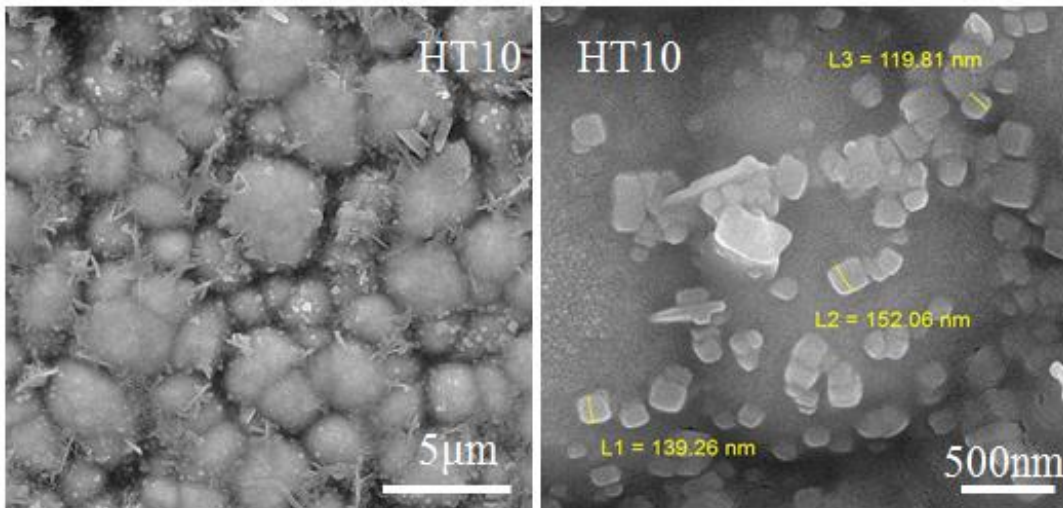
نمونه	HT ₇	HT ₉	HT ₁₀
گاف نوری (eV)	۲/۰۷	۱/۹۹	۱/۹۷

۳-۷-۴ مورفولوژی سطحی

تصاویر FE-SEM ثبت شده برای نمونه‌ها در دو مقیاس $5\mu\text{m}$ و 500nm برای نمونه‌های HT₇ و HT₉ در شکل ۳-۳۱ و نمونه HT₁₀ در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳۱: تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های HT₇ و HT₉ تهیه شده به ترتیب در دماهای ۱۵۰ و ۱۸۰°C به روش هیدروترمال.



شکل ۳-۲۲: تصویر FE-SEM برای نمونه HT₁₀ تهیه شده در دمای ۱۲۰°C به روش هیدروترمال.

سطح نمونه‌های HT₇ و HT₉ از دانه‌های کروی به هم فشرده و تقریباً منظم تشکیل شده است. بر روی سطح این دانه‌های به هم فشرده نیز به صورت پراکنده میکرو کره‌هایی با ابعاد میانگین ۲۰۰ nm رشد یافته است. در تصویر مربوط به نمونه HT₁₀ که در دمای ۱۲۰°C رشد یافته است، مرزهای بین دانه‌های بیشتر شده است و بر روی کره‌ها، دانه‌های مکعبی شکل با قطر میانگین ۱۲۰-۲۰۰ nm تشکیل شده است [۴۶]. به کمک نرم‌افزار پوما به‌طور تقریبی ضخامت میانگین لایه‌های HT₇، HT₉ و HT₁₀ به ترتیب برابر ۴۶۰، ۵۸۰ و ۶۱۰ nm محاسبه شد.

۳-۸ بررسی اثر لایه بذری در رشد لایه‌های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال

به منظور بررسی اثر لایه بذری در رشد نمونه‌ها، لایه نازک هماتیت تهیه شده در بخش ۳-۲ (نمونه S₃) را در نظر گرفته‌ایم.

۳-۸-۱ تهیه محلول و روش سنتز

در این سنتز نیز ابتدا سه محلول با غلظت 0.5 M از نیترات آهن نه‌آبه تهیه شد. ابتدا این پودر به‌طور کامل در آب سه‌بار تقطیر بر روی همزن مغناطیسی حل شد و محلول زرد شفاف به‌دست آمد. سپس 0.2 g سورفکتانت SDS به آن اضافه شد و پس از زمان حدود ۳۰ دقیقه تا حل شدن کامل سورفکتانت، محلول‌های به‌دست آمده به محفظه تفلونی انتقال یافتند. زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری نیز توسط نگه‌دارنده تفلونی درون محلول‌ها قرار گرفتند. سپس محفظه ی تفلونی حاوی محلول، درون راکتور استیل قرار گرفت و به آن انتقال یافت. محلول‌ها در دمای 180°C در مدت زمان ۱۲ ساعت به روش هیدروترمال سنتز شدند که به ترتیب HT_7 و HT_{11} نام‌گذاری شدند (جدول ۳-۲۱). پس از اتمام فرآیند و رسیدن به دمای محیط، لایه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به‌دست آمده در مجاورت هوا خشک شدند و ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

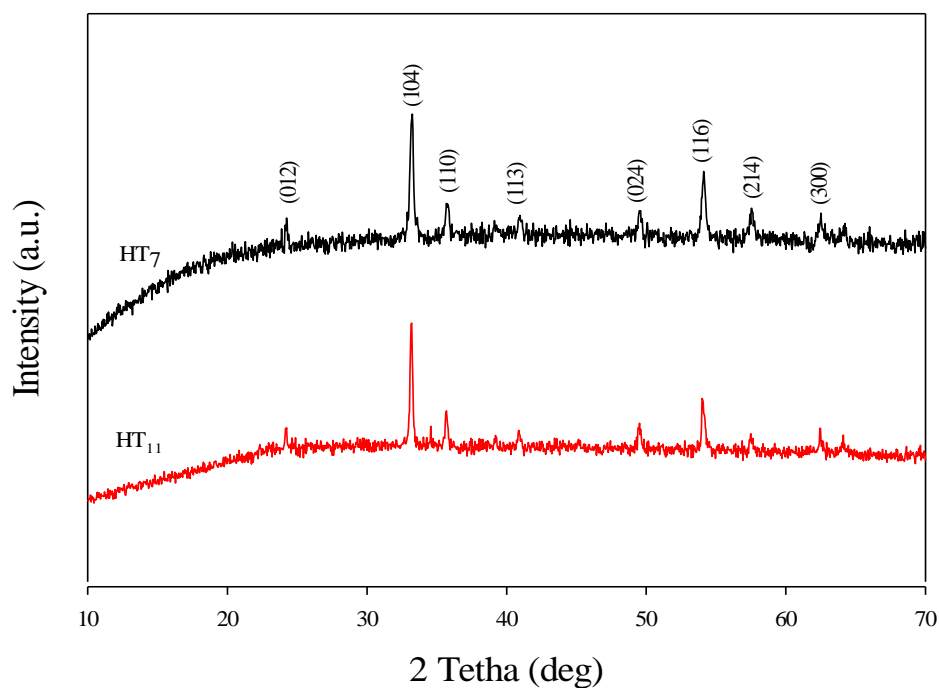
جدول ۳-۲۱: مشخصات نمونه های HT_7 و HT_{11} .

نوع زیرلایه	زمان (h)	دما ($^\circ\text{C}$)	غلظت (M) SDS (g)	غلظت (M)	نمونه
شیشه	۱۲	۱۸۰	۰/۲	۰/۵	HT_7
بذری	۱۲	۱۸۰	۰/۲	۰/۵	HT_{11}

۳-۸-۲ تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

شکل ۳-۳ الگوی XRD نمونه‌های HT_7 و HT_{11} را نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در الگوی XRD در راستاهای (012) ، (104) ، (110) ، (113) ، (024) ، (116) ، (214) و (300) همگی مربوط به ساختاررش گوسی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با شماره کارت استاندارد (JCPDS NO. ۳۳/۰۶۶۴) می‌باشند. با استفاده از داده‌های طیف مربوط به قله ی (104) ، اندازه ی متوسط بلورک‌ها، کرنش، چگالی در

رفتگی و ثابت شبکه‌ها به ترتیب با استفاده از روابط 2θ - ۲، ۴ - ۲، ۵ - ۲، ۶ - ۲ و ۳ - ۲ محاسبه و نتیجه آنها در جدول ۳-۲۲ گزارش شده است. با توجه به طیف به دست آمده، تفاوت چندانی در شدت قله های دو نمونه مشاهده نمی شود و تنها پهنای قله های نمونه HT_{11} اندکی کم تر از نمونه HT_7 می باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول، مشاهده می شود که نمونه HT_{11} که بر روی زیرلایه بذری رشد کرده است اندازه بلورک بزرگتر و ساختار بلوری بهتری نسبت به نمونه HT_7 رشد کرده بر روی زیرلایه شیشه ای دارد. طبق آنچه انتظار می رود، با افزایش اندازه بلورک در نمونه HT_{11} ، از مقدار کرنش و چگالی دررفتگی کاسته شده است.



شکل ۳-۳۳: الگوی XRD نمونه های HT_7 و HT_{11} تهیه شده روی زیرلایه های شیشه ای و بذری به روش هیدروترمال.

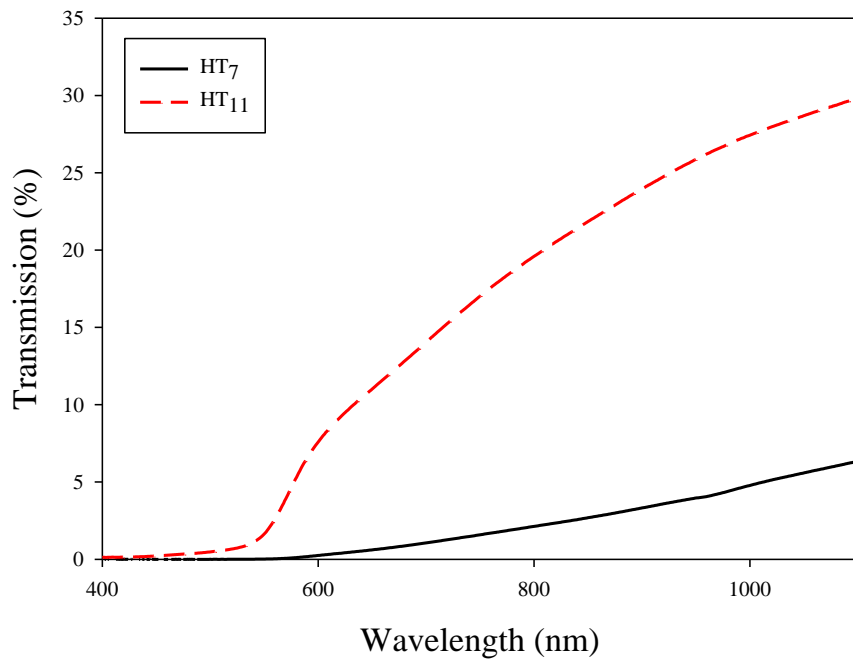
جدول ۳-۲۲: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های الگوی XRD نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه

های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال.

نمونه	HT ₇	HT ₁₁
اندازه بلورک (nm)	۲۹/۶۹	۳۹/۲۱
چگالی دررفتگی (۱۰ ^{-۴}) (nm) ^{-۲}	۱۱	۶/۵
کرنش (۱۰ ^{-۴})	۴۰	۳۰
ثابت شبکه a (Å)	۵/۰۳	۵/۰۳
ثابت شبکه c (Å)	۱۳/۷۴	۱۳/۷۴

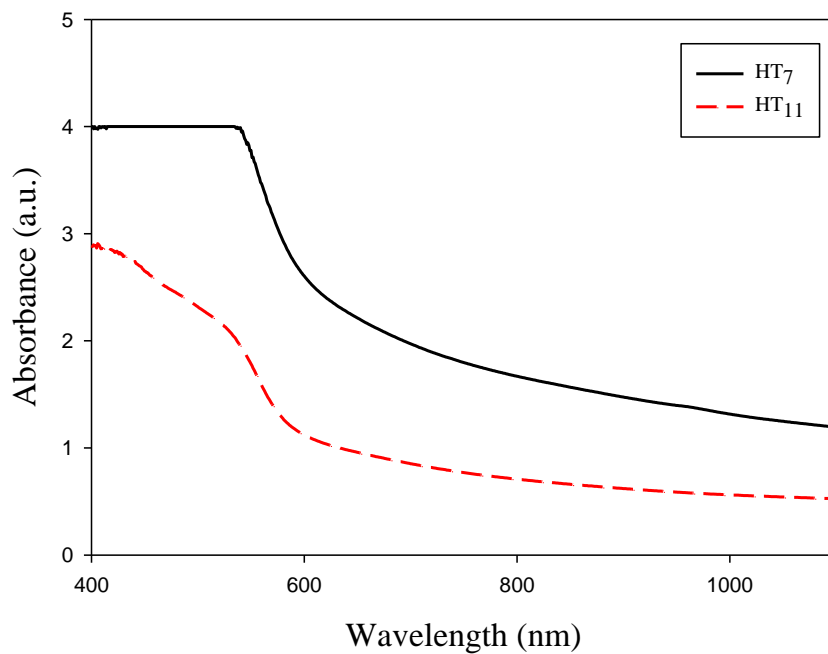
۳-۸-۳ مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها

با استفاده از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۴۰۰ nm، طیف‌های عبور و جذب نمونه‌ها جهت بررسی ویژگی‌های نوری اندازه‌گیری شدند که طیف عبور در شکل ۳-۳۴ و طیف جذب در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است. رفتار طیف‌های جذب در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه HT₁₁ که بر روی زیرلایه بذری سنتز شده است جذب پایین‌تری نسبت به نمونه HT₇ دارد. هر دو نمونه دارای بیشینه‌ی جذب و کمینه‌ی عبور در بازه طول موجی ۴۰۰-۶۰۰ nm می‌باشند. با استفاده از رابطه ۲-۷ با در نظر گرفتن $m=2$ ، نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ برای محاسبه گاف نواری مستقیم رسم شد که در شکل ۳-۳۶ آمده است. گاف نواری نمونه‌ها از برون‌یابی قسمت خطی منحنی‌ها با محور انرژی در جدول ۳-۲۳ آمده است. مشاهده می‌شود که گاف نواری مربوط به نمونه با لایه‌بذری اندکی بیشتر است اما تفاوت چندانی ندارند.



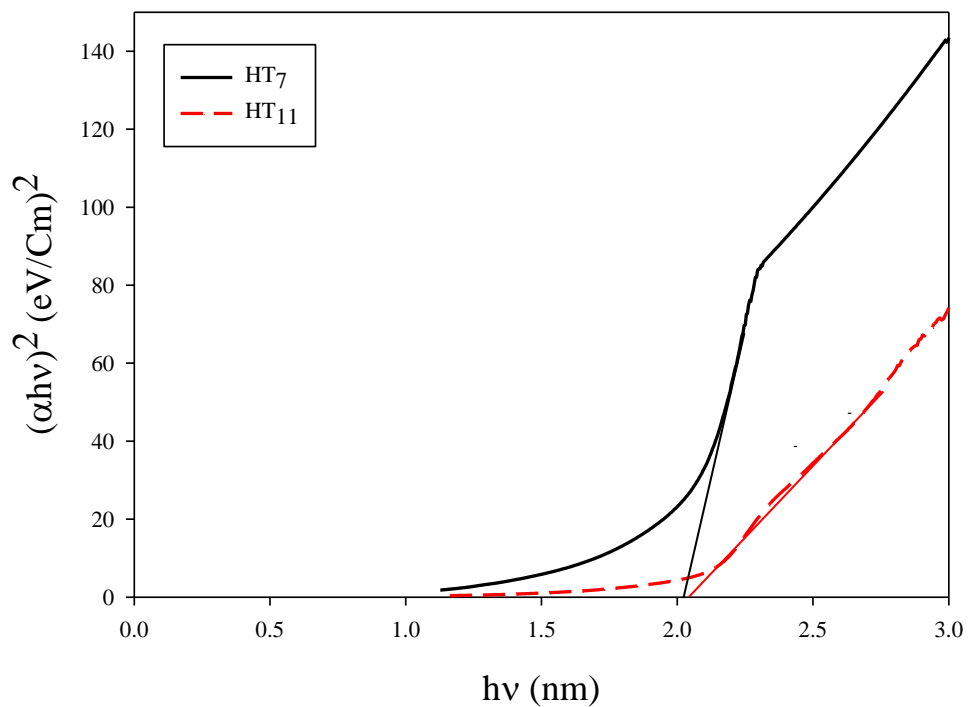
شکل ۳-۳۴: طیف‌های عبور برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به

روش هیدورترمال.



شکل ۳-۳۵: طیف‌های جذب برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و

بذری به روش هیدورترمال

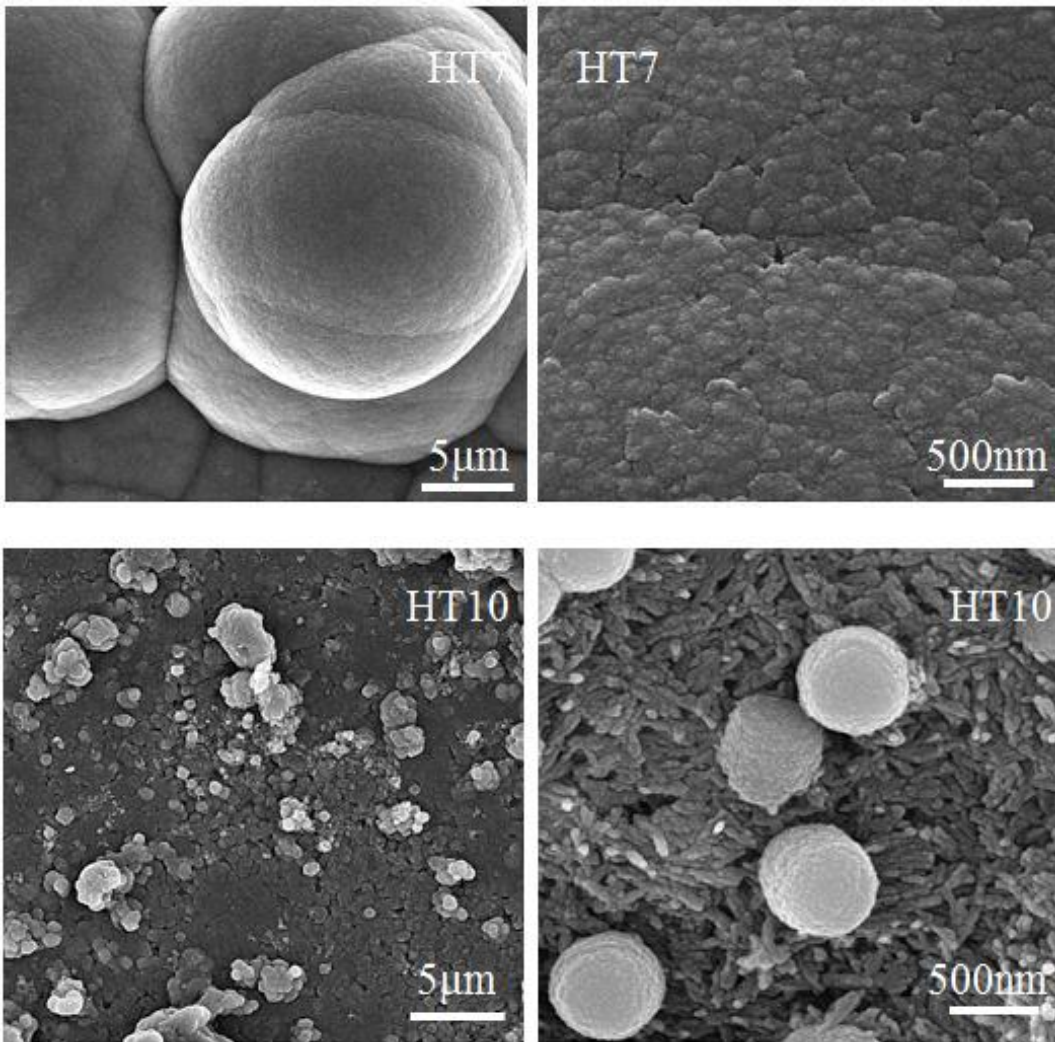


شکل ۳-۳۶: نمودار گاف انرژی برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال.

جدول ۳-۲۳: مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدروترمال.

نمونه	HT ₇	HT ₁₁
گاف نواری (eV)	۲/۰۷	۲/۰۹

۳-۸-۴ مورفولوژی سطحی



شکل ۳-۳۷: تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ تهیه شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و بذری به روش هیدورترمال.

در شکل ۳-۳۷ تصاویر FE-SEM ثبت شده برای نمونه‌های HT₇ و HT₁₁ در دو مقیاس ۵ μm و ۵۰۰ nm نشان داده شده است. تصاویر مورفولوژی نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه HT₇ دارای دانه‌های به هم چسبیده و یکنواخت می‌باشند و نمونه HT₁₁ با زیرلایه بذری از دانه‌های برنجی شکل با

اندازه میانگین ۶۰-۹۰ nm تشکیل شده است که کره‌هایی با قطر تقریبی ۵۰۰ nm در میان نانوبرنج‌ها دیده می‌شود [۴۷].

بنابراین زیر لایه بذری سبب بهبود ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی هماتیت می‌شود.

۳-۹ جمع‌بندی

در این فصل پودر و لایه های نازک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به دو روش اسپری پیرولیز و هیدروترمال سنتز شدند و ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده کردیم که تغییر در برخی پارامترهای سنتز مانند دما، زمان و نوع زیرلایه، سبب ایجاد تغییرات در ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی سطحی نمونه‌ها می‌شود.

فصل چهارم

نتایج و پیشنهادات

۴-۱ نتایج

در این پژوهش $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (هماتیت)، به دو روش اسپری پیرولیز و هیدروترمال سنتز شد. جهت بررسی ساختاری و نوری نمونه‌ها از آنالیزهای XRD، UV-Vis، EDX و PL استفاده شد و برای مشاهده مورفولوژی سطحی نمونه‌ها آنالیز FE-SEM گرفته شد.

بررسی نمونه‌های سنتز شده به روش اسپری پیرولیز نشان داد که نمونه‌های تهیه شده دارای ساختار بلوری شش‌گوشی با ثابت‌های شبکه $a = 5.03 \text{ \AA}$ و $c = 13.74 \text{ \AA}$ می‌باشند. افزایش غلظت محلول اولیه در سنتز، سبب بهبود بلورینگی و اندازه گاف نواری نمونه شده است. همچنین آنالیز PL، قله‌هایی را در طول موج‌های مختلف نشان داد که تعداد این قله‌ها در اثر زیاد شدن غلظت، افزایش یافت. در مورفولوژی سطحی نمونه‌ها نیز شاهد افزایش درهم‌تنیدگی سطحی، با افزایش غلظت بودیم.

روش هیدروترمال به دلیل داشتن مزایایی چون توانایی تولید انبوه به‌منظور کاربردهای صنعتی در این پژوهش مورد توجه قرار گرفت و با تغییر در پارامترهای سنتز، تغییرات ساختاری لایه‌های نازک هماتیت را مورد مطالعه قرار دادیم. همه‌ی نمونه‌های سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ساختار شش‌گوشی بودند. به منظور تهیه لایه‌هایی با چسبندگی بیشتر از سورفکتانت با مقادیر مختلف استفاده کردیم و مشاهده کردیم که افزودن SDS با مقدار متناسب، بلورینگی و چسبندگی لایه‌ها را بهبود می‌دهد. در بررسی نمونه‌ها با افزایش زمان سنتز، تغییرات قابل توجهی در رشد نمونه‌ها مشاهده نشد ولی در دماهای سنتز بالاتر بلورینگی اندکی بهتر است. افزایش دمای سنتز بلورینگی را بهتر کرد و در مورفولوژی سطحی نمونه‌ها شاهد کاهش اندازه‌ها به سمت مقادیر کم‌تر نانومتری بوده‌ایم. در مطالعه رشد لایه‌ها بر روی زیرلایه بذری نیز شاهد تغییر خوبی در ساختار نمونه‌ها بودیم و آنالیز FE-SEM از نمونه رشد کرده بر روی زیرلایه بذری، سطحی تشکیل شده از نانوبرنج‌ها با اندازه نانومتری را نشان داد که در نهایت به نتیجه مطلوب رسیدیم.

۲-۴ پیشنهادات

با توجه به اینکه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله حسگری، فوتوکاتالیزوری، باتری‌های لیتیومی، در کنترل برخی بیماری‌های انسان و دام، و غیره دارد می‌توان در زمینه‌های کاربردی که در این پژوهش فرصت آن نبود، مطالعه کرد. همچنین می‌توان با آرایش آن با ترکیبات دیگر سبب بهبود ویژگی‌های ساختاری آن و در نتیجه افزایش کاربرد آن شد.

- [1] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*: John Wiley & Sons, 2003.
- [2] Y. Zheng, C. Li, X. Meng, and Z. Zhang, "A conjugated composite of α -Fe₂O₃ and BiOBr with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 421, pp. 16-28, 2016.
- [3] K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, "Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes," *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 432-449, 2011.
- [4] H. B. Russell, *Characterization of Hematite Nanowire Arrays synthesized by Atmospheric Plasma*: University of Louisville, 2011.
- [5] C.-R. Lin, R.-K. Chiang, J.-S. Wang, and T.-W. Sung, "Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 08N710, 2006.
- [6] R. K. Sonker and B. Yadav, "Low temperature study of nanostructured Fe₂O₃ thin films as NO₂ sensor," *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 2315-2320, 2016.
- [7] M. Chirita, I. Grozescu, L. Taubert, H. Radulescu, E. Princz, É. Stefanovits-Bányai, *et al.*, "Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications," *Chem. Bull*, vol. 54, pp. 1-8, 2009.
- [8] K. C. Christoforidis, T. Montini, E. Bontempi, S. Zafeiratos, J. J. D. Jaén, and P. Fornasiero, "Synthesis and photocatalytic application of visible-light active β -Fe₂O₃/gC₃N₄ hybrid nanocomposites," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 187, pp. 171-180, 2016.
- [9] L. Zhang, H. B. Wu, S. Madhavi, H. H. Hng, and X. W. Lou, "Formation of Fe₂O₃ microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 17388-17391, 2012.
- [10] S. Aliramaji, A. Zamanian, and Z. Sohrabijam, "Characterization and synthesis of magnetite nanoparticles by innovative sonochemical method," *Procedia Materials Science*, vol. 11, pp. 265-269, 2015.
- [11] J. Glasscock, P. Barnes, I. Plumb, A. Bendavid, and P. Martin, "Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced

- using filtered arc deposition," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1716-1724, 2008.
- [12] M. Catti, G. Valerio, and R. Dovesi, "Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite)," *Physical Review B*, vol. 51, p. 7441, 1995.
- [13] M. Anderman and J. Kennedy, "Iron Oxide (Fe₂O₃)," *Semiconductor Electrodes*, vol. 55, pp. 147-202, 1988.
- [14] H. Lu and X. Meng, "Morin temperature and Néel temperature of hematite nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 21291-21295, 2010.
- [15] Ö. Özdemir, D. J. Dunlop, and T. S. Berquo, "Morin transition in hematite: size dependence and thermal hysteresis," *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 9, 2008.
- [16] Y. Huang, W. Chen, S. Zhang, Z. Kuang, D. Ao, N. R. Alkurd, *et al.*, "A high performance hydrogen sulfide gas sensor based on porous α -Fe₂O₃ operates at room-temperature," *Applied Surface Science*, vol. 351, pp. 1025-1033, 2015.
- [17] A. Annamalai, P. S. Shinde, T. H. Jeon, H. H. Lee, H. G. Kim, W. Choi, *et al.*, "Fabrication of superior α -Fe₂O₃ nanorod photoanodes through ex-situ Sn-doping for solar water splitting," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 247-255, 2016.
- [18] D. Bandgar, S. Navale, A. Mane, S. Gupta, D. Aswal, and V. Patil, "Ammonia sensing properties of polyaniline/ α -Fe₂O₃ hybrid nanocomposites," *Synthetic Metals*, vol. 204, pp. 1-9, 2015.
- [19] A. A. Akl, "Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 233, pp. 307-319, 2004.
- [20] M. Vanags, A. Šutka, J. Kleperis, and P. Shipkovs, "Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 9024-9029, 2015.
- [21] J. Zeng, J. Li, J. Zhong, H. Yang, Y. Lu, and G. Wang, "Improved Sun light photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ prepared with the assistance of CTAB," *Materials Letters*, vol. 160, pp. 526-528, 2015.
- [22] M. Mohammadkish, "Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of ellipsoid shape α -Fe₂O₃ nanocrystals," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 1351-1358, 2014.

- [23] Y. W. Phuan, M. N. Chong, T. Zhu, S.-T. Yong, and E. S. Chan, "Effects of annealing temperature on the physicochemical, optical and photoelectrochemical properties of nanostructured hematite thin films prepared via electrodeposition method," *Materials Research Bulletin*, vol. 69, pp. 71-77, 2015.
- [24] W. Shi, S. Song, and H. Zhang, "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 5714-5743, 2013.
- [25] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 2085-2103, 2008.
- [26] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [27] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, and Y. Xia, "Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium," *Advanced Functional Materials*, vol. 12, p. 219, 2002.
- [28] S. Dabbous, T. B. Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk, and S. Belgacem, "Study of structural and optical properties of sprayed WO_3 thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 487, pp. 286-292, 2009.
- [29] A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, M. A. Mostafa, and A. Hosny, "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 3412-3420, 2010/08/15/ 2010.
- [30] ی. خ. و. ا. ش. غفور، "ابزار شناسایی ساختار مواد،" چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۰.
- [31] پ. م. س. ک. ح. س. ع. ذوالفقاری، "اصول و کاربرد میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز- ابزار شناسایی دنیای نانو،" ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۹.
- [32] M. Adelifard, H. Eshghi, and M. M. B. Mohagheghi, "An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 5733-5738, 2012.

- [33] M. Fox, "Optical properties of solids," ed: AAPT, 2002.
- [34] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*: Nelson Education, 2013.
- [35] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 2242-2243, 2007.
- [36] A. A. Akl, "Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 221, pp. 319-329, 2004.
- [37] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, *et al.*, "Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 1823-1829, 2006.
- [38] A. Watanabe and H. Kozuka, "Photoanodic Properties of Sol- Gel-Derived Fe₂O₃ Thin Films Containing Dispersed Gold and Silver Particles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 12713-12720, 2003.
- [39] L. Mathevula, L. Noto, B. Mothudi, M. Chithambo, and M. Dhlamini, "Structural and Optical properties of sol-gel derived α -Fe₂O₃ Nanoparticles," *Journal of Luminescence*, 2017.
- [40] Y. Liu, Y.-X. Yu, and W.-D. Zhang, "Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe₂O₃ thin films prepared by electrodeposition," *Electrochimica Acta*, vol. 59, pp. 121-127, 2012.
- [41] R. Satheesh, K. Vignesh, A. Suganthi, and M. Rajarajan, "Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M= Cu, Ni and Co) doped α -Fe₂O₃ nanoparticles," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 1956-1968, 2014.
- [42] N. Beermann, L. Vayssieres, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 2456-2461, 2000.
- [43] V. M. da Silva Rocha, M. de Godoi Pereira, L. R. Teles, and M. O. da Guarda Souza, "Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite (α -Fe₂O₃)," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 185, pp. 13-20, 2014.
- [44] F. Wang, X. F. Qin, Y. F. Meng, Z. L. Guo, L. X. Yang, and Y. F. Ming, "Hydrothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, pp. 802-806, 2013/06/01/ 2013.

- [45] Y. Y. Xu, D. Zhao, X. J. Zhang, W. T. Jin, P. Kashkarov, and H. Zhang, "Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, pp. 806-811, 2009/03/01/ 2009.
- [46] A. Tamm, L. Seinberg, J. Kozlova, J. Link, P. Pikma, R. Stern, *et al.*, "Quasicubic α -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 612, pp. 445-449, 2016.
- [47] H. Lihong and C. Yungui, "Successful Hydrothermal Synthesis of α -Fe₂O₃ Hexagonal Micro-platelets and Its Application in Li-Ion Battery," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 42, pp. 2014-2018, 2013.

Abstract

In this experimental thesis, α -Fe₂O₃ thin films and nano-powders were synthesized using spray pyrolysis and hydrothermal techniques and the structural, optical and surface morphology of samples were studied. Characterization of samples were performed using field emission scanning electron microscope (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), optical spectroscopy (UV-Vis), photoluminescence (PL) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDAX). In the case of synthesis using spray pyrolysis method, the effect of precursor solution concentration on samples was studied. XRD pattern analysis of samples showed that crystallite size increases with increasing in the precursor solution concentration. Calculated band gap of samples decreased from 3.57 to 2.09 eV. Also, surface morphology revealed increasing the concentration of sheets and decreasing grain boundaries. In the case of synthesis using hydrothermal method, effects of temperature, hydrothermal process time, type of substrate and surfactant (SDS) were investigated. Investigating the effect of process temperature, XRD pattern analysis showed an improvement in crystallinity when the temperature raised from 120 to 180 °C. Band gap of samples was increased from 1.97 to 2.07 eV. With increasing the process time from 6 to 24 hrs, mean crystallite sizes were increased from 32.35 to 27.53 nm and the band gap decreased from 2.08 to 2.06 eV. For the effect of surfactant, XRD pattern showed the lowest mean crystallite size for the highest amount of surfactant in the precursor solution. For the samples prepared using the lowest and highest amounts of SDS, the band gap was estimated to be about 1.88 and 1.93 eV, respectively. Our research revealed that using seed layer causes better growth of samples than using bare glass substrate, and the mean crystallite size increases from 29.69 to 39.21 nm, using seed layer. FESEM images revealed the formation of nano rice-like morphology for samples grown on seed layer. These nano rice-like shapes had a mean diameter of about 30 nm. XRD pattern showed the formation of hexagonal crystal structure for all α -Fe₂O₃ samples.

Keywords: spray pyrolysis, hydrothermal, photoluminescence, structural and optical properties



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Synthesis and Characterization of Nanostructured Thin Films
of Fe₂O₃**

By: Elahe Ghassemi

Supervisor:

Dr. Mohamad Bagher Rahmani

August 2017