

ارتباط بین ویژگی‌های فیزیکی و عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات نیمرسانای مغناطیسی رقیق اکسید قلع آلاینده با کروم

جمال مظلوم*، فرهاد اسمعیلی قدسی، حسین گل‌مژده، مجده میهن زاد؛

دانشگاه گیلان، دانشکده علوم، گروه فیزیک

دریافت: ۹۸/۵/۲۹

پذیرش: ۹۹/۳/۱

چکیده

نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم ($\text{SnO}_2:\text{Cr}$) توسط فرایند سل-ژل تهیه شدند. تأثیر پارامترهای ساختاری، نقص‌های ذاتی و غیرذاتی بر روی ویژگی‌های فیزیکی و عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات توسط تکنیک‌های تحلیلی گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های فوتوالکترون پرتو ایکس نشان دادند که یون‌های کروم در شبکه اکسید قلع با حالت شیمیایی $+3$ وارد شدند. آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که اندازه بلورک و پارامترهای شبکه، اندکی کاهش یافته در حالی که چگالی ناهنجاری با آلاینش کروم افزایش یافته است. کرنش یکنواخت شبکه، اندازه بلورک، مادل یانگ، تنش شبکه، چگالی انرژی تغییر شکل نانوذرات توسط آنالیز پهن‌شدگی خط پراش پرتو ایکس با استفاده از روش ویلیامسون-هال اصلاح شده با فرض مادل کرنش همسانگرد (ISM)، مادل کرنش غیرهمسانگرد (ASM) و مادل چگالی انرژی تغییر شکل یکنواخت (EDM)، تخمین زده شد. کرنش انبساطی اکسید قلع با ناخالصی کروم کاهش یافت و برای میزان ناخالصی بیشتر به کرنش انقباضی تبدیل شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تأیید کردند که میانگین اندازه ذرات با ناخالصی کروم کم می‌شود. رفتار فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات اکسید قلع آلاینده با میزان کم ناخالصی کروم مشاهده شد و مغناطش اشباع با افزایش میزان ناخالصی تا ۵٪ مول کاهش یافت. باریک‌شدگی گاف نواری و افزایش جذب میان نواری در طیف جذب ناحیه فرابنفش-مرئی و گذار از کرنش انبساطی به کرنش انقباضی ثابت کردند که تهی‌جاها (اکسیژنی/نقص‌های غیرذاتی ($\text{Cr } 2\text{P}$))، و میکرو کرنش‌ها نقش مهمی در فرومغناطیس ضعیف و بهبود تخریب نوری نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم در مقابل رنگینه‌های رودامین بی (RhB)، و متیلن بلو (MB) ایفا می‌کنند.

واژگان کلیدی: اکسید قلع آلاینده با کروم، سل-ژل، نیمرسانای مغناطیسی رقیق، فوتوکاتالیست، روش ویلیامسون-هال اصلاح شده.

مقدمه

در میان نانوساختارهای اکسید فلزی، اکسید قلع (SnO_2) به دلیل کاربرد در گستره وسیعی از زمینه‌ها شامل حسگرهای گازی [۴-۱]، باتری‌های یون لیتیوم [۵-۶]، سلول‌های خورشیدی [۷]، ترانزیستورهای اثر میدانی [۸]، و

*نویسنده مسئول: j.mazloom@guilan.ac.ir

ابرخازن‌ها [۹]، مورد توجه قرار گرفته است. اکسید قلع در حالت استوکیومتری یک ماده عایق است اما انرژی تشکیل نقص‌های ذاتی از نوع دهنده الکترون (اتم‌های میان شبکه‌ای قلع (Sn) و تهی‌جاها (V_o)) به اندازه کافی کم است که وجود رسانندگی الکتریکی را تضمین می‌کند. آرایش با فلزات واسطه از قبیل Fe [۱۰]، V [۱۱]، Mn [۱۲]، Ni [۱۳]، Co [۱۴]، و Cu [۱۵] به‌عنوان ناخالصی به طور گسترده برای تنظیم حالات سطحی، ترازهای انرژی نیم‌رساناها، انتقال حامل‌ها و در نتیجه برای بهبود خواص الکتریکی، مغناطیسی و فوتوکاتالیستی اکسید قلع استفاده می‌شود. نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق (DMS^۱) با دمای کوری بالای دمای اتاق به دلیل کاربرد بالقوه آنها در ابزارهای حافظه، آشکارسازها و ابزارهای اسپینترونیک مورد توجه بسیاری از تحقیقات قرار گرفته‌اند. نتایج گزارشات نشان می‌دهند که نانوذرات اکسید قلع آلاینده با فلزات واسطه در شرایط رشد مناسب ویژگی فرومغناطیس در دمای بالای اتاق دارند [۱۶ و ۱۷]. در میان فلزات واسطه، کروم تنها عنصری است که رفتار پارامغناطیسی در دمای اتاق و پایین آن نشان می‌دهد. پس رفتار فرومغناطیسی را حتی در صورت تشکیل خوشه‌های کروم القاء نمی‌کند [۱۸]. به علاوه شعاع یونی Cr^{۳+} نزدیک به Sn^{۴+} است و یون‌های Cr^{۳+} می‌توانند به سادگی جانشین یون‌های Sn^{۴+} در بلور شوند. فقط چند گزارش در مورد ویژگی مغناطیسی اکسید قلع آلاینده با کروم به عنوان فیلم‌های نازک [۱۹ و ۲۰] و نانوپودر [۲۱ و ۲۲] وجود دارد. لاوانیا و همکاران [۲]، نانوذرات اکسید قلع آلاینده با ناخالصی کروم را با استفاده از روش تابش میکروویو سنتز کردند. بررسی‌های مغناطیسی نشان داد که در دمای اتاق تنها اکسید قلع آلاینده با کروم ۳ درصد وزنی دارای رفتار فرومغناطیسی هستند. حسگر ساخته شده توانایی تمایز بسیار خوبی در برابر گونه‌های فعال الکتریکی و یون‌های فلزی نشان داد که نشان داد برای برآورد مقدار ریبوفلاوین در نمونه‌های دارویی با بازیابی رضایت بخش، مفید است. وان کومن و همکاران [۲۱]، ارتباط خواص ساختاری و مغناطیسی را در نانوذرات Sn_{1-x}Cr_xO₂ برای x = ۰ تا ۰/۱ گزارش کردند. الگوهای پراش پرتو ایکس نانوپودر نشان دادند که اکسید قلع در فازهای مختلف تتراگونال و اورتورومبیک متبلور می‌شود. نمونه‌ها رسانش نوع n و ویژگی فرومغناطیس در دمای اتاق را نشان دادند. گشتاور مغناطیسی بر واحد یون با افزایش میزان ناخالصی x از ۰ تا x = ۰/۰۲۵، افزایش می‌یابد و برای x > ۰/۰۲۵ مواد به نیم‌رسانای نوع p تبدیل شدند و در دمای اتاق رفتار مغناطیسی خود را از دست دادند. اخیراً فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ساختار اکسید قلع به دلیل کاربردهای بالقوه آن در تخریب رنگینه‌ها به عنوان آلاینده محیطی، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. گزارش‌هایی در مورد اکسید قلع به عنوان جزئی از کاتالیست‌های کامپوزیت از قبیل ZnO/SnO₂ [۲۳]، TiO₂/SnO₂ [۲۴]، Fe₂O₃/SnO₂ [۲۵]، SnO₂/CdS [۲۶]، و اکسید گرافن کاهش یافته SnO₂ [۲۷] وجود دارد. علاوه بر این، گزارش‌های مختلفی در مورد بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید قلع توسط آرایش فلزات از قبیل Au [۲۸]، Zn [۲۹]، Fe [۳۰]، Sm [۳۱]، Co [۳۲]، I [۳۳]، Ti [۳۴]، V [۳۵]، و Ag [۳۶] وجود دارد. ژائو و همکاران [۲۹] به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانورق‌های فوق نازک اکسید

^۱ Diluted Magnetic Semiconductor

قلع آلائیده با روی توسط تجزیه متیل اورانژ (MO) تحت تابش UV پرداختند. نتایج آنها نشان داد که رنگینه MO به وسیله اکسید قلع آلائیده با روی در ۱۵۰ دقیقه تقریباً به‌طور کامل (۹۲٪) تخریب شده است که بالاتر از اکسید قلع غیرآلائیده (۷۵٪) است. انترادس و همکاران [۳۲]، نانوذرات $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) خالص و بسیار پایداری را سنتز کردند، آنها گزارش کردند که تخریب نوری کامل محلول ۴-HBA با غلظت ۱۰ ppm با استفاده از نانوذرات $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ با نسبت وزنی ۰.۲/۰.۱ (w/w) تحت تابش در مدت زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. دیویس و همکاران [۳۰]، اکسید قلع آلائیده با آهن را توسط روش سل-ژل تهیه کردند و دریافتند که با اکسید قلع آلائیده با آهن ۵٪ مولی، بیش از نصف میزان رنگینه رودامین بی (RhB) پس از دو ساعت تحت تابش UV تخریب می‌شود. سینگ و همکاران [۳۱]، نانوذرات اکسید قلع آلائیده با Sm^{3+} را توسط روش پلیمری تهیه کردند و کاربرد آنها در تخریب رنگینه اتیل ویولت (EV) را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده شد که تخریب رنگینه در حضور یون‌های Sm^{3+} افزایش یافته است. در کار حاضر، نانوذرات اکسید قلع آلائیده با کروم توسط فرایند سل-ژل سنتز شدند و اثر غلظت ناخالصی روی ویژگی‌های ساختاری، ترکیبی، مغناطیسی و جذب اپتیکی نانوذرات با استفاده از ابزارهای تحلیلی مشخصه‌یابی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده با بررسی تخریب MB و RhB تحت تابش UV ارزیابی شد. به این ترتیب، مشخصات ساختاری (اندازه بلورک و کرنش شبکه) و اپتیکی (طیف جذب)، بینش درستی را نسبت به اثرات نقص‌های ذاتی/غیرذاتی بر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده به‌دست می‌دهد.

جزئیات آزمایش (بخش تجربی)

سنتز نانوذرات اکسید قلع خالص و آلائیده با کروم

نانوذرات اکسید قلع آلائیده با کروم با استفاده از روش شیمیایی سل-ژل سنتز شدند. محلول آبی ۰/۱ مولار از کلرید قلع بدون آب (SnCl_4 , Merck) و کلرید کروم شش آبه ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) به مدت یک ساعت به‌طور جداگانه هم‌زده شدند. سل همگنی از اکسید قلع آلائیده با کروم با مخلوط کردن محلول‌های فوق به مدت یک ساعت به‌دست آمد. غلظت یون‌های کروم نسبت به قلع ($[\text{Cr}]/[\text{Sn}]$) در بازه ۵-۰ درصد مولی متفاوت بود. در ادامه، محلول آمونیا (NH_4OH , 25% GR, Merck) به صورت قطره قطره به سل مورد نظر اضافه شد تا زمانی که PH سل به ۱۰ رسید و ژل سبز رنگ حاصل شد. پس از آن برای حذف یون‌های ناخالصی نظیر (NH_4^+ , Cl^-)، ژل به‌دست آمده با آب مقطر سه بار شستشو و فیلتر شد. ژل حاصل در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت چهار ساعت خشک شد و در نهایت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت در هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

روش‌های مشخصه‌یابی

خواص ساختاری نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و با استفاده از دستگاه XRD مدل Philips, PW-1800 با تابش پرتو Cu-K α با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر بررسی شد. رفتار حرارتی ژل تهیه شده توسط آنالیز توزین حرارتی و آنالیز حرارتی تفاضلی (TG-DTA) با استفاده از تحلیل گر حرارتی (Perkin Elmer, Pyris Diamond) در حضور گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. حالت شیمیایی عناصر در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم توسط آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با استفاده از (XPS, VG Microtech, Twin Anode XR3E2) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز عنصرسنجی توسط (EDS) با استفاده از دستگاه (Philips XL30) انجام شد. مورفولوژی نمونه‌ها با آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه (Philips CM10) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ کیلو ولت مورد مطالعه قرار گرفت. جذب اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش- مرئی (Prekin-Elmer) ثبت شد. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های آلاییده با استفاده از آنالیز مغناطش‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) توسط دستگاه (Meghnatis Daghigh Kavir Co, Iran) ثبت شدند.

تخریب فوتوکاتالیستی رودامین بی و متیلن بلو

تأثیر آلاینش کروم بر رفتار فوتوکاتالیستی اکسید قلع توسط تخریب نوری رودامین بی (RhB) و متیلن بلو (MB) در حضور نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول آبی متیلن بلو و رودامین بی صورتی (۳۰ mg/L) تحت تابش منبع نور UV (400 Watt Krypton, vapor lamp, Osram) قرار گرفت. در طول تابش‌دهی، در هر ۳۰ دقیقه از ظرف حاوی نانوذرات و رنگینه نمونه‌برداری شد و طیف‌های جذب محلول انتخاب شده توسط طیف‌سنج فرابنفش- مرئی ثبت شدند.

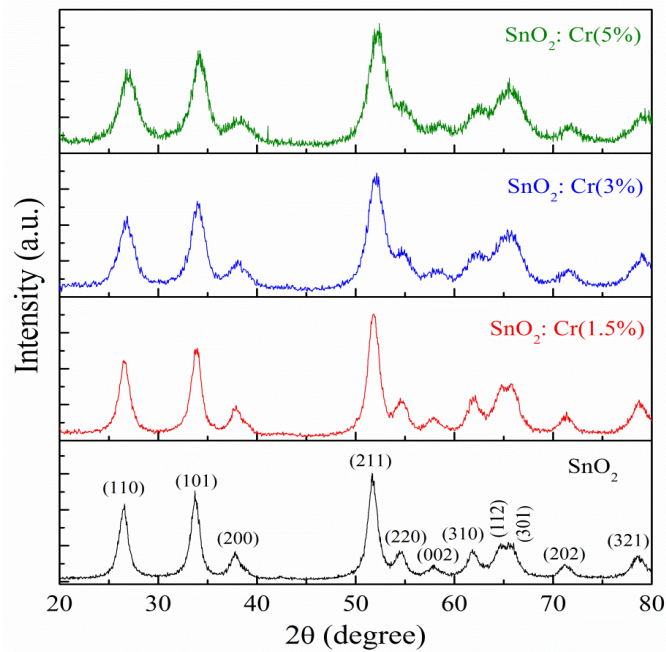
نتایج و بحث

آنالیز ساختاری و حرارتی

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با کروم را نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده تشکیل بلورهای تتراگونال اکسید قلع است که به خوبی با الگوی پراش استاندارد -41 (JCPDS card # 1445) مطابقت دارند. هیچ اثر قابل شناسایی از فازهای ثانویه مربوط به کروم در نمونه اکسید قلع آلاییده با کروم وجود ندارد. میانگین اندازه بلورک‌ها با به کارگیری معادله شرر محاسبه شد [۳۷]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (۱)$$

که در آن K ثابت شرر، $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ طول موج پرتو ایکس برابر $1/54$ آنگستروم، β_{hkl} پهنای قله در نیم بیشینه (FWHM) و θ_{hkl} زاویه پراش براگ در راستای (hkl) است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ناخالصی تا ۵٪، اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است. این حاکی از آن است که آلاینش کروم می‌تواند رشد بلورک‌ها را متوقف کند.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاینده با کروم.

پارامترهای شبکه ($a=b$, c) از مقادیر فاصله بین صفحات شبکه، d_{hkl} ، راستاهای (۱۱۰) و (۱۰۱) با به کارگیری معادلات زیر محاسبه شدند [۳۸]:

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

$$a = b = \sqrt{2}d_{110} \quad c = \frac{ad_{101}}{\sqrt{a^2 - d_{101}^2}}$$

پارامترهای شبکه و همچنین حجم سلول واحد ($V = a^2c$) در جدول ۱ ارائه شده است. آشکار است هنگامی که کروم وارد ماتریس اکسید قلع می‌شود یک کاهش جزئی در پارامترهای شبکه وجود دارد. از آن جایی که شعاع یونی مؤثر Sn^{4+} (۰/۶۹ آنگستروم) بزرگتر از Cr^{3+} (۰/۶۵ آنگستروم) است، کاهش پارامتر شبکه با آلاینش کروم می‌تواند نشان دهد که یون‌های کروم به شکل Cr^{3+} در شبکه SnO_2 وارد می‌شوند.

چگالی نابه‌جایی که نشان‌دهنده میزان نواقص از قبیل تهی‌جاها و ناخالصی‌های نانوذرات است به‌عنوان طول خط نابه‌جایی در هر واحد حجم بلور توصیف می‌شود و با استفاده از رابطه زیر برآورد می‌شود [۳۹]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

که در آن D میانگین اندازه بلورک‌ها می‌باشد. مطابق جدول ۱، افزایش چگالی نابه‌جایی، δ ، نانوذرات اکسید قلع با آلایش کروم دلالت بر این دارد که با ورود ناخالصی کروم، چگالی نواقص شبکه اکسید قلع افزایش می‌یابد.

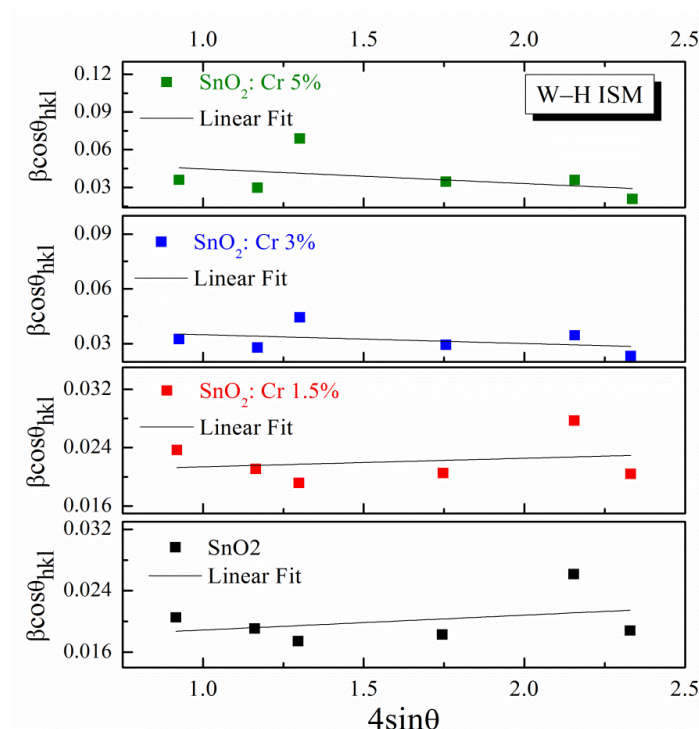
جدول ۱: پارامترهای ساختاری نانوذرات اکسید قلع آلائیده با مقادیر مختلف کروم شامل اندازه بلورک، پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد و چگالی نابه‌جایی.

نمونه	صفحات (hkl)	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (nm) a c	حجم سلول واحد ($\times 10^{-3} \text{ nm}^3$)	چگالی نابه‌جایی ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)
اکسید قلع	(۱۱۰)	۶/۷	۰/۴۷۰۷	۰/۳۲۱۱	۱۹/۶
	(۱۰۱)	۷/۲			
	(۲۱۱)	۷/۵			
اکسید قلع آلائیده با کروم ۱/۵٪	(۱۱۰)	۵/۸	۰/۴۶۹۱	۰/۳۲۰۳	۲۴/۶
	(۱۰۱)	۶/۵			
	(۲۱۱)	۶/۸			
اکسید قلع آلائیده با کروم ۳٪	(۱۱۰)	۴/۳	۰/۴۶۵۶	۰/۳۱۹۲	۴۶/۵
	(۱۰۱)	۵/۰			
	(۲۱۱)	۴/۷			
اکسید قلع آلائیده با کروم ۵٪	(۱۱۰)	۳/۹	۰/۴۶۲۰	۰/۳۱۸۰	۵۷/۸
	(۱۰۱)	۴/۶			
	(۲۱۱)	۴/۰			

در الگوی پراش پرتو ایکس، پهن شدگی قله ناشی از تغییر اندازه بلورک و میکروکرنشی است که ممکن است در شبکه نانوذرات وجود داشته باشد. بنابراین ممکن است داده‌های حاصل از رابطه با اندازه واقعی بلورک‌ها متفاوت باشند. با فرض اینکه کرنش موجود در شبکه یکنواخت (همسانگرد) است، روش کرنش همسانگرد ویلیامسون-هال (W-H) ISM می‌واند برای تحلیل پهن شدگی قله مورد استفاده قرار بگیرد [۴۰]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_v} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (۴)$$

ε کرنش شبکه می‌باشد که معادل با شیب منحنی برازش خطی نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ در شکل ۲ می‌باشد و D_v اندازه بلورک است که از محل تقاطع منحنی برازش خطی داده‌ها با محور $\beta \cos \theta$ تخمین زده می‌شود. مقادیر محاسبه شده D_v و ε با استفاده از روش (W-H ISM) در جدول ۳ داده شده است.



شکل ۲: نمودار W-H ISM نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم با غلظت های مولی (۰-۱/۵-۳-۵ درصد).

برای اکسید قلع مقدار شیب مثبت است که نشان دهنده وجود کرنش انبساطی در شبکه‌ها می‌باشد و با آرایش کروم کاهش یافته است. برای اکسید قلع آلاینده با غلظت مولی ۵٪ کروم، شیب منفی است که نشان دهنده وجود کرنش انقباضی است. تبدیل کرنش انبساطی به انقباضی با افزایش غلظت کروم می‌تواند با تغییر حجم سلول واحد کاسیتريت مرتبط باشد. هنگامی که یون‌های کروم Cr^{3+} جانشین یون‌های Sn^{4+} شدند، برخی از یون‌های اکسیژن شبکه برای خنثایی بار از بین رفتند. از آنجایی که شعاع یونی یون‌های اکسیژن (۱/۴ آنگستروم) بسیار بالاتر از کاتیون‌های کروم Cr^{3+} است، یک تراکم شبکه‌ای در اکسید قلع آلاینده با کروم انتظار می‌رود. علاوه بر این، نتایج نشان دادند که نوع و شدت کرنش می‌تواند بر رشد دانه تاثیر بگذارد. کاهش کرنش انبساطی، اندازه بلورک را کوچک‌تر می‌کند و کرنش انقباضی منجر به کوچک‌ترین بلورک برای اکسید قلع آلاینده با غلظت مولی ۵٪ کروم می‌شود.

غیرهمسانگردی مکانیکی نانوذرات می‌تواند بر خواص فیزیکی آن‌ها تاثیر بگذارد. روش W-H ISM فرض می‌کند که بلور در طبیعت همسانگرد است و خواص مواد مستقل از راستای بلوری است. از این رو روش W-H ISM با در نظر گرفتن کرنش غیریکنواخت و مادول یانگ (Y_{hkl}) در امتداد راستاهای بلوری متفاوت اصلاح می‌شود [۴۱]. در مدل کرنش غیریکنواخت (ASM)، فرض می‌شود که تنش شبکه در تمام راستاهای بلوری یکسان است و یک کرنش کوچک در ذرات وجود داشته باشد. در روش W-H ISM یک تناسب خطی بین تنش و کرنش وجود دارد که توسط $\sigma = Y_{hkl} \varepsilon$ (قانون هوک) داده می‌شود، که در آن σ تنش بلور، ε کرنش غیریکنواخت و Y_{hkl} مادول یانگ است. سپس می‌توان معادله W-H ISM را به شکل زیر اصلاح کرد:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_v} + \frac{4\sigma \sin \theta_{hkl}}{Y_{hkl}} \quad (۵)$$

برای ساختار تتراگونال، معکوس مادول یانگ برای تنش انبساطی در امتداد راستای دلخواه $[hkl]$ را می‌توان با رابطه زیر بیان کرد [۴۲]:

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = (l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4s_{33} + l_1^2l_2^2(2s_{12} + s_{66}) + l_3^2(1 - l_3^2)(2s_{13} + s_{44}) \quad (۶)$$

که l_1 ، l_2 و l_3 کسینوس‌های هادی بین راستای بلوری $[hkl]$ و راستاهای $[100]$ ، $[010]$ و $[001]$ (محورهای x ، y و z) و S_{11} ، S_{12} ، S_{13} ، S_{33} ، S_{44} و S_{66} ثوابت انطباق کشسان مستقل هستند که می‌توان آن‌ها را از ثابت‌های C_{ij} تعیین کرد که با روابط زیر محاسبه شده‌اند [۴۲]:

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s}, \quad c_{11} - c_{12} = \frac{1}{s_{11} - s_{12}}, \quad c_{13} = -\frac{s_{13}}{s}, \quad c_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s} \quad (۷)$$

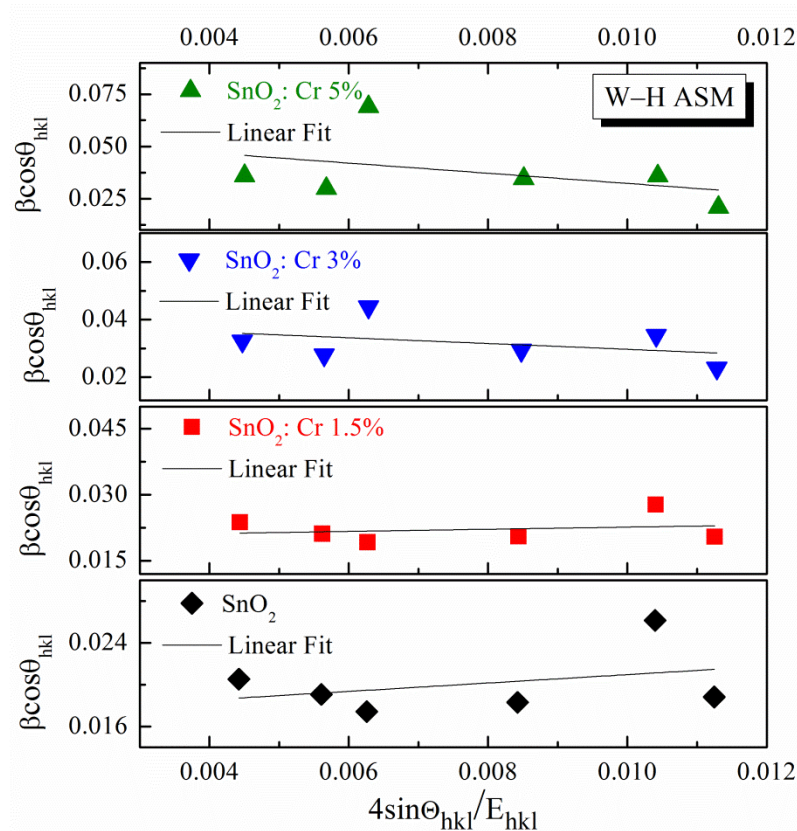
$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}, \quad c_{66} = \frac{1}{s_{66}}, \quad s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2$$

ثوابت کشسان اکسید قلع با استفاده از مرجع [۴۳] در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: ثابت کشسان، ضرایب انطباق و مادول یانگ بلور تتراگونال اکسید قلع.

مادول یانگ (Gpa)						ضرایب انطباق ($\times 10^{-4}$ GPa)						ثابت کشسان (GPa^{-1})					
Y_{202}	Y_{310}	Y_{211}	Y_{200}	Y_{101}	Y_{110}	S_{66}	S_{44}	S_{33}	S_{13}	S_{12}	S_{11}	C_{66}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{12}	C_{11}
۱۹۱	۱۷۵	۲۶۰	۱۳۵	۱۸۳	۳۶۷	۴۸	۹۷	۲۹	۱۰	۴۴	۷۴	۲۰۷/۴	۱۰۳/۱	۴۴۹/۶	۱۵۵/۵	۱۷۷/۲	۲۶۱/۷

شکل ۳ نمودار پهن‌شدگی قله برای مادول یانگ که در نمودار W-H ASM اشاره شده است را نمایش می‌دهد. شیب حاصل از برازش خطی نمودار شکل ۳ برابر با تنش است که با استفاده از قانون هوک مرتبط با کرنش است. مقادیر محاسبه شده اندازه بلورک و تنش از مدل W-H ASM در جدول ۳ گزارش شده است. افزایش تنش در شبکه اکسید قلع با آرایش کروم به افزایش نابه‌جایی و نقص پشته‌ای نسبت داده می‌شود.

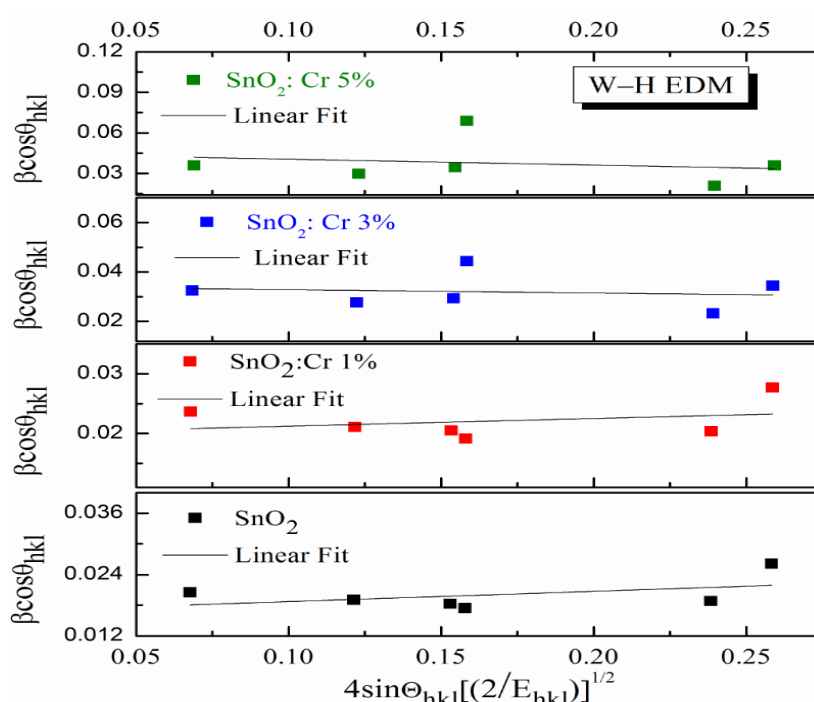


شکل ۳: نمودار W-H ASM نانوذرات اکسید قلع آلائیده با کروم با غلظت های مولی (۰-۱/۵-۳-۵ درصد).

مدل دیگری نیز وجود دارد که می‌توان از آن برای تعیین چگالی انرژی یک بلور به نام مدل چگالی انرژی تغییر شکل (W-H EDM) استفاده کرد. برای یک سیستم کشسان که از قانون هوک پیروی می‌کند، چگالی انرژی (انرژی در هر واحد) را می‌توان از $u = (\epsilon^2 Y_{hkl})/2$ محاسبه کرد. سپس معادله ویلیامسون - هال کرنش یکنواخت (معادله ۴) را می‌توان با توجه به رابطه چگالی انرژی و کرنش به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_v} + 4 \sin \theta_{hkl} \left(\frac{2u}{Y_{hkl}} \right)^{1/2} \quad (۸)$$

چگالی انرژی و اندازه بلورک از شیب و عرض از مبدا نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $(4 \sin \theta) (2/Y)^{1/2}$ در شکل ۴ به دست آمده است. نتایج ارائه شده در جدول ۳ بیانگر کاهش میانگین اندازه بلورک و افزایش در چگالی انرژی تغییر شکل بلور می‌باشد.



شکل ۴: نمودار W-H EDM نانوذرات اکسید قلع آلائیده با کروم با غلظت های مولی (۰-۱/۵-۳-۵ درصد).

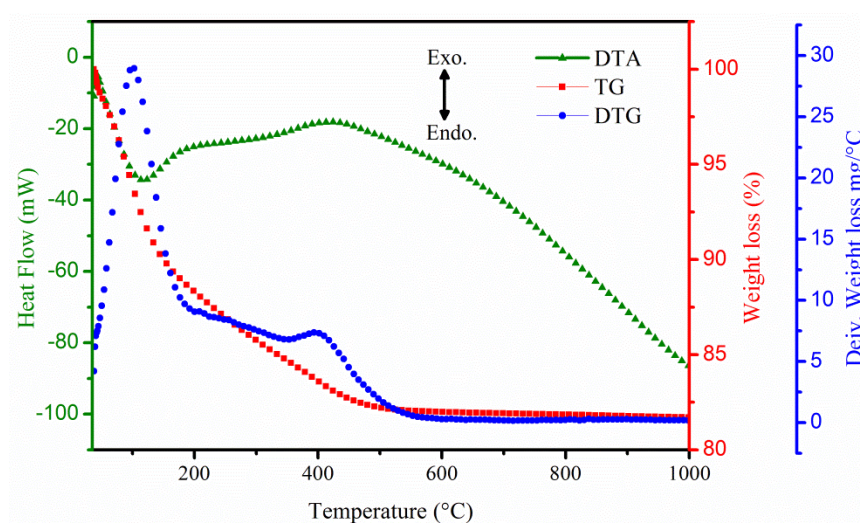
جدول ۳: اندازه بلورک، کرنش یکنواخت، تنش شبکه و چگالی انرژی نانو ذرات اکسید قلع آلائیده با مقادیر

مختلف کروم.

روش ویلیامسون - هال

مدل چگالی انرژی تغییر شکل یکنواخت		مدل کرنش غیریکنواخت		مدل کرنش یکنواخت		نمونه
اندازه بلورک (nm)	چگالی انرژی (KJm ⁻³)	اندازه بلورک (nm)	تنش (Gpa)	اندازه بلورک (nm)	کرنش یکنواخت (×10 ⁻³)	
۸/۶	۴/۴۷	۸/۶	۰/۴۰	۱۲/۳	۶/۶۰	اکسید قلع
۷/۲	۳/۴۶	۶/۹	۰/۲۴	۱۰/۰	۰/۶۳	اکسید قلع آلائیده با کروم ۱/۵٪
۴/۰	۳/۶۰	۴/۶	۰/۹۹	۴/۱	۰/۲۰	اکسید قلع آلائیده با کروم ۳٪
۳/۱	۶/۵۵	۲/۷	۲/۴۳	۲/۵	-۱۱/۰۰	اکسید قلع آلائیده با کروم ۵٪

شکل ۵ فرایند تبدیل ژل خشک شده اکسید قلع آلائیده با غلظت مولی ۵٪ کروم با استفاده از منحنی‌های TG/DTG/DTA با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای اتاق تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. بیشترین کاهش وزن در منحنی TG زیر ۱۲۰ درجه سلسیوس متناظر با قله گرماگیر در منحنی DTA رخ می‌دهد که می‌تواند به حذف آب جذب شده از سطح (آب سطحی) $\text{SnCr}(\text{OH})_4$ نسبت داده شود. همچنین منحنی DTG کاهش تدریجی وزن بین ۱۲۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. قله گرماده در حدود ۴۰۰ درجه سلسیوس می‌تواند مربوط به آزاد شدن گرما ناشی از تجزیه کامل $\text{SnCr}(\text{OH})_4$ و تشکیل اکسید باشد.

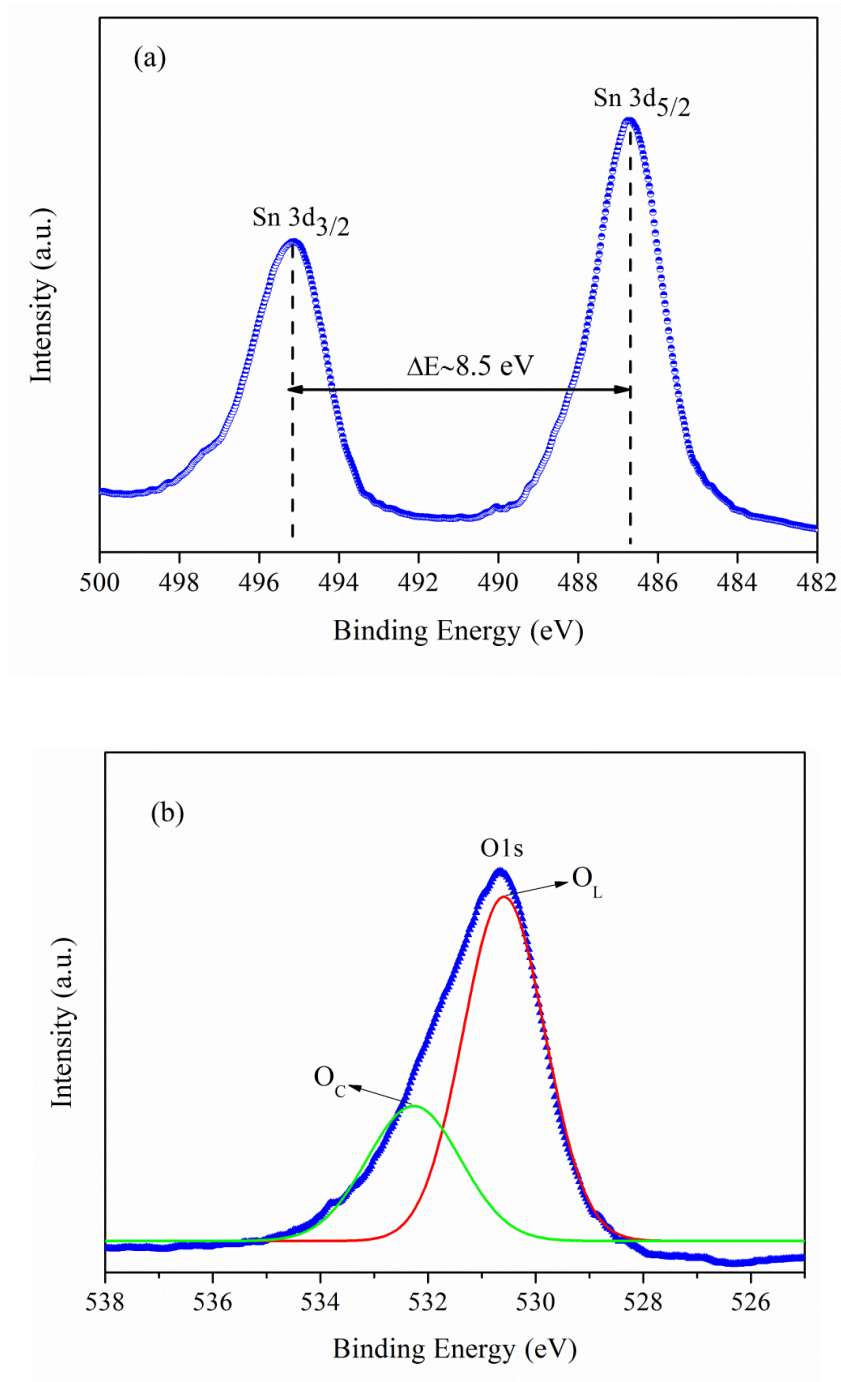


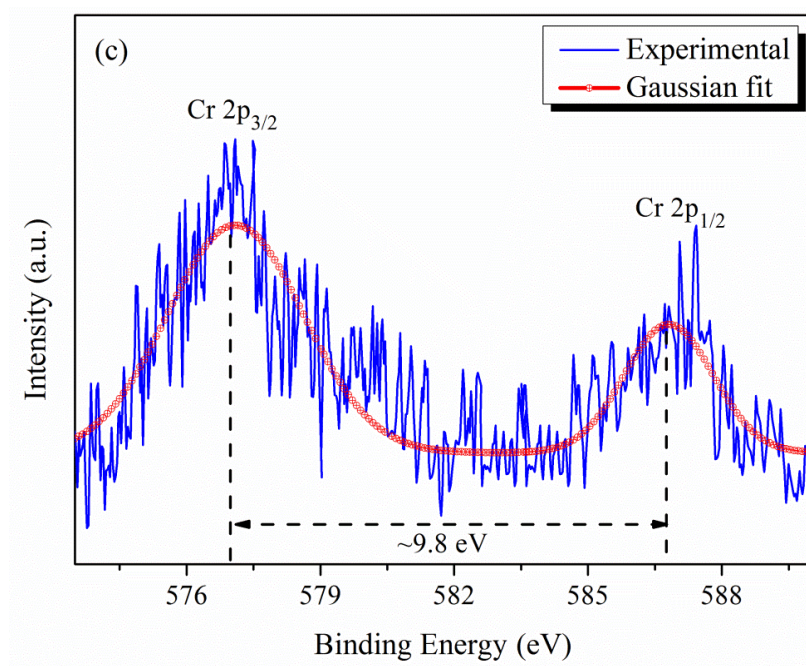
شکل ۵: منحنی‌های TG/DTG/DTA ژل پیش‌ماده نانوذرات اکسید قلع آلائیده با غلظت مولی ۵٪ کروم.

آنالیز ترکیبی و ریخت‌شناسی

حالت شیمیایی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه اکسید قلع آلائیده با کروم (Sn, O, Cr)، توسط طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (a-c) ۶ به ترتیب طیف XPS قلع ($\text{Sn } 3d$)، اکسیژن ($\text{O } 1s$) و کروم ($\text{Cr } 2p$) را با وضوح بالا نشان می‌دهد. شکل (a) طیف انرژی بستگی تراز مغزی $\text{Sn } 3d$ مربوط به نانوساختارهای اکسید قلع را نشان می‌دهد. قله‌ها در انرژی‌های بستگی ۴۸۷/۵۵ و ۴۹۶/۰۵ الکترون ولت به ترتیب مربوط به $\text{Sn}^{4+} 3d_{5/2}$ و $\text{Sn}^{4+} 3d_{3/2}$ هستند و انرژی شکافتگی اسپین-مدار بین آن‌ها ۸/۵ الکترون ولت است [۴۴]. شکل (b) طیف تراز مغزی $\text{O } 1s$ را نشان می‌دهد که بیانگر دو شکل مختلف اکسیژن است. داده‌های تجربی با دو قله‌ی گاوسی برازش شدند، اولی در انرژی بستگی کمتر ۵۳۱/۱۸ الکترون ولت قرار دارد که به یون‌های O^{2-} در شبکه اکسید قلع نسبت داده می‌شود، دومین قله در انرژی بستگی ۵۳۲/۲۸ الکترون ولت است که به گروه‌های هیدروکسیل جذب شده (H-O) بر روی سطح نمونه نسبت داده می‌شود [۴۵]. طیف XPS تراز مغزی $\text{Cr } 2p$ در

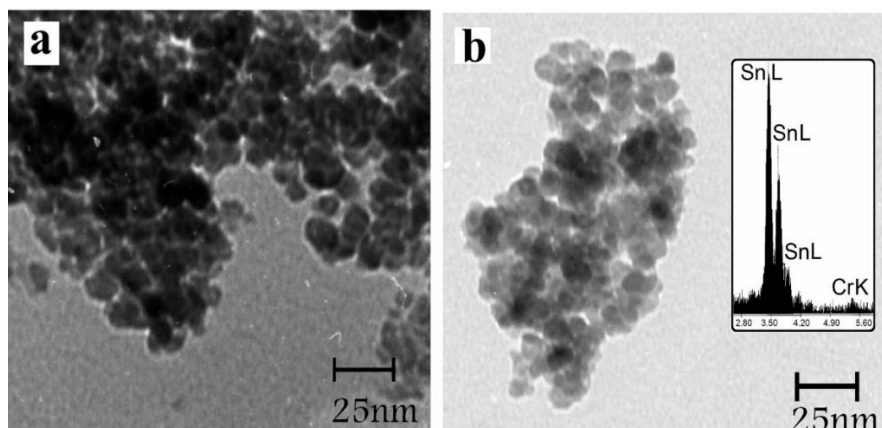
شکل ۶(c) نشان داده شده است. بر اساس برازش گاوسی، قله‌ها در انرژی‌های بستگی $576/9$ و $586/7$ الکترون ولت هستند که به ترتیب مربوط به $Cr\ 2p_{3/2}$ و $Cr\ 2p_{1/2}$ می‌باشند. فاصله جدایی بین دو قله یون کروم در حدود $9/8$ الکترون ولت است که تایید می‌کند یون‌های کروم در نمونه‌های تهیه شده دارای ظرفیت شیمیایی $+3$ می‌باشند و امکان تشکیل فلز کروم ($\sim 574/4\ eV$) یا اکسید کروم ($\sim 576/3\ eV$) بر روی سطح نانوذرات را رد می‌کند [۴۶].





شکل ۶: طیف XPS نمونه‌های اکسید قلع آلاینده با کروم (%۵) Cr 2p (c), O 1s (b), Sn 3d (a).

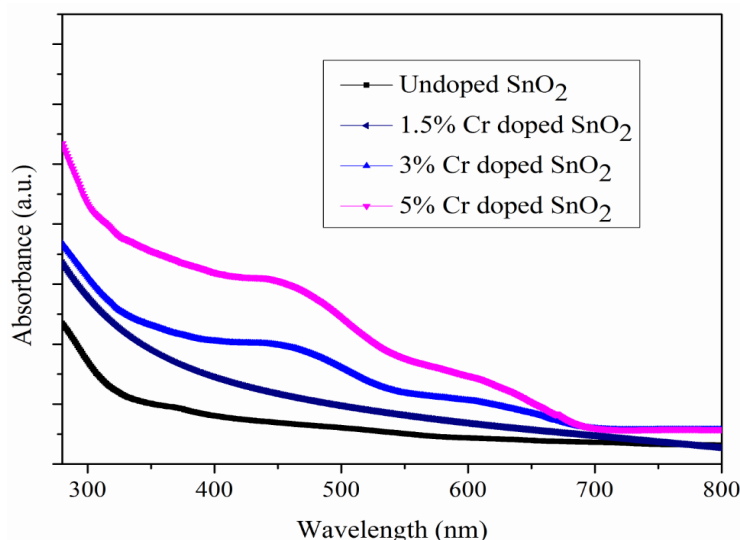
تصاویر TEM نانوذرات اکسید قلع غیرآلاینده و آلاینده با کروم (%۵) به ترتیب در شکل‌های (a) و (b) نشان داده شده است. بدیهی است که ترکیب کروم می‌تواند مانع رشد نانوذرات اکسید قلع شده و اندازه میانگین ذرات را کاهش دهد. شکل الحاقی شکل (b) طیف EDS نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم (%۵) را نشان می‌دهد. طیف EDS نانوذرات تهیه شده نشان داد که درصد اتمی عناصر تشکیل‌دهنده داخل نانوذرات نزدیک به مقدار اولیه آن در داخل محلول است و انحلال پذیری خوب منبع ناخالصی را نشان می‌دهد.



شکل ۷: تصاویر TEM نمونه‌های اکسید قلع (a) غیرآلاینده، (b) آلاینده با کروم (%۵) و طیف EDS اکسید قلع آلاینده با کروم (%۵) (شکل الحاقی b).

خواص اپتیکی

طیف جذب نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با کروم در شکل ۸ نشان داده شده است. در نانو ذرات اکسید قلع غیرآلاییده جذب اصلی در طول موج کمتر از ۳۶۰ نانومتر مشاهده شده است که ناشی از جذب گاف نواری مستقیم اکسید قلع است. در نانو ذرات اکسید قلع با ناخالصی کروم لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های بزرگتر انتقال می‌یابد که به دلیل اندرکنش تبدیلی sp-d و کرنش شبکه می‌باشد. انتقالی مشابه در اکسید فلز آلاییده با کروم نظیر TiO_2 [۴۷] و ZnO [۴۸] گزارش شده است. برای نانو ذرات اکسید قلع آلاییده با کروم (۳/۵ و ۳)، دو شانه جذب در ناحیه مرئی (بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر) مشاهده شده شد. این شانه‌ها را می‌توان به انتقال بار ناشی از گذارهای d-d از حالات گاف میان نواری Cr 2p نسبت داد که متناظر با گذارهای $4A_g \rightarrow 4T_g$ و $4A_g \rightarrow 4T_1$ می‌باشد [۴۸ و ۴۹].



شکل ۸: طیف جذب UV-Vis نانو ذرات اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با کروم.

فعالیت فوتوکاتالیستی

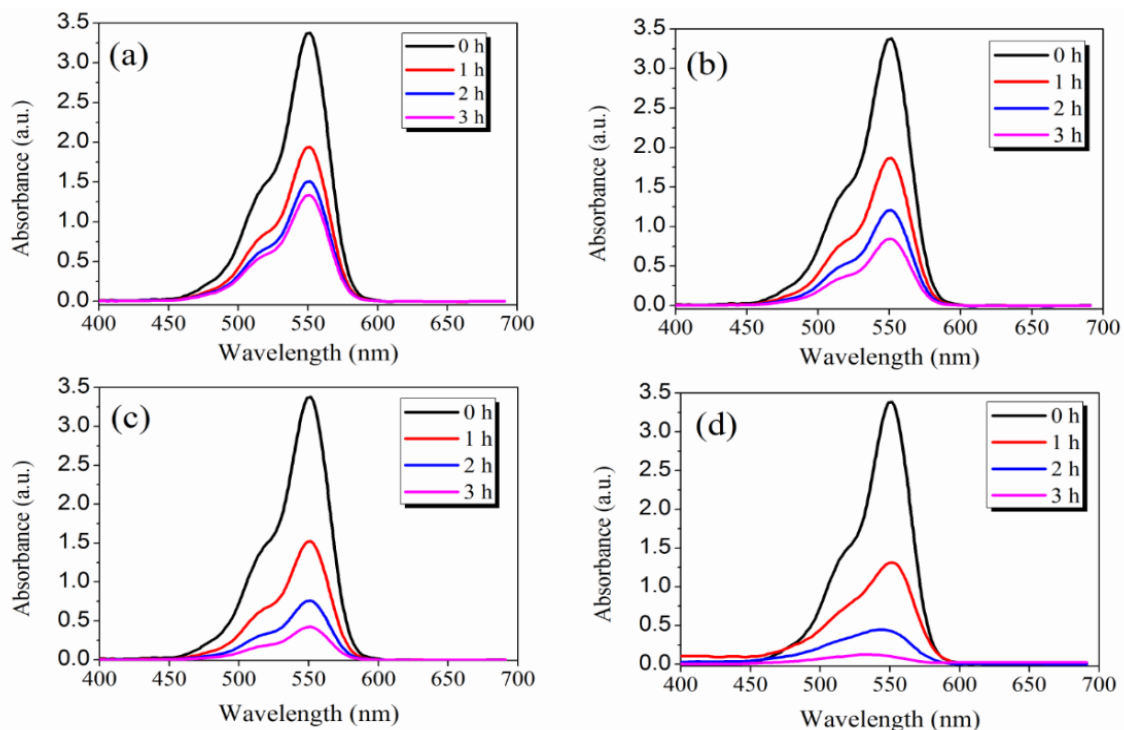
رفتار فوتوکاتالیستی نانو ذرات تهیه شده با اندازه‌گیری شدت قله جذب رنگینه‌های انتخاب شده رودامین بی و متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین جذب برای رودامین بی در طول موج ۵۹۳ نانومتر و برای متیلن بلو در ۶۲۵ نانومتر مشاهده شده است. فعالیت کاتالیستی نانوذرات در تاریکی (قبل از تابش نور) بررسی شد. بازده حذف رنگینه پس از یک ساعت به حدود ۷ درصد رسید و پس از آن تا ۳ ساعت تغییر چندانی در این مقدار مشاهده نشد. شکل (a-d) تغییر در طیف‌های جذب رودامین بی را در حضور نانو ذرات اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با کروم در فواصل زمانی مختلف تابش را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تابش،

شدت جذب قله مشخصه رودامین بی کاهش می‌یابد، این امر نشان‌دهنده رنگ‌زدایی توسط کاتالیزور است. طیف‌های مشابهی در بررسی رفتار فوتوکاتالیست همه‌ی نمونه‌ها به‌دست آمد که مکانیزم مشابهی برای فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رودامین بی را نشان می‌دهد.

نرخ تخریب فوتوکاتالیستی یک رنگینه توسط مدل لانگمیر – هینشلوود توصیف شده است که می‌تواند با معادله زیر بیان شود:

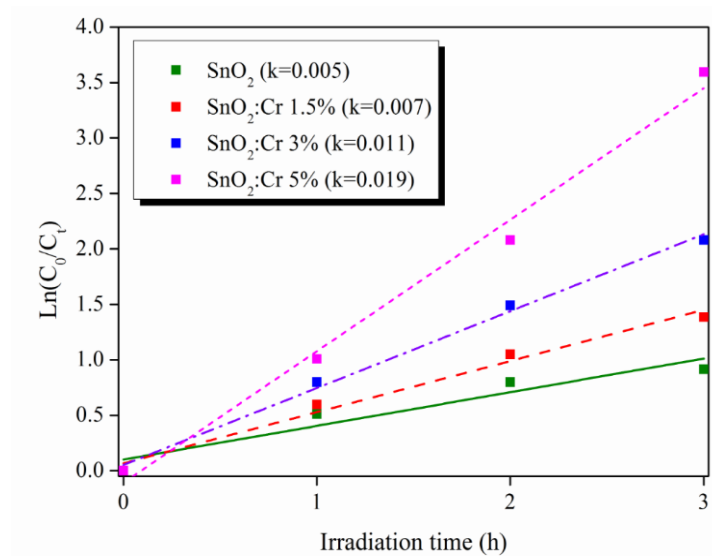
$$\ln(C_t/C_0) = -K_{app}t \quad (10)$$

(K_{app} ثابت نرخ تخریب، C_0 و C_t غلظت اولیه و غلظت در لحظه t رنگینه است) [۵۰].



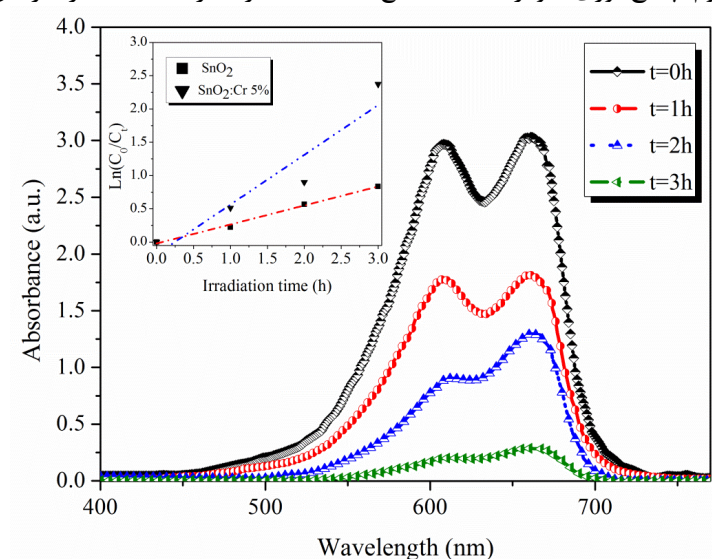
شکل ۹: تغییرات در طیف‌های جذب محلول رنگینه آلی رودامین بی در حضور فوتوکاتالیست تحت تابش منبع نور فرابنفش (a) اکسید قلع و اکسید قلع آلاینده با کروم (b) ۱/۵٪، (c) ۳٪، (d) ۵٪.

شکل ۱۰ رابطه خطی لگاریتم نسبت غلظت رودامین بی قبل و بعد از تخریب فوتوکاتالیستی ($\ln(C_0/C_t)$) را بر حسب زمان تابش نشان می‌دهد. مقدار K_{app} به‌دست آمده از شیب‌های بهترین برازش خطی برای داده‌ها محاسبه شده است. پایین‌ترین نرخ تخریب 0.05 min^{-1} برای نانوذرات اکسید قلع و بالاترین نرخ تخریب برای نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم 0.19 min^{-1} محاسبه شد.



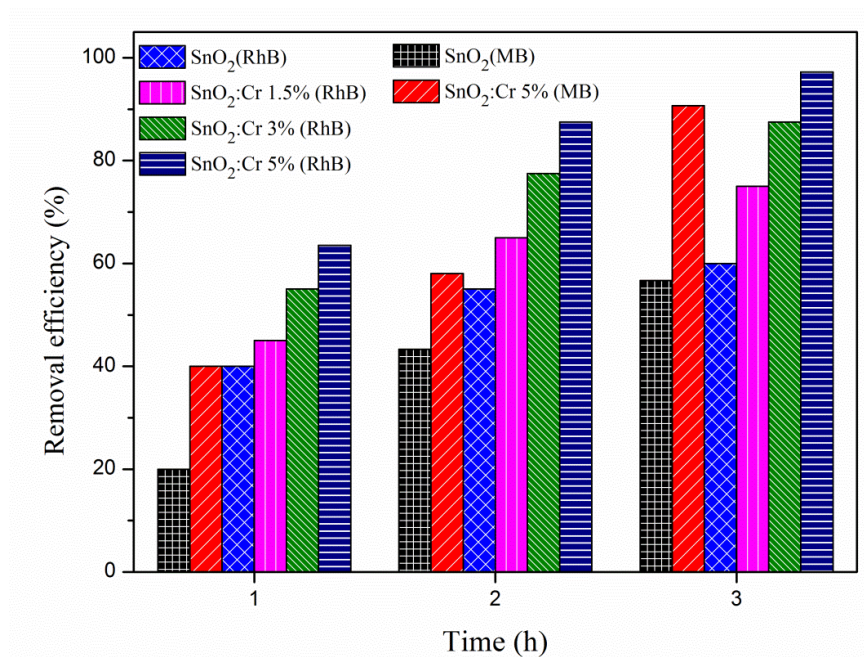
شکل ۱۰: نمودار لگاریتم جذب رودامین بی بر حسب زمان تابش نور فرابنفش.

شکل ۱۱ تغییرات در طیف‌های جذب متیلن بلو را در حضور نانو ذرات اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با کروم (۵٪) تحت تابش فرابنفش نشان می‌دهد. می‌توان کاهش شدت جذب قله مشخصه متیلن بلو را با افزایش زمان تابش مشاهده کرد که نشان‌دهنده تخریب متیلن بلو است. در بخش الحاقی شکل ۱۱، رابطه خطی لگاریتم نسبت غلظت متیلن بلو قبل و بعد از تخریب فوتوکاتالیستی ($\ln(C_0/C_t)$) بر حسب زمان تابش نمایش داده شده است. نرخ تخریب برای نانوذرات اکسید قلع و اکسید قلع آلاییده با کروم (۵٪) به ترتیب 0.004 و 0.12 min^{-1} محاسبه شد. نتایج نشان داد که آلایش کروم، پاسخ نوری نانوذرات اکسید قلع نسبت به تخریب رنگینه MB را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۱: تغییرات طیف‌های جذب متیلن بلو در حضور نانوذرات اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با کروم (۵٪)، شکل داخل: نمودار لگاریتم جذب متیلن بلو بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش.

بازده حذف برحسب درصد برای رودامین بی و متیلن بلو در حضور نانو ذرات اکسید قلع غیر آلاینده و آلاینده با کروم در شکل ۱۲ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که اکسید قلع آلاینده با کروم (۵٪) دارای بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی برای رودامین بی و متیلن بلو با بازده تخریب به ترتیب ۹۷٪ و ۹۰٪ است.



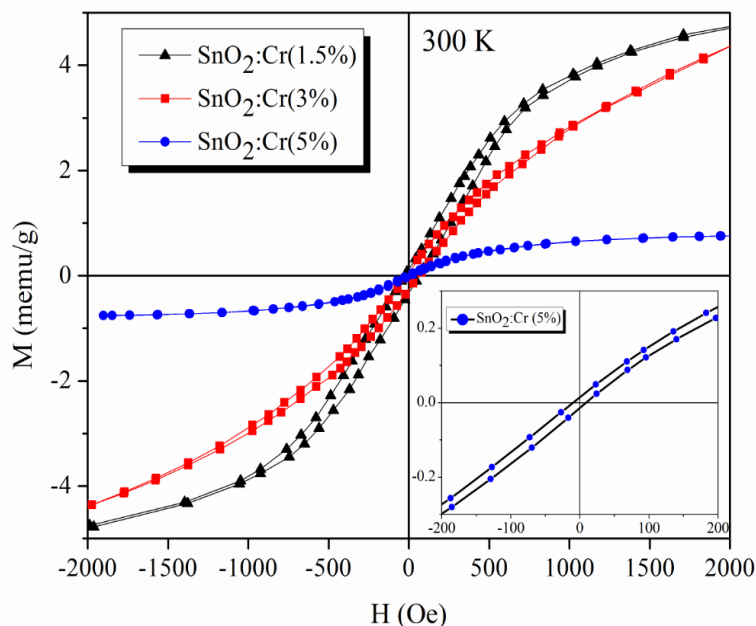
شکل ۱۲: بازده حذف فوتوکاتالیستی رودامین بی و متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش برحسب زمان.

مکانیزم فعال‌سازی نوری نانو ذرات می‌تواند با مشارکت الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده توسط برانگیختگی فوتونی (e^- , h^+) در واکنش‌های شیمیایی شرح داده شود. حفره در نوار ظرفیت می‌تواند با آب یا یون‌های هیدروکسید جذب شده در سطح ذرات واکنش دهد تا رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet OH$) تولید شود، در حالی‌که الکترون در نوار رسانش می‌تواند اکسیژن را برای تولید رادیکال‌های سوپر اکسید ($\bullet O_2^-$) کاهش دهد و این گونه‌های اکسیژنی فعال به‌عنوان عامل‌های اکسایش به شدت نسبت به ترکیبات آلی واکنش‌پذیر هستند و این برای تخریب رنگینه مطلوب است [۵۱ و ۵۲]. بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید قلع آلاینده با کروم می‌تواند به دو پارامتر اصلی، مساحت سطح بزرگ و حضور ترازهای انرژی ذاتی و غیرذاتی در گاف نواری اکسید قلع مرتبط باشد. از پهن شدگی قله در آنالیز XRD و تصاویر TEM می‌توان دریافت که اندازه ذرات اکسید قلع با آرایش کروم کاهش یافته که موجب ایجاد مساحت سطح بزرگ می‌شود. این پدیده به افزایش جایگاه‌های فعال فوتوکاتالیستی کمک می‌کند و احتمال جداسازی الکترون - حفره را افزایش می‌دهد. علاوه بر این تغییر در طیف‌های جذب اپتیکی و جذب میان نواری تایید کردند که آرایش کروم به ایجاد جایگاه‌های به دام اندازی جدید (تهی‌جای‌های اکسیژنی و $Cr\ 2p$) الکترون و حفره می‌پردازد که

می تواند مانع از بازترکیب جفت الکترون - حفره تولید شده توسط برانگیختگی فوتونی شوند. بنابراین حامل های بار می توانند به سطحی که در واکنش اکسایش - کاهش با گونه های رنگینه شرکت می کند انتقال یابد و به بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ذرات کمک کند.

خواص مغناطیسی

اندازه گیری مغناطیسی بر روی نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم با استفاده از آنالیز VSM انجام شد. در شکل ۱۳ مغناطش اندازه گیری شده بر حسب میدان مغناطیسی، منحنی های M-H، برای نانو ذرات آلاینده با کروم در دمای اتاق نشان داده شده است و شکل الحاقی نشان دهنده خاصیت مغناطیسی نمونه اکسید قلع آلاینده با کروم (۵٪) است. حلقه های پسماند به وضوح نشان می دهند که نانو ذرات تهیه شده در دمای اتاق فرومغناطیس هستند. مغناطش اشباع (M_s) برای نمونه آلاینده با کروم (۵٪) برابر $5 \times 10^{-3} \text{ emu.g}^{-1}$ و برای نمونه آلاینده با کروم (۵٪) این مقدار برابر $0.5 \times 10^{-3} \text{ emu.g}^{-1}$ است. واضح است که مغناطش اشباع با افزایش غلظت کروم، کاهش می یابد. برای بحث روی منشا فرومغناطیس در نمونه ها، ابتدا احتمال حضور فازهای مغناطیسی در سیستم را در نظر می گیریم. نباید رفتار فرومغناطیس نمونه ها به فاز ناخالصی کروم نسبت داده شود زیرا دمای نیل آن ها پایین تر از دمای اتاق است. CrO_2 تنها اکسید کروم فرومغناطیس با دمای کوری ۳۸۶ کلوین است [۵۳]. به هر حال، نه اکسید کروم و نه هیچ فاز ثانویه دیگری از طریق آنالیزهای XRD و XPS شناسایی نشد. همچنین رفتار مغناطیسی قوی تر در نمونه ها با غلظت پایین تر کروم و تضعیف آشکار آن در غلظت های بالاتر کروم، عدم حضور فاز ثانویه فرومغناطیسی را تایید می کند. بنابراین فرومغناطیس در نمونه های ما احتمالاً از نقص های ذاتی ناشی می شود که در چارچوب مدل پلارون های مغناطیسی مقید (BMP) توجیه می شود [۵۴]. طی آلاینش با کروم، نقص های ساختاری نظیر تهی جاهای اکسیژنی (V_0^\bullet , $V_0^{\bullet\bullet}$) تولید می شوند و اندرکنش تبادلی مغناطیسی بین تهی جاهای اکسیژنی و یون های Cr^{3+} تمام اسپین-های Cr^{3+} را همسو می سازد. پلارون های مغناطیسی مقید با یکدیگر برای تشکیل زنجیره های پیوسته در سراسر ماده هم پوشانی می کنند، بنابراین فرومغناطیس در DMS گسترش می یابد. گشتاور مغناطیسی با افزایش مقدار ناخالصی افت می کند که ممکن است منجر به افزایش جفت شدگی پادفرومغناطیس در فواصل کوتاه بین یون های کروم شود. در غلظت بالای کروم، کاهش حجم سلول واحد (تایید شده توسط XRD) به کاهش فاصله بین یون های کروم همسایه در شبکه اکسید قلع منجر می شود که این امر ممکن است سبب اندرکنش ابرتبادلی پادفرومغناطیس بین یون های Cr^{3+} همسایه از طریق یون های O^{2-} شود که کاهش مغناطش اشباع را به دنبال دارد.



شکل ۱۳: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم در دمای اتاق، شکل داخل حلقه پسماند نمونه اکسید قلع آلاینده با کروم (۵٪) در میدان‌های کوچک را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

اثر آرایش یون کروم بر ویژگی‌های فیزیکی و عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید قلع تهیه شده به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از روش‌های ISM، ASM و EDM حاکی از این است که اندازه بلورک، حجم سلول و کرنش انبساطی در ساختار کاسیتريت اکسید قلع با افزایش غلظت ناخالصی، کاهش می‌یابد. تصاویر TEM تایید کردند که ذرات اکسید قلع آلاینده با کروم شکل کروی را با توزیع اندازه کوچکتر نسبت به نانوذرات اکسید قلع غیرآلاینده از خود نشان می‌دهند. آنالیز XPS نشان داد که یون‌های کروم با حالت شیمیایی $+3$ جانشین یون‌های Sn^{4+} شده‌اند. جذب مرئی نانوذرات اکسید قلع با افزودن ناخالصی کروم به دلیل گذارهای d-d در حالات میان نواری، افزایش یافت. رفتار فرومغناطیسی ضعیف در نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم می‌تواند به جفت‌شدگی الکترون‌های جفت نشده ۳d ناخالصی کروم از طریق تهی‌جای اکسیژنی با توجه به مدل پلارون‌های مغناطیسی مقید نسبت داده شود. کاهش مغناطش در بالاترین میزان ناخالصی احتمالاً ناشی از اندرکنش‌های پادفرومغناطیس یون‌های Cr^{3+} و یا اندرکنش ابرتبادلی $Cr^{3+} - O^{2-} - Cr^{3+}$ در شبکه است. نرخ تخریب فوتوکاتالیستی رودامین بی و متیلن‌بلو توسط نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم بسیار بالاتر از اکسید قلع غیر آلاینده است. با توجه به آنالیز پراش پرتو ایکس و مطالعات اپتیکی، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید قلع آلاینده با کروم می‌تواند به بهبود مساحت سطح، کاهش کرنش انبساطی و تشکیل حالت میان نواری از قبیل تهی‌جای اکسیژنی و ترازهای Cr 2p نسبت داده شود.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه گیلان به دلیل حمایت از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

1. Yang X., Zhang S., Yu Q., Zhao L., Sun P., Wang T., Liu F., Yan X., Gao Y., Liang X., Zhang S., Lu, G., "One step synthesis of branched SnO₂/ZnO heterostructures and their enhanced gas-sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 281 (2019) 415-423.
2. Lavanya N., Radhakrishnan S., Sekar C., Navaneethan M., Hayakaw Y., "Fabrication of Cr doped SnO₂ nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals", *Analyst*, 138 (2013) 2061–2067.
3. Choi P.G., G., Izu N., Shirahata N., Masuda Y., "Improvement of sensing properties for SnO₂ gas sensor by tuning of exposed crystal face", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296 (2019) 126655.
4. Zhang D., Liu A., Chang H., Xia B., "Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO₂-reduced graphene oxide hybrid composite", *RSC Adv*, 5 (2015) 3016–3022.
5. Park J.S., Oh Y. J., Kim J.H., Kang, Y.C., "Porous nanofibers comprised of hollow SnO₂ nanoplate building blocks for high-performance lithium ion battery anode", *Materials Characterization*, 161 (2020) 110099.
6. Zhang F., Teng X., Shi W., Song Y., Zhang J., Wang X., Li H., Li Q., Li S., Hu H., "SnO₂ nanoflower arrays on an amorphous buffer layer as binder-free electrodes for flexible lithium-ion batteries", *Applied Surface Science*, (2020) 146910.
7. Noh M.F.M., Arzaee N.A., Safaei J., Mohamed N.A., Kim H.P., Jang J., Teridi M.A.M., "Eliminating oxygen vacancies in SnO₂ films via aerosol-assisted chemical vapour deposition for perovskite solar cells and photoelectrochemical cells" *Journal of Alloys and Compounds*, 773 (2019) 997-1008.
8. Kim D., Kim Y.K., Park S.C., Ha J.S., Huh J.W., Na J., Kim G.T., "Photoconductance of aligned SnO₂ nanowire field effect transistors", *Appl. Phys. Lett*, 95 (2009) 043107–043109.
9. Suthakaran S., Dhanapandian S., Krishnakumar N., Ponpandian N., Dhamodharan P., Anandan M., "Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of Zr doped SnO₂ nanoparticles with photocatalytic and supercapacitor applications", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 111 (2020) 104982.
10. Sukunta J., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Jaruwongrunsee K., Phanichphant S., Liewhira, C., "Mechanistic roles of substitutional Fe dopants on catalytic acetylene-sensing

process of flame-made SnO_2 nanoparticles", *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 3043-3059.

11. Feng C., Li X., Wang C., Sun Y., Zheng J., Lu G., "Facile synthesis benzene sensor based on V_2O_5 -doped SnO_2 nanofibers", *RSC Adv*, 4 (2014) 47549–47555.

12. Ghodsi F.E., Mazloom J., "Optical, electrical and morphological properties of p-type Mn-doped SnO_2 nanostructured thin films prepared by sol–gel process", *Appl. Phys. A*, 108 (2012) 693–700.

13. Chen D., Huang S., Huang R., Zhang Q., Le T.T., Cheng E., Hu Z., Chen Z., "Convenient fabrication of Ni-doped SnO_2 quantum dots with improved photodegradation performance for Rhodamine B", *Journal of Alloys and Compounds*, 788 (2019) 929-935.

14. Mazloom J., Ghodsi F.E., "Spectroscopic, microscopic, and electrical characterization of nanostructured SnO_2 : Co thin films prepared by sol–gel spin coating technique", *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 1468–1476.

15. Jahnavi V.S., Tripathy S.K., Rao A.R., "Study of the Structural, Optical, Dielectric and Magnetic Properties of Copper-Doped SnO_2 Nanoparticles", *Journal of Electronic Materials*, (2020) 1-15.

16. Chetri P., Choudhury A., "Investigation of structural and magnetic properties of nanoscale Cu doped SnO_2 : An experimental and density functional study", *J. Alloys Compd*, 627 (2015) 261–267.

17. Zhuang S., Xun X., Pang Y., Li H., Yu B., Hu J., "optical and magnetic properties with Co-doping in $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater*, 327 (2013) 24–27.

18. Liu Y., Yang J., Guan Q., Yang L., Zhang Y., Wang Y., Feng B., Cao J., Liu X., Yang Y., Wei M., "Effects of Cr-doping on the optical and magnetic properties in ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method", *J. Alloys Compd*, 486 (2009) 835–838.

19. Hong N.H., Sakai J., Prellier W., Hassini A., "Transparent Cr-doped SnO_2 thin films: ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment", *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) 1697–1702.

20. Zuo Y., Ge S., Zhang L., Yan S., Zhou X., Xiao Y., "Room temperature ferromagnetism of $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ films fabricated by sol–gel method", *J. Alloys Compd*, 475 (2009) 60–63.

21. Van Komen C., Punnoose A., Seehra M.S., "Transition from n-type to p-type destroys ferromagnetism in semiconducting $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ and $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ nanoparticles", *Solid State Commun*, 149 (2009) 2257-2259.
22. Subramanyam K., Sreelekha N., Murali G., Amarnatha Reddy D., Vijayalakshmi R.P., "Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO_2 nanoparticles stabilized with polyethylene glycol", *Physica B*, 454 (2014) 86–92.
23. Upadhaya D., Kumar P., Purkayastha D.D., " Tuning the wettability and photocatalytic efficiency of heterostructure ZnO-SnO_2 composite films with annealing temperature", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 95 (2019) 28-34.
24. Alagarasi A., Rajalakshmi P.U., Shanthi K., Selvam P., "Solar-light driven photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline TiO_2 , SnO_2 , and $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ composites", *Materials Today Sustainability*, 5 (2019) 100016.
25. Zhu C., Li Y., Su Q., Lu B., Pan J., Zhang J., Xie E., Lan W., "Electrospinning direct preparation of $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ heterojunction nanotubes as an efficient visible-light photocatalyst", *J. Alloys Compd*, 575 (2013) 333–338.
26. El-Katori E.E., Ahmed M.A., El-Bindary A.A., Oraby A.M., "Impact of CdS/SnO_2 heterostructured nanoparticle as visible light active photocatalyst for the removal methylene blue dye", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 392 (2020) 112403.
27. Hong X., Wang R., Li S., Fu J., Chen L., Wang X., "Hydrophilic macroporous SnO_2/rGO composite prepared by melamine template for high efficient photocatalyst", *Journal of Alloys and Compounds*, 816 (2020) 152550.
28. Mansoob Khan M., Ansari S.A., Ehtisham Khan M., Ansari M.O., Min B.K., Cho M.H., "Visible light-induced enhanced photoelectrochemical and photocatalytic studies of gold decorated SnO_2 nanostructures", *New J. Chem*, 39 (2015) 2758–2766.
29. Zhao Q., Ju D., Deng X., Huang J., Cao B., Xu X., "Morphology-modulation of SnO_2 Hierarchical Architectures by Zn Doping for Glycol Gas Sensing and Photocatalytic Applications", *Sci. Rep*, 5 (2015) 7874–7882.
30. Davis M., Hung-Low F., Hikal W.M., Hope-Weeks L.J., "Enhanced photocatalytic performance of Fe-doped SnO_2 nanoarchitectures under UV irradiation: synthesis and activity", *J. Mater. Sci*, 48 (2013) 6404–6409.

31. Singh L.P., Nieaj Luwang M., Srivastava S.K., "Luminescence and photocatalytic studies of Sm^{3+} ion doped SnO_2 nanoparticles", *New J. Chem*, 38 (2014) 115–121.
32. Entradas T., Cabrita J.F., Dalui S., Nunes M.R., Monteiro O.C., Silvestre A.J., "Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO_2 nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties", *Mater. Chem. Phys*, 147 (2014) 563–571.
33. Al-Hamdi A.M., Sillanpää M., Dutta J., "Photocatalytic degradation of phenol by iodine doped tin oxide nanoparticles under UV and sunlight irradiation", *J. Alloys Compd*, 618 (2015) 366–37.
34. Ran L., Zhao D., Gao X., Yin L., "Highly crystalline Ti-doped SnO_2 hollow structured photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of organic dyes", *CrystEngComm*, 17 (2015) 4225–4237.
35. Mazloom J., Ghodsi F.E., Golmojdeh H., "Synthesis and characterization of vanadium doped SnO_2 diluted magnetic semiconductor nanoparticles with enhanced photocatalytic activities", *J. Alloys Compd*, 639 (2015) 393–399.
36. Babu B., Cho M., Byon C., Shim J., "One pot synthesis of Ag- SnO_2 quantum dots for highly enhanced sunlight-driven photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds*, 731 (2018) 162-171.
37. Cullity B.D., Stock S.R., "Elements of X-Ray Diffraction", Prentice-Hall, (2001).
38. Entradas T., Cabrita J.F., Dalui S., Nunes M.R., Monteiro O.C., Silvestre A.J., "Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO_2 nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties", *Materials Chemistry and Physics*, 147 (2014) 563-571.
39. Williamson G. K., Smallman R. E., "Dislocation Densities in Some Annealed and cold-worked metals from Measurements on the X-Ray Debye-Scherrer Spectrum", *Philosophical Magazine*, 1(1956) 34-45.
40. Venkateswarlu K., Bose A.C., Rameshbabu N., "X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis", *Physica B*, 405 (2010) 4256–4261.
41. Yogamalar R., Srinivasan R., Vinu A., Ariga K., Bose A.C., "X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles", *Solid State Commun*, 149 (2008) 1919–1923.
42. J. F. Nye, "Physical Properties of Crystals Their Representation by Tensors and Matrices", Oxford University Press, Oxford, New York, 1985.

43. Chang E., Graham E.K., "the Elastic Constants of Cassiterite SnO_2 and Their Pressure and Temperature Dependence", *J Geophys Res*, 80 (1975) 2595–2599.
44. Melghit K., Bouziane K., "Low-Temperature Preparation and Magnetic Properties of V-Doped SnO_2 Nanoparticles", *J. Am. Ceram Soc*, 90 (2007) 2420-2423.
45. Ma H.L., Hao X.T., Ma J., Yang Y.G., Huang J., Zhang D.H., Xu X.G., "Thickness dependence of properties of SnO_2 : Sb films deposited on flexible substrates", *Appl. Surf. Sci*, 191 (2002) 313–318.
46. Stranick M.A., Moskwa A., "SnO₂ by XPS", *Surf. Sci. Spectra*, 2 (1993) 50–54.
47. Jin Z., Fukumura T., Kawasaki M., Ando K., Saito H., Sekiguchi T., Yoo Y.Z., Murakami M., Matsumoto Y., Hasegawa T., Koinuma H., "High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties", *Appl. Phys. Lett*, 78 (2001) 3824–3826.
48. Li X., Guo Z., He T., "The doping mechanism of Cr into TiO_2 and its influence on the photocatalytic performance", *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15 (2013) 20037–20045.
49. Singh S., Kumar E.S., Ramachandra Rao M.S., "Microstructural, optical and electrical properties of Cr-doped ZnO", *Scripta Mater*, 58 (2008) 866–869.
50. Carp O., Huisman C.L., Reller A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem*, 32 (2004) 33-177.
51. Mazloom J., Zamani H., "Photocatalytic and photo-induced disinfection activities of sol-gel synthesized CeO_2 - SnO_2 : TM (TM= Co, Ni and Mn) nanocomposites: Relation between physical properties and their performance", *J. Alloys Comp*, 754 (2018) 238-246.
52. Wu S., Cao H., Yin S., Liu X., Zhang X., "Amino Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalysis of SnO_2 Nanocrystals", *J. Phys. Chem C*, 113 (2009) 17893–17898.
53. Zhang X., Wang W., Li L., Cheng Y., Luo X., Liu H., "Effect of oxygen partial pressure on the ferromagnetism of Cr-doped TiO_2 films", *J. Phys. D: Appl. Phys*, 41 (2008) 015005–015009.
54. Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B., "Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides", *Nature Mater*, 4 (2005) 173–179.