

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه یابی خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت هسته-پوسته $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

نگارنده: مهرناز بیطرف

اساتید راهنما :

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۶

شماره:
تاریخ:

باسمه 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 مهرانز بی طرف با شماره دانشجویی ۹۴۰۴۰۰۴ رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانو فیزیک تحت عنوان رشد و مشخصه‌یابی خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت هسته پوسته TiO_2/SiO_2 که در تاریخ ۹۶/۱۱/۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

<input type="checkbox"/> مردود <input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه: <u>عملی</u>)			
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	جناب آقای دکتر قاضی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	جناب آقای دکتر ایزدی فرد	دانشیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	سرکار خانم دکتر مولاروی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	جناب آقای دکتر رحمانی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	جناب آقای دکتر هراتی	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی موسی
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:
تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر ادر مدت مجوز تحصیل می‌تواند در پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

اندیشه های بلند و فکر های بی انتها؛

به تمام کسانی که برای انسانیت ارزش قائلند.

به خانواده ام به خاطر بودنشان.

شکر و قدردانی

حد و سپاس پروردگار متعال را که بار دیگر بر بنده حقیر عنایت فرموده و در به سرانجام رسانیدن این پایان نامه، همچون تمامی مراحل زندگی یاری کردم بود. بی شک اگر لطف و کرم او نبود، این پایان نامه به سرانجام نمی رسید. اما دمسیر انجام این کار، بعد از یاری پروردگار، از کمک و راهنمایی عزیزان زیادی بهره بردم که در اینجا بر خود واجب می دانم فرصت را مستغماً شمرده و با شایسته ترین احترامات تقدیر و امتنان حالصانه و خاضعانه خویش را نسبت به این بزرگواران ابراز نمایم.

از اساتید راهنمای محترم خود، جناب آقای دکتر قاضی و جناب آقای دکتر ایزدی فرد که در نگارش این پایان نامه از لطف و حمایت شان بهره مند بودم کمال تشکر را دارم. همچنین از زحمات جناب آقای مهندس عسکری، کارشناس محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک دانشگاه شاهرود که در طول دوران تحصیل برای اینجانب مشاوره امین و دلسوز بوده کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

تعهد نامه

اینجانب مهرانز بیطرف دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت هسته-پوسته $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

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 هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ 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 .
• استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

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

چکیده

در این پایان نامه به سنتز و بررسی خواص ساختاری و نوری نانوکامپوزیت های هسته-پوسته TiO_2-SnO_2 پرداخته شده است. سنتز نمونه ها با روش سل-ژل انجام گرفت. برای مشخصه یابی نمونه ها از طیف سنج نوری UV-Vis در بازه طول موجی (nm) ۳۰۰-۱۱۰۰ و همچنین طیف سنجی فوتو لومینسانس استفاده شد. برای بررسی خواص ساختاری از دستگاه پراش پرتو ایکس

XRD و مورفولوژی سطح نمونه ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM اشاره گردید. نمونه های هسته-پوسته $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با سه نسبت مختلف پوسته : هسته $5:0/5$ ، $5:0/67$ و $5:1$ تهیه شدند. بررسی طیف‌های پراش اشعه X برای نمونه‌های SnO_2 بدون بازپخت و با بازپخت در دمای 350°C و 450°C نشان داد که همگی دارای ساختار چهار گوشه کاستریت هستند. بررسی طیف‌های پراش اشعه X نمونه‌های TiO_2 بدون بازپخت و بازپخت در دمای 350°C نشان داد که نمونه بدون بازپخت ساختار آمورف و نمونه بازپخت شده چهارگوشی با فاز آاناتاز دارد. بررسی طیف‌های پراش اشعه X برای نمونه‌های هسته-پوسته نشان داد که فاز هسته-پوسته تشکیل و قله های پراش هر دو در طیف پراش مشاهده می‌گردد. تصاویر FESEM برای نمونه‌های اکسید قلع (SnO_2) و اکسید تیتانیوم (TiO_2) نشان دهنده توده‌های بهم چسبیده و برای نمونه‌های هسته-پوسته نشان دهنده دانه های تقریباً کروی شکل و همگن است. بررسی های نوری نمونه ها نشان داد که گاف نواری نمونه های هسته-پوسته به مانند هسته خود TiO_2 غیر مستقیم بوده و با افزایش نسبت پوسته به هسته گاف نواری کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی : اکسید قلع (SnO_2)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، نانو کامپوزیت هسته-پوسته

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ، روش سل-ژل، خواص نوری

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه :

" ساخت و بررسی خواص نوری نانو ذرات هسته-پوسته $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ " بیست و پنجمین همایش

کانی شناسی و بلور شناسی ایران، دانشگاه یزد ۴ و ۵ بهمن ۱۳۹۶

فهرست مطالب

فصل اول : اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید قلع (SnO_2)..... ۱

۱-۱ مقدمه..... ۲

۱-۱-۱ اثر حبس کوانتومی..... ۳

۴-۱-۱	تراز های دهنده و گیرنده تشکیل لبه های نواری.....	۴
۳-۱	ساختار بلوری اکسید تیتانیوم (TiO_2).....	۴
۴-۱	ساختار بلوری اکسید قلع (SnO_2).....	۸
۵-۱	هسته-پوسته.....	۱۰
فصل دوم :	دستگاه ها و ابزارهای اندازه گیری.....	۱۱
۱-۲	مقدمه.....	۱۲
۲-۲	دستگاه و روش سنتز.....	۱۲
۳-۲	روش های مشخصه یابی.....	۱۵
۱-۳-۲	میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM).....	۱۵
۲-۳-۲	پراش پرتو ایکس (XRD).....	۱۶
۳-۳-۲	طیف نگاری عبوری جذبی.....	۲۱
۴-۳-۲	دستگاه پرس.....	۲۲
۵-۳-۲	کوره.....	۲۳
۶-۳-۲	میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM).....	۲۳
۷-۳-۲	طیف سنجی رامان.....	۲۵
۸-۳-۲	طیف سنجی فوتولومینسانس (PL).....	۲۶
۹-۳-۲	طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه (FT - IR).....	۲۷
فصل سوم :	مروری بر گزارش های مربوط به هسته-پوسته اکسید قلع و اکسید تیتانیوم.....	۳۱
فصل چهارم :	سنتز و مشخصه یابی نمونه های هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ و $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$	۵۵

۵۶	۱-۴ مقدمه
۵۶	۲-۴ مواد اولیه
۵۷	۳-۴ تهیه چسب پلی وینیل الکل (PVA)
۵۷	۴-۴ تهیه پودر اکسید قلع (SnO_2)
۵۷	۱-۴-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه ها
۶۰	۲-۴-۴ مورفولوژی نمونه ها
۶۱	۳-۴-۴ خواص اپتیکی نمونه ها
۶۲	۵-۴-۴ تهیه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$
۶۲	۱-۵-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه
۶۴	۲-۵-۴ مورفولوژی نمونه ها
۶۵	۳-۵-۴ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف جذب اپتیکی
۶۷	۴-۵-۴ طیف FTIR
۶۸	۶-۴ تهیه پودر اکسید تیتانیوم
۶۸	۱-۶-۴ مطالعه خواص ساختاری هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$
۷۱	۲-۶-۴ مورفولوژی نمونه
۷۱	۳-۶-۴ طیف رامان
۷۲	۴-۶-۴ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف جذب اپتیکی
۷۴	۷-۴-۴ تهیه هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$
۷۵	۱-۷-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه ها

۷۷.....	۲-۷-۴ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها
۷۸.....	۳-۷-۴ تصویر TEM از نمونه هسته-پوسته TSi
۷۸.....	۴-۷-۴ طیف رامان
۸۰.....	۵-۷-۴ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف بازتاب اپتیکی
۸۳.....	۶-۷-۴ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه TSi
۸۴.....	نتیجه گیری
۸۶.....	مراجع

فهرست جداول

۸.....	جدول ۱-۱ : خواص عمومی و ساختاری سه فاز آاناتاز و روتایل و بروکیت اکسید تیتانیوم
۹.....	جدول ۲-۱: خواص عمومی اکسید قلع
۴۲.....	جدول ۱-۲ : پارامترهای استخراج شده از طرح پراش اشعه X و اندازه گیری های مغناطیسی

- جدول ۴-۱ : مشخصات مواد اولیه به کار رفته برای سنتز هسته-پوسته های $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ۵۶
- جدول ۴-۲ : ثابت‌های شبکه نمونه‌های SnO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دو دمای 350°C و 450°C ۵۹
- جدول ۴-۳: اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش شبکه بلوری برای نمونه‌ها SnO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 350°C و 450°C ۵۹
- جدول ۴-۴ : ثابت‌های شبکه نمونه‌های $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ، SnO_2 و TiO_2 ۶۴
- جدول ۴-۵ : اندازه متوسط بلورکها و کرنش شبکه بلوری نمونه‌های $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ، SnO_2 و TiO_2 ۶۴
- جدول ۴-۶ : پارامترهای ساختاری نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۰
- جدول ۴-۷ : اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۰
- جدول ۴-۸ : ثابت‌های شبکه نمونه های هسته-پوسته TS1 ، TS2 و TS3 ۷۶
- جدول ۴-۹ : اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونه‌های هسته-پوسته TS1 ، TS2 و TS3 ۷۶
- جدول ۴-۱۰: مقادیر گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌های هسته-پوسته TS1 ، TS2 و TS3 . ۸۳

فهرست اشکال و نمودارها

- شکل ۱-۱ : دیگرام فاز TiO_2 ۶
- شکل ۱-۲ : نحوه ی آرایش هشت وجهی های TiO_2 در سه فاز الف) آناز ب) روتایل ج) بروکیت ۷

- شکل ۳-۱: الف) ساختار بلوری چهار گوش روتایل اکسید قلع. ب) ساختار مکعبی اکسید قلع..... ۹
- شکل ۱-۲: مراحل روش سل-ژل..... ۱۴
- شکل ۲-۲: سیستم سل کلوئیدی و پلیمری..... ۱۵
- شکل ۳-۲: الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی استفاده شده در پایان نامه مستقر در دانشگاه تهران. ب) طرحواره ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۱۶
- شکل ۴-۲: یک طرحواره ای از نمونه پراش پرتو ایکس صفحات بلوری..... ۱۷
- شکل ۵-۲: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X مستقر در دانشگاه دامغان که در این پایان نامه برای اندازه گیری های XRD به کار گرفته شد..... ۱۸
- شکل ۶-۲: پهن شدگی قله حاصل از پراش پرتو ایکس بر اثر کرنش های شبکه ای در مدل ویلیامسون هال..... ۲۰
- شکل ۷-۲: الف) طیف نگار UV-Vis به کار رفته در این پایان نامه. ب) جایگاه های قرار گیری نمونه ها..... ۲۲
- شکل ۸-۲: دستگاه پرس موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۲
- شکل ۹-۲: کوره های موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۳
- شکل ۱۰-۲: میکروسکوپ الکترونی روبشی TEM..... ۲۴
- شکل ۱۱-۲: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۶
- شکل ۱۲-۲: دستگاه اندازه گیری طیف PL موجود در پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی شریف..... ۲۷
- شکل ۱۳-۲: ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن در یک مولکول..... ۲۸
- شکل ۱۴-۲: نمودار ساده یک طیف نورسنج مادون قرمز..... ۲۹

- شکل ۲-۱۵: دستگاه طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه (FT-IR) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۳۰
- شکل ۳-۱: (الف) الگوی پراش اشعه X (ب) نمونه ها تصاویر HRTEM نمونه ها. ۳۲
- شکل ۳-۲: (الف) طیفهای جذب. (ب) طیفهای PL نمونه ها. ۳۳
- شکل ۳-۳: الگوی XRD از پودر TiO_2 (الف): شامل استیک اسید (ب): شامل نیتریک اسید. ۳۴
- شکل ۳-۴: الگوهای XRD نمونه های ST15، ST10 و ST20. ۳۵
- شکل ۳-۵: طیفهای FTIR از نمونه های ST15-ST10-ST20. ۳۵
- شکل ۳-۶: TEM از نمونه های ST10-ST20. ۳۶
- شکل ۳-۷: الگوی XRD. ۳۷
- شکل ۳-۸: تصویر XRD ساختار هسته پوسته TiO_2-SnO_2 . ۳۷
- شکل ۳-۹: الگوهای پراش XRD نمونه های ST، TS، TiO_2 و SnO_2 . ۳۸
- شکل ۳-۱۰: تصاویر TEM هسته پوسته TS. ۳۸
- شکل ۳-۱۱: تصاویر TEM هسته پوسته ST. ۳۹
- شکل ۳-۱۲: تابع جذب کوبلکا-مانک در برابر طول موج ST، TS، TiO_2 و SnO_2 برای مقایسه بهتر تغییرات این تابع در عدد طول موجی ۴۰۰-۸۰۰ nm نیز در داخل این شکل نشان داده شده است. ۳۹
- شکل ۳-۱۳: نمودارهای محاسبه گاف نواری نمونه های ST، TS، TiO_2 و SnO_2 . ۴۱
- شکل ۳-۱۴: طیف سنجی PL نمونه های ST، TS، TiO_2 و SnO_2 . ۴۱
- شکل ۳-۱۵: طرح پراش پرتو X نمونه های TiO_2 ، SnO_2 و TS. ۴۳

شکل ۳-۱۶: طیف EDX از TS ۴۳

شکل ۳-۱۷: طیف های رامان اندازه گیری شده برای نمونه های SnO_2 ، TiO_2 و TS ۴۴

شکل ۳-۱۸: طیف FTIR اندازه گیری شده برای نمونه های SnO_2 ، TiO_2 و TS ۴۵

شکل ۳-۱۹: منحنی M-H برای SnO_2 ، TiO_2 و TS ۴۶

شکل ۳-۲۰: تصاویر SEM نمونه های سنتز شده را در نسبت های مولی مختلف از Sn : Ti در دمای

200°C به مدت ۲۴ ساعت نشان میدهد. الف) $\frac{1}{5}$ ، ب) $\frac{2}{5}$ ، ج) $\frac{3}{5}$ ، د) $\frac{4}{5}$ ، ه) $\frac{5}{5}$ ۴۸

شکل ۳-۲۱: الگوهای XRD نمونه های سنتز شده را در نسبت های مولی مختلف از Sn : Ti در دمای

200°C به مدت ۲۴ ساعت نشان میدهد. الف) $\frac{1}{5}$ ، ب) $\frac{2}{5}$ ، ج) $\frac{3}{5}$ ، د) $\frac{4}{5}$ ، ه) $\frac{5}{5}$ ۴۸

شکل ۳-۲۲: تصاویر TEM نمونه سنتز شده با نسبت مولی $\frac{2}{5}$ از Sn : Ti در دمای 200°C به مدت

۲۴ ساعت نشان می دهد. ۴۹

شکل ۳-۲۳: تصاویر SEM از نمونه های به دست آمده با نسبت مولی $\frac{2}{5}$ از Sn : Ti در دمای

200°C برای مدت زمان الف) ۶ ساعت ، ب) ۱۲ ساعت ، ج) ۲۴ ساعت ، د) ۳۶ ساعت. ۵۰

شکل ۳-۲۴: الگوهای XRD از نمونه های به دست آمده با نسبت مولی $\frac{2}{5}$ از Sn : Ti در دمای

200°C برای مدت زمان الف) ۶ ساعت ، ب) ۱۲ ساعت ، ج) ۲۴ ساعت ، د) ۳۶ ساعت. ۵۱

شکل ۳-۲۵: الگوی XRD نانوذرات SnO_2 ، TiO_2 و TS ۵۲

شکل ۳-۲۶: طیف FTIR نانوذرات SnO_2 ، TiO_2 و TS ۵۳

شکل ۳-۲۷: SEM برای نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C الف) TiO_2 ، ب) SnO_2 و ج)

TS ۵۳

- شکل ۳-۲۸: تصاویر TEM از هسته پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ را در نقاط مختلف..... ۵۴
- شکل ۴-۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SnO_2 بدون بازپخت..... ۵۸
- شکل ۴-۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C و 450°C ۵۹
- شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه های الف) SnO_2 بدون بازپخت ، ب) SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C و ج) SnO_2 بازپخت شده در دمای 450°C ۶۰
- شکل ۴-۴: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۶۱
- شکل ۴-۵: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۶۲
- شکل ۴-۶: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه هسته پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ۶۳
- شکل ۴-۷: تصاویر FESEM نمونه های $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ در دو مقیاس 500 نانومتر و 1 میکرومتر..... ۶۵
- شکل ۴-۸: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ۶۶
- شکل ۴-۹: طیف عبور بر حسب طول موج نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ۶۶
- شکل ۴-۱۰: نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای محاسبه گاف مستقیم نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ۶۷
- شکل ۴-۱۱: طیف FTIR نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ۶۸
- شکل ۴-۱۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه TiO_2 بدون بازپخت..... ۶۹
- شکل ۴-۱۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۰
- شکل ۴-۱۴: تصویر FESEM نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C در دو مقیاس 500 نانومتر و 1 میکرومتر..... ۷۱
- شکل ۴-۱۵: طیف رامان نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۲

- شکل ۴-۱۶: طیف بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۳
- شکل ۴-۱۷: منحنی تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۳
- شکل ۴-۱۸: نمودارهای $(F(R)hv)^2$ و $(F(R)hv)^{1/2}$ بر حسب انرژی hv برای نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C ۷۴
- شکل ۴-۱۹: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های TiO_2 و TS1، TS2، TS3 ۷۵
- شکل ۴-۲۰: تصویر FESEM از نمونه های هسته-پوسته الف (TS1، ب (TS2 و ج) TS3 در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر ۷۷
- شکل ۴-۲۱: تصویر TEM از نمونه هسته-پوسته TS1 ۷۸
- شکل ۴-۲۲: طیف رامان نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 ۷۹
- شکل ۴-۲۳: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 ۸۰
- شکل ۴-۲۴: منحنی تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 ۸۱
- شکل ۴-۲۵: نمودارهای $(F(R)hv)^m$ برای $m = 2, \frac{1}{2}$ بر حسب انرژی hv برای نمونه های هسته-پوسته الف (TS1، ب) TS2 و ج) TS3 ۸۲
- شکل ۴-۲۶: طیف فوتولومینسانس برای نمونه هسته پوسته TS1 ۸۳

فصل اول : اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید قلع (SnO_2)

۱-۱ مقدمه

مواد جامد را از نظر رسانای الکتریکی می توان به سه گروه کلی رسانا، نیمرسانا و عایق تقسیم بندی نمود. نیمرساناها دارای رسانندگی بین رسانندگی نارساناها و رساناها هستند. رسانندگی یک نیمرسانا بطور کلی نسبت به دما، میدان مغناطیسی و مقدار دقیق اتم های ناخالصی حساسیت دارد. این حساسیت در رسانندگی، نیمرساناها را به یکی از مهمترین مواد برای کاربردهای الکترونیکی تبدیل می کند [۱]. در مواد رسانا نوار رسانش نیمه پر است و در بعضی مواقع نوار ظرفیت و نوار رسانش همپوشانی دارند اما در مواد عایق و نیمرسانا نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی است. در مواد نیمرسانا گاف نواری کوچک است و با بالا بردن دما، اعمال میدان الکتریکی و یا با آرایش نمونه می-توان شرایط گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش را فراهم نمود. تفاوت نیمرساناها با مواد عایق در دمای صفر کلوین، در اندازه گاف نواری^۱ آنها می باشد. در مواد بلورین گاف نواری ممکن است مستقیم^۲ یا غیر مستقیم^۳ باشد. هنگامی که فوتون به سطح یک نمونه برخورد می کند با توجه به گاف نواری ماده رفتار متفاوتی را از خود نشان می دهد. هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) با انرژی گاف نواری ماده نیمرسانا برابر یا بیشتر از آن باشد، انرژی فوتون به الکترون داده شده و در این صورت، جذب فوتون اتفاق می افتد. در صورتی که انرژی فوتون های فرودی کمتر از انرژی گاف نواری ماده باشد این برانگیختگی بین نواری اتفاق نمی افتد و به اصطلاح از ماده عبور می کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) ماده بستگی دارد. به این صورت که اگر کمینه مقدار نوار رسانش و بیشینه مقدار نوار ظرفیت در یک نقطه (k بردار تکانه) واقع شوند در این صورت گاف نواری مستقیم خواهد بود و در غیر این صورت گاف نواری غیر مستقیم است. رابطه

^۱ Band gap

^۲ Direct band gap

^۳ Indirect band gap

ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده (E_g) طبق فرمول (۱-۱) داده می شود .

$$(\alpha hv)^m = A(hv - E_g) \quad (1-1)$$

در این رابطه A مقداری ثابت، m برای نمونه با گاف نواری مستقیم برابر ۲ و برای نمونه با گاف

نواری غیر مستقیم برابر $\frac{1}{2}$ می باشد. برای به دست آوردن ضریب جذب از رابطه ۱-۲ استفاده می شود:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (2-1)$$

که در این رابطه A جذب اپتیکی، d ضخامت نمونه (قطر سلول حاوی محلول که نمونه پودری در

آن پخش شده است) و α نیز ضریب جذب نوری است [۲].

گاف نواری می تواند با استفاده از معادله کوبلکا-مانک^۱ و اندازه گیری بازتاب R نیز محاسبه شود

که $[F(R)hv]^2$ برای گذار مستقیم و $[F(R)hv]^{1/2}$ برای گذار غیر مستقیم به کار می رود. به طور مشابه

می توان به کمک معادله کوبلکا-مانک و رسم منحنی $[F(R)hv]^m$ بر حسب hv و برون یابی قسمت

خطی این منحنی، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه را به دست آورد. مقدار $F(R)$ این تابع با رابطه

(۳-۱) محاسبه می شود:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3-1)$$

۱-۱-۱ اثر حبس کوانتومی^۲

زمانی که ابعاد ذرات تشکیل دهنده ماده با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون ها قابل مقایسه

باشد، اثر محدودیت کوانتومی قابل مشاهده خواهد بود. وقتی مواد در این ابعاد کوچک باشند، خواص

اپتیکی و الکتریکی آن ها با ابعاد کپه ای ماده متفاوت است. با کاهش مقیاس ابعاد به کوچکتر از ۵۰

^۱ Kubelka Munk

^۲ Quantum Confinement

نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد. در نتیجه کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج های کوتاه تر می گردد.

۱-۲ تراز های دهنده^۱ و گیرنده^۲ تشکیل لبه های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی ها و ناخالصی هایی در ساختار بلوری وجود دارد که می تواند باعث ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف نواری ماده گردد به این صورت که اگر عنصری نسبت به عنصر ماده میزبان الکترون اضافی داشته باشد، این الکترون اضافی در نزدیکی نوار رسانش و در زیر آن، ترازهای به نام تراز دهنده تشکیل می دهد که می تواند به تراز رسانش جا به جا شده و در رسانش شرکت کند. اگر عنصری نسبت به عنصر ماده میزبان کمبود الکترون داشته باشد ترازهای به نام تراز گیرنده در بالای نوار ظرفیت ماده تشکیل می شود. بنابراین یک الکترون از نوار ظرفیت برای شرکت در پیوند جا به جا شده و یک حفره در نوار ظرفیت ایجاد می شود. این ترازها در نقش ترازهای دهنده یا گیرنده هستند. ترازهای انرژی مربوط به آرایش پذیرنده ها E_a از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی مربوط به آرایش دهنده ها E_d ، از لبه نوار رسانش (E_c) اندازه گیری می شوند.

۱-۳ ساختار بلوری اکسید تیتانیوم (TiO_2)

اکسید تیتانیوم یا تیتانیا یکی از مهم ترین ترکیبات غیر آلی است که به طور گسترده در صنایع پلاستیک، رنگ، کاغذ و سرامیک مورد استفاده قرار می گیرد. نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم به علت کاربرد های زیاد در بین نانو مواد از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. نانو ساختار های اکسید

^۱ Donor levels

^۲ Acceptor levels

تیتانیوم از جنبه های ذیل مورد توجه می باشند: (الف) این ترکیب ماده ای نیم رسانا با گاف نواری پهن غیر مستقیم و مستقیم در حدود $2/86 \text{ eV}$ تا $3/63 \text{ eV}$ می باشد، بنابراین دارای گسیلی در ناحیه فرا بنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است. (ب) از پایداری نوری (در اثر تابش نور دچار تجزیه شیمیایی نمی شود) و پایداری شیمیایی (مقاوم در برابر مواد خورنده) بالایی برخوردار می باشد که باعث افزایش طول عمر سیستم هایی مبتنی بر این ماده می شود. (ج) از آن جا که تیتانیوم جز فلزات سنگین محسوب نمی شود، این ماده غیر سمی بوده و زیست سازگار می باشد. خاصیت فوتوکاتالیستی بالای اکسید تیتانیوم باعث شده است تا این ماده در تصفیه آب و شیشه های خود تمیز شونده به کار رود [۳ و ۴]. سه فاز مختلف ساختار بلوری اکسید تیتانیوم: آناتاز^۱ و روتایل^۲ و بروکیت^۳ هستند. به لحاظ ترمودینامیکی فاز های آناتاز و بروکیت شبه پایدار هستند ولی فاز روتایل در فشار معمولی پایدارتر است [۵]. برای تولید ساختار روتایل دمایی در حدود 700°C و بالاتر گزارش شده است [۶ و ۹].

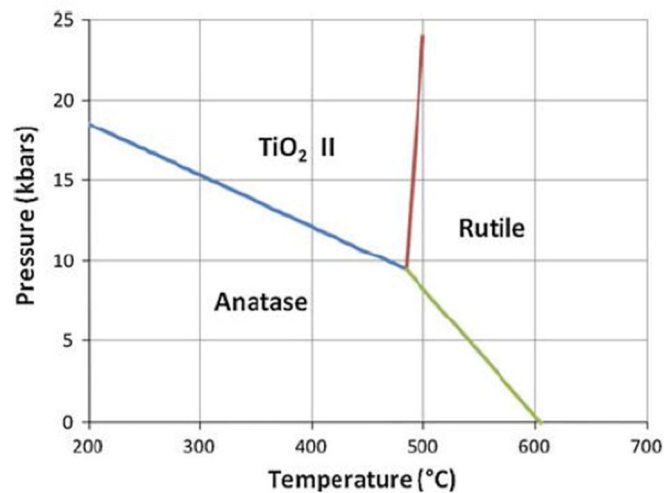
دیگرام فازی TiO_2 در شکل ۱-۱ نشان می دهد که دمایی بالاتر از 600°C برای تبدیل ساختار آناتاز به روتایل نیاز است [۶]. تفاوت ها در ساختار شبکه باعث تفاوت گاف نواری بین فاز ها می شود. همانطور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است ساختار بلوری آناتاز متشکل از چهار لبه ای به اشتراک گذاری است در حالی که ساختار بلوری روتایل متشکل از دو لبه ای به اشتراک گذاشته شده است.

ساختار آناتاز و روتایل چهار گوش و ساختار بروکیت راست گوش هستند. انرژی گاف نواری برای اکسید تیتانیوم در فاز روتایل مستقیم و غیر مستقیم بوده در حالی که انرژی گاف نواری در فاز آناتاز تنها غیر مستقیم گزارش شده است [۷].

^۱ Anatase

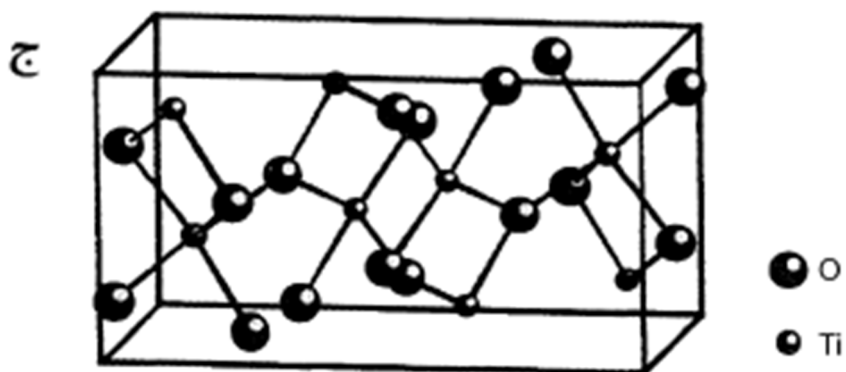
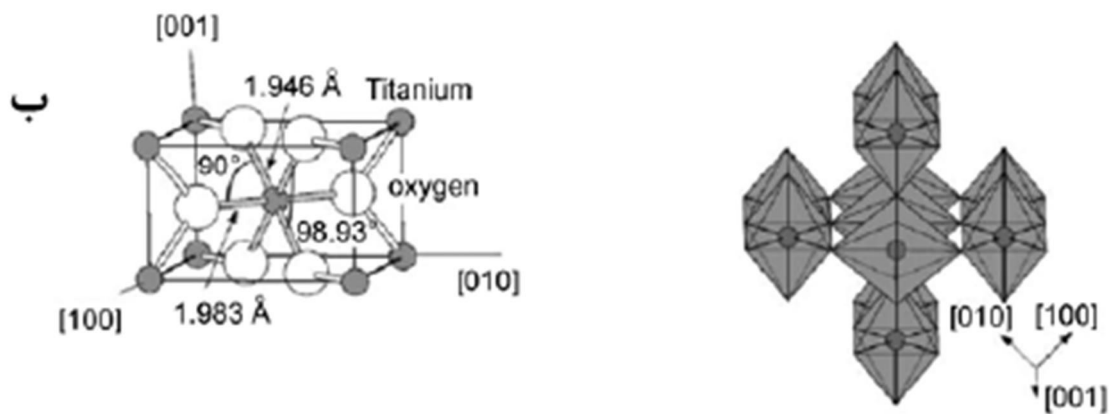
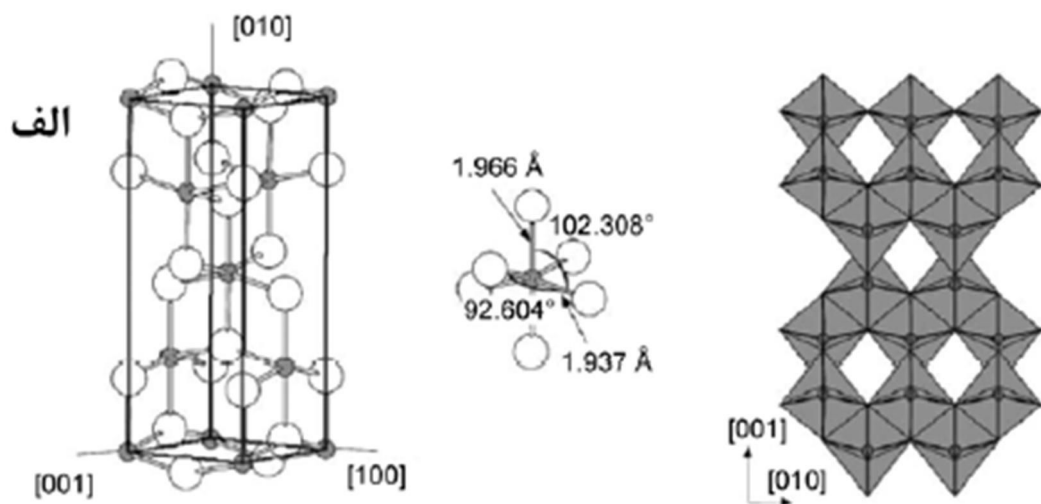
^۲ Rutile

^۳ Brookite



شکل ۱-۱ : دیاگرام فاز TiO_2 [۸].

واحدهای ساختاری اساسی آناتاز و روتایل از هشت وجهی هایی تشکیل شده اند که در آن اتم تیتانیوم در مرکز توسط شش اتم اکسیژن احاطه شده است. ساختار آناتاز متشکل از زنجیر کج و معوج از هشت وجهی، از طریق لبه های به اشتراک گذاشته شده به هم مربوط است. در حالی که در روتایل به صورت زنجیره ای خطی به اشتراک گذاشته شده است. خواص عمومی و ساختاری سه فاز آناتاز و روتایل و بروکیت اکسید تیتانیوم در جدول ۱-۱ گزارش داده شده است [۱۰]. استفاده از فاز آناتاز و روتایل دی اکسید تیتانیوم، شامل طیف گسترده ای از زمینه هایی کاربردی مانند لوازم الکترونیکی [۱۱]، حسگر گازی [۱۲] و کاربردهای ضد باکتری [۱۳] است.



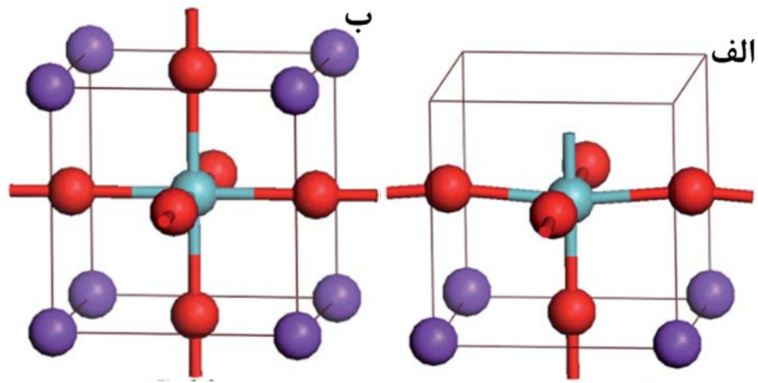
شکل ۱-۲: نحوه‌ی آرایش هشت وجهی های TiO_2 در سه فاز الف) آاناتاز ب) روتایل ج) بروکیت [۷].

جدول ۱-۱: خواص عمومی و ساختاری سه فاز آاناتاز و روتایل و بروکیت اکسید تیتانیوم [۷].

نوع ساختار	آاناتاز	روتایل	بروکیت
چگالی (gr/m^3)	۳/۷۹	۴/۱۳	۳/۹۹
ساختار بلوری	چهار گوش	چهار گوش	راست گوش
سلول واحد	۲	۲	۴
گروه فضایی	$I4_1 / \text{amd}$	$P4_2 / \text{mm}$	pbca
ثابت شبکه	$a = 3/784$ $c = 9/515$	$a = 4/5936$ $c = 2/9587$	$a = 9/184$ $b = 5/447$ $c = 5/154$

۴-۱ ساختار بلوری اکسید قلع (SnO_2)

اکسید قلع به دلیل شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، رسانندگی شبه فلزی، به عنوان یک نیمه رسانای نوع n مورد توجه قرار گرفته است [۱۴]. از این ترکیب می‌توان برای ساخت ابزارهای اپتو الکترونیکی مانند نمایشگرهای صفحه تخت، سلول های خورشیدی و قطعات پیزو الکتریکی استفاده نمود [۱۵ و ۱۶]. لایه های نازک و همچنین آلائیده اکسید قلع به سرعت توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۷]. همچنین از اکسید قلع در کاتالیزور ها استفاده می‌شود [۱۸]. آرایش برخی از اکسیدهای نیمرسانا با فلزات واسطه می‌تواند منجر به ایجاد خواص فرو مغناطیسی در دمای اتاق شود [۱۹]. اکسید قلع یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم بین $2/2 \text{ eV}$ تا $4/3 \text{ eV}$ در دمای اتاق می‌باشد [۲۰]. اکسید قلع اغلب دارای ساختار چهار گوش روتایل با گروه فضایی $P4_2 / \text{mm}$ است [۲۱] ولی تحت شرایطی خاص ساختار مکعبی با گروه فضایی $Fm3m$ نیز دارد [۲۱]. ساختار چهار گوش دارای زوایای محوری ($\alpha = \beta = \gamma = 90$) و ثابت شبکه ($a = b \neq c$) است. دیگر ویژگی های این ترکیب در جدول (۲-۱) گزارش شده است [۲۲، ۲۳].



شکل ۳-۱: الف) ساختار بلوری چهار گوش روتایل اکسید قلع. ب) ساختار مکعبی اکسید قلع [۲۴].

جدول ۲-۱: خواص عمومی اکسید قلع [۲۵].

چهار گوش روتایل ، مکعبی	ساختار
۶/۹۹	چگالی (g.cm^3)
$\perp C: 4/0$ $\square C: 3/7$	ضریب انبساط گرمایی (10^{-6}K^{-1})
$c = 0.319$ و $a = b = 0.474$ $a = b = c = 0.4925$	ثابت های شبکه (nm) چهار گوش مکعبی
$P4_2 / \text{mm}$ $\text{Fm}3\text{m}$	گروه فضایی چهار گوش مکعبی
≥ 1900	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)

۱-۵ هسته-پوسته

امروزه شاهد نیاز روز افزون به استفاده از ترکیب مواد متفاوت برای رسیدن به ویژگی های مطلوب هستیم به همین دلیل شاخه جدیدی در مواد تحت عنوان نانو کامپوزیت ها ایجاد شده است. ساختار کامپوزیت هسته-پوسته ، خواص فیزیکی و شیمیایی بهتری نسبت به هسته و پوسته جداگانه دارد. از این رو امروزه کارهای تحقیقاتی زیادی بر روی آنها در حال انجام است [۲۶]. به طور کلی ترکیب هسته-پوسته شامل ماده هسته است که با یک پوسته از مواد دیگر پوشش داده می شود. هسته-پوسته ممکن است از مواد مختلف از جمله پلیمرها، مواد جامد معدنی و فلزات تشکیل شده باشد. پوسته می تواند عملکرد و واکنش پذیری سطح را تغییر داده و ثبات هسته را نیز افزایش دهد. تا کنون روش های بسیاری برای ساخت هسته-پوسته از قبیل فرآیند سل ژل، لایه به لایه و الکترو انباشت شناخته شده است [۲۷]. این نانوذرات به دلیل محافظت پوسته از ماده داخل هسته، کاربردهای خاصی در زیست شناسی، سنسورها، کاتالیست ها و همچنین در صنعت رنگ و پوشش دارند. به طور مثال از این نوع نانوذرات می توان برای حذف آلاینده های رنگی، ایجاد پایداری رنگ در دماهای مختلف، توسعه پوشش های خودتمیزشونده و افزایش مقاومت در برابر خوردگی نام برد. نانوذرات هسته-پوسته به روشهای گوناگونی تولید می شوند و هرروزه روش جدیدی از تولید این مواد در تحقیقات اعلام می شود. در این تحقیق به بررسی روشهای متنوع تولید این نانوذرات و موادی که مورد استفاده در پوسته و هسته قرار گرفته اند پرداخته و کاربردهای برخی از نانوذرات هسته-پوسته بیان می شود.

فصل دوم : دستگاه ها و ابزارهای اندازه گیری

۲-۱ مقدمه

برای بررسی دقیق خواص فیزیکی و شیمیایی هر نمونه به ابزار و دستگاه هایی با قابلیت تفکیک مناسب نیاز است. در این فصل به معرفی وسایل و ابزارهای مورد استفاده که در سنتز و مشخصه یابی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته، پرداخته شده است. اهم این ابزارها شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس^۲ (XRD)، طیف نگار نوری در ناحیه فرابنفش-مرئی^۳ (Uv-Vis)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (TEM)، فوتولومینسانس^۵ (PL) و طیف سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه^۶ (FT-IR) هستند.

۲-۲ دستگاه و روش سنتز

روش های لایه نشانی به طور کلی به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی می‌شوند. روش های فیزیکی شامل تبخیر حرارتی، کند و پاش و روآراستی پرتو مولکولی بوده و روش هایی نظیر سل ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای در دسته روش های شیمیایی قرار می‌گیرند. روش سل-ژل^۷ یک روش نسبتا ساده و نوین است که در سالهای اخیر برای رشد ساختارهای پودری، کپه ای، لایه های نازک و ... مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. توانمندی‌های قابل توجه و کم هزینه بودن از جمله مزیت های این روش است. در این فرآیند محصول، حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش ها باعث تبدیل مولکول های همگن اولیه (سل)

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۲ X-ray Diffraction

^۳ UV-Vis Spectroscopy

^۴ Transmission Electron Microscope

^۵ Photo Luminescence

^۶ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۷ Sol-gel

به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری (ژل) می شود. از دیگر مزایای این روش میتوان اشاره کرد به:

الف) ابزار انجام آن ساده و کم هزینه است.

ب) امکان سنتز نمونه در دمای اتاق وجود دارد.

ج) تهیه محصولاتی با خلوص قابل توجه امکان پذیر است.

د) بازده تولید قابل توجه است.

در روش سل-ژل تهیه مواد گوناگون از پیش ماده های الکوکسید و یا نمک های فلزی، به چند مرحله متوالی تقسیم می شود. این مراحل به قرار زیر است:

الف) تهیه کردن محلول همگن

ب) تشکیل سل

ج) ژل شدن

د) ماندگی

ه) خشک کردن

و) تثبیت شیمیایی و آب زدایی

ز) متراکم کردن و حرارت دهی

طرحواره ای از مراحل فوق در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۲۸].

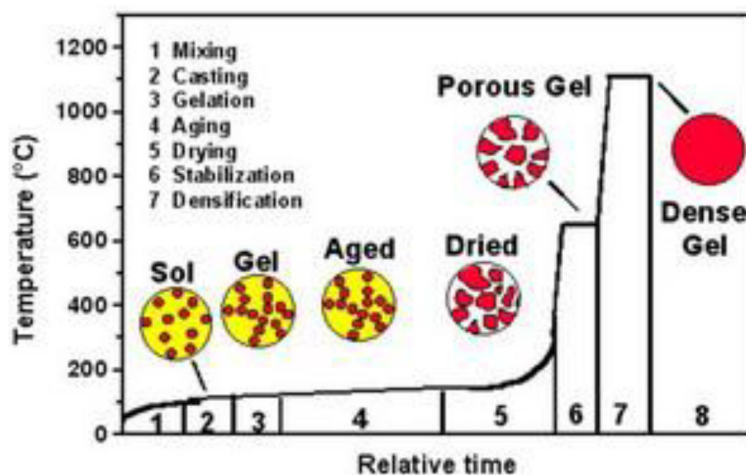
منظور از تهیه سل، این است که پیش ماده در طی یک سری واکنش های شیمیایی مانند هیدرولیز یا پلیمریزاسیون قرار می گیرد و ذرات به صورت کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات پخش می شوند. برای تشکیل سل، دو سیستم وجود دارد:

الف) سیستم سل کلوئیدی: در محلول سل کلوئیدی، ذرات تشکیل دهنده غالباً ذرات معلق

کلوئیدی هستند. کلوئیدها دارای قطری در حدود $100-10 \text{ \AA}$ می باشند که هر ذره کلوئید

حاوی 10^3 تا 10^6 اتم می باشد [۲۹].

ب) سیستم سل پلیمری: در محلول سل پلیمری، ذرات تشکیل دهنده غالباً شاخه های معلق پلیمری هستند که بیشتر در اثر واکنش بین الکوکسیدها به وجود می آیند.

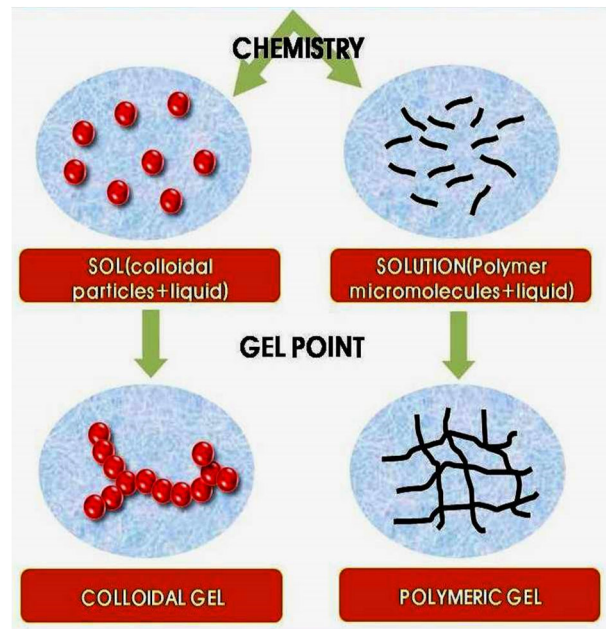


شکل ۱-۲: مراحل روش سل-ژل [۳۰].

ویژگی بارز یک سل شفاف بودن آن است که دلیل آن پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانو در درون محلول می باشد. مواد اولیه در روش سل-ژل اغلب شامل فلزات و یون های فلزی هستند ولی گاهی از عناصر دیگر که به وسیله یون ها و رادیکالهای مختلف آزاد می شوند نیز استفاده می شود. در شکل ۲-۲ سیستم سل کلئیدی و پلیمری نشان داده شده است [۳۱]. قبل از خشک کردن ژل، معمولاً باید اجازه داد که ساختار آن رسیده شود تا پیوندهای بین ذرات آن پایدارتر گردد. این مرحله، بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد و به آن پیرسازی^۱ می گویند. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه داده، پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش می گردد. فرآیند خشک سازی شامل جداسازی حلال از سیستم ژل است که این فرآیند تحت شرایطی که دما، فشار و رطوبت ثابت است، انجام می پذیرد. برای به دست آوردن پوشش ها، پودرهای سرامیکی و یا

^۱ Aging

نمونه های یکپارچه، ژل آمورف بایستی خشک شود. یک فرآیند خشک سازی مناسب باعث افزایش شفافیت و جهت گیری اولیه مناسب برای ساختار بلوری می شود.



شکل ۲-۲: سیستم سل کلوئیدی و پلیمری [۳۱].

۳-۲ روش های مشخصه یابی

۱-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

اساس کار در میکروسکوپ های الکترونی روبشی گسیل میدانی اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی است (شکل ۲-۳). هر چه میدان اعمالی قوی تر باشد امکان شار الکترونی افزایش یافته و در نتیجه احتمال تونل زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل افزایش می یابد. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترون ها فراهم می گردد. در این فرایند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره بیشتر برای تولید جریان الکتریکی از فلزی با نوک تیز استفاده می شود. همچنین برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. الکترون های گسیل شده را می توان به کمک میدان

مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس‌پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند، درحالی‌که پرتو الکترون‌های پس‌پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۳۲]. در مورد نمونه‌های پودری باید ابتدا پودر را بر روی یک لایه نازک رسانا پخش و کاملاً خشک نمود. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و لایه‌های روغنی باقی‌مانده باشند. در آماده‌سازی مواد نارسانا به علت این که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود، سطح نمونه را با لایه‌ی نازکی از کربن، طلا، یا آلیاژ طلا پوشش می‌دهند.



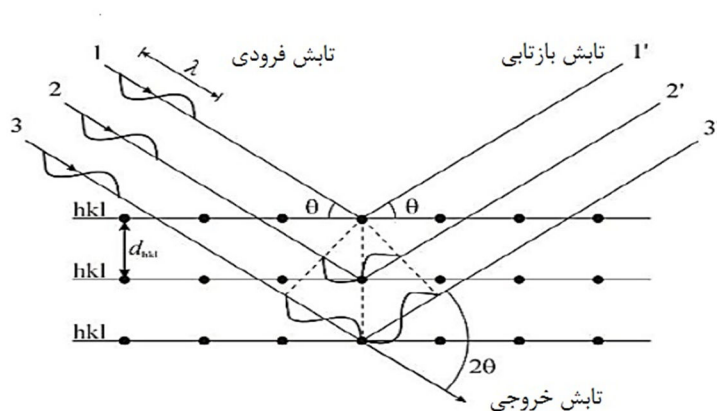
شکل ۲-۳: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی استفاده شده در پایان نامه، مستقر در دانشگاه تهران. (ب) طرحواره‌ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.

۲-۳-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان اطلاعاتی نظیر فازهای تشکیل شده، نوع ساختارهای بلوری، ثابت‌های شبکه بلوری و اندازه بلورک‌ها را به دست آورد. پرتو ایکس در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. با

استفاده از این پایگاه داده موسوم به JCPDS^۱ می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود. ویژگی‌های نوری و الکتریکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرد. پراش پرتو X برای مطالعه آرایش اتم‌ها در بلورها کاربرد دارد. پراش پرتو X در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاهه کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد [۳۳]. با معلوم بودن طول موج پرتوهای X بررسی کمی این آرایش امکان پذیر می‌باشد. شبکه‌ی بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی و منظم را تشکیل می‌دهد. هنگامی که پرتو فرودی به سمت خانواده‌ی

از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحه‌ها بازتاب‌های مختلف اتفاق خواهد افتاد. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر می‌شود. در شکل ۲-۴ و با استفاده از فرمول براگ^۲، (رابطه ۱-۲) می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد.



شکل ۲-۴: یک طرحواره‌ای از نمونه پراش پرتو ایکس صفحات بلوری [۳۶].

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

^۱ Joint Committee of Powder Diffraction Society

^۲ Bragg

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) ، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است. اکنون با معلوم شدن d و به عنوان نمونه با استفاده از روابط $(2-2)$ ، $(3-2)$ و $(4-2)$ که در زیر به آنها اشاره شده است می‌توان ثابت‌های شبکه ساختارهای شش‌گوشی، مکعبی و چهارگوشی را بدست آورد [۳۴].

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

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-2)$$

شکل ۲-۵ دستگاه مورد استفاده در دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد. پودرهای مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $Cu\ K\alpha$ (برابر با طول موج 1.54 \AA) به سمت نمونه فرود می‌آید. محدوده پرتو فرودی بین $(\theta = 10^\circ - 70^\circ)$ بوده که سطح نمونه را جاروب می‌کند.



شکل ۲-۵: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X مستقر در دانشگاه دامغان که در این پایان‌نامه برای اندازه‌گیری‌های XRD به کار گرفته شد.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌هایی نظیر متوسط اندازه بلورک، کرنش (ε) و چگالی در رفتگی (δ) را محاسبه کرد.

(الف) اندازه متوسط بلورک‌ها (D) برای نمونه را می‌توان از فرمول دبای-شرر^۱ بدست آورد [۳۵].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-2)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس (nm)، β پهنا در نیم بیشینه (درجه)، θ زاویه‌ی پراش براگ (درجه) و k ثابت (تقریباً برابر با ۰/۹) می‌باشد.

(ب) کمیت کرنش (ε) که از بزرگی پهنا در نیم بیشینه قله‌های مشاهده شده در طیف XRD نمونه‌ها به دست می‌آید با رابطه‌ی (۳-۶) به دست می‌آید [۳۶].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (6-2)$$

(ج) چگالی در رفتگی ها (δ) (تعداد در رفتگی ها در واحد حجم بلور) از رابطه‌ی (۲-۷) بدست می‌آید [۳۶].

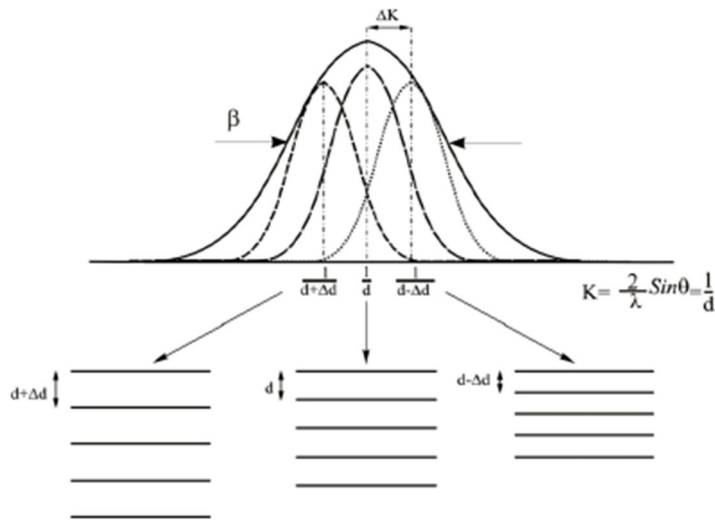
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (7-2)$$

در این رابطه D اندازه بلورک است. کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها سبب افزایش پهنای قله‌های پراش و کاهش شدت آن شده و به دلیل جهت‌گیری ترجیحی رشد بلورک‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. همچنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در زیر ساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت قله ایجاد می‌نماید. از این رو تعیین تابع شدت قله‌های پراش و مطالعه تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست می‌دهد. یکی از ایرادهای استفاده از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که در این رابطه پهن شدگی قله‌ها تنها

ناشی از اندازه بلورک ها در نظر گرفته شود، در حالی که مطالعات نشان می‌دهد پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک می‌تواند به کرنش های شبکه بلوری هم وابسته باشد. ویلیامسون هال^۲ اندازه بلورک ها و کرنش های درون شبکه ای را عامل پهن شدگی قله های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد (شکل ۲-۴) بر اساس این نظر ارائه شده توسط ویلیامسون هال پهنای قله در نیم بیشینه تابعی از همه اندازه بلورک و همچنین کرنش های درون شبکه ای است:

$$\beta = \beta_s + \beta_D \quad (۸-۲)$$

در این رابطه β_D و β_s به ترتیب پهن شدگی قله وابسته به اندازه بلورک و کرنش های شبکه ای است. بر اساس معادله استوکس^۳ سهم اندازه بلورک در پهن شدگی قله (β_s) برابر با عکس اندازه بلورک، ($\frac{1}{D}$) است.



شکل ۲-۶: پهن شدگی قله حاصل از پراش پرتو ایکس بر اثر کرنش های شبکه ای در مدل ویلیامسون هال.

^۱ Debye Scherrer

^۲ Williamson Hall

^۳ Stokes equations

کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند. بر اساس قانون براگ با تغییر فاصله بین صفحات بلوری زوایای قله‌های پراش تغییر می‌کند. از این رو تغییر فاصله بین صفحات بلوری می‌تواند منجر به پهن شدگی قله‌های پراش گردد.

برای تعیین اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلور از رابطه ویلیامسون هال رابطه ۲-۹ می‌توان استفاده نمود [۳۷]. این رابطه به شکل زیر است:

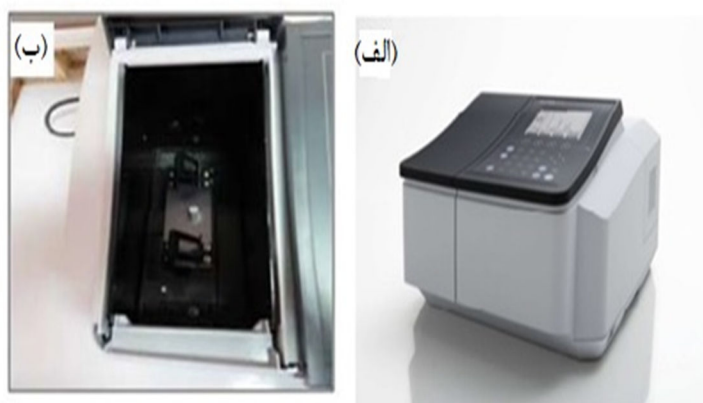
$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (۹-۲)$$

در این رابطه β پهنای قله پراش در نصف بیشینه، D اندازه بلورک، ε کرنش شبکه و λ طول موج مورد استفاده می‌باشند. اگر داده‌های مربوط به کمیت $\beta \cos \theta$ بر حسب کمیت $\sin \theta$ را برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را بدست آورده و نمودار $\beta \cos \theta - \sin \theta$ را بر این نقاط رسم کرد، سپس می‌توان از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدا آن اندازه متوسط بلورک‌ها را تعیین نمود.

۳-۳-۲ طیف نگاری عبوری-جذبی

جهت اندازه‌گیری طیف جذب و عبور یک نمونه می‌توان از طیف سنج نوری^۱ استفاده کرد (شکل ۳-۵). در نمونه پودری، پودرهای تهیه شده در یک حلال مناسب پخش شده و در سپس در محفظه‌ی کوارتز دستگاه قرار می‌گیرند. این دستگاه شامل دو جایگاه می‌باشد که در یک جایگاه نمونه تهیه شده (پودر حل شده در حلال مناسب) و در جایگاه دیگر حلالی که پودرها را در آن حل کردیم قرار می‌گیرد. با کمک این دستگاه می‌توان در گستره طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm با گام‌های یک نانومتر طیف عبور و جذب نمونه‌ها را اندازه‌گیری کرد. با استفاده از طیف جذب و عبور نمونه‌ها و روابط فیزیکی مربوطه می‌توان برخی از پارامترهای وابسته به ویژگی‌های نوری ماده از جمله گاف نواری نمونه را بدست آورد.

^۱ Ultraviolet-visible



شکل ۲-۷: الف) طیف نگار UV-Vis به کار رفته در این پایان نامه. ب) جایگاه‌های قرار گیری نمونه‌ها.

۲-۳-۴ دستگاه پرس

برای ساختن قرص با استفاده از نمونه‌های پودری از دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود شکل ۳-۶ استفاده شد. با استفاده از این دستگاه و همچنین استفاده از قالب‌های استوانه‌ای با قطر ۱۵ میلی‌متر می‌توان پودرها را به صورت قرص در آورد. قالب پر شده از پودر مورد نظر در جایگاه مخصوص قرار می‌گیرد و با استفاده از اهرم قرار گرفته بر روی دستگاه پرس با اعمال فشار به قالب، پودرها فشرده شده و به شکل قرص در می‌آیند.



شکل ۲-۸: دستگاه پرس موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳-۵ کوره

از کوره محفظه‌ای موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود برای خشک سازی اولیه محلول‌ها در روش سل-ژل و همچنین بازپخت پودرها و قرص‌های تهیه شده در این پایان نامه استفاده شد. (شکل ۳-۷) این کوره دارای دقت ۱ درجه سانتیگراد بوده و قابلیت برنامه ریزی با گام‌های دمایی و زمانی متفاوت را دارد. همچنین این کوره قابلیت تنظیم دما تا دمایی 1200°C را داراست.

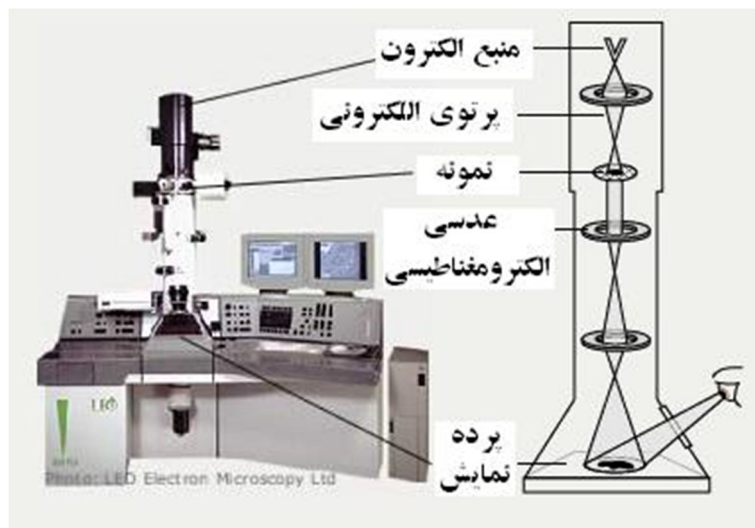


شکل ۲-۹: کوره‌های موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳-۶ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

اساس عملکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری مشابه میکروسکوپ‌های نوری است با این تفاوت که به جای پرتوی نور در آن از پرتوی الکترونی استفاده می‌شود. آنچه که می‌توان با کمک میکروسکوپ نوری مشاهده کرده بسیار محدود است؛ در حالی که با استفاده از الکترون‌ها به جای نور، این محدودیت از بین می‌رود. وضوح تصویر در TEM بیشتر از یک میکروسکوپ نوری است [۳۸]. با استفاده از TEM می‌توان جسمی به اندازه چند آنگستروم (10^{-10} متر) را مشاهده کرد. در واقع TEM نوعی پروژکتور نمایش اسلاید در مقیاس نانو است که در آن پرتویی از الکترون‌ها از حجم عبور داده می‌شود. الکترون‌هایی که از جسم عبور می‌کنند به پرده فسفرسانس برخورد کرده، سبب ایجاد تصویر از جسم بر روی پرده می‌شوند. قسمت‌های تاریک‌تر بیان‌گر این امر هستند که الکترون‌های کمتری از این

قسمت جسم عبور کرده‌اند (این بخش از نمونه، چگالی بیشتری دارد) و نواحی روشن‌تر، مکان‌هایی هستند که الکترون از آنها عبور کرده است (بخش‌های کم چگال‌تر). با این نوع میکروسکوپ حتی می‌توان نحوه قرار گرفتن اتم‌ها در یک ماده را بررسی کرد. با کمک یک منبع نور در بالای میکروسکوپ، الکترون‌ها گسیل و منتشر می‌شوند. الکترون‌ها از تیوب خلاء میکروسکوپ عبور می‌کنند. در میکروسکوپ‌های نوری از عدسی‌های شیشه‌ای برای متمرکز کردن نور استفاده می‌شود، در حالی که در TEM از عدسی‌های الکترومغناطیسی استفاده می‌شود تا الکترون‌ها را جمع و متمرکز ساخته به صورت یک پرتوی باریک گسیل نماید. تصویر حاصل می‌تواند مستقیماً توسط اپراتور مطالعه شود و یا با کمک یک دوربین، تصویربرداری شود.



شکل ۲-۱۰: میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM

آماده کردن نمونه نیز به دقت خاصی نیاز دارد. چگالی نمونه‌ای که با TEM بررسی می‌شود، باید به حدی باشد که اجازه دهد تا الکترون‌ها تا حدی از آن عبور کنند. راه‌های مختلفی برای تهیه این نوع نمونه وجود دارد. می‌توان برش‌های بسیار نازک از نمونه مد نظر تهیه کرد و آن را در یک پلاستیک، ثابت کرد یا اینکه آن را منجمد کرد. روش دیگر تهیه نمونه ایزوله کردن نمونه و مطالعه محلولی از مولکول‌ها یا ویروس‌های مورد نظر با کمک TEM است. همچنین می‌توان نمونه را با روش‌های مختلف رنگ کرد و با استفاده از نشانه‌گذاری، آن را مطالعه کرد. برای مثال، فلزات سنگین رنگ شده مانند

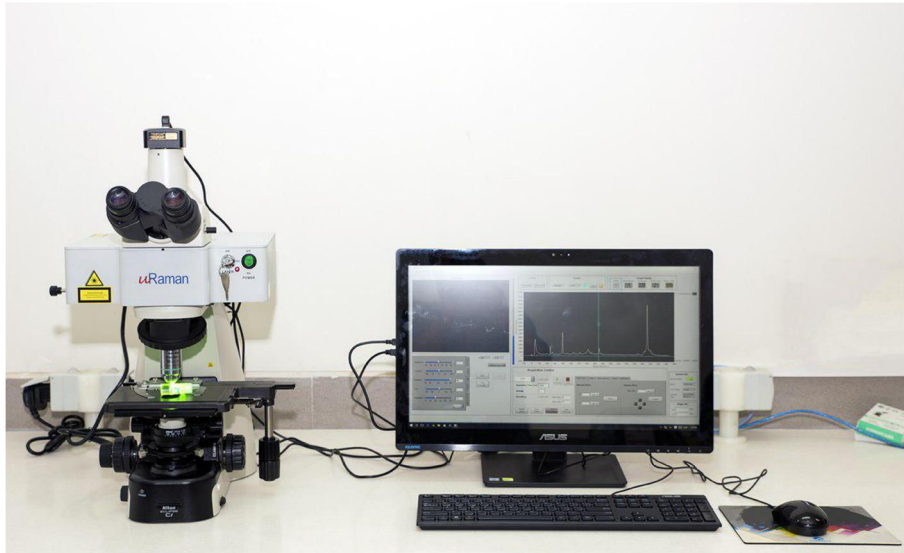
اورانیوم و سرب، الکترون‌ها را به خوبی متفرق می‌کنند و کنتراست نمونه را در زیر میکروسکوپ بهبود می‌بخشند [۳۸-۴۰].

۲-۳-۷ طیف سنجی رامان

در طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهم کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیر الاستیک می‌شود. در آزمایش‌های طیف سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج روی نمونه متمرکز می‌شود و عموماً لیزر به عنوان چشمه تکفام شدت بالا به کار می‌رود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهم کنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهم کنش می‌کنند، به طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی^۱ گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیر الاستیک پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موج‌های بیشتر یا کمتر جا به جا می‌شود. جا به جایی به طول موج‌های بیشتر غالب است و این پراکندگی را پراکندگی استوکس می‌گویند. اتفاقی که در اینجا می‌افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروه عاملی برهمکنش می‌کند و الکترون را به یک حالت مجازی برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت مجازی به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌یابد. این باعث می‌شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکار سازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتم‌های مولکول و محیط آن دارد. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی سطح، درون

^۱ Rayleigh scattering

یک مایع یا در هوا استفاده کرد [۴۱-۵۰]. شکل ۳-۱۲ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.

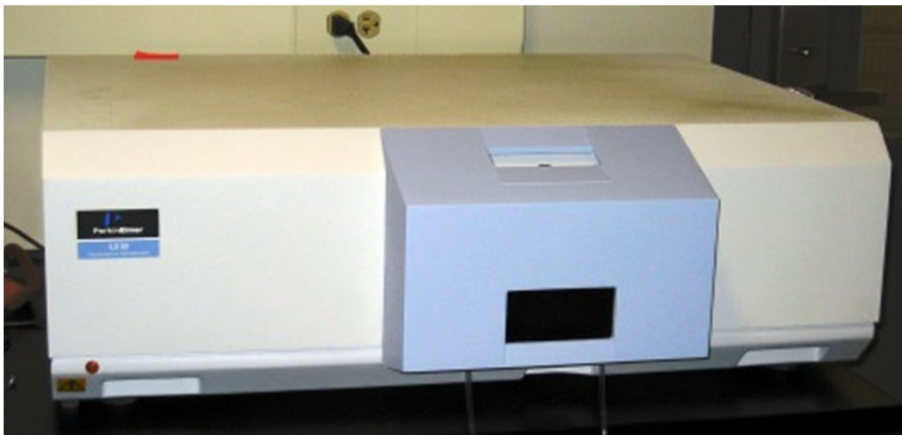


شکل ۲-۱۱: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳-۸ طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)

فوتولومینسانس یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، که در آن برانگیختگی نمونه توسط فوتون‌ها انجام می‌شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس می‌باشند. در فرایند لومینسانس، الکترون‌های ماده هدف که در شرایط معمول در تراز انرژی پایه به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت‌های پر انرژی‌تر برانگیخته می‌رود. در بازگشت الکترون‌های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور فوتون منتشر می‌شود. به طور معمول انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی فوتون‌های گسیل شده بیشتر است. از آن جهت که فرآیند لومینسانس در دماهای معمولی می‌تواند اتفاق بیفتد، به فوتون ساطع شده، فوتون سرد هم گفته می‌شود. در این تحقیق برای اندازه‌گیری طیف PL نمونه‌ها از دستگاه موجود در پژوهشکده نانو دانشگاه

صنعتی شریف که قابلیت ثبت طیف PL در محدوده طول موجی $200-1000\text{ nm}$ را دارد استفاده گردید [۵۱].

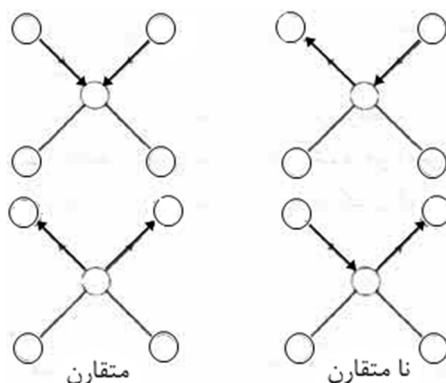


شکل ۲-۱۲: دستگاه اندازه گیری طیف PL موجود در پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی شریف.

۲-۳-۹ طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه (FT-IR)

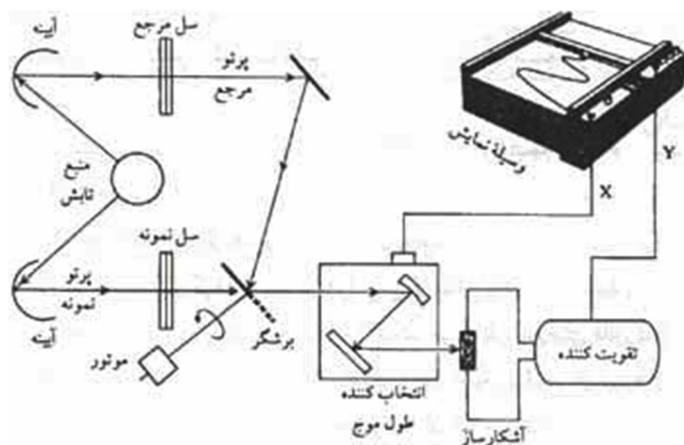
طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی قله‌های بیشینه و کمینه دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی و خمشی نامیده می‌شوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شود (شکل ۳-۱۲). هر گاه یک نیم تناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه‌جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان می‌نماید. این نوسان باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمز می‌گردد و به همین علت آن را فعال مادون

قرمز می‌نامند. در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف حرکت می‌کنند که در این صورت تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول به وجود نمی‌آید و به همین علت آن را غیرفعال مادون قرمز می‌نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می‌گذارد. لذا در قطبش پذیری مولکول تغییر حاصل می‌شود و این حالتی است که در طیف سنجی رامان مورد توجه قرار می‌گیرد [۵۲].



شکل ۲-۱۳: ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن در یک مولکول [۵۲].

برهم‌کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول این است که گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف الکترومغناطیسی ناحیه بین $0.8 \mu\text{m}$ تا $400 \mu\text{m}$ مربوط به ناحیه مادون قرمز است ولی ناحیه‌ای که جهت تجزیه شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بین $0.8 \mu\text{m}$ تا $50 \mu\text{m}$ است. ناحیه بالاتر از $50 \mu\text{m}$ را ناحیه مادون قرمز دور، ناحیه بین $0.8 \mu\text{m}$ تا $2/5 \mu\text{m}$ ناحیه مادون قرمز نزدیک و ناحیه بین $8 \mu\text{m}$ تا $25 \mu\text{m}$ را ناحیه اثر انگشت می‌نامند. هر جسم در این ناحیه یک طیف مخصوص به خود دارد که برای شناسایی گروه‌های عاملی آن به کار می‌رود. اجزای اصلی موجود در یک طیف سنج مادون قرمز در شکل ۴-۱۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲-۱۴ : نمودار ساده یک طیف سنج مادون قرمز [۵۲].

برای شناسایی کیفی یک نمونه مجهول، نوع گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن، طیف مادون قرمز نمونه را رسم نموده و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف IR اجسام را نشان می‌دهند، طول موج یا عدد موج گروه‌ها و پیوندها را شناسایی می‌کنند. در طیف سنجی معمولی IR، طیف الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی تا مادون قرمز گسترده می‌شود. سپس بخش کوچکی از آن بر حسب فرکانس یا طول موج به آشکارساز رسیده و ثبت می‌شود. در این حالت طیف به دست آمده، در محدوده فرکانس یا طول موج ثبت خواهد شد. ویژگی FT-IR این است که تمام طول موج‌های ناحیه طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تابیده می‌شود. در حالی که در روش‌های پاشنده تنها بخش کوچکی از طول موج‌ها در یک زمان به نمونه می‌رسند. بنابراین سرعت، قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به نویز در روش تبدیل فوری برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش معمولی IR دارد [۵۳]. برخی اطلاعاتی که می‌توان از طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) بدست آورد شامل موارد ذیل است: شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن. برای تعیین مقادیر بسیار کم یون هیدروژن فسفات در هیدروکسی آپاتیت که در اعضاء مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۳]. همچنین برای آنالیز برخی داروهای حاوی نانو ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۴].

شکل ۵-۱۲ تصویری از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه (FT-IR) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.

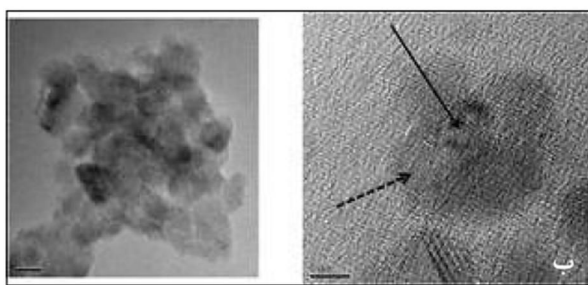


شکل ۲-۱۵: دستگاه طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه (FT-IR) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

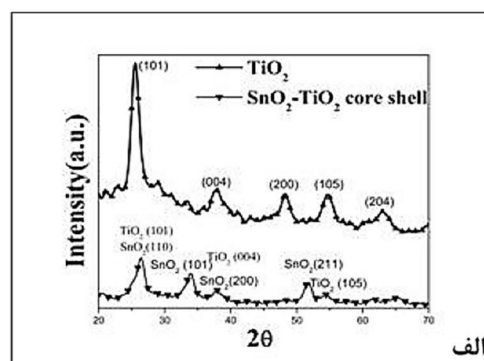
فصل سوم : مروری بر گزارش های مربوط به هسته-پوسته

اکسید قلع و اکسید تیتانیوم ($\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$)

در سال ۲۰۱۲ آقای چتری و همکاران^۱ خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت های $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ تهیه شده با روش سل-ژل را مورد بررسی قرار دادند [۵۵]. الگوهای پراش اشعه X (XRD) نمونه‌ها بررسی و حضور هر دو فاز SnO_2 و TiO_2 در نمونه‌ها تایید شد. تصاویر HRTEM^۲ شواهد روشنی را از تشکیل ساختار نانو کامپوزیت هسته-پوسته در نمونه نشان داد. خواص اپتیکی TiO_2 و ساختار نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ مورد مطالعه قرار گرفت و با استفاده از طیف های جذبی در ناحیه مرئی فرابنفش (UV - Vis) و (PL) و طیف نگاری مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)^۳ عملکرد ساختار نانو کامپوزیت به عنوان یک عامل کاتالیزوری در مقایسه با نانو ساختار هسته TiO_2 بررسی گردید. در این کار تجزیه‌ی ۲-پروپانول به عنوان عامل فتوکاتالیستی گزارش شده است. در شکل ۳-۱ (الف)، الگوهای XRD نمونه‌ها نشان داده شده است. در الگوی پراش $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ دو قله (۱۱۰) ساختار SnO_2 و (۱۰۱) ساختار TiO_2 حضور دارند. در شکل ۳-۱-ب تصاویرهای HRTEM نمونه‌ها که نشان داده شده است.



(ب) تصاویر HRTEM نمونه‌ها [۵۵].



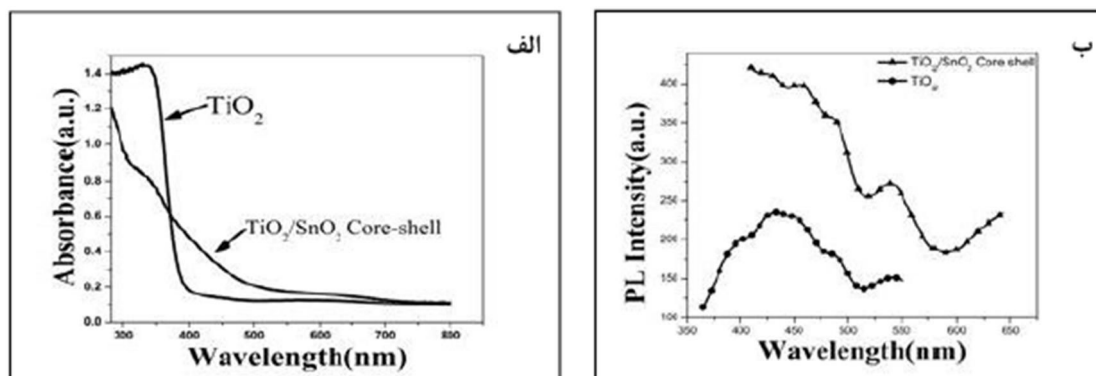
شکل ۳-۱: (الف) الگوی پراش اشعه X

^۱ Pawan Chetri

^۲ High-resolution transmission electron microscopy

^۳ Fourier-transform infrared spectroscopy

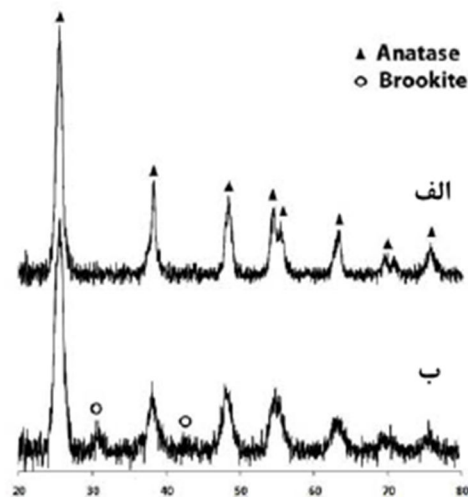
طیف‌های جذب نمونه‌ها در شکل ۳-۲-الف نشان داده شده است. یک جذب قوی در ناحیه فرابنفش برای هسته TiO_2 و هسته-پوسته $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ در طیف جذب نمونه‌ها دیده می‌شود. در شکل ۳-۲-ب طیف‌های PL هسته-پوسته $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ نشان داده شده است. قله لبه جذب در نمونه TiO_2 در طول موج ۳۷۵ نانومتر نشر پیدا کرده و سپس به طور کامل در ساختار هسته پوسته $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ فرو نشسته است [۵۶-۵۷].



شکل ۳-۲: (الف) طیف‌های جذب. (ب) طیف‌های PL نمونه‌ها [۵۵].

در سال ۲۰۱۲ شندی و همکاران^۱ نشان دادند که ساختار کامپوزیت هسته پوسته $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ ، خواص فیزیکی و شیمیایی بهتری نسبت به هسته TiO_2 و پوسته SnO_2 جداگانه دارد [۵۸]. در این پژوهش نانو ذرات TiO_2 از طریق روش هیدروترمال آماده شده و نانو لوله های SnO_2 بر روی سطح نانو ذرات TiO_2 با روش سل-ژل به عنوان پوسته انباشت شدند. آنها از اسید استیک و اسید نیتریک برای کاهش pH استفاده کردند. الگوهای XRD نمونه‌ها در شکل ۳-۳ (الف) برای نمونه شامل اسید استیک و در شکل ۳-۳ (ب) برای نمونه شامل اسید نیتریک نشان داده شده است. شکل ۳-۴ الگوهای XRD نمونه‌های ST10، ST15 و ST20، که نسبت Ti به Sn^{4+} در آن‌ها به ترتیب برابر با ۱:۱، ۱:۱/۵ و ۱:۲ می‌باشد، و در دمای 500°C که به مدت یک ساعت بازپخت شده‌اند، را نشان می‌دهد. در

شکل ۳-۴-الف که با نسبت مولی ۱:۱ تهیه شده، قله پراش فاز آناتاز TiO_2 را نشان می‌دهد که بیانگر این است که ضخامت پوسته به اندازه کافی نیست تا قله پراش $SnO_2 - TiO_2$ ایجاد شود.



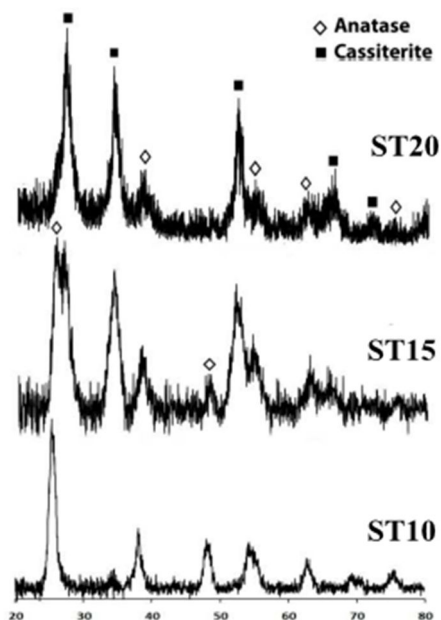
شکل ۳-۳: الگوی XRD از پودر TiO_2 (الف): شامل استیک اسید (ب): شامل نیتریک اسید [۵۸].

اما در نمونه های ST15 و ST20 تمام قله های فاز آناتاز TiO_2 و کاستریت^۲ SnO_2 وجود دارند. تحلیل نتایج XRD به وضوح بلورهای SnO_2 را نشان می‌دهد که اندازه متوسط آن حدود ۶-۸ نانومتر است که با استفاده از معادله شرر تخمین زده شده است. طیف (FTIR) اندازه گیری شده برای نمونه های TiO_2 و ST10 و ST20 در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. در همه نمونه ها نوارهای در موقعیت حدود 3400 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} به دلیل مد ارتعاشی O-H ناشی از جذب آب می‌باشند. در نمونه ی TiO_2 نوار پهن در محدوده 400 cm^{-1} تا 800 cm^{-1} مربوط به مد های ارتعاشی Ti-O و Ti-O-Ti است. نوارها در ناحیه 1330 cm^{-1} - 1570 cm^{-1} به حضور گروه های آلی نسبت داده می‌شود. طیف IR نمونه های ST10 و ST20 نوارهای جدیدی در حدود 615 cm^{-1} را نشان می‌دهد که به مد

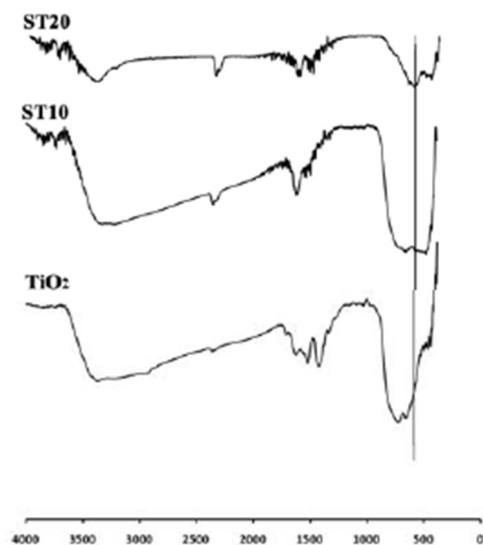
^۱ Soraia Khoby-Shendy

^۲ Cassiterite

ارتعاش ترکیبی O-Sn-O در SnO_2 مربوط شود. در حالی که نوار 1400cm^{-1} به ارتعاش پیوند Ti-O نسبت داده می‌شود [۵۹-۶۲].

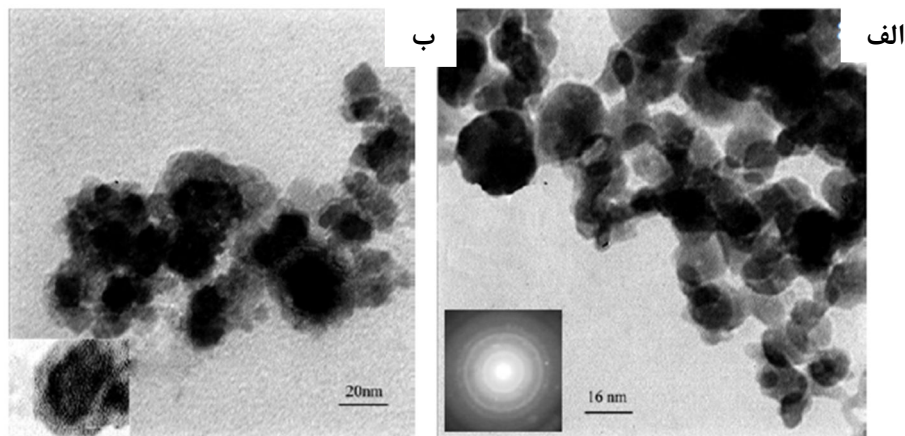


شکل ۳-۴: الگوهای XRD نمونه‌های ST15، ST10 و ST20 [۵۸].



شکل ۳-۵: طیف‌های FTIR از نمونه‌های ST15-ST10-ST20 [۵۸].

در شکل ۳-۶ تصاویر TEM از نانو ذرات $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ نشان داده شده است. در واقع SnO_2 پوشش داده شده روی سطح TiO_2 به شکل ساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ درآمده و ذرات TiO_2 توسط لایه نازکی از SnO_2 محصور شده است. همچنین مقایسه در این شکل‌ها نشان می‌دهد که نمونه ST10 نسبت به ST20، نسبت هسته-پوسته بالاتری دارد. در ضمیمه‌ی شکل ۳-۶-الف الگوی ED ثبت شده برای نمونه $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ نشان داده شده است. که در آن حلقه‌های منتشر شده نشان می‌دهد که این نمونه بس بلور است.

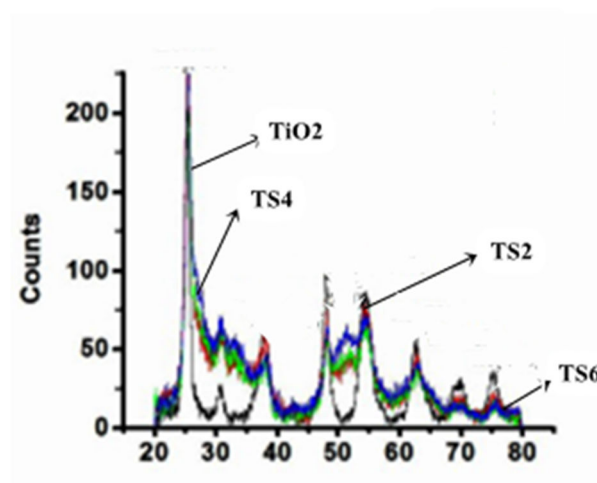


شکل ۳-۶: TEM از نمونه‌های ST10-ST20 [۵۸].

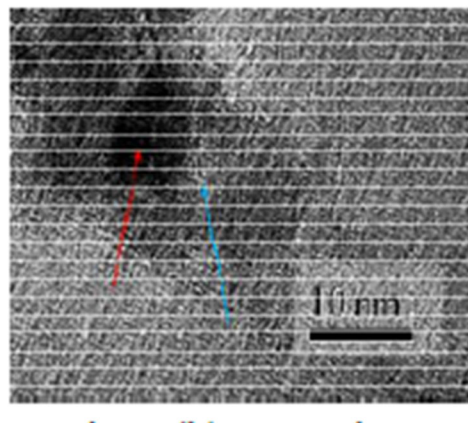
در سال ۲۰۱۳ آقای باسیاچ^۱ و همکاران هسته-پوسته $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ را با روش سل-ژل تهیه کردند. در این کار محلول SnO_2 را با سه غلظت مختلف 0.2M - 0.4M - 0.6M برای پوسته در نظر گرفته شد [۶۰-۶۱]. شکل ۳-۷ الگوی پراش XRD برای هسته TiO_2 و سه هسته-پوسته $\text{TS6}(0.6\text{M}, \text{Sn}^{2+})$ و $\text{TS4}(0.4\text{M}, \text{Sn}^{2+})$ و $\text{TS2}(0.2\text{M}, \text{Sn}^{2+})$ را نشان می‌دهد.

قله‌های پراش TiO_2 در زوایای $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 63^\circ, 69^\circ, 75^\circ$ از صفحات بلورهای (101) ، (004) ، (200) ، (105) ، (204) ، (220) ، (215) و سه ساختار

هسته-پوسته یافت می‌شوند. همچنین دو قله پراش مربوطه ساختار SnO_2 در الگوی پراش نانوساختار های هسته-پوسته نیز یافت می‌شوند که نشان دهنده حضور SnO_2 در نمونه هسته-پوسته است. شکل ۲-۸ تصویر TEM از نانوساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ را نشان می‌دهد که قسمت تیره هسته و قسمت روشن پوسته را مشخص می‌کند. اندازه هسته ۱۵ نانومتر و ضخامت پوسته ۲۰ نانومتر گزارش شده است.

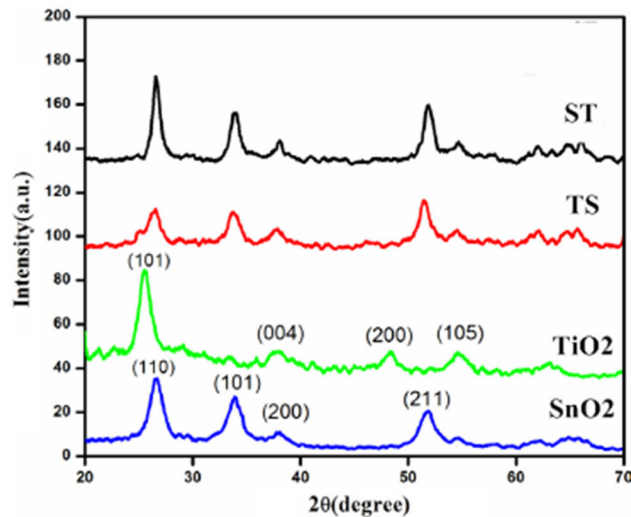


شکل ۳-۷: الگوی XRD [۶۰].



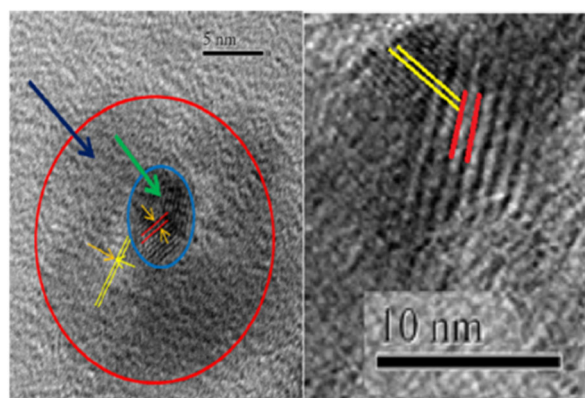
شکل ۳-۸: تصویر XRD ساختار هسته پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ [۶۲].

در ادامه چتری و همکاران در سال ۲۰۱۴ هسته-پوسته ST (هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$) و TS (هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$) را سنتز و مورد بررسی قرار دادند [۶۴]. قله‌های پراش نمونه‌ها تشکیل فاز روتیل SnO_2 و فاز آناتاز TiO_2 را نشان داد (شکل ۳-۹).

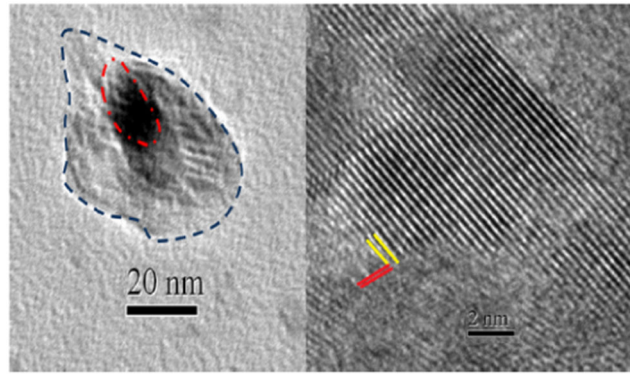


شکل ۳-۹: الگوهای پراش XRD نمونه‌های ST ، TS ، SnO_2 و TiO_2 [۶۴].

شکل‌های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ تصاویر TEM با وضوح بالا از ST و TS را نشان می‌دهد. در این تصاویر، اطراف نانوساختار هسته یک لایه پوشش، تحت عنوان پوسته قرار می‌گیرد. از تصاویر TEM ضخامت متوسط پوسته در حدود ۱۰ nm برای هسته-پوسته TS و ۱۲ nm برای هسته-پوسته ST بدست آمد.

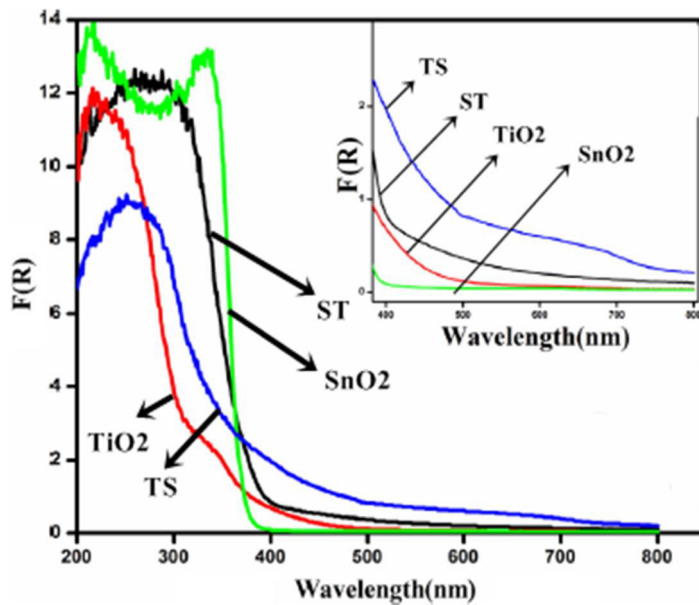


شکل ۳-۱۰: تصاویر TEM هسته پوسته TS که محدوده هسته و محدوده پوسته را نشان می‌دهد [۶۴].



شکل ۳-۱۱: تصاویر TEM هسته پوسته ST که محدوده هسته و محدوده پوسته را نشان می‌دهد [۶۴].

خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه UV-Vis و اندازه‌گیری بازتاب R از نمونه‌ها بررسی شد. مقدار $F(R)$ با استفاده از تابع کوبلکا-مانک (رابطه ۱-۳) محاسبه شد. تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است.

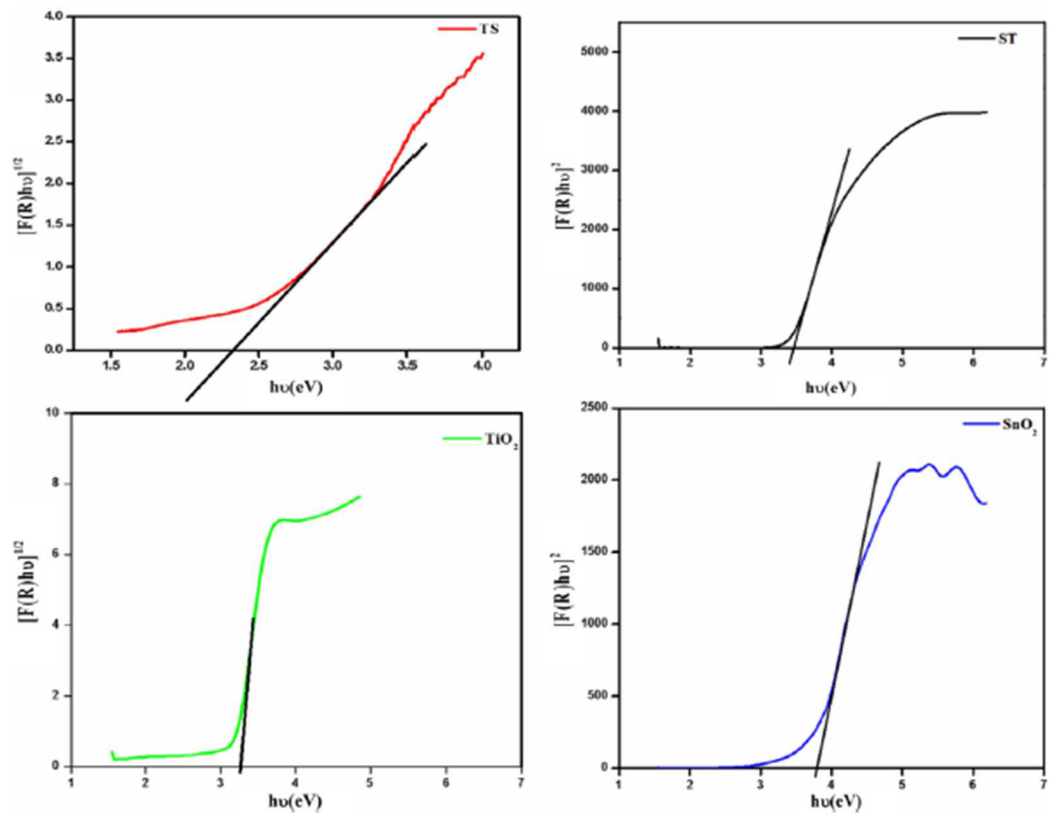


شکل ۳-۱۲: تابع جذب کوبلکا-مانک در برابر طول موج TS، ST، TiO_2 و SnO_2 برای مقایسه بهتر تغییرات این تابع در عدد طول موجی ۴۰۰-۸۰۰ nm نیز در داخل این شکل نشان داده شده است [۶۴].

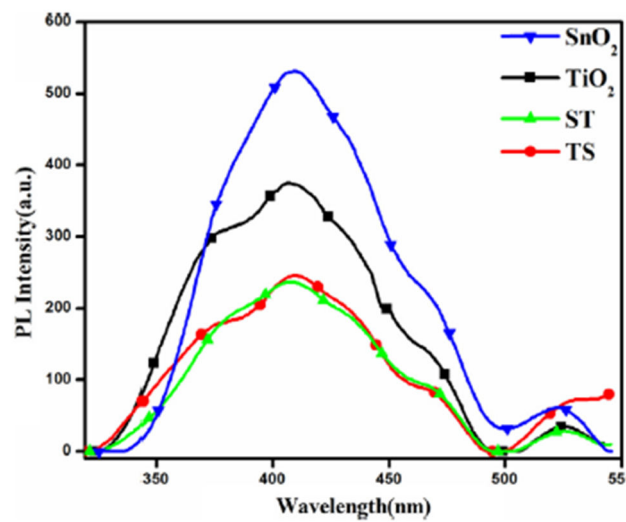
با توجه به این شکل بیشینه جذب برای نمونه TS در طول موج ۲۵۲ نانومتر بوده در حالی که برای نمونه TiO_2 دو قله جذب در طول موج های ۲۳۰ نانومتر و ۳۴۰ نانومتر دیده می‌شود. قله اصلی برای

نمونه TS نسبت به قله اصلی TiO_2 جا به جا شده است. نواقص ایجاد شده در ساختار بلوری ممکن است به دلیل عدم تطابق ثابت شبکه به واسطه پوشش SnO_2 روی TiO_2 و عدم تطابق ثابت شبکه پوشش TiO_2 روی SnO_2 باشد. حضور قله جذب پوسته با توجه به قله جذب هسته، تشکیل هسته-پوسته را تایید می‌کند. قله‌های SnO_2 در TS و قله‌های TiO_2 در ST به این علت که از تشکیل پوسته به تنهایی یا نانو ذرات $Ti_xSn_{1-x}O_2$ و $Sn_xTi_{1-x}O_2$ جلوگیری می‌کند، مشاهده نشد. نتایج این بررسی نشان داد خواص اپتیکی ST به SnO_2 و خواص اپتیکی TS به TiO_2 شباهت دارد. که به این معنی است که خواص اپتیکی هسته-پوسته بیشتر تحت تاثیر هسته است. در ناحیه طول موج مرئی، TS جذب بالایی را نسبت به ST، TiO_2 و SnO_2 نشان داد. گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از معادله کوبلکا-مانک محاسبه شد (شکل ۳-۱۲). TiO_2 یک ماده با گاف نواری غیر مستقیم و گاف نواری SnO_2 مستقیم است پس برای TS گاف غیر مستقیم و برای ST گاف نواری مستقیم محاسبه شدند. گاف نواری TS کم تر از TiO_2 و گاف نواری ST فقط کمی کمتر از SnO_2 بدست آمد که این به وجود تهی جاهای اکسیژن در TS نسبت داده شد [۶۵].

طیف PL نمونه‌ها در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. مقایسه نتایج نشان داد که شدت قله‌ی PL در ناحیه طول موجی حدود ۴۲۵ nm برای نمونه‌های ST و TS کمتر از نمونه‌های SnO_2 و TiO_2 می‌باشد.



شکل ۳-۱۳: نمودارهای محاسبه گاف نواری نمونه‌های TS، ST، SnO₂ و TiO₂ [۶۴].



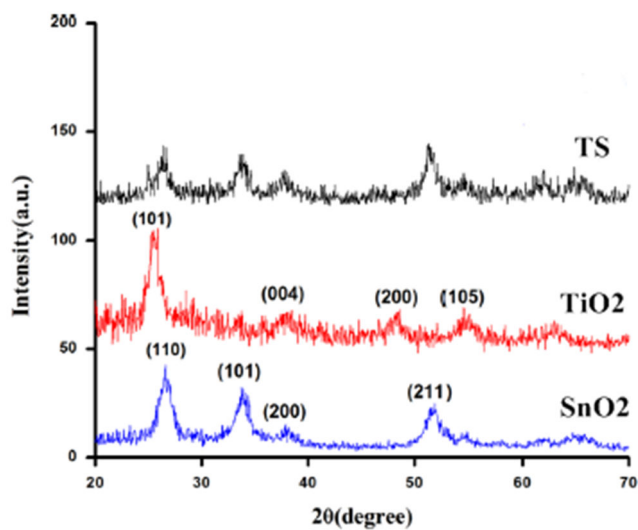
شکل ۳-۱۴: طیف سنجی PL نمونه‌های ST، TS، TiO₂ و SnO₂ [۶۴].

چتری و همکاران هسته-پوسته TS را که به روش سل-ژل آماده شد مورد بررسی دقیق تر قرار دادند [۶۶]. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در شکل ۳-۱۵ نشان می‌دهد که TiO_2 در فاز آناتاز و SnO_2 در فاز روتیل متبلور شده‌اند. طرح پراش نمونه TS حضور قله‌های مربوط به TiO_2 و SnO_2 را نشان داد. اندازه متوسط بلورک‌ها با فرمول شرر (رابطه ۲-۵) محاسبه گردید. مقدار کرنش شبکه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۹) بدست آمد. نتایج بدست آمده در جدول ۲-۱ ذکر شده است.

جدول ۲-۱: پارامترهای استخراج شده از طرح پراش اشعه X و اندازه‌گیری‌های مغناطیسی [۶۶].

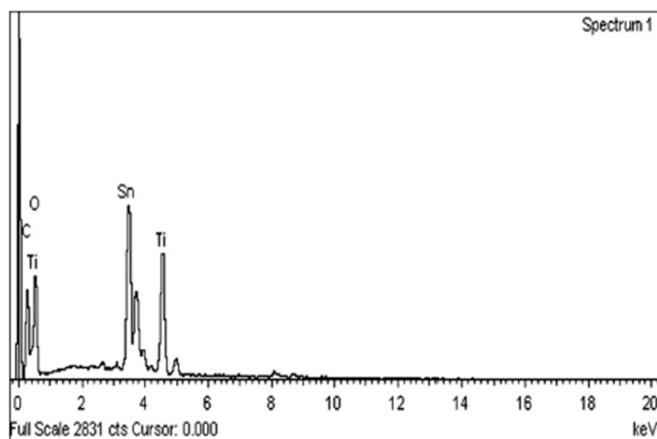
System	Crystallite size (nm)	Microstrain	Saturation magnetization (emu/g)	Coercivity (Oe)	Remanence (emu/g)
TS	13.31	0.0097	0.20	190	1.7×10^{-2}
TiO_2	6.76	0.05	3.47×10^{-4}	75	2×10^{-5}
SnO_2	6.36	0.05	0.10	218.5	1.1×10^{-2}

نتایج بدست آمده نشان داد که اندازه متوسط بلورک برای نمونه SnO_2 و TiO_2 کمتر از نمونه TS است. این بدان معناست که SnO_2 پوشش داده شده روی TiO_2 اندازه بلورهای TS را نسبت به TiO_2 خالص افزایش می‌دهد. اندازه بلورک پوسته (SnO_2) به اندازه بلورک هسته (TiO_2) افزوده می‌شود به طوری که اندازه بلورک TS افزایش می‌یابد.



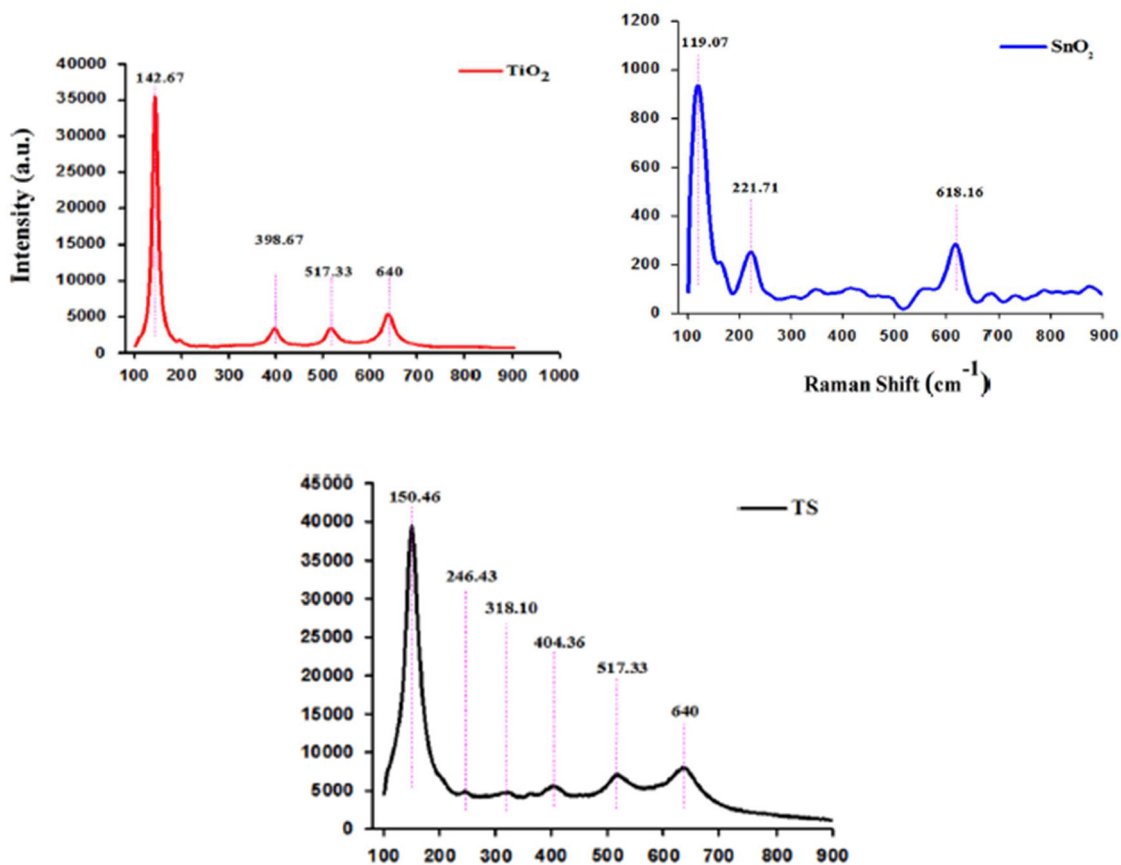
شکل ۳-۱۵: طرح پراش XRD نمونه‌های TiO_2 ، SnO_2 و TS [۶۶].

آن‌ها با استفاده از تصاویر TEM با وضوح بالا، اندازه هسته را حدود ۸ نانومتر و ضخامت متوسط پوسته را ۱۰ نانومتر گزارش کردند. شکل ۳-۱۶ نشان دهنده طیف EDX برای نمونه TS است که حضور تمام عناصر سازنده در نانو کامپوزیت هسته-پوسته را تایید می‌کند.



شکل ۳-۱۶: طیف EDX از TS [۶۶].

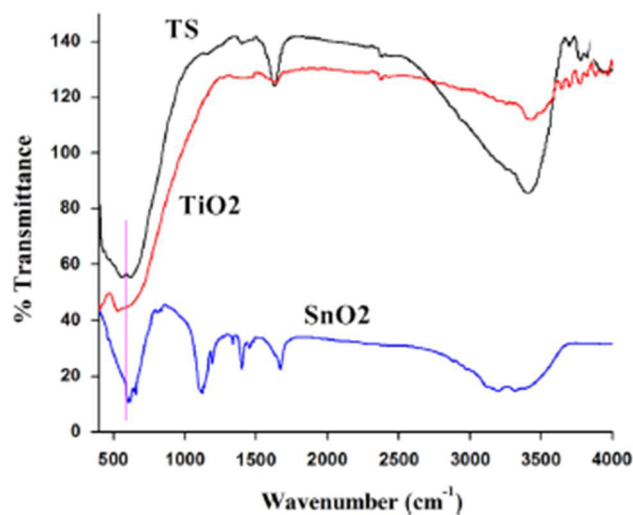
طیف سنجی رامان یک ابزار کارآمد برای بررسی مد ارتعاشی درون شبکه بلوری است. طیف رامان تمام نمونه‌ها در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۷: طیف های رامان اندازه گیری شده برای نمونه های SnO_2 ، TiO_2 و TS [۶۶].

در طیف رامان نمونه TS وجود یک قله اضافی به علت ترکیب SnO_2 و TiO_2 در سطح می باشد. اکثر قله های طیف رامان نمونه TS با توجه به قله های اصلی موجود در SnO_2 و TiO_2 جا به جا شده اند که این تغییر را می توان با اصل عدم قطعیت هایزنبرگ درک کرد. با افزایش اندازه ذرات، انرژی فونون کاهش می یابد. این فونون کم انرژی با فونون تابشی برهم کنش می کند چنان که فونون پراکنده شده انرژی بیشتری نسبت به فونون هایی دارد که از ذرات کوچک پراکنده می شوند. به این ترتیب قله مربوطه به سمت عدد موج بالاتر جا به جا می شود. به این ترتیب افزایش در اندازه بلورک TS که از داده های الگوی XRD به دست آمد، با طیف سنجی رامان نیز تایید می شود. دو قله آخر در طیف رامان TS نسبت به قله متناظر در طیف رامان نمونه TiO_2 خالص بدون تغییر باقی مانده است که

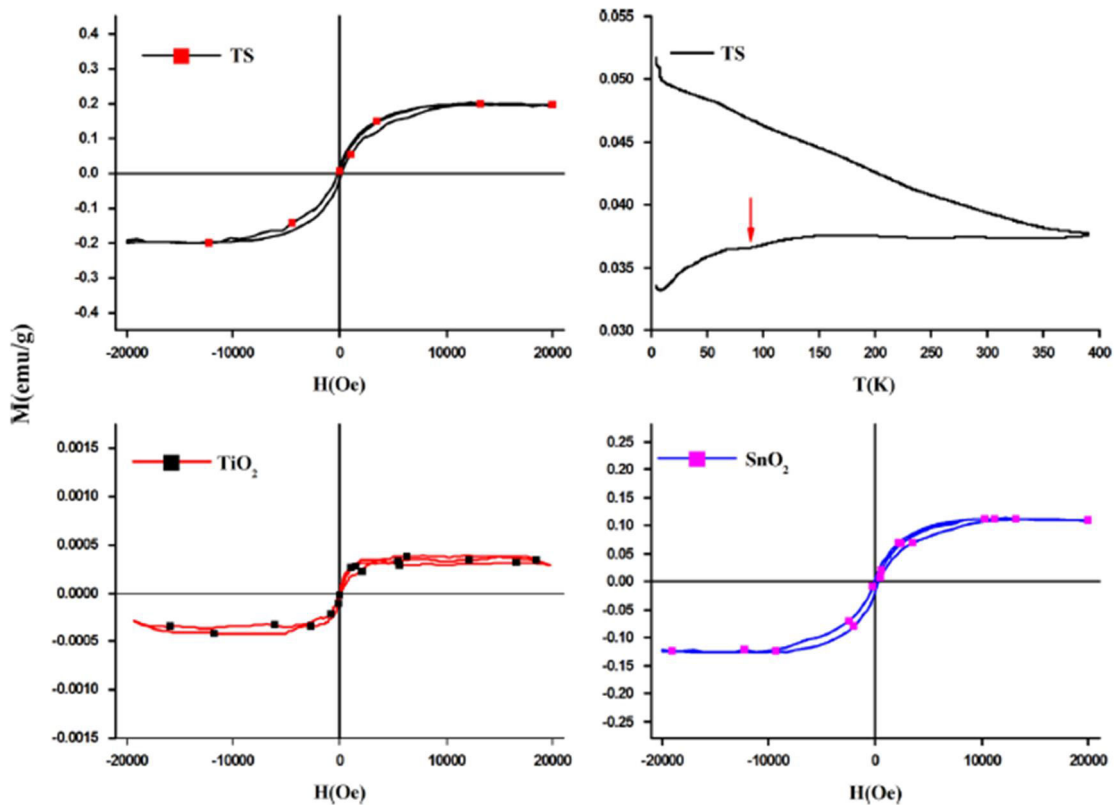
ممکن است به دلیل این باشد که این دو قله در تغییر اندازه بلورک بی تاثیر بوده اند. شکل ۳-۱۸ طیف های FTIR نمونه های TS، SnO₂ و TiO₂ را نشان می دهد. بررسی طیف های بدست آمده نشان می دهد که نمونه TiO₂ طیف وسیعی از ارتعاش ها از ۴۷۰ cm⁻¹ تا ۶۶۰ cm⁻¹ را ایجاد می کند. این طیف وسیع از عبور می تواند به دلیل ارتعاش مربوط به پیوند Ti-O در شبکه TiO₂ و TiO₂O₃ باشد [۶۶-۶۷]. در مورد SnO₂ محدوده ارتعاش Sn-O از ۴۶۰ cm⁻¹ تا ۶۶۰ cm⁻¹ است. قله های تیز SnO₂ در موقعیت های ۴۶۳ cm⁻¹، ۶۰۴ cm⁻¹، ۶۱۶ cm⁻¹، ۶۴۴ cm⁻¹ و ۶۵۶ cm⁻¹ هستند. طیف FTIR نمونه TS نشان دهنده ارتعاش هر دو پیوند Sn-O و Ti-O می باشد. محدوده ارتعاش در مقایسه با SnO₂ و TiO₂ افزایش یافته که بین ۴۲۰ cm⁻¹ تا ۷۰۰ cm⁻¹ گسترش یافته است. این طیف گسترده عبور می تواند به دلیل حضور نواقص بلوری باشد. این نقص ها ممکن است به دلیل عدم انطباق پیوندها در فصل مشترک رخ داده باشند.



شکل ۳-۱۸ : طیف FTIR اندازه گیری شده برای نمونه های SnO₂، TiO₂ و TS [۶۶].

شکل ۳-۱۹ منحنی (M-H) را برای نمونه های SnO₂، TiO₂ و TS در دمای ۳۰۰K نشان می دهد. بررسی این شکل نشان می دهد تمام نمونه ها دارای پسماند در دمای اتاق می باشند. افزایش مغناطش

در نمونه TS می‌تواند به علت جهت‌گیری دوباره اسپین ناشی از برهم‌کنش اسپین-اسپین بین دو قطبی‌های Sn-O و Ti-O باشد. نمونه TiO_2 مغناطش اشباع خیلی ضعیفی دارد در حالی که نمونه SnO_2 خالص مغناطش اشباع بالاتری را نشان می‌دهد. اشباع مغناطیسی نمونه TS حتی نسبت به اشباع مغناطیسی نمونه‌های TiO_2 و SnO_2 بالاتر است. این بدان معناست فصل مشترک هسته-پوسته اثر اضافی در خاصیت مغناطیسی دارد. برهم‌کنش فرو مغناطیس در نمونه TiO_2 ضعیف‌تر از نمونه SnO_2 است.

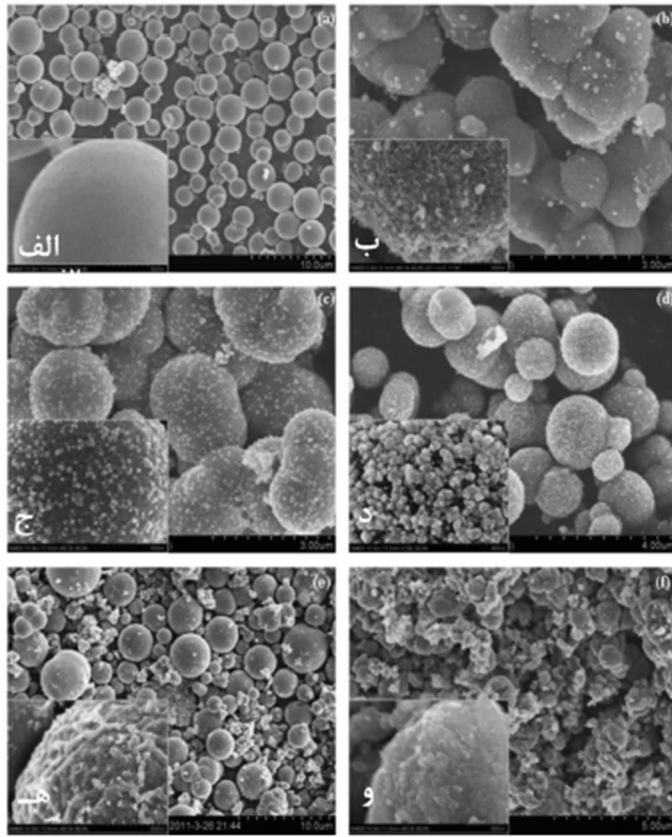


شکل ۳-۱۹: منحنی M-H برای TiO_2 ، SnO_2 و TS [۶۶].

طیف رامان نمونه TS شامل قله‌های نمونه TiO_2 و SnO_2 است و بیشتر قله‌ها مربوط به هسته یعنی TiO_2 می‌باشند. در نمونه TS شش قله مشاهده می‌شود که چهار قله متعلق به TiO_2 و یک قله متعلق به SnO_2 بوده و قله دیگر به دلیل فصل مشترک هسته-پوسته رخ داده است.

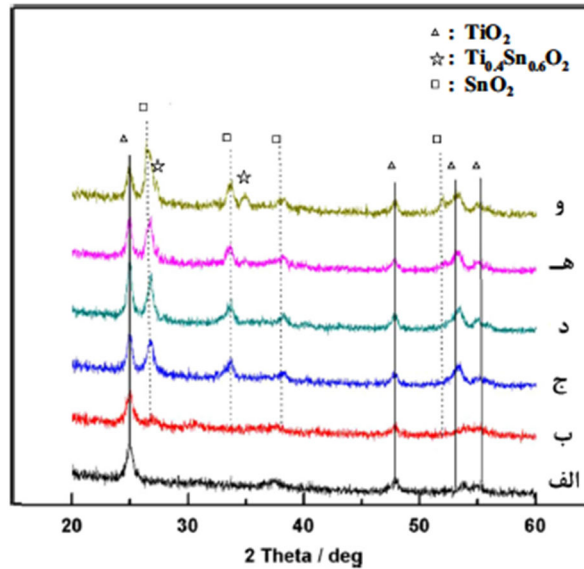
اولین بار در سال ۲۰۱۴ میکرو کره‌های هسته-پوسته TiO_2 - SnO_2 توسط آقای پانگ و همکاران^۱ به عنوان الکتروود برای سلول‌های خورشیدی حساس استفاده شد و بازدهی ۶/۵۴٪ را نشان داد [۷۰]. شکل ۳-۲۰ تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مولی مختلف (Sn:Ti) در دمای 200°C به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. تصاویر SEM (شکل ۳-۲۰-الف) ثبت شده میکرو کره‌های TiO_2 با سطح صاف به وضوح دیده می‌شوند که قطر آنها حدود ۳-۵ میکرومتر است. پس از آنکه Sn وارد واکنش می‌شود، تعداد ذرات بیشتری جمع شده و یک لایه سخت روی سطح تشکیل می‌شود. (شکل ۳-۲۰-ب) با افزایش نسبت Sn:Ti اندازه نانوذرات به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. میکرو کره‌های TiO_2 به طور کامل با یک لایه ذرات پوشیده شده و منجر به تشکیل یک میکرو کره هسته-پوسته با هسته TiO_2 و پوسته SnO_2 می‌شوند (شکل‌های ۳-۲۰-ج و ۳-۲۰-د). هنگامی که نسبت Sn:Ti بیشتر افزایش می‌یابد نانوذرات بر روی سطح میکرو کره TiO_2 قرار نمی‌گیرند. همانطور که شکل ۳-۲۰-ه دیده می‌شود هنگامی که نسبت Sn:Ti برابر ۴ به ۵ شود چند ساختار هسته-پوسته ای ایجاد می‌شود (شکل ۳-۲۰-و). شکل ۳-۲۱ الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مولی مختلف Sn:Ti نشان داده شده است. در شکل ۳-۲۱-الف تمام قله‌ها ساختار آنتاز TiO_2 مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۳-۲۱-ب و ۳-۲۱-د با افزایش نسبت Sn:Ti تشکیل قله‌هایی مربوط به تشکیل فاز SnO_2 به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابند. فاز ثانویه $\text{TiO}_4\text{SnO}_6\text{O}_2$ زمانی که نسبت Sn:Ti افزایش می‌یابد در الگوی پراش، شناسایی شد.

^۱ Aiying Pang



شکل ۳-۲۰: تصاویر SEM نمونه های سنتز شده را در نسبت های مولی مختلف از Sn : Ti در دمای ۲۰۰°C به مدت

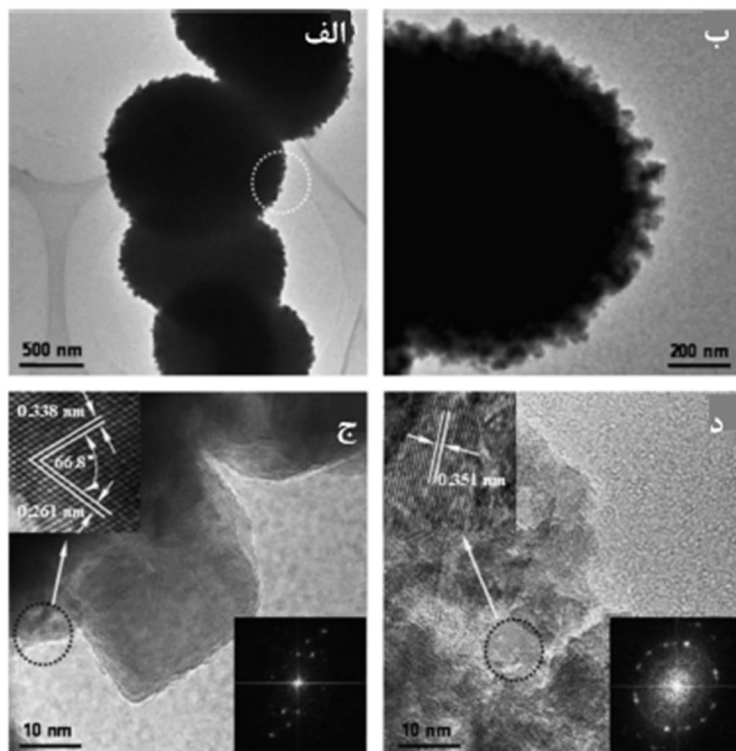
۲۴ ساعت نشان می دهد. الف) $\frac{1}{5}$ ، ب) $\frac{2}{5}$ ، ج) $\frac{3}{5}$ ، د) $\frac{4}{5}$ ، هـ) $\frac{1}{5}$ ، و) $\frac{4}{5}$. [۷۰]



شکل ۳-۲۱: الگوهای XRD نمونه های سنتز شده را در نسبت های مولی مختلف از Sn : Ti در دمای ۲۰۰°C به

مدت ۲۴ ساعت نشان می دهد. الف) $\frac{1}{5}$ ، ب) $\frac{2}{5}$ ، ج) $\frac{3}{5}$ ، د) $\frac{4}{5}$ ، هـ) $\frac{1}{5}$ ، و) $\frac{4}{5}$. [۷۰]

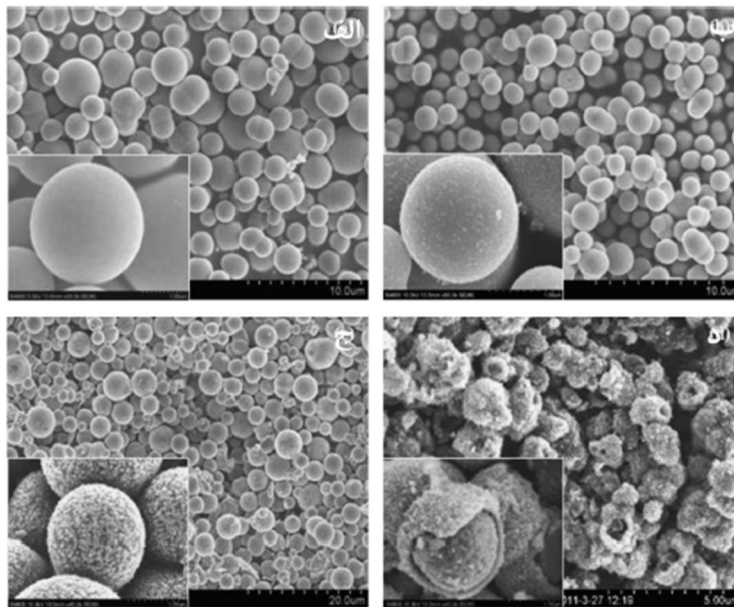
برای تایید ساختار میکروکره‌های هسته-پوسته، تصاویر TEM نیز از نمونه‌ها ثبت شد. شکل ۳-۲۲- برای ذرات کروی را روی میکرو کره نشان می‌دهد. شکل ۳-۲۲-ب سطح میکرو کره که توسط ذرات پوشیده شده را مشخص می‌کند. در شکل ۳-۲۲-ج حضور ذرات روی سطح میکروکره به ابعاد چند ده نانومتر مشاهده می‌شود. شکل ۳-۲۲-د تصویر TEM گرفته شده از هسته را که از نانوذرات با قطر چند نانومتر تشکیل شده است، نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲۲: تصاویر TEM نمونه سنتز شده با نسبت مولی $\frac{2}{5}$ از Sn : Ti در دمای 200°C به مدت ۲۴ ساعت نشان می‌دهد. [۷۰].

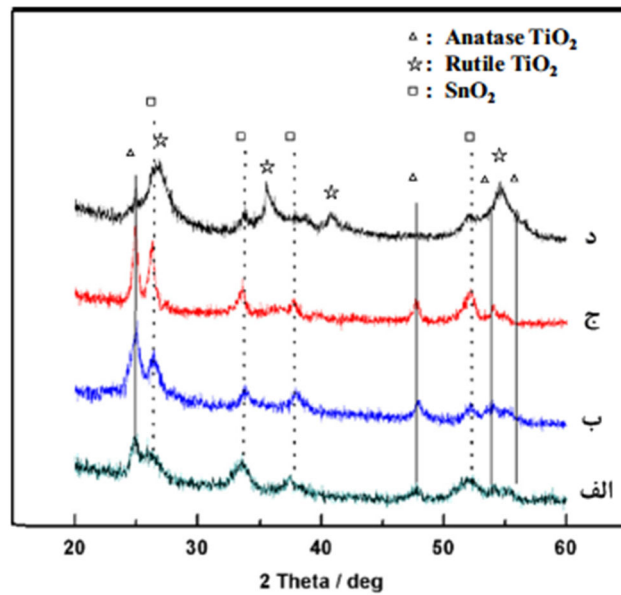
همانطور که در شکل ۳-۲۳ مشاهده می‌شود، جمع شدن ذرات در سطح میکرو کره با افزایش زمان افزایش می‌یابد. شکل ۳-۲۳-د نشان می‌دهد که میکرو کره‌های هسته-پوسته تنها پس از قرار گرفتن در معرض دما به مدت ۳۶ ساعت شکل می‌گیرند. شکل ۳-۲۴ مربوط به الگوهای XRD نمونه‌ها را

نشان می‌دهد. شکل ۳-۲۴-الف نشان می‌دهد فاز اصلی برای نمونه‌ای که پس از یک زمان کوتاه ۶ ساعت سنتز شده غیر آلی است.



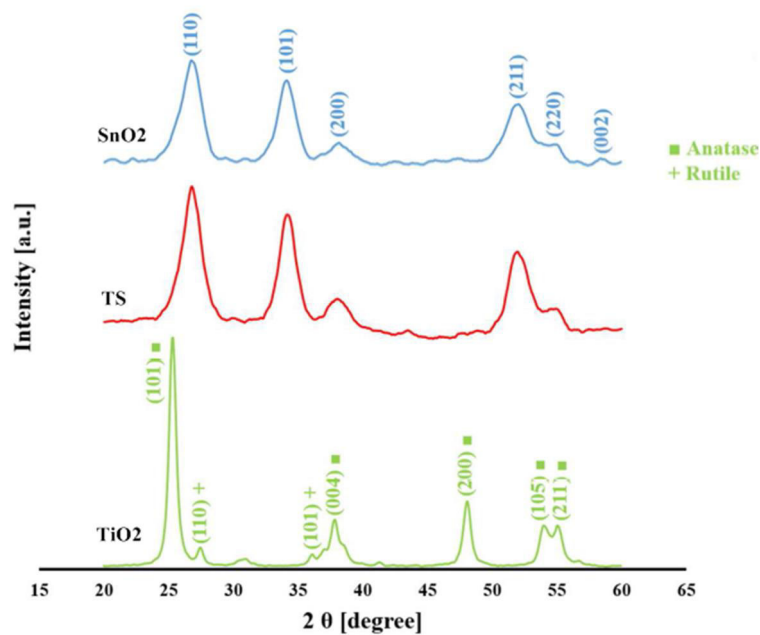
شکل ۳-۲۳: تصاویر SEM از نمونه‌های به دست آمده با نسبت مولی $\frac{2}{5}$ از Sn : Ti در دمای 200°C برای مدت زمان الف (۶ ساعت ، ب) ۱۲ ساعت ، ج) ۲۴ ساعت ، د) ۳۶ ساعت [۷۰].

با افزایش زمان واکنش (۱۲ و ۲۴ ساعت) مطابق شکل ۲-۲۴-ب و ۲-۲۴-ج تبلور دو فاز SnO_2 و TiO_2 تشخیص داده می‌شود. در شکل ۳-۲۴-د نشان می‌دهد که برای زمان بیشتر از ۳۶ ساعت، فاز روتیل TiO_2 ظاهر شد. این رفتار می‌تواند به حضور SnCl_4 مربوط باشد [۷۱].



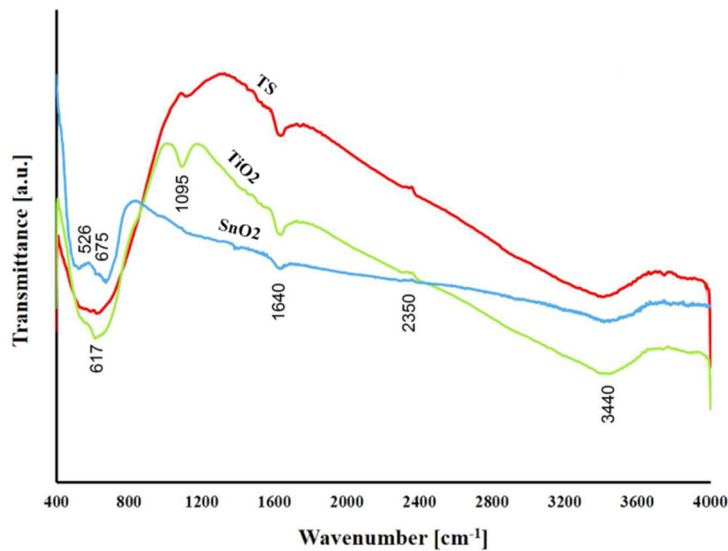
شکل ۳-۲۴: الگوهای XRD از نمونه های به دست آمده با نسبت مولی $\frac{2}{5}$ از Sn:Ti در دمای 200°C برای مدت زمان الف) ۶ ساعت، ب) ۱۲ ساعت، ج) ۲۴ ساعت، د) ۳۶ ساعت [۷۰].

در سال ۲۰۱۷ آقای فرهادی و همکاران، نانوذرات هسته-پوسته $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ را با به روش سل-ژل سنتز کرده و فعالیت فتوکاتالیستی آن را با نمونه های SnO_2 و TiO_2 مقایسه نمودند [۷۲]. شکل ۳-۲۵ الگوی XRD نمونه های SnO_2 ، TiO_2 و TS در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت را نشان می-دهد. الگوی پراش نمونه TiO_2 ترکیبی از فاز آناتاز و فاز روتیل را داراست. الگوی پراش نمونه SnO_2 تشکیل ساختار تتراگونال کاستریت را نشان می-دهد.



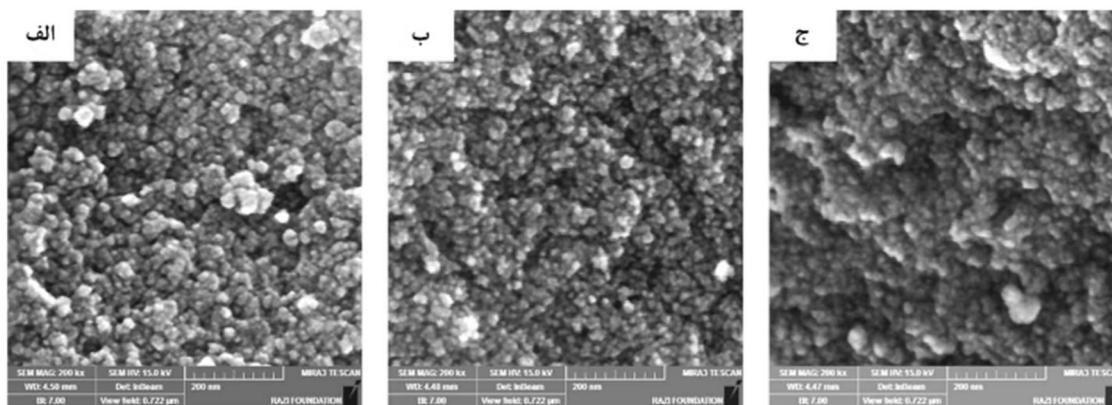
شکل ۳-۲۵: الگوی XRD نانوذرات SnO_2 ، TiO_2 و TS را در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت [۷۲].

طیف FTIR این نمونه‌ها در محدوده 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} ثبت شده اند (شکل ۳-۲۵). نوارهای محدوده 400 cm^{-1} – 700 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی فلزهای اکسیژن هستند [۷۳]. در حالی که حداکثر پراکندگی در 1640 cm^{-1} و 3440 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه های OH و خمش مولکول های آب باشد [۷۴]. علاوه بر این قله کوچک در موقعیت 2350 cm^{-1} مربوط به حضور CO_2 است [۷۵]. قله های در موقعیت های 526 cm^{-1} و 675 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای Sn-O و O-Sn-O می‌باشند [۷۶]. در مورد نانو ذرات TiO_2 قله تیز در موقعیت 617 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی وابسته به پیوند Ti-O-Ti می‌باشد. طیف FTIR نانو ذرات TS نشان دهنده حضور ارتعاش هر دو پیوند Sn-O و Ti-O با قله‌های کوچک در محدوده 400 cm^{-1} – 700 cm^{-1} است. قله در موقعیت 617 cm^{-1} مربوط به نمونه TiO_2 بوده که به علت پوشش SnO_2 در نانو ذرات TiO_2 از شدت آن کاسته شده است [۶۹].



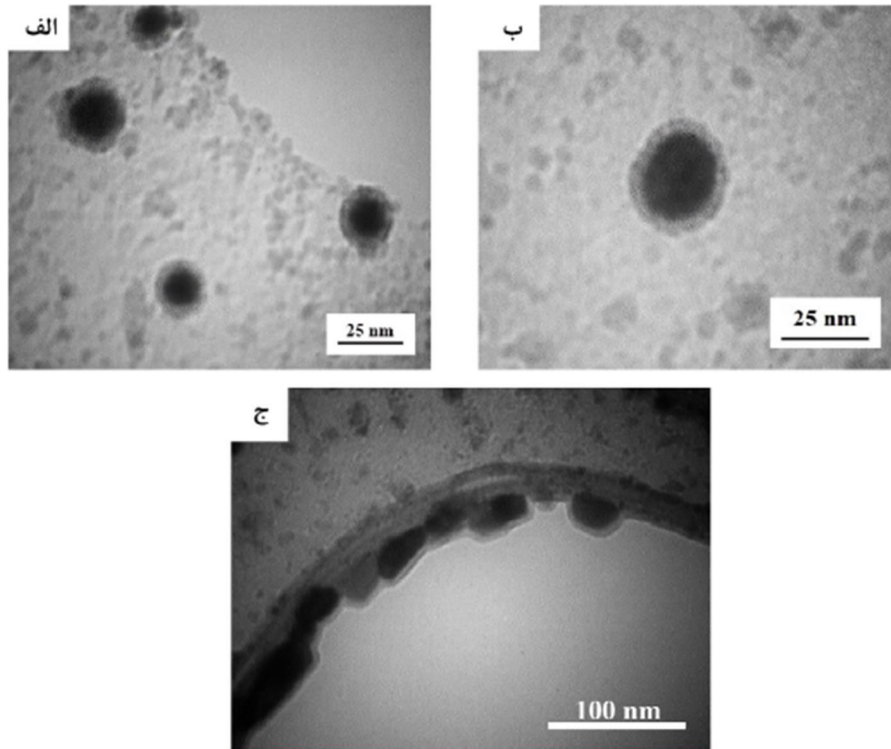
شکل ۳-۲۶: طیف FTIR نانوذرات TiO_2 ، SnO_2 و TS را در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت [۷۵].

تصاویر SEM نمونه‌های مطالعه شده در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. برای همه نمونه‌ها نانو پودر با شکل کروی و ساختاری همگن تشکیل شده است. اندازه نانو ذرات برای TiO_2 و SnO_2 به ترتیب حدود 14 nm و 25 nm اندازه گیری شدند. برای تایید تشکیل ساختار هسته-پوسته و تعیین اندازه هسته و ضخامت پوسته، تصاویر TEM از این نمونه ثبت شد (شکل ۳-۲۸).



شکل ۳-۲۷: SEM برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای 400°C (الف TiO_2 ، ب SnO_2 و ج TS) [۷۵].

این تصاویر نشان می‌دهد که نانو ذرات TiO_2 به طور کامل توسط پوسته نازک و یکنواخت SnO_2 با ضخامت ۵ nm پوشیده شده است. علاوه بر این میانگین اندازه نانو ذرات هسته-پوسته حدود ۲۸ nm اندازه گیری شد. بنابراین اندازه هسته TiO_2 حدود ۲۲ nm است که با نتایج حاصل از تصاویر SEM همخوانی خوبی دارد.



شکل ۳-۲۸: تصاویر TEM از هسته پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ را در نقاط مختلف [۷۵].

فصل چهارم : سنتز و مشخصه‌یابی نمونه‌های

هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ و $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$

۴-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به نحوه سنتز نمونه های هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ با نسبت های هسته-پوسته مختلف به روش سل-ژل پرداخته ایم و سپس نتایج حاصل از اندازه گیری های مختلف بررسی و تحلیل شدند. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها توسط یک طیف سنج (مدل 1800Shimadzo) نوری در محدوده مرئی (Vis) و فرابنفش (UV) در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر و همچنین طیف های فوتو لومینسانس ثبت شده در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۲۰۰ نانومتر انجام گردید. برای بررسی خواص ساختاری از یک دستگاه تفرق سنج پرتو ایکس XRD مدل (Bruker-AXS) استفاده شد. مورفولوژی نمونه ها توسط یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد.

۴-۲ مواد اولیه

برای تهیه ی پودر اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان هسته از حل تیتانیوم ایزوپروپوکسید در حلال ۲-پروپانول استفاده شد. همچنین برای تهیه اکسید قلع (SnO_2) به عنوان پوسته از حل کلرید قلع دو آبه در حلال اتانول استفاده شد. مشخصات مواد استفاده شده در جدول ۴-۱ آمده است.

جدول ۴-۱: مشخصات مواد اولیه به کار رفته برای سنتز هسته-پوسته های $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ و $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$.

جرم مولی g / mol	شرکت سازنده	خلوص	ترکیب شیمیایی	نام ماده
۲۸۴/۲۲	Merck	٪۹۸	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	تیتانیوم ایزوپروپوکسید
۶۰/۱۰	Merck	٪۹۹	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	۲-پروپانول
۲۲۵/۶۳	Merck	٪۹۸	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	کلرید قلع دو آبه
۴۶/۰۷	Merck	٪۹۹	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	اتانول

۳-۴ تهیه چسب پلی وینیل الکل (PVA)

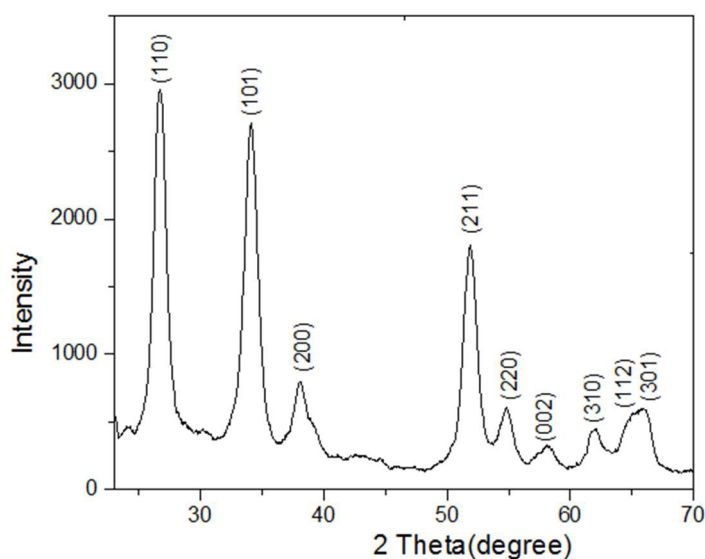
برای تهیه این چسب ابتدا ۱۰۰ گرم آب مقطر به دمای 65°C رسانده شد و برای یکنواختی دمای آن بشر حاوی آب مقطر، درون حمام روغن قرار گرفت. سپس ۵ گرم پودر پلی وینیل الکل کم کم و با فاصله زمانی به آن اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا پودر پلی وینیل الکل به طور کامل در آب مقطر با دمای 65°C حل شود. هم زدن، ۱۲ ساعت ادامه پیدا کرد تا محلول حاصل چسبندگی لازم را داشته باشد. از این چسب برای تهیه قرص از نمونه‌ها استفاده شد.

۴-۴ تهیه پودر اکسید قلع (SnO_2)

برای تهیه پودر اکسید قلع (SnO_2) ابتدا ۴/۴۱۶۴ gr کلرید قلع دو آبه با ۲۰۰ ml اتانول مخلوط شد و محلول شفاف حاصل شد که به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. pH اولیه محلول ۱/۶۵ بود که با اضافه کردن قطره قطره‌ی آمونیاک مقدار آن به حدود ۸ رسانیده شد که به واسطه آن محلول شیری رنگی به دست آمد. محلول به دست آمده به مدت ۳۵ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ خشک سازی شد و پودر قهوه ای رنگی به دست آمد. سپس پودر حل شده به مدت ۲ ساعت در دو دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۰ و $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰ مورد بازپخت قرار گرفت و در انتها ساییده شد تا یکنواخت گردد.

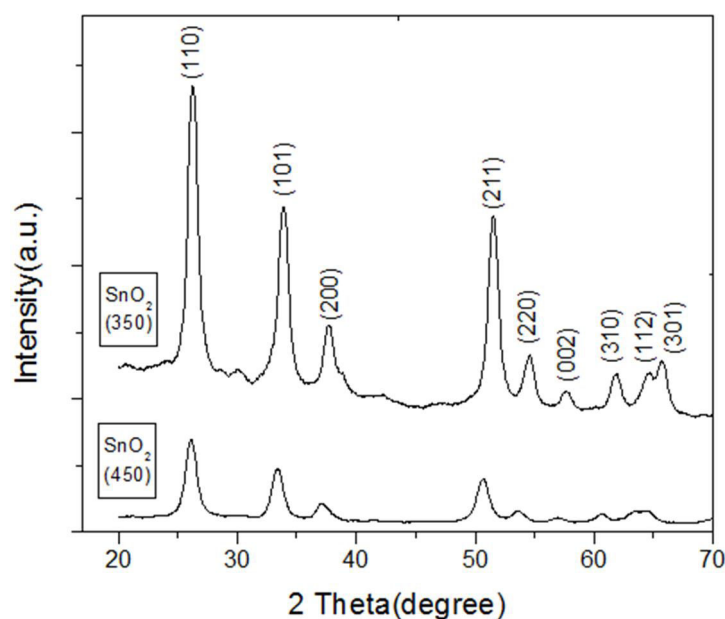
۴-۴-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه ها

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه اکسید قلع (SnO_2) بدون بازپخت در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه قله های پراش واقع در زوایای $^{\circ}26/72$ ، $^{\circ}34/13$ ، $^{\circ}38/08$ ، $^{\circ}51/87$ مربوط به تشکیل اکسید قلع با ساختار چهارگوشی کاستریت به شماره کارت (۱۲۵۰-۰۲۱-۰۰) می‌باشد. هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه در طیف پراش مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴-۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SnO_2 بدون بازپخت.

در شکل (۲-۴) الگوی های پراش اشعه ایکس نمونه های باز پخت شده ی اکسید قلع (SnO_2) در دو دمای 350°C و 450°C نشان داده شده است. در الگوی های پراش اشعه ایکس این نمونه ها نیز تمام قله های مشاهده شده مربوط به اکسید قلع با ساختار چهار گوشه کاستریت به شماره کارت (۱۲۵۰-۰۲۱-۰۰) می باشند. الگوی نمونه ی بازپخت شده در دمای 350°C نشان می دهد که قله ها از شدت بیشتری برخوردار بوده، ضمن اینکه در این نمونه پهنای قله ها اندکی کمتر است، در نتیجه اندازه متوسط بلورک ها بیشتر است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه در طیف های پراش مشاهده نمی شود. مقادیر ثابت های شبکه (با استفاده از رابطه ۲-۴ و ۲-۱)، اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه دبای-شرر (رابطه ۲-۵) و همچنین از رابطه ویلیامسون هال (۲-۹) برای هر سه نمونه اکسید قلع بدون بازپخت و باز پخت شده در دو دمای 350°C و 450°C محاسبه و نتایج در جدول های ۲-۴ و ۳-۴ گزارش شده است. مقادیر ثابت های شبکه با مقادیر گزارش شده در کارت JCPDS تطابق خوبی دارد [۱۴]. جدول (۲-۴) نشان می دهد که مقادیر ثابت های شبکه (a-c) با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد.



شکل ۲-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C و 450°C .

جدول ۲-۴: ثابت‌های شبکه نمونه‌های SnO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 350°C و 450°C .

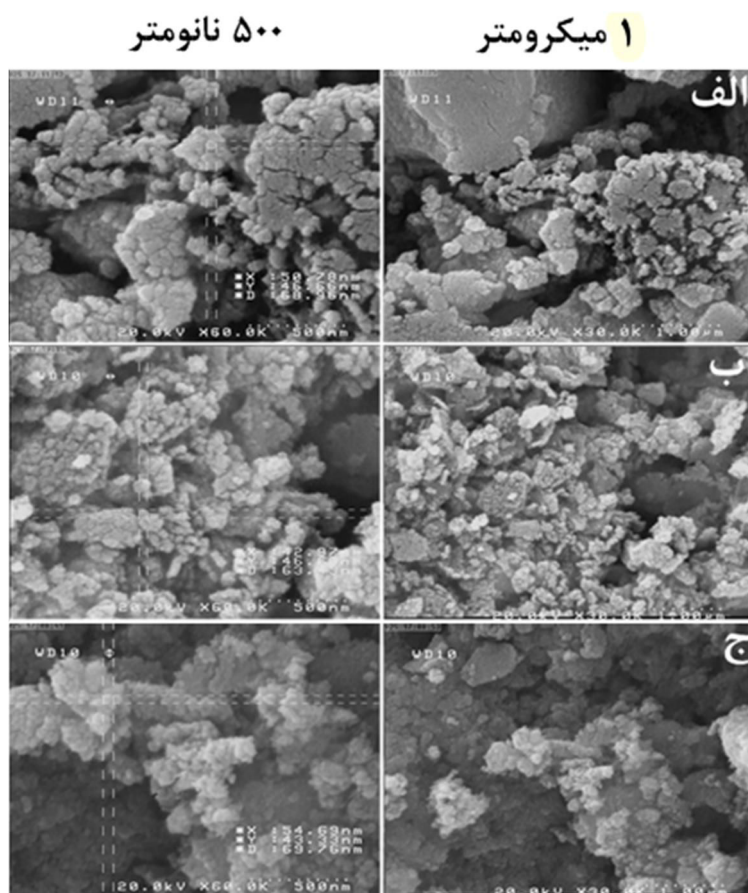
نمونه	دمای بازپخت $^\circ\text{C}$	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
SnO_2	بدون باز پخت	۴/۶۹۲	۳/۱۶۶
SnO_2	۳۵۰	۴/۷۳۹	۳/۱۸۵
SnO_2	۴۵۰	۴/۷۸۵	۳/۱۹۴

جدول ۳-۴: اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش شبکه بلوری برای نمونه‌ها SnO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 350°C و 450°C .

نمونه	دمای بازپخت $^\circ\text{C}$	D از رابطه شرر (nm)	D از ویلیامسون ها (nm)	کرنش
SnO_2	بدون باز پخت	۸/۹۸	۷/۸۹	۰/۰۰۲۳
SnO_2	۳۵۰	۱۰/۹۴	۷/۲۸	-۰/۰۰۲۱
SnO_2	۴۵۰	۸/۶۷	۷/۳۸	-۰/۰۰۱۸۷

۲-۴-۴ مورفولوژی نمونه ها

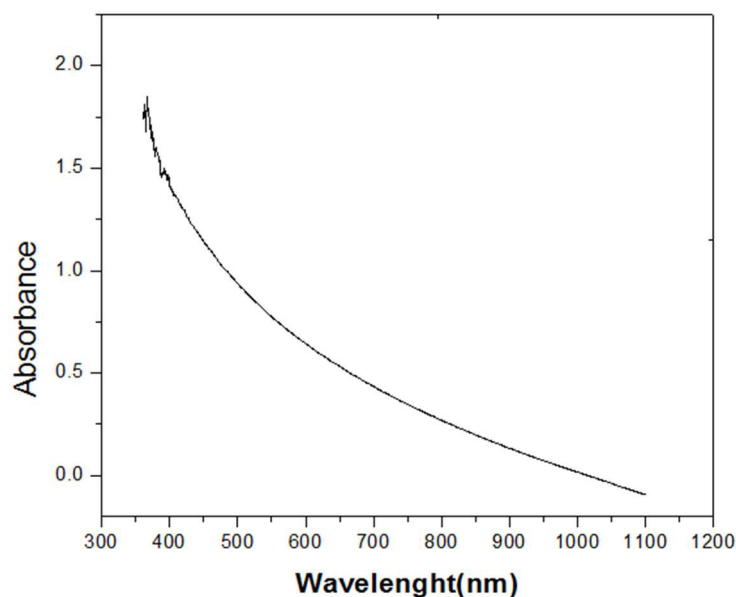
تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه های اکسید قلع (SnO_2) بدون بازپخت و بازپخت شده در دو دمای 350°C و 450°C در مقیاس 500 nm و $1\ \mu\text{m}$ در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود همه نمونه ها از دانه هایی بهم چسبیده تشکیل شده اند و دارای ریخت شناسی تقریباً گل کلمی ماندی هستند [۱۴]. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که نمونه بازپخت شده در دمای 350°C دارای دانه بندی یکنواخت تر (اندازه دانه حدود 50 nm) و فضاهای خالی کمتر (تخلخل کمتر) است. نظر به این که نمونه بازپخت شده در دمای 350°C دارای دانه بندی یکنواخت تری نسبت به دو نمونه دیگر است، در ادامه کار دمای بازپخت 350°C برای نمونه ی اکسید قلع (SnO_2) انتخاب شد.



شکل ۳-۴: تصاویر FESEM نمونه های الف) SnO_2 بدون بازپخت، ب) SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C و ج) SnO_2 بازپخت شده در دمای 450°C در دو مقیاس 500 nm و $1\ \mu\text{m}$ میکرومتر.

۳-۴-۴ خواص اپتیکی نمونه‌ها

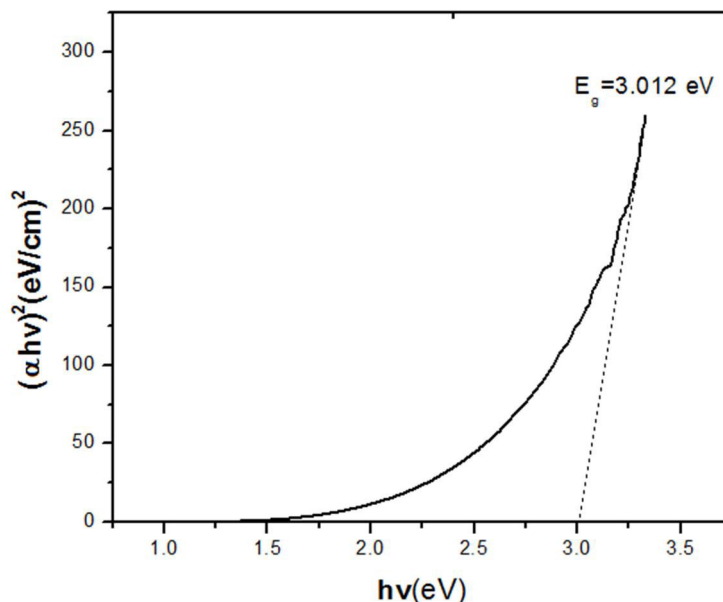
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه اکسید قلع (SnO_2) بازپخت شده با دمای 350°C ، طیف عبور و جذب نمونه در ناحیه $300-1100$ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج نوری اندازه گیری شد. برای انجام این آزمایش ابتدا مقدار 0.015 گرم از پودر به دست آمده به 2 میلی لیتر اتانول اضافه شد. سپس در دستگاه حمام ما فوق صوت به مدت 10 دقیقه قرار داده شد تا پودر به طور همگن در اتانول پخش شود. نمودار طیف جذب این نمونه در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۴: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

محاسبه مقدار گاف انرژی نمونه اکسید قلع (SnO_2) بازپخت شده با دمای 350°C با استفاده از روابط ۱-۱ و ۲-۱ انجام شد. برای به دست آوردن گاف انرژی مستقیم نمونه‌ها، ابتدا نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردید و پس از برون یابی قسمتی خطی نمودار با محور $h\nu$ ، گاف انرژی محاسبه شد. نمودار مربوطه در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. در حالی که گاف نواری اکسید قلع (SnO_2)

بین $2/2 \text{ eV}$ تا $4/3 \text{ eV}$ گزارش شده است، مقدار گاف نواری برابر $3/012 \text{ eV}$ به دست آمد که در توافق با این گزارشات است [۱۴].



شکل ۴-۵: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی hv برای نمونه SnO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

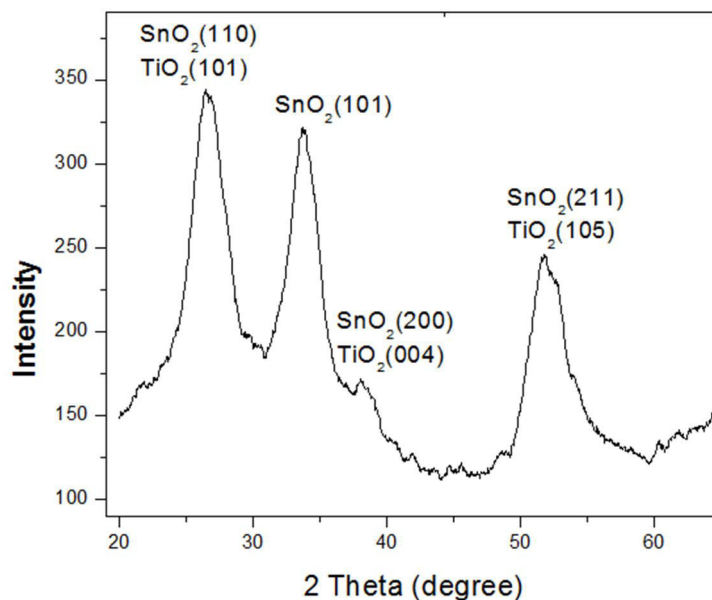
۴-۵ تهیه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$

برای تهیه پوسته تیتانیوم ایزوپرو پوکسید و ۲-پروپانول به نسبت ۲ به ۵ مخلوط و محلول شفاف حاصل به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه برای شروع واکنش جهت رسوب دهی چند قطره آب مقطر به آن اضافه شد که به واسطه آن محلول شیری رنگی به دست آمد. سپس محلول پوسته (TiO_2) قطره قطره به پودر اکسید قلع (SnO_2) اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای 80°C خشک شد و در انتها پودرهای حاصل جهت یکنواختی ساییده شدند.

۴-۵-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه قله های پراش مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری اکسید

تیتانیوم (TiO_2) با ساختار چهار گوشه در فاز آناتاز به شماره کارت (۰۰-۰۰۴-۰۵۵۱) و قله های مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری اکسید قلع (SnO_2) با ساختار چهار گوشه کاستریت به شماره کارت (۰۰-۰۰۱-۰۶۵۷) مشاهده می شود. همانطور که ملاحظه می شود ساختار بلوری هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ شامل هر دو فاز مربوط به پوسته یعنی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و هسته یعنی اکسید قلع (SnO_2) می باشد. همچنین ساختار هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ به ساختار هسته خود یعنی اکسید قلع نزدیک تر است.



شکل ۴-۶: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه هسته پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$.

مقادیر ثابت های شبکه (با استفاده از رابطه های ۲-۴ و ۲-۱)، متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه دبای-شرر (رابطه ۲-۵) و اندازه بلورک با در نظر گرفتن کرنش از رابطه ویلیامسون هال (رابطه ۲-۹) برای نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ و هسته یعنی اکسید قلع (SnO_2) تهیه شده در دمای بازپخت 350°C در جدول ۴-۴ گزارش شده است.

جدول ۴-۴: ثابت‌های شبکه نمونه‌های SnO_2 - TiO_2 ، SnO_2 و TiO_2 .

نمونه	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
$\text{SnO}_2(350^\circ\text{C})$	۴/۷۳۹	۳/۱۸۵
TiO_2	۳/۷۰۳	۹/۳۵۲
$\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$	۴/۷۲۰	۳/۲۱۵

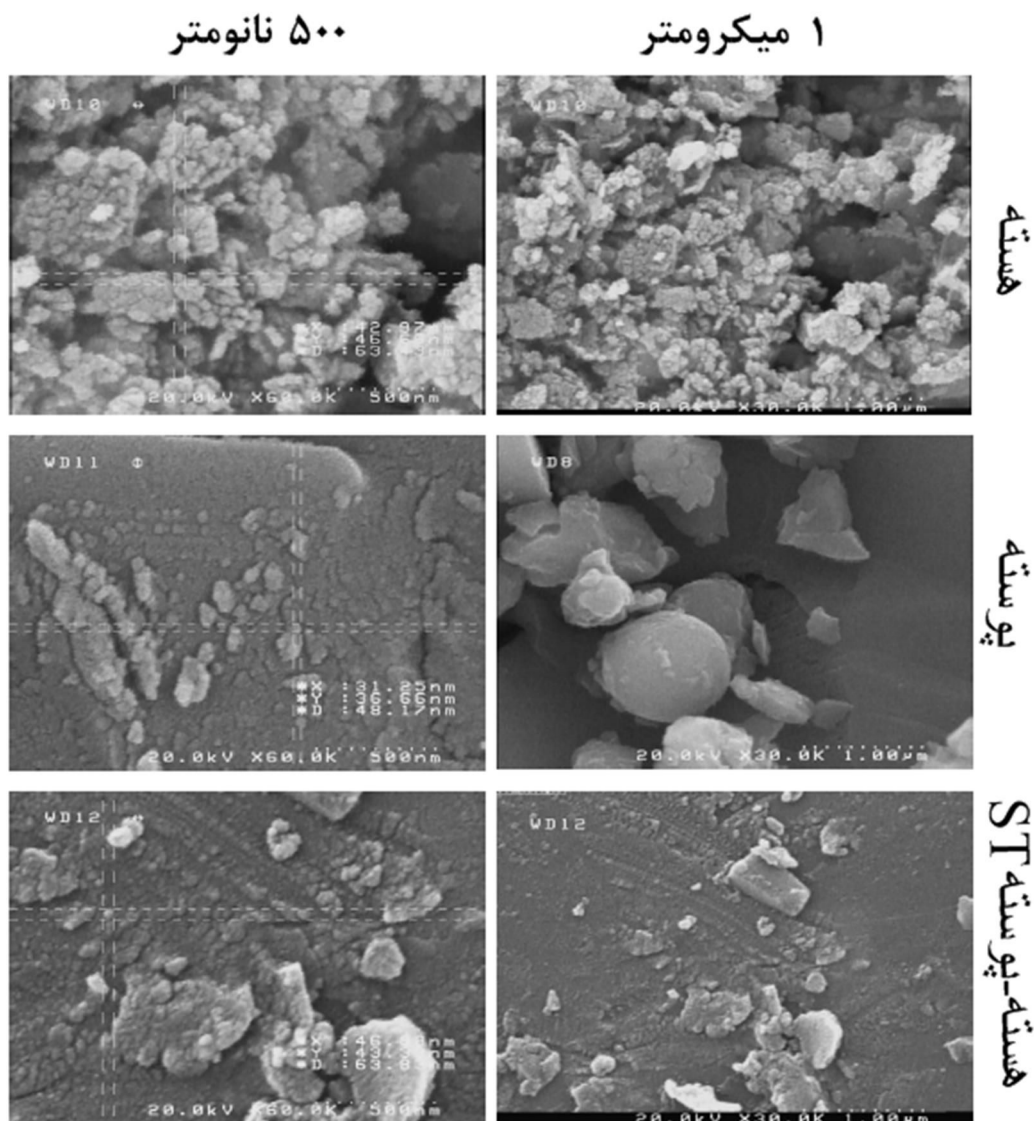
جدول ۴-۵: اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش شبکه بلوری نمونه‌های SnO_2 - TiO_2 ، SnO_2 و TiO_2 .

نمونه	اندازه متوسط بلورک با استفاده از رابطه شرر (nm)	اندازه متوسط بلورک با استفاده از ویلیامسون هال (nm)	کرنش
$\text{SnO}_2(350^\circ\text{C})$	۱۰/۹۴	۷/۲۸	-۰/۰۰۲۱
TiO_2	۱۱/۱۴	۱۰/۶۴	۰/۰۰۰۲۵
$\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$	۳/۱۴	۳/۱۶	۰/۰۰۰۶۷

مقدار کرنش میکروسکوپی در هسته از نوع فشاری و در پوسته TiO_2 و هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ از نوع کششی است. مقدار کرنش در هسته به طور قابل توجهی نسبت به مقدار آن در هسته-پوسته کوچکتر است.

۴-۵-۲ مورفولوژی نمونه‌ها

تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ به همراه هسته و پوسته در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود هسته دارای ریخت شناسی گل کلمی شکل بوده [۱۴] و پوسته ساختاری ناهمسان دارد و در نهایت ساختار نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ متشکل از دانه‌هایی بهم چسبیده است.

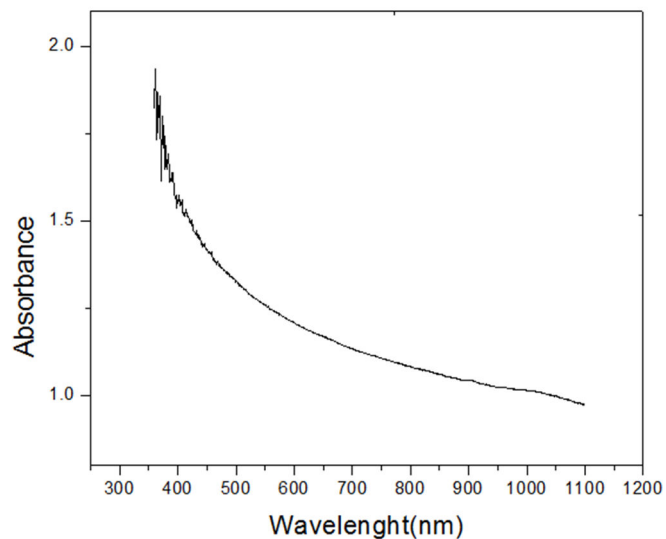


شکل ۴-۷: تصاویر FESEM نمونه های $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر.

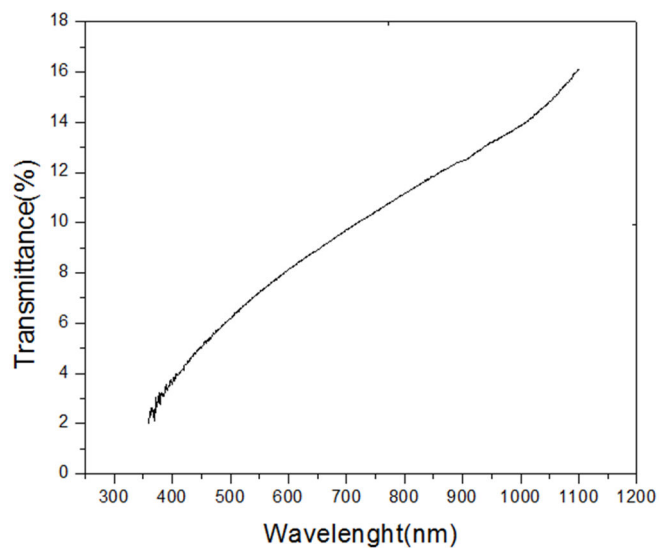
۴-۵-۳ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف جذب اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ، طیف‌های عبور و جذب نمونه در ناحیه ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند. برای انجام این آزمایش ابتدا مقدار ۰/۰۱۵ گرم از پودر به دست آمده به ۲ میلی لیتر اتانول اضافه شد. سپس در دستگاه حمام ما فوق صوت به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد تا پودر به طور همگن در اتانول پخش شود. طیف جذب این نمونه در شکل ۴-۸ و طیف عبور آن در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. برای به دست آوردن گاف انرژی مستقیم نمونه

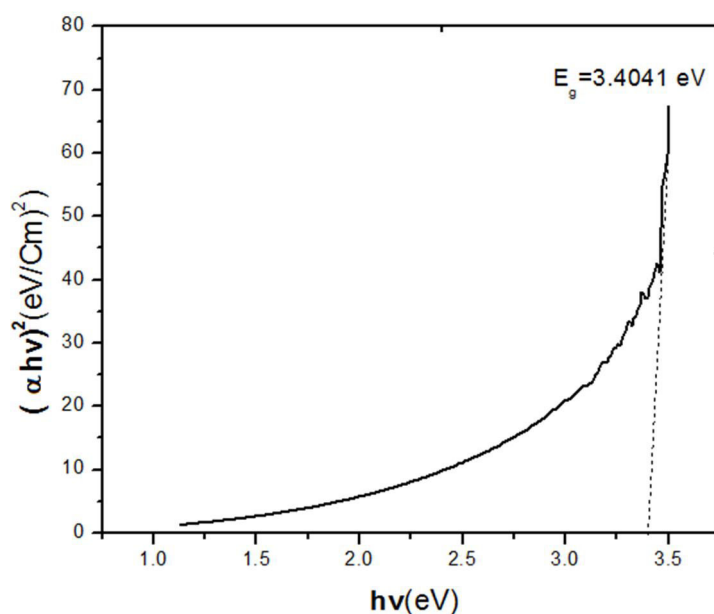
هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ از رابطه ۱-۱ استفاده شده است. نمودار مربوطه در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. مقدار گاف نواری مستقیم برای هسته-پوسته برابر با 3.4041 eV بدست آمد. مقدار بدست آمده در توافق با گزارش‌های دیگران برای هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ می‌باشد [۶۴].



شکل ۴-۸: طیف جذب بر حسب طول موج نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$.



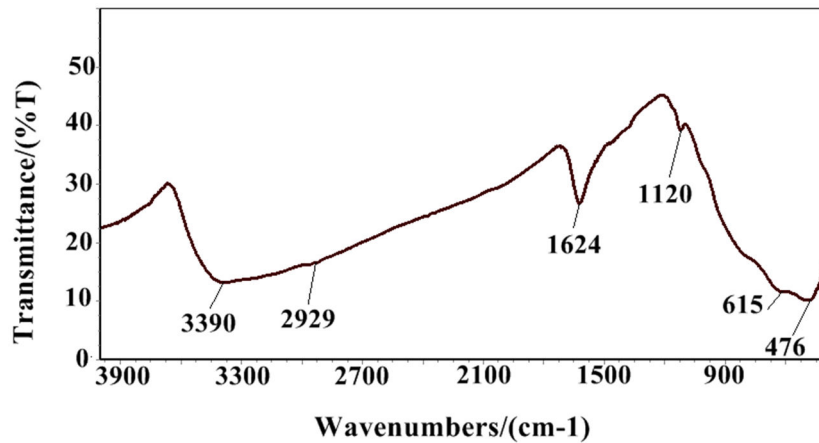
شکل ۴-۹: طیف عبور بر حسب طول موج نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$.



شکل ۴-۱۰: نمودار $(\alpha hv)^m$ بر حسب انرژی hv برای محاسبه گاف مستقیم نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$.

۴-۵-۴ طیف FTIR

شکل ۴-۱۱ طیف FTIR هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ را نشان می‌دهد. قله‌های در بازه طول موج 1630 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} مربوط به نوارهای ارتعاشی وابسته به پیوند های O-Sn-O در SnO_2 بوده و قله‌ها در محدوده 400 cm^{-1} تا 800 cm^{-1} مربوط به نوارهای ارتعاشی وابسته به پیوند های Ti-O و Ti-O-Ti در TiO_2 می‌باشند [۶۶ و ۷۲]. این نتیجه با نتایج گروه چتری در [۶۶] توافقی است. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج حاصل از اندازه گیری الگوی پراش اشعه X نیز می‌باشد [۶۴].



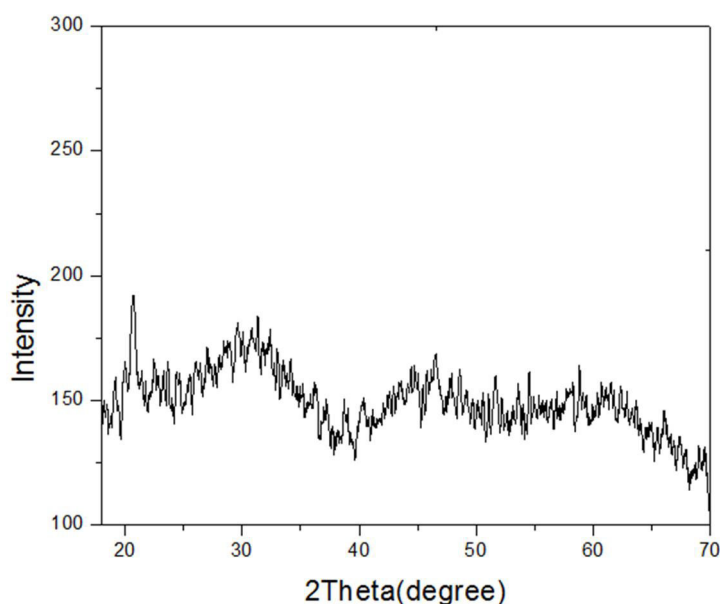
شکل ۴-۱۱: طیف FTIR نمونه هسته-پوسته SnO₂-TiO₂.

۴-۶ تهیه پودر اکسید تیتانیوم

به منظور ساخت هسته-پوسته SnO₂-TiO₂ لازم است که ابتدا هسته یعنی اکسید تیتانیوم تهیه شود. برای تهیه پودر اکسید تیتانیوم به عنوان هسته در هسته-پوسته SnO₂-TiO₂ ابتدا تیتانیوم ایزوپروپوکسید و ۲-پروپانول را به نسبت ۲ به ۵ مخلوط کرده و محلول شفاف حاصل به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس برای شروع واکنش جهت رسوب دهی چند قطره آب مقطر به آن اضافه شد که به واسطه آن محلول شیری رنگی به دست آمد. محلول به دست آمده به مدت ۷۰ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک شد و پودر سفید رنگی حاصل شد. در آخر پودر های خشک شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵۰ °C بازپخت شدند و سپس جهت یکنواختی در یک هاون ساییده شدند.

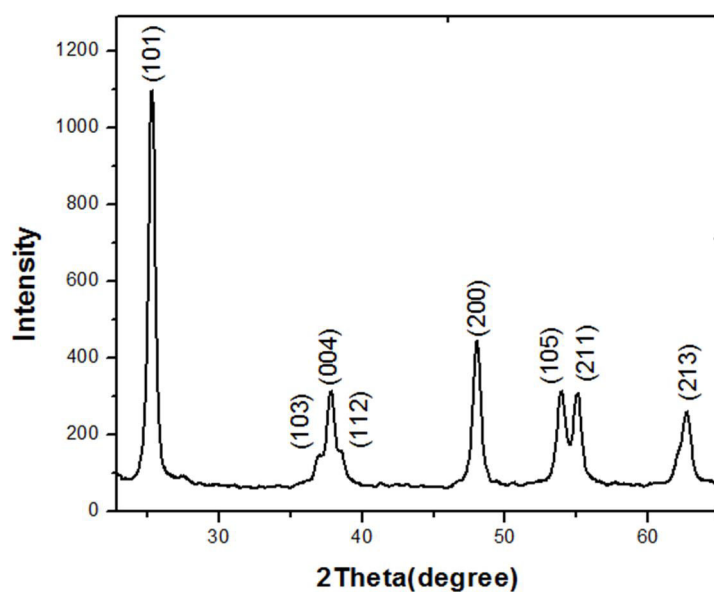
۴-۶-۱ مطالعه خواص ساختاری TiO₂

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه اکسید تیتانیوم TiO₂ بدون بازپخت در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه نشان می‌دهد که ساختار اکسید تیتانیوم TiO₂ بدون بازپخت، آمورف می‌باشد.



شکل ۴-۱۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه TiO_2 بدون بازپخت.

این در حالی است که الگوی XRD نمونه اکسید تیتانیوم TiO_2 که در دمای 350°C بازپخت شده، شکل ۴-۱۳ نشان دهنده تشکیل ساختار چند بلوری چهارگوشی آاناتاز TiO_2 (شماره کارت ۰۴-۰۰۰۴-۰۰۴) می باشد. در این الگو هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه در طیف پراش مشاهده نمی شود. شدت قله مربوط به پراش از صفحات (101) بیشتر از سایر قله هاست که نشانگر راستای ترجیحی رشد بلور است. مقادیر ثابت های شبکه (با استفاده از روابط ۲-۴ و ۲-۱)، متوسط اندازه بلورک ها (با استفاده از روابط ۲-۵ و ۲-۹) به دست آمدند که نتایج آن در جدول ۴-۶ گزارش شده است. مقادیر ثابت های شبکه محاسبه شده در توافق خوبی با مقدار ثابت های شبکه گزارش شده در کارت JCPDS است [۷۷-۷۹].



شکل ۴-۱۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

جدول ۴-۶: پارامترهای ساختاری نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

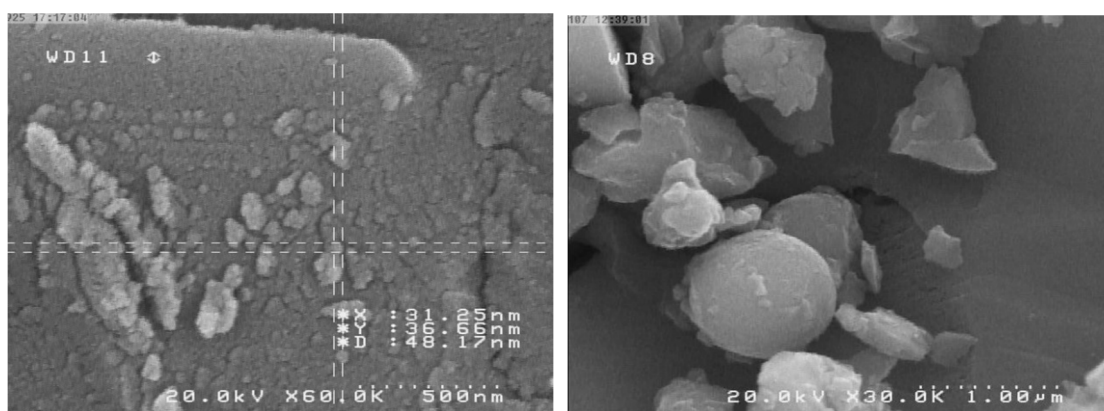
نمونه	دمای بازپخت	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
TiO_2	بدون بازپخت	آمورف	آمورف
TiO_2	350°C	۳/۷۰۸	۹/۵۷۰

جدول ۴-۷: اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

نمونه	دمای باز پخت ($^\circ\text{C}$)	اندازه متوسط بلورک با استفاده از رابطه شرر (nm)	اندازه متوسط بلورک با استفاده از ویلیامسون هال (nm)	کرنش
TiO_2	۳۵۰	۱۱/۱۴	۱۰/۶۴	۰/۰۰۰۲۵

۲-۶-۴ مورفولوژی نمونه

با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان اطلاعاتی از ساختار و نوع دانه بندی در نمونه به دست آورد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C در مقیاس‌های 500 nm و $1\ \mu\text{m}$ در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد ساختار نمونه‌ها متشکل از توده‌های بهم چسبیده‌ای است که اندازه متوسط دانه‌های آن حدود 50 nm است.

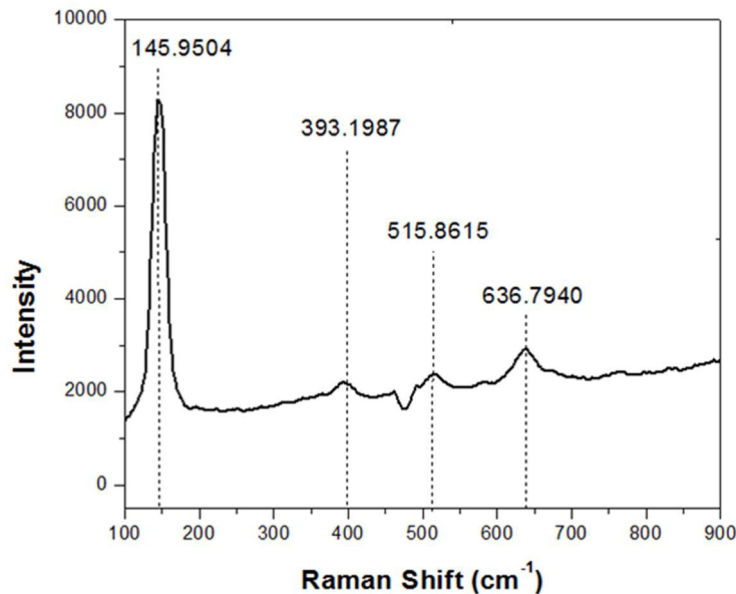


شکل ۴-۱۴: تصویر FESEM نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C در دو مقیاس 500 نانومتر و 1 میکرومتر.

۳-۶-۴ طیف رامان

برای انجام طیف سنجی رامان مقدار $1/3$ گرم از پودر اکسید تیتانیوم (TiO_2) را با دو قطره چسب پلی وینیل الکل (PVA) به خوبی مخلوط کرده و آن را داخل قالب قرص به قطر 15 میلی‌متر ریخته و زیر دستگاه پرس ده تنی قرار دادیم. سپس قرص به مدت 2 ساعت در دمای 350°C به منظور بخار شدن چسب پلی وینیل الکل حرارت دهی شد. در نهایت طیف رامان قرص اکسید تیتانیوم (TiO_2) اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۴-۱۵ مشاهده می‌شود در طیف رامان اکسید تیتانیوم (TiO_2) دامنه وسیعی از ارتعاش‌ها در محدوده 470 cm^{-1} تا 660 cm^{-1} قابل مشاهده است. این طیف وسیع عبور می‌تواند به مد‌های ارتعاشی پیوند Ti-O در شبکه TiO_2 و Ti_2O_3

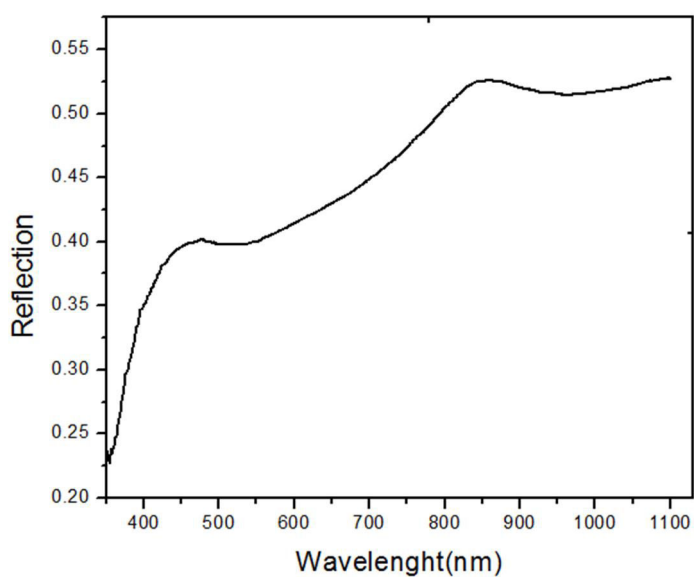
مربوط باشد. قله های مربوط به پیوندهای TiO_2 در شکل نشان داده شده است [۶۵]. قله های به دست آمده در توافق با گزارشات گروه چتری که شامل ۱۴۲/۶۷، ۳۹۸/۶۷، ۵۱۷/۳۳، ۶۴۰ می باشد [۶۶]. نتایج به دست آمده تأییدی بر تشکیل ساختار بلوری اکسید تیتانیوم (TiO_2) می باشد که در توافق با الگوی پراش اشعه X این نمونه (شکل ۴-۱۳) است.



شکل ۴-۱۵: طیف رامان نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای $350^\circ C$.

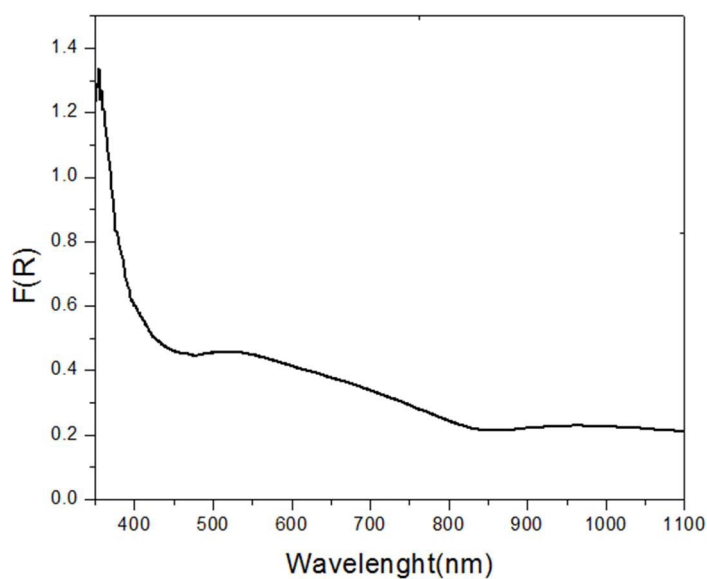
۴-۶-۴ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف جذب اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه اکسید تیتانیوم (TiO_2)، با استفاده از چسب پلی وینیل الکل (PVA) به شکل قرص درآمد. سپس طیف بازتاب (R) قرص اکسید تیتانیوم اندازه گیری شد. نمودار تغییرات طیف بازتاب بر حسب طول موج برای این نمونه در شکل ۴-۱۶ رسم شده است. بررسی این طیف نشان می دهد با افزایش طول موج، بازتاب از نمونه اکسید تیتانیوم (TiO_2) نیز افزایش می یابد.



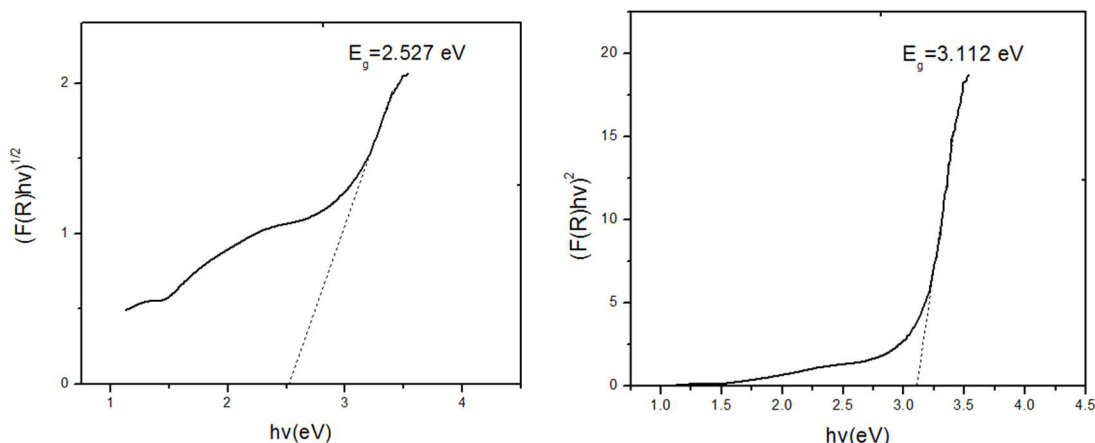
شکل ۴-۱۶: طیف بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

برای بررسی میزان جذب نور در نمونه اکسید تیتانیوم (TiO_2) از تابع کوبلکا-مانک (رابطه ۱-۳) استفاده شد. تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج نمونه اکسید تیتانیوم (TiO_2) در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۷: منحنی تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

اکسید تیتانیوم (TiO_2) در فاز آناتاز یک ماده با گاف نواری غیر مستقیم است [۸۰]. برای محاسبه گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم این نمونه از روابط ۱-۱ و ۲-۱ استفاده شد. برای این کار نمودارهای $(F(R)hv)^{1/2}$ و $(F(R)hv)^2$ برای محاسبه مستقیم و غیر مستقیم TiO_2 رسم شد. نمودارهای مربوطه در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری به دست آمده برای گاف مستقیم 3.112 eV و برای گاف نواری غیر مستقیم 2.527 eV می باشد که نشان دهنده این است که اکسید تیتانیوم دارای گاف نواری غیر مستقیم است. مقادیر گافهای به دست آمده در توافق با گزارش گروه های تحقیقاتی دیگران است [۸۰ و ۸۱].



شکل ۴-۱۸: نمودارهای $(F(R)hv)^2$ و $(F(R)hv)^{1/2}$ بر حسب انرژی hv برای نمونه TiO_2 بازپخت شده در دمای 350°C .

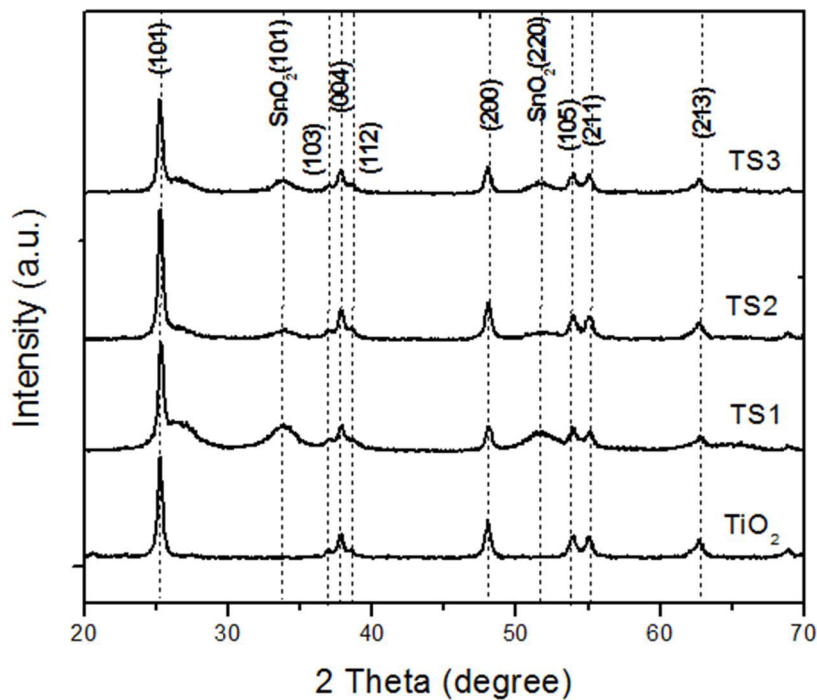
۷-۴ تهیه هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$

برای سنتز پوسته کلرید قلع دو آبه با اتانول مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. pH محلول با اضافه کردن قطره قطره‌ی آمونیاک جهت رسوب دهی به حدود ۸ رسانده شد که به واسطه آن محلول شیری رنگی به دست آمد. سپس محلول پوسته (SnO_2) قطره قطره به پودر هسته اکسید تیتانیوم (TiO_2) با نسبت های مولی مختلف پوسته : هسته برابر با ۵ : ۰/۵ و ۶۷ : ۰/۵ : ۱ : ۵ اضافه شد. این نمونه ها به ترتیب TS3، TS2 و TS1 نام گذاری شدند. محلول های

هسته-پوسته مربوط به نمونه های TS1، TS2 و TS3 به ترتیب به مدت ۱۰، ۱۲، ۱۶ ساعت در دمای 80°C خشک شدند که از این کار پودر های خاکستری رنگی حاصل شد. در آخر همگی نمونه ها به مدت ۲ ساعت در دمای 350°C بازپخت و جهت یکنواختی ساییده شدند.

۴-۷-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه ها

الگوی های پراش پرتو ایکس نمونه های هسته-پوسته TS3، TS2 و TS1 در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود الگوی پراش همه نمونه ها شامل قله های پراش ساختار چهار گوشه آناتاز اکسید تیتانیوم (TiO_2) (به شماره کارت: ۰۵۵۱-۰۰۴-۰۰) و قله های پراش ساختار چهار گوشه کاستریت اکسید قلع (SnO_2) (به شماره کارت: ۱۴۴۵-۰۴۱-۰۰) می باشد. البته الگوی پراش هسته-پوسته TiO_2 - SnO_2 به دلیل نازک بودن پوسته بیشتر به الگوی پراش هسته ی خود یعنی اکسید تیتانیوم (TiO_2) شبیه است. نتایج به دست آمده نشان داد هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه در طیف پراش تشکیل نشده است.



شکل ۴-۱۹: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های TiO_2 و TS1، TS2 و TS3.

مقادیر ثابت‌های شبکه با استفاده از روابط ۲-۴ و ۲-۱، متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه ۲-۲-۵ و ۲-۹ برای همه نمونه‌های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 به دست آمدند که نتایج آن در جداول ۴-۸ و ۴-۹ گزارش شده است. مقادیر متوسط اندازه بلورک‌ها که با استفاده از رابطه شرر (۲-۵) و رابطه ویلیامسون هال (۲-۹) به دست آمده اند تفاوت معناداری را نشان می‌دهند که این نشان‌دهنده نقش قابل توجه کرنش شبکه بلوری در اندازه بلورک‌ها است. کرنش میکروسکوپی در همه نمونه‌ها از نوع فشاری است.

جدول ۴-۸: ثابت‌های شبکه نمونه‌های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3.

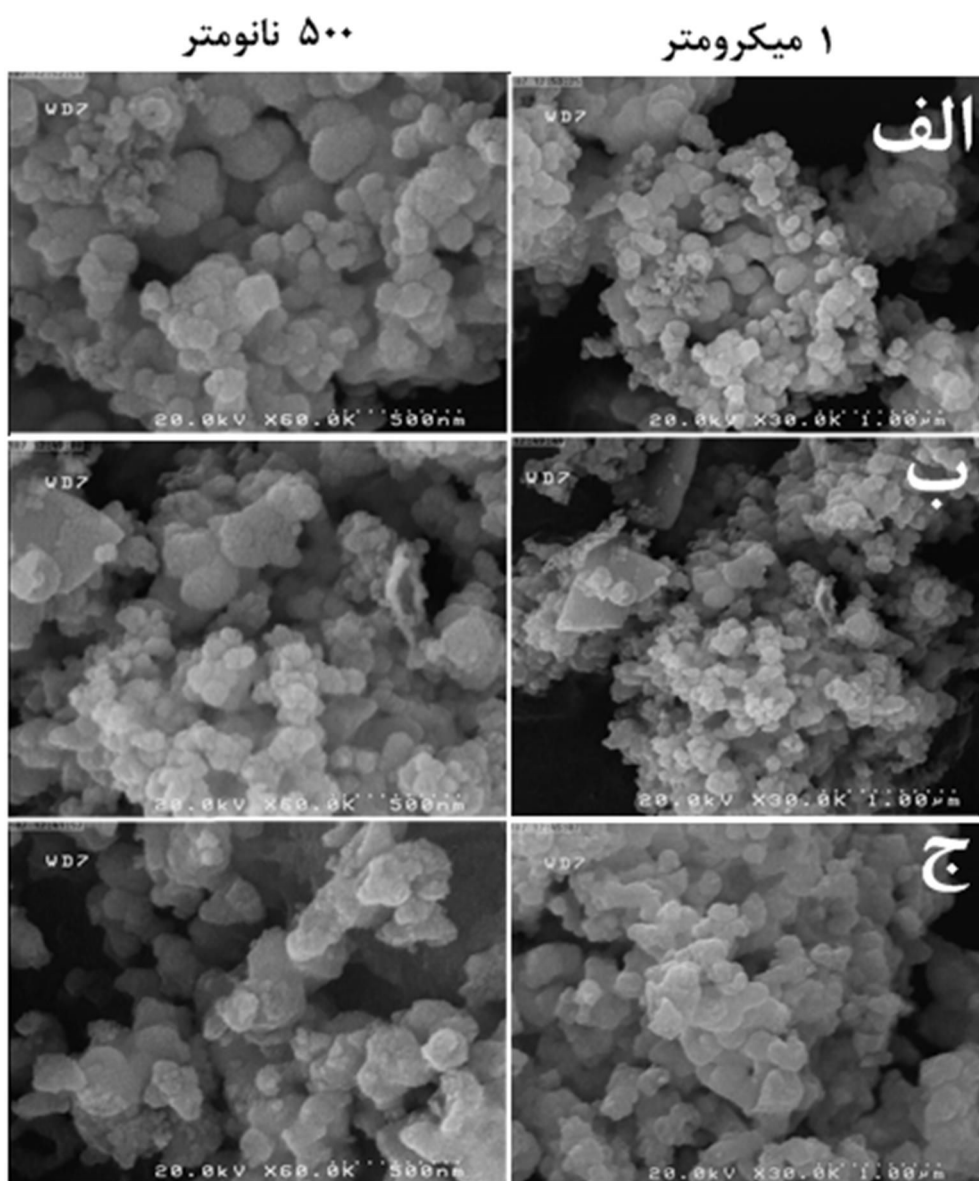
نمونه		$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
TS1	قله های هسته و پوسته	۴/۹۵۹	۸/۳۶۷
TS1	قله های هسته	۴/۹۵۹	۳/۱۲۸
TS2	قله های هسته و پوسته	۴/۹۶۹	۳/۱۲۸
TS2	قله های هسته	۴/۹۶۹	۸/۳۵۳
TS3	قله های هسته و پوسته	۴/۹۷۳	۳/۱۲۷
TS3	قله های هسته	۴/۹۷۳	۸/۳۶۴

جدول ۴-۹: اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش نمونه‌های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3.

نمونه		اندازه متوسط بلورک با استفاده از رابطه شرر (nm)	اندازه متوسط بلورک با استفاده از ویلیامسون هال (nm)	کرنش
TS1	قله های هسته و پوسته	۱۱/۷۸	۴/۵۸	-۰/۰۰۳۶۴
	قله های هسته	۲۰/۵۱	۷/۹۶	
TS2	قله های هسته و پوسته	۱۳/۷۸	۶/۸۹	-۰/۰۰۲۵۸
	قله های هسته	۱۹/۰۶	۹/۳۰	
TS3	قله های هسته و پوسته	۱۴/۰۵	۷/۸۲	-۰/۰۰۰۲۶
	قله های هسته	۲۰/۲۱	۱۴/۸۷	

۴-۷-۲ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها

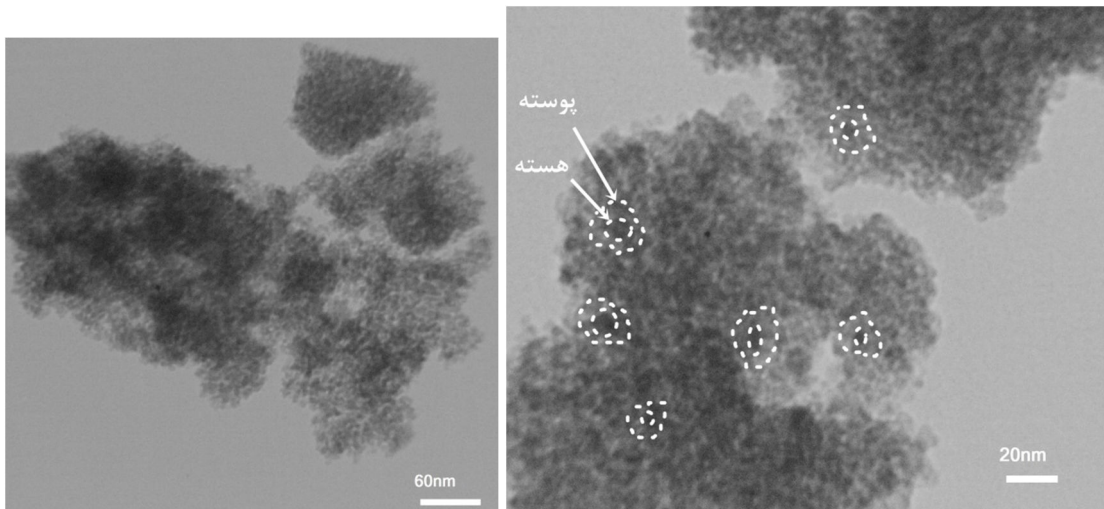
به منظور مطالعه ریخت شناسی نمونه ها تصاویر FESEM نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 در دو مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ ثبت شدند. نتایج به دست آمده در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. بررسی تصویر FESEM ثبت شده نشان دادند که دانه بندی هسته-پوسته برای تمامی نمونه ها تقریباً کروی شکل و همگن است.



شکل ۴-۲۰: تصویر FESEM از نمونه های هسته-پوسته الف (TS1، ب) TS2 و ج) TS3 در دو مقیاس $500\ \text{nm}$ و $1\ \mu\text{m}$.

۳-۷-۴ تصویر TEM از نمونه هسته-پوسته TSi

در شکل ۲۱-۴ تصاویر TEM از هسته-پوسته نمونه TSi که با بیشترین مقدار نسبت پوسته : هسته (۵:۱) ساخته شده در مقیاس‌های ۲۰ nm و ۶۰ nm نشان داده شده است. همانطور که تصاویر نشان می‌دهد ذرات اکسید تیتانیوم به طور کامل توسط پوسته اکسید قلع پوشیده شده است. قسمت‌های تیره، هسته و قسمت‌های روشن، پوسته را مشخص می‌کنند. با توجه به تصاویر TEM ثبت شده در مقیاس ۲۰ nm، ابعاد هسته حدود ۸ nm می‌باشد. ضخامت پوسته تشکیل شده اطراف هسته چندان یکنواخت نیست.

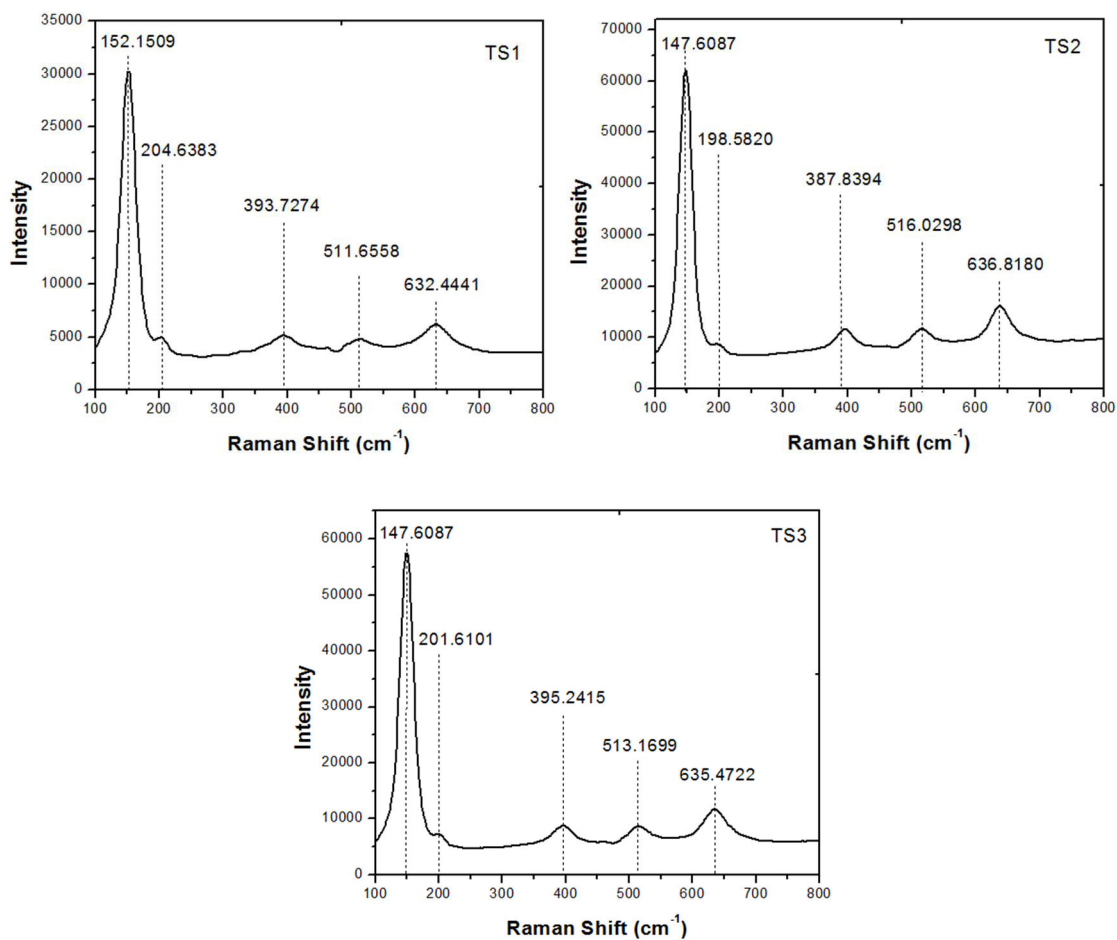


شکل ۲۱-۴ : تصویر TEM از نمونه هسته-پوسته TSi.

۴-۷-۴ طیف رامان

در طیف سنجی رامان بر هم کنش باریکه تابشی با یک فونون (برانگیختگی شبکه) به صورت قله ها و دره هایی در طیف ظاهر می‌شود. همانطور که در قسمت ۲-۳-۷ بیان شد، این طیف برای هر ماده شامل ترکیبی از قله ها در جا به جایی های انرژی خاص می‌باشد که منحصر به همان ماده است. این روش طیف سنجی برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است. طیف‌های رامان نمونه های

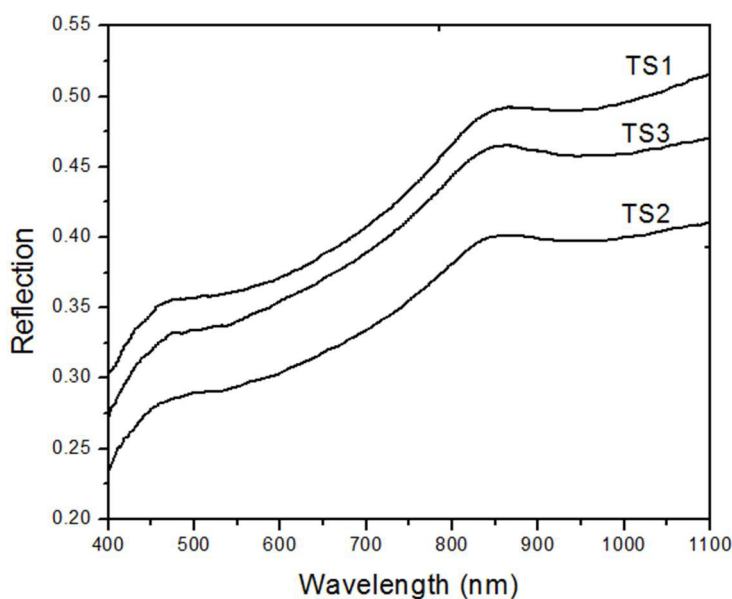
TS1، TS2 و TS3 در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود هسته-پوسته‌ها شامل قله‌های اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید قلع (SnO_2) می‌باشد. البته قله‌های مربوط به هسته (TiO_2) مشهود تر می‌باشد که تاییدی بر آن است که هسته-پوسته به لحاظ ساختار بلوری به هسته خود شبیه تر است. نتایج به دست آمده از طیف سنجی رامان در توافق با الگوی پراش اشعه X این نمونه‌ها بوده و همچنین قله‌های به دست آمده از هسته-پوسته‌ها در توافق با گزارشات گروه چتری که شامل ۱۵۰/۴۶، ۲۴۶/۴۳، ۳۱۸/۱۰، ۴۰۴/۳۶، ۵۱۷/۳۳، ۶۴۰/۳۳ است، می‌باشد [۶۶].



شکل ۴-۲۲: طیف رامان نمونه‌های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3.

۴-۷-۵ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف بازتاب اپتیکی

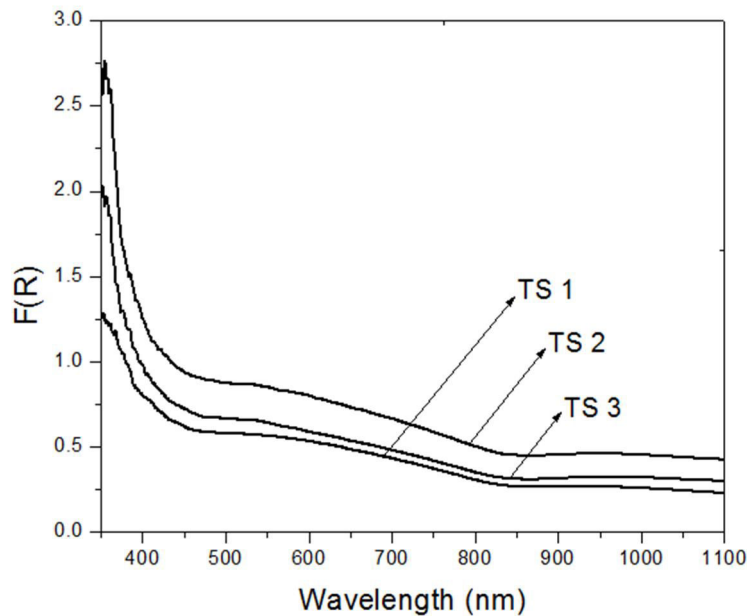
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3، از قرص های آن ها که با چسب پلی وینیل الکل (PVA) تهیه شد استفاده گردید. نمودار تغییرات طیف بازتاب (R) بر حسب طول موج نمونه ها در شکل ۴-۲۳ رسم شده است. بررسی طیف بازتاب نمونه ها نشان می دهد که با افزایش طول موج، مقدار بازتاب نیز افزایش می یابد. مقایسه طیف های بازتاب نشان می دهد که نمونه TS1 (با بیشترین ضخامت پوسته) دارای بیشترین مقدار بازتاب می باشد. در طیف های بازتاب نمونه دو قله در طول موج های حدودی ۴۵۰ nm و ۸۰۰ nm (به ترتیب در ۲/۷۵۵ eV و ۱/۵۴۹ eV که در نزدیکی گاف نواری هسته TiO_2 هستند) نیز مشاهده می شود.



شکل ۴-۲۳: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3.

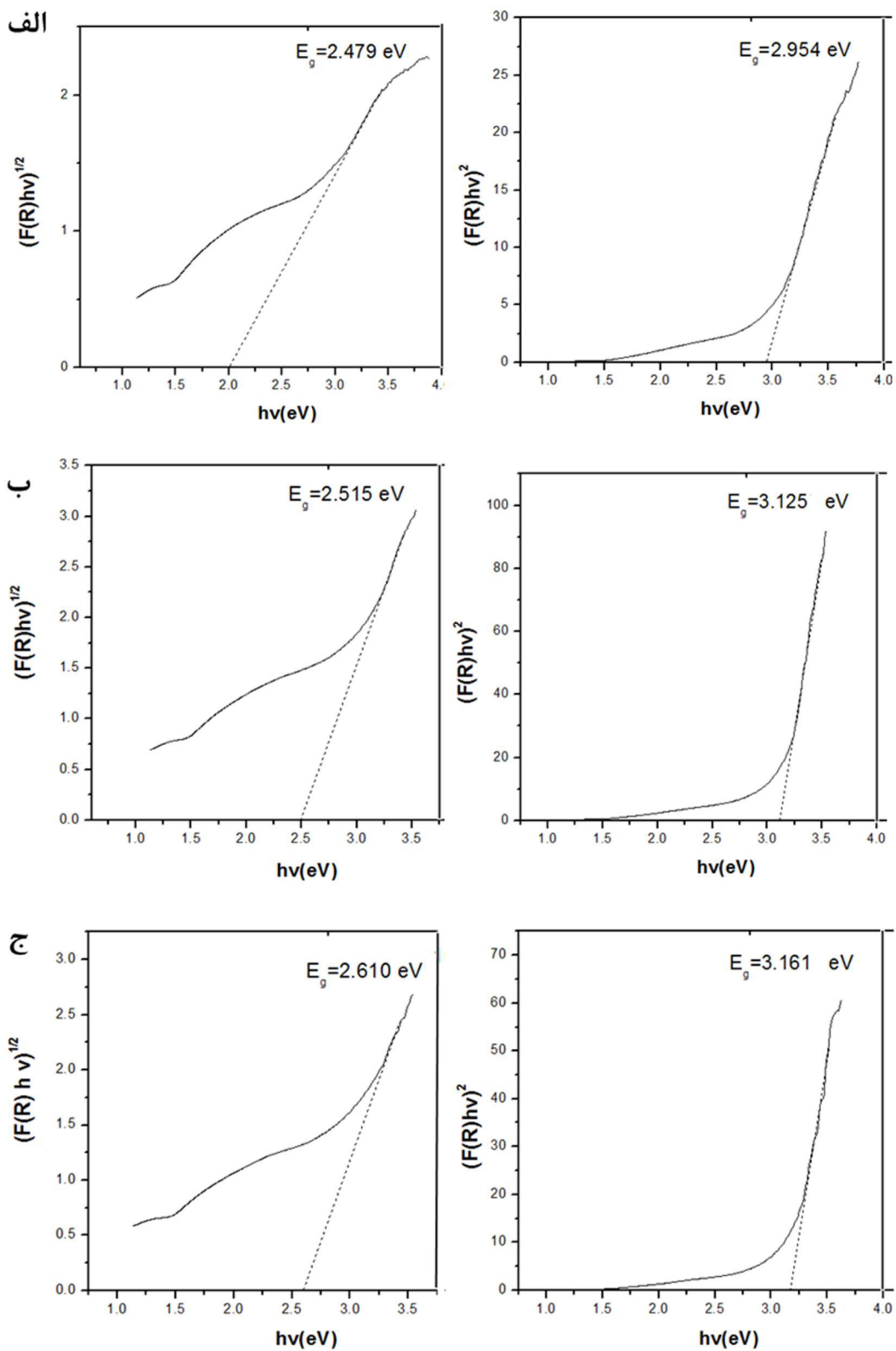
برای بررسی رفتار جذب در نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 از تابع کوبلکا-مانک (رابطه ۱-۳) استفاده شد. تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3 در شکل ۴-۲۴ نشان داده شده است. نمونه هسته-پوسته TS1 با بیشترین ضخامت

دارای کمترین مقدار $F(R)$ است. در واقع رفتار این تابع که معرف رفتار جذب موج فرودی در نمونه هاست با رفتار طیف بازتاب آنها در توافق می باشد.



شکل ۴-۲۴: منحنی تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3

برای بررسی گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها از تابع کوبلکا-مانک (رابطه ۱-۳) و رابطه $(F(R)hv)^m - hv$ استفاده شد. نمودارهای $(F(R)hv)^m - hv$ برای محاسبه گاف نواری نمونه ها در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. نتایج حاصل از محاسبه گاف نواری نمونه ها در جدول ۴-۱۰ گزارش شده است. این نتایج نشان می دهد که نمونه ها دارای گاف نواری غیر مستقیم بوده که با کاهش نسبت پوسته به هسته هر دو گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم افزایش می یابند. کاهش ایجاد شده در گاف نواری غیر مستقیم نمونه TS1 نسبت به هسته اکسید تیتانیوم (TiO_2) ممکن است به علت حضور تهی جاهای اکسیژن که معمولاً در اکسیدهای رسانای شفاف تشکیل می شود باشد.



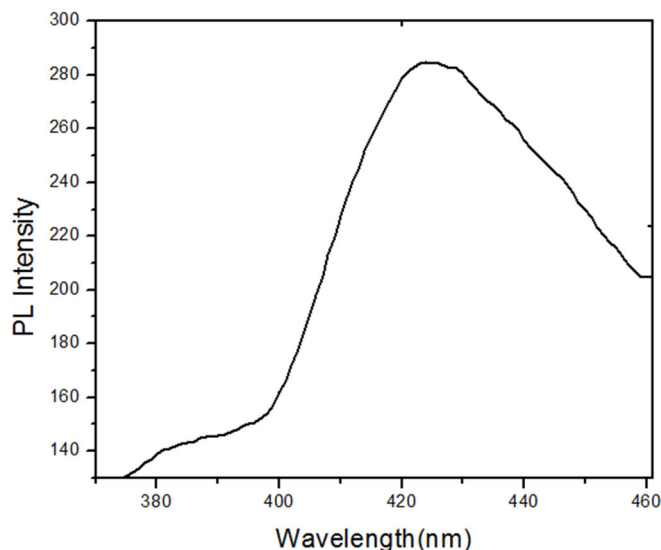
شکل ۴-۲۵: نمودارهای $(F(R)hv)^m$ برای $m = \frac{1}{2}, 2$ بر حسب انرژی hv برای نمونه های هسته-پوسته الف) TS1، ب) TS2 و ج) TS3.

جدول ۴-۱۰: مقادیر گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌های هسته-پوسته TS1، TS2 و TS3.

نمونه	گاف نواری غیر مستقیم (eV)	گاف نواری مستقیم (eV)
TS1	۲/۴۷	۲/۹۵
TS2	۲/۵۱	۳/۱۲
TS3	۲/۶۱	۳/۱۶

۶-۷-۴ مطالعه خواص اپتیکی با استفاده از طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه TS1

شکل ۴-۲۶ طیف نشری (PL) به دست آمده از آنالیز فوتولومینسانس نمونه هسته-پوسته TS1 را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری طیف PL از طول موج تحریک ۲۵۰ نانومتر استفاده شده است. در طیف این نمونه یک قله گسیل در طول موج حدود ۴۲۳ nm (2.93 eV) مشاهده می‌شود که نزدیک به گاف نواری مستقیم این نمونه می‌باشد. با توجه به شدت قله مشاهده شده در طول موج ۴۲۳ nm در دمای اتاق این نمونه می‌تواند کاندیدای مناسبی برای استفاده در قطعات اپتوالکترونیک مانند دیوهای نور گسیل^۱ (LED) باشد.



شکل ۴-۲۶: طیف فوتولومینسانس برای نمونه هسته-پوسته TS1.

^۱ Light-Emitting Diode

نتیجه گیری :

در این تحقیق خواص ساختاری، ریخت شناسی سطح و اپتیکی نمونه های اکسید قلع (SnO_2)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ و هسته-پوسته $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ با سه نسبت مختلف پوسته : هسته $5:0/5$ ، $5:0/67$ و $5:1$ تهیه شده با روش سل-ژل مطالعه گردید. در ابتدا نمونه اکسید قلع (SnO_2) سنتز و در دو دمای متفاوت 350°C و 450°C بازپخت شده و نتایج حاصل از الگوهای پراش اشعه X این نمونه ها نشان داد که همگی دارای ساختار چهارگوش بوده و نمونه بازپخت شده در دمای 350°C دارای اندازه متوسط بلورک های بیشتر است. تصاویر FESEM این نمونه ها نشان دهنده دانه هایی بهم چسبیده بوده که نمونه بازپخت شده در دمای 350°C دارای دانه بندی یکنواخت تری نسبت به دو نمونه دیگر است که در ادامه جهت ساخت هسته-پوسته از این نمونه استفاده گردید. مطالعه خواص اپتیکی این نمونه نشان داد گاف نواری مستقیم آن برابر $3/22 \text{ eV}$ است. الگوی پراش اشعه X نمونه هسته-پوسته $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ ، تشکیل ساختار چند بلوری اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید قلع (SnO_2) را نشان داده که ساختار این نمونه بیشتر شبیه به هسته خود یعنی اکسید تیتانیوم (TiO_2) می باشد. تصاویر FESEM این نمونه نشان دهنده دانه های بهم چسبیده است. مطالعه خواص اپتیکی این نمونه گاف نواری مستقیم آن را برابر $3/40 \text{ eV}$ نشان داد. طیف FTIR این نمونه حاکی از تشکیل پیوند های O-Sn-O در SnO_2 و Ti-O و Ti-O-Ti در TiO_2 می باشد. الگوی پراش اشعه X نمونه اکسید تیتانیوم (TiO_2) بدون بازپخت آمورف بوده و الگوی پراش همین نمونه با دمای بازپخت 350°C نشان دهنده ساختار بلوری چهار گوشه آنا تاز می باشد. تصاویر FESEM نمونه اکسید تیتانیوم (TiO_2) بازپخت شده در دمای 350°C نشان می دهد ساختار نمونه، متشکل از توده های بهم چسبیده می باشد. طیف سنجی رامان این نمونه مد ارتعاشی پیوند Ti-O در شبکه TiO_2 را نشان می دهد که تأییدی بر تشکیل ساختار بلوری اکسید تیتانیوم (TiO_2) می باشد. همچنین نتایج رامان در توافق با الگوی پراش اشعه X این نمونه

است. مطالعه خواص اپتیکی این نمونه نشان داد که گاف نواری این نمونه غیر مستقیم بوده و برابر $2/52 \text{ eV}$ است. الگوهای پراش اشعه X نمونه های هسته-پوسته، تشکیل ساختار چهارگوشی آنتاز اکسید تیتانیوم (TiO_2) و ساختار چهارگوشی کاستریت اکسید قلع (SnO_2) را نشان می دهد. اندازه متوسط بلورک ها در نمونه های هسته-پوسته با کاهش ضخامت پوسته، افزایش می یابد. تصاویر FESEM این نمونه ها نشان دهنده دانه بندی تقریباً کروی شکل و همگنی است. تصاویر TEM برای نمونه با بیشترین مقدار نسبت پوسته به هسته (۵:۱) تشکیل هسته و پوسته را تایید می کند. طیف رامان این نمونه ها در توافق با الگوی پراش اشعه X بوده و نشان دهنده این امر است که هسته-پوسته از لحاظ ساختاری بیشتر به هسته خود یعنی اکسید تیتانیوم (TiO_2) شبیه است. مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که گاف نواری نمونه ها غیر مستقیم بوده و هر چه ضخامت پوسته بیشتر باشد گاف نواری کمتری دارد. طیف PL نمونه با بیشترین ضخامت پوسته، یک قله گسیل در طول موج 423 nm را نشان می دهد.

مراجع

- [1] A. Wagendristel, Y. Wang, (1994), "An introduction of physics and technology of thin films", Springer.
- [2] B. Fultz. And j. Howe,(2007), "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer.
- [3] I. Ganesh,(2017), "Surface, structural, energy band-gap, and photocatalytic features of an emulsion-derived B-doped TiO₂ nano-powder", *Molecular Catalysis*.
- [4] S. Munir, S. M. Shah, H. Hussain, and R. Ali khan,(2016),"Effect of carrier concentration on the optical band gap of TiO₂ nanoparticles", *Materials & Design*, vol. 92, pp. 64-72.
- [5] M. Kalbacova,J. Macak, F. Schmidt-Stein,C. Mierke, and P. Schmuki,(2008),"TiO₂ nanotubes: photocatalyst for cancer cell killing", *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 2, pp. 194-196.
- [6] X. Han and G. Shao,(2011), "Electronic properties of rutile TiO₂ with nonmetal dopants from first principles", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 8274-8282.
- [7] S. M. Gupta and M. Tripathi,(2011), "A review of TiO₂ nanoparticles", *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, p. 1639.
- [8] D. A. Hanaor and C. C. Sorrell,(2011),"Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials science*, vol. 46, pp. 855-874.
- [9] M. Gopal, W. M. Chan, and L. De Jonghe,(1997), "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides", *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 6001-6008.
- [10] X. Chen and S. S. Mao,(2007),"Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications", *Chem. Rev*, vol. 107, pp. 2891-2959.
- [11] A. Hagfeldt and M. Graetzel,(1995),"Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems", *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 49-68.
- [12] S. Funk, B. Hokkanen, U. Burghaus, A. Ghicov, and P. Schmuki,(2007), "Unexpected adsorption of oxygen on TiO₂ nanotube arrays: influence of crystal structure", *Nano letters*, vol. 7, pp. 1091-1094.
- [13] T.Paunesku,T. Rajh, G. Wiederrecht, J. Maser, S. Vogt, N. Stojićević,*et al.*,(2003), "Biology of TiO₂-oligonucleotide nanocomposites", *Nature materials*, vol. 2, pp. 343-346.
- [14] S. Mohana Priya, A. Geetha, and K. Ramamurthi,(2016),"Structural, morphological and optical properties of tin oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method adding hydrochloric acid", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 78, pp. 365-372.
- [15] J.F. Wagner,(2003), "Transparent electronics", *Science* 300 , 1245.
- [16] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wagner,(2003)," ZnO-based transparent thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 82 , 733.

- [17] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, T. Kawai, (2003), "Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electric properties", *J. Appl. Phys.* 93 , 1624.
- [18] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, *Nature materials*, vol. 3, pp. 343-346.
- [19] Y.W. Heo, J. Kelly, D.P. Norton, A.F. Hebard, S.J. Pearton, J.M. Zavada, L.A. Boatner,(2004), "Effects of high dose Ni, Fe, Co, and Mn implantation into SnO₂", *Electrochem. Solid State Lett.* 7 G309.
- [20] S. Khoby-Shendy, M. Reza Vaezi, and T. Ebadzadeh,(2012),"Synthesis of TiO₂/SnO₂ core shell nanocomposite via sol-gel", *method* vol. 05.
- [21] M. Batzill and U. Diebold,(2005),"The surface and materials science of tin oxide" , *Progress in Surface Science*, vol. 79, pp. 47-154.
- [22] G.W. Watson, (2001) ,"The origin of the electron distribution in SnO", *J. Chem. Phys.* 114, 758.
- [23] M. Meyer, G. Onida, M. Palumbo, L. Reining,(2001), "Ab initio pseudopotential calculation of the equilibrium structure of tin monoxide", *Phys. Rev. B* 64 , 045119.
- [24] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard,(1997), "Structural studies of rutile-type metal dioxides", *Acta Crystallogr. Sect. B—Struct. Sci.* 53 , 373.
- [25] K. Ellmer,(2001),"Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, p. 3097.
- [26] P. Basyach and A. Choudhury,(2013),"Structural and optical properties of core-shell Ag₂S/HgS nanostructures", *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 2543-2548.
- [27] D. S. Jacob, I. Genish, L. Klein, and A. Gedanken,(2006),"Carbon-Coated Core Shell Structured Copper and Nickel Nanoparticles Synthesized in an Ionic Liquid" , *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 17711-17714.
- [28] S. Fessi, A. S. Mamede, A. Ghorbel, and A. Rives,(2012), "Sol-gel synthesis combined with solid-solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for methane combustion", *Catalysis Communications*, vol. 27, pp. 109-113.
- [29] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, *et al.*,(1997), "Sol-Gel Materials in Electrochemistry", *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 2354-2375.
- [30] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, and R. Iordanova,(2008),"History of sol-gel science and technology", vol. 43.
- [31] S. Gnanam and V. Rajendran,(2010), "Synthesis of tin oxide nanoparticles by sol-gel process", *Effect of solvents on the optical properties* vol. 53.

- [32] E. N. Kaufmann and Wiley J. & Sons, Inc.,(2003), "Characterization of Materials", Vol. 3, 2nd Edition.
- [33] B. Fultz. And j. Howe,(2007), "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", *Springer*.
- [34] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, Adv. Funct. Mater., (2002), *Thin Solid Film* 12,219.
- [35] P. R Patil, P. S. Patil, (2001), "Perpartion of mixed oxide MoO₃- WO₃ thin films by spry pyrolysis technique and their characterization", *Thin Solid Films*, 382 ,13-22.
- [36] A. Sawaby, M. S. Selim, S.Y. Marzouk, A. Hosny, (2010) "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", *Physica B*, 405, 3412-3420.
- [37] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi,(2012)," Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*,2, 154-160.
- [38] David B. Williams, C. Barry Carter ,(2009) ,"Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science", *springer*.
- [۳۹] مرتضی رزم آرا،(۱۳۸۴)، "مبانی و کاربرد میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای آنالیزهای پیشرفته".
- [۴۰] علیرضا مرعشی، پیروز کاویانی، سعید سرپولکی، حسین ذوالفقاری، (۱۳۸۹)، "اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالیز"، ابزار شناسایی دنیای نانو، ویرایش دوم، چاپ دوم، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [41] Vandenberg, P,(2013), "Practical Raman spectroscopy an introduction", *John Wiley & Sons*.
- [42] Holler, F.J., D.A. Skoog, and S.R. Crouch,(2007), Principles of instrumental analysis. Belmont: Thomson.
- [43] Smith, E. and G. Dent,(2013), "Modern Raman spectroscopy: a practical approach", *John Wiley & Sons*.
- [44] Amer, M.S.,(2010), "Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology", *Royal Society of Chemistry*.
- [45] Dragnea, B.,(2004)," Near-Field Scanning Optical Microscopy": *Chemical Imaging, in Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Taylor & Francis. p. 2703-2712.
- [46] Hallen, H., E. Ayars, and C. Jahncke, (2003),"The effects of probe boundary conditions and propagation on nano-Raman spectroscopy", *Journal of microscopy*, 210(3): p. 252-254.
- [47] Hayazawa, N., et al., (2002), "Near-field Raman imaging of organic molecules by an apertureless metallic probe scanning optical microscope", *The Journal of chemical physics*,117(3): p. 1296-1301.

- [48] Hayazawa, N., et al., (2003), "Detection of an individual single-wall carbon nanotube by tip-enhanced near-field Raman spectroscopy", *Chemical physics letters*, 376(1): p. 174-180.
- [49] Roy, D., et al., (2003), "Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy", *Chemical physics letters*, 373(1): p. 52-56.
- [50] Ohno, T., D. Suzuki, and T. Ida, (2004), "Size effect for barium titanate nanoparticles", *Kona*, p195-201.
- [51] Ingle J. D., JR., Crouch S. R., (1988), "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc.
- [52] D. A. Skoog, D. M. West Holt, (1994), "Principle of Instrumental Analysis", *Saunders College Publishing*, Sixth edition.
- [53] E. Vidal, (2003), Augusta, *E-MRS Meeting*.
- [54] M. Praisler, S. Gosav, J. Van Bocxlaer, A. De Leenheer, and D.L. Massart , (2002), "Exploratory analysis for the identification of amphetamines using neural networks and GC-FTIR data", *The Annals of the University "Dunărea de Jos"*, Fascicle II, 83-96.
- [55] Pawan Chetri , Priyanka Basyach , Amarjyoti Choudhury, (2012), "Structural and Optical Property of Core-shell TiO₂/SnO₂ Nanocomposites Exhibiting Photocatalytic Behavior", vol. 1
- [56] K. Vinodgopal, I. Bedja, and P. V. Kamat, (1996), "Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. Photoelectrochemical Behavior of SnO₂/TiO₂ Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye", *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 2180-2187.
- [57] S. Y. Chai, Y. S. Kim, and W. I. Lee, (2006), "Photocatalytic property of TiO₂ loaded with SnO₂ nanoparticles," *Journal of Electroceramics*, vol. 17, pp. 323-326.
- [58] S. Khoby-Shendy, M. Reza Vaezi, and T. Ebadzadeh, (2012), " *Synthesis of TiO₂/SnO₂ core shell nanocomposite via sol-gel method* ", vol. 05.
- [59] L. Xi, D. Qian, X. Tang, and C. Chen, (2008), "High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 108, pp. 232-236.
- [60] M. R. Mohammadi, D. J. Fray, and A. Mohammadi, (2008), "Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 112, pp. 392-402.
- [61] G.-S. Guo, C.-N. He, Z.-H. Wang, F.-B. Gu, and D.-M. Han, (2007), "Synthesis of titania and titanate nanomaterials and their application in environmental analytical chemistry," *Talanta*, vol. 72, pp. 1687-1692.

- [62] M.-H. Liao, C.-H. Hsu, and D.-H. Chen,(2006), "Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 2020-2026.
- [63] P. Chetri and A. Choudhury,(2013), "Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 47, pp. 257-263.
- [64] P. Chetri, P. Basyach, and A. Choudhury, (2014),"Structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂/SnO₂ and SnO₂/TiO₂ core-shell nanocomposites: An experimental and DFT investigation," *Chemical Physics*, vol. 434, pp. 1-10.
- [65] X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y.-J. Xu,(2013), "Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 3601-3614.
- [66] P. Chetri, P. Basyach, and A. Choudhury,(2014), "Exploring the structural and magnetic properties of TiO₂/SnO₂ core/shell nanocomposite: An experimental and density functional study", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 220, pp. 124-131.
- [67] T. Ohsaka,(1980), "Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂", *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 48, pp. 1661-1668.
- [68] D. Yoo, I. Kim, S. Kim, C. H. Hahn, C. Lee, and S. Cho,(2007), "Effects of annealing temperature and method on structural and optical properties of TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering at room temperature" ,*Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 3888-3892.
- [69] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata,(2005), "Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing", *Journal of Materials Research*, vol. 20, pp. 1063-1070.
- [70] A. Pang, X. Sun, H. Ruan, Y. Li, S. Dai, and M. Wei,(2014), "Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of TiO₂@SnO₂ core-shell microspheres", *Nano Energy*, vol. 5, pp. 82-90.
- [71] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi,(1995), "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles", *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 663-671.
- [72] A. Farhadi, M. R. Mohammadi, and M. Ghorbani,(2017), "On the assessment of photocatalytic activity and charge carrier mechanism of TiO₂@SnO₂ core-shell nanoparticles for water decontamination", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 338, pp. 171-177.

- [73] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, and M. A. Maaref,(2011), "Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process", *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, pp. 591-600.
- [74] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, and G. Yi,(2012),"Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol–gel method" ,*Particuology*, vol. 10, pp. 365-370.
- [75] M. R. Mohammadi, M. C. Cordero-Cabrera, M. Ghorbani, and D. J. Fray,(2006), "Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 40, pp. 15-23.
- [76] G. Zhang and M. Liu,(1999), "Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol", *Journal of Materials Science*, vol. 34, pp. 3213-3219.
- [77] D. T. Cromer and K. Herrington, (1955), "The Structures of Anatase and Rutile" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 4708-4709.
- [78] W. Baur,(1961), "Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO₂," *Acta Crystallographica*, vol. 14, pp. 214-216.
- [79] S.-D. Mo and W. Y. Ching, (1995), "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite" *Physical Review B*, vol. 51, pp. 13023-13032.
- [80] I. Ganesh,(2017), "Surface, structural, energy band-gap, and photocatalytic features of an emulsion-derived B-doped TiO₂ nano-powder", *Molecular Catalysis*.
- [81] S. Valencia, J. M. Marín, and G. Restrepo,(2010), "Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment", *Open Materials Science Journal*, vol. 4, pp. 9-14.

Abstract

In this thesis, the synthesis and investigation of structural and optical properties of TiO_2 - SnO_2 core-shell have been studied. The samples were synthesis by core-shell method. To characterize optic properties of the samples, UV-Vis spectroscopy in the range of 300 to 1100 nm wavelengths and also photoluminescence spectroscopy were used. To investigate the structural properties. the X-ray diffraction (XRD) Technique and to study the surface morphology of the samples a field emission electron microscope and a transmission electron microscope (TEM) were used. Core-shell samples of TiO_2 - SnO_2 with three different ratios of shell to core 5:0.5, 5:0.67, and 5:1 were prepared. Investigation of the X-ray diffraction spectra for SnO_2 samples without and with annealing at 350 °C and 450 °C showed that all have caesterite tetragonal structure. The X-ray diffraction spectra of TiO_2 and annealed sample at 350 °C showed that the sample without annealing has an amorphous structure and the annealed sample has an anatase phase tetragonal structure. Investigation of the x-ray diffraction spectra for core-shell samples indicated the core-sell phase is formed and the diffraction peaks of both of them are present in the diffraction spectra. FESEM images for tin oxide (SnO_2) and titanium oxide (TiO_2) samples indicate grains stick together and for the core-shell samples represent almost spherical and homogeneous grains. Optical investigation of the samples showed that the band gap of the core-shell samples was indirect, like the TiO_2 core itself, and decreases by increasing the ratio of shell to core.

Keywords: Tin oxide (SnO_2), Titanium oxide (TiO_2), Core-shell nano-composite of TiO_2 - SnO_2 , sol-gel method, optical properties



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Growth And Characterization Of Structural And Optical
Properties Of Core Shell $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Nano Composites**

By: Mehrnaz Bitaraf

Supervisor:

Dr Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr Morteza Izadifard

January 2018