ار تباط بین ویژگیهای فیزیکی و عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات نیمرسانای مغناطیسی رقیق اکسید قلع آلاییده با کروم

جمال مظلوم*، فرهاد اسمعیلی قدسی، حسین گلمژده، ماجده میهن زاد؛ دانشگاه گیلان، دانشکدهٔ علوم، گروه فیزیک

پذیرش: ۹۹/۳/۱

دریافت: ۹۸/۵/۲۹

چکیدہ

نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم (SnO2: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 ۳+ وارد شدند. آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که اندازه بلورک و پارامترهای شبکه، اندکی کاهش یافته در حالیکه چگالی نابهجایی با آلایش کروم افزایش یافته است. کرنش یکنواخت شبکه، اندازه بلورک، مادول یانگ، تنش شبکه، چگالی انرژی تغییر شکل نانوذرات توسط آنالیز پهن شدگی خط پراش پرتو ایکس با استفاده از روش ویلیامسون- هال اصلاح شده با فرض مدل کرنش همسانگرد (ISM)، مدل کرنش غیرهمسانگرد (ASM) و مدل 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)، مدل کرنش غیرهمسانگرد (EDM)، مدل میزان ناخالصی بیشتر به کرنش فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات اکسید قلع با ناخالصی کروم کاهش یافت و برای میزان ناخالصی بیشتر به کرنش فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات اکسید قلع آلایده با میزان کم ناخالصی کروم ماهش یافت و میزان ناخالصی بیشتر به کرنش فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با میزان کم ناخالصی کروم ماهده شد و مغناطش اشباع با افزایش میزان وفرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با میزان کم ناخالصی کروم مشاهده شد و مغناطش اشباع با افزایش میزان فرومغناطیس مین در دمای اتاق در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با میزان کم ناخالصی کروم مشاهده شد و میناف روم کم میشود. رفزراسی میزان میزان میزان میزان میزان میزان در نانوذرات بازی و افزاین جذب میان نواری در طیف جذبی مدانی میزان و میزان میزان اندازم ی میزه میزان میزان انقاضی میزان در میکرو کرنش انقباضی ثانه میزان میم میزان در طیف جذب ماحید مید میزای روم می می در ناخالصی میزان میزان میزان میزان میزان میزان میزان میزان مین میزان میزان میزان میزان در طیف جذب ناحیه فراینفش-مری و گذار از کرنش میزمنین میزان میزان میزانی میزان میزان میزانی را میزان کم میزانی رور می راز رایه میزان میزانی میزانی میزان میزان میزان می میزانی می

واژگان كليدي: اكسيد قلع آلاييده با كروم، سل- ژل، نيمرساناي مغناطيسي رقيق، فوتوكاتاليست، روش ويليامسون- هال اصلاح شده.

مقدمه

در میان نانوساختارهای اکسید فلزی، اکسید قلع (SnO₂) به دلیل کاربرد در گسترهٔ وسیعی از زمینهها شامل حسگرهای گازی [۴–۱]، باتریهای یون لیتیوم [۶و۵]، سلولهای خورشیدی [۷]، ترانزیستورهای اثر میدانی [۸]، و

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

ابرخازنها [٩]، 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 (Sni) و تهیجاهای اکسیژنی (Vo)) به اندازه کافی كم است كه وجود رسانندگي الكتريكي را تضمين ميكند. آلايش با فلزات واسطه از قبيل Fe [١٠]، V [١١]، Mn [۱۲] Ni ا[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 می شود. نیمرساناهای مغناطیسی رقیق ('DMS) با دمای کوری بالای دمای اتاق به دلیل کاربرد بالقوه آنها در ابزارهای حافظه، اشکارسازها و ابزارهای اسپینترونیک مورد توجه بسیاری از تحقیقات قرار گرفتهاند. نتایج گزارشات نشان ميدهند كه نانوذرات اكسيد قلع اَلاييده با فلزات واسطه در شرايط رشد مناسب ويژگي فرومغناطيس در دماي بالای اتاق دارند [۱۷و۱۲]. 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^{3+} نزدیک به Sn^{4+} است و یونهای Cr^{3+} میتوانند به سادگی جانشین یونهای Sn^{4+} در بلور شوند. فقط چند گزارش در مورد ویژگی مغناطیسی اکسید قلع آلاییده با کروم به عنوان فیلمهای نازک [۲۰و۱۹] و نانوپودر [٢٢و٢٦٢] وجود دارد. لاوانيا و همكاران [٢]، نانوذرات اكسيد قلع آلاييده با ناخالصي كروم را با استفاده از روش تابش میکروویو سنتز کردند. بررسیهای مغناطیسی نشان داد که در دمای اتاق تنها اکسید قلع اَلاییده 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 می شود. نمونهها رسانش نوع n و ویژگی فرومغناطیس در دمای اتاق را نشان دادند. گشتاور مغناطیسی بر واحد یون با افزایش میزان ناخالصی x از $x = \cdot/\cdot$ تا x $x = \cdot/\cdot$ ، افزایش می یابد 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 نانوساختار 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 كاميوزيت از قبيل ZnO/SnO2 [۲۳] Fe2O3/SnO2 [۲۴]، TiO2/SnO2 [۲۵] Fe2O3/SnO2، [۲۵] [۲۵]، SnO2/CdS [۲۵]، و اكسيد گرافن کاهش یافته /SnO2 [۲۷] وجود دارد. علاوه بر این، گزارشهای مختلفی در مورد بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اكسيد قلع توسط آلايش فلزات از قبيل Au [٨٨] Zn [٢٨] Fe [٣٠] Sm [٣٠] Sm [٣٠] I [٣٣] I [٣٣]. [۳۵]، و Ag [۳۶] وجود دارد. ژائو و همکاران [۲۹] به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوورقهای فوق نازک اکسید

¹ Diluted Magnetic Semiconductor

قلع آلاییده با روی توسط تجزیه متیل اورانژ (MO) تحت تابش UV پرداختند. نتایج آنها نشان داد که رنگینهٔ MO به وسیلهٔ اکسید قلع آلاییده با روی در ۱۵۰ دقیقه تقریبا بهطور کامل (۹۲٪) تخریب شده است که بالاتر از اکسید قلع غیرآلاییده (۷۵٪) است. انترادس و همکاران [۳۳]، نانوذرات ۵-20x0 Sn1-x (۵۵/۱۰≥×٤۰) خالص و بسیار پایداری را سنتز کردند، آنها گزارش کردند که تخریب نوری کامل محلول HBA + با غلظت ۱۰۹۳۲ با استفاده از نانوذرات ممکاران [۳۰]، اکسید قلع آلاییده با آهن را توسط روش سل-ژل تهیه کردند و دریافتند که با اکسید قلع آلاییده با ممکاران [۳۰]، اکسید قلع آلاییده با آهن را توسط روش سل-ژل تهیه کردند و دریافتند که با اکسید قلع آلاییده با آهن ۵۸ مولی، بیش از نصف میزان رنگینه رودامین,ی (RhB) پس از دو ساعت تحت تابش VU تخریب میشود. سینگ و همکاران [۳۱]، نانوذرات اکسید قلع آلاییده با ⁴⁵ mN پس از دو ساعت تحت تابش VU تخریب میشود. سینگ و همکاران [۳۱]، نانوذرات اکسید قلع آلاییده با ⁴⁵ N 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 ⁴⁵ m افزایش یافته است. در کار حضر، نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم توسط فرایند سل-ژل سنتز شدند و اثر مشخصهیابی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونههای تهیه شده با برسی که تخریب رنگینه در حضور یونهای مشخصهیابی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونههای تهیه شده با بررسی تخریب قلم از ایزارهای تحلیلی مشخصهیابی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونههای تهیه شده با بررسی تخریب BM و RhB تحت تابش VU ارزیابی

جزئیات آزمایش (بخش تجربی)

سنتز نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با کروم

نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم با استفاده از روش شیمیایی سل- ژل سنتز شدند. محلول آبی ۰/۱ مولار از کلرید قلع بدون آب (SnCl4, Merck) و کلرید کروم شش آبه (CrCl_{3.}6H₂O, Merck) به مدت یک ساعت به طور جداگانه همزده شدند. سل همگنی از اکسید قلع آلاییده با کروم با مخلوط کردن محلولهای فوق به مدت یک ساعت به دست آمد. غلظت یونهای کروم نسبت به قلع ([Sn]/[Sn]) در بازه ۵-۰ درصد مولی متفاوت بود. در ادامه، ساعت به دست آمد. غلظت یونهای کروم نسبت به قلع ([Sn]/[Sn]) در بازه ۵-۰ درصد مولی متفاوت بود. در ادامه، محلول آمونیا (NH4OH, 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 (⁻NH4⁺ , Cl) ، ژل به دست 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-Ka با طول موج ۱۵٬۹۵٬۲۰ نانومتر بررسی شد. رفتار حرارتی ژل تهیه شده توسط آنالیز (Perkin Elmer, Pyris توزین حرارتی و آنالیز حرارتی تفاضلی (TG-DTA) با استفاده از تحلیل گر حرارتی Toger Pyris (Perkin Elmer, Pyris) ما سنهاده از تحلیل گر حرارتی مانوذرات اکسید قلع آلاییده با (Damond) در حضور گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. حالت شیمیایی عناصر در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم توسط آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با استفاده از TG-DTA) با استفاده از Toger A در منوزرات اکسید قلع آلاییده با (XPS, VG Microtech, Twin Anode در حضور گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. حالت شیمیایی عناصر در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم توسط آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با استفاده از XDO A Anode در حضور گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. حالت شیمیایی عناصر در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم توسط آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با استفاده از Anode در مناوزرات اکسید قلع آلاییده با کروم توسط آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با ستفاده از Philips XL30) با سندگاه (Philips CM10) انجام مد. مورفولوژی نمونهها با آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه (Philips CM10) با ولتاژ شد. مورفولوژی نمونهها با آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه (Philips CM10) با ولتاژ (Prekin-Elmer) ثبت شد. حلقه های پسماند مغزاطیسی نمونههای آلاییده با استفاده از آنالیز مغناطی سنج نمونه مرئی (TEM) توسط دستگاه (Prekin-Elmer) ثبت شد. حلقه های پسماند مغناطیسی نمونههای آلاییده با استفاده از آنالیز مغناطی سنج نمونه ار تعاشی (Prekin-Elmer) ثبت شد. حلقه های پسماند مغناطیسی نمونههای آلاییده با استفاده از آنایز مغناطی سنج نمونه ار تولیز مغناطی سنج مرئی (Prekin-Elmer) ثبت شدند. (Meghnatis Daghigh Kavir Co, Iran) ثبت شدند.

تخریب فوتوکاتالیستی رودامین بی و متیلن بلو

تأثیر آلایش 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 (mg/L) ۳۰ تحت تابش منبع نور UV (400 Watt Krypton, vapor lamp, Osram) اور 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.

نتايج و بحث

آنالیز ساختاری و حرارتی

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

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \tag{1}$$

که در آن K ثابت شرر، λ_{cuka} طول موج پرتو ایکس برابر ۱/۵۴ 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٪ ، اندازهٔ بلورکها کاهش یافته است. این حاکی از آن است که آلایش کروم میتواند رشد بلورکها را متوقف کند.



شکل ۱: الگوی پراش پر تو ایکس نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده 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]:

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

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

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 می شود یک کاهش جزئی در پارامترهای شبکه وجود دارد. از آن جایی که شعاع یونی مؤثر Sn^{4+} (۶۹) آنگستروم) بزرگتر از Cr^{3+} (۲/۶۹) آنگستروم) است، کاهش پارامتر شبکه با آلایش کروم می تواند نشان دهد که یونهای کروم به شکل Cr^{3+} در شبکه SnO_2 وارد می شوند.

چگالی نابهجایی که نشاندهنده میزان نواقص از قبیل تهی جاها و ناخالصیهای نانوذرات است بهعنوان طول خط نابهجایی در هر واحد حجم بلور توصیف می شود و با استفاده از رابطه زیر بر آورد می شود [۳۹]:

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

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 آلاییده با مقادیر مختلف کروم شامل اندازه بلورک، پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد و چگالی نابهجایی.

چگالی نابهجایی (×10 ⁻³ nm ⁻²)	حجم سلول واحد (×10 ⁻³ nm ³)	پارامترهای شبکه (nm)		اندازہ بلورک (nm)	صفحات (hkl)	نمونه	
		С	а				
				۶/۷	(11.)	اكسيد قلع	
۱٩/۶	Y1/1	•/٣٢١١	•/۴٧•٧	٧/٢	(1 • 1)		
				V/Δ	(111)		
				Δ/Λ	(11.)	اكسيد قلع آلاييده	
24/8	V·/۵	•/٣٢•٣	•/۴۶۹١	\mathcal{F}/Δ	(1 • 1)	با كروم ١/٥٪	
				۶/٨	(111)		
				۴/٣	(11.)	اكسيد قلع آلاييده	
46/0	۶٩/٢	٠/٣١٩٢	•/4808	۵/۰	(1 • 1)	با کروم ۳٪	
				۴/۷	(111)		
				٣/٩	(11+)	اكسيد قلع آلاييده	
$\Delta Y / A$	۶۷/۸	۰/۳۱۸۰	•/497•	۴/۶	(1 • 1)	با كروم ۵٪	
				۴/۰	(111)		

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]:

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_{v}} + 4\varepsilon\sin\theta_{hkl}$$
(f)

 ε کرنش شبکه میباشد که معادل با شیب منحنی برازش خطی نمودار $\beta cos \theta$ برحسب $4 sin \theta$ 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 می شود. مقادیر محاسبه شده D_v و ε با استفاده از روش (W-H ISM) در جدول ۳ داده شده است.



شکل۲: نمودار W-H ISM نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم با غلظت های مولی (۰-۱/۵-۳-۵ درصد).

برای اکسید قلع مقدار شیب مثبت است که نشاندهنده وجود کرنش انبساطی در شبکهها میباشد و با آلایش کروم کاهش یافته است. برای اکسید قلع آلاییده 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 کاسیتریت مرتبط باشد. هنگامیکه یونهای کروم ⁴⁴ جانشین یونهای ⁴⁴ می میتواند با تغییر حجم سلول واحد کاسیتریت مرتبط باشد. هنگامیکه یونهای کروم ⁴⁴ جانشین یونهای ⁴⁴ می شدند، برخی از یونهای اکسیژن شبکه برای خرای مرتبط باشد. هنگامیکه یونهای کروم ⁴⁴ جانشین یونهای ⁴⁴ میدند، برخی از یونهای اکسیژن شبکه برای خرای مرتبط باشد. هنگامیکه یونهای کروم ⁴⁴ جانشین یونهای اکسیژن (⁴/۱ آنگستروم) بسیار بالاتر از کاتیونهای کروم خنثایی بار از بین رفتند. از آنجاییکه شعاع یونی یونهای اکسیژن (⁴/۱ آنگستروم) بسیار بالاتر از کاتیونهای کروم ⁴⁴ حدثایی بار از بین رفتند. از آنجاییکه شعاع یونی یونهای اکسیژن (⁴/۱ آنگستروم) بسیار بالاتر از کاتیونهای کروم ⁴⁴ حدثایی بار از بین رفتند. از آنجاییکه شعاع یونی یونهای اکسیژن (⁴/۱ آنگستروم) بسیار بالاتر از کاتیونهای کروم ⁴⁴ حدثایی بار از بین رفتند. از آنجاییکه شعاع یونی یونهای اکسیژن (⁴/۱ آنگستروم) بسیار بالاتر از کاتیونهای کروم ⁴⁴ می در در آنه می مرده می مرود. علاوه بر این، نتایج نشان دادند که نوع و شدت کرنش می تواند بر رشد دانه تاثیر بگذارد. کاهش کرنش انبساطی، اندازه بلورک را کوچکتر میکند و کرنش انقباضی منجر به کوچکترین بلورک برای اکسید قلع آلاییده با غلظت مولی ۵٪ کروم می شود.

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 مدل کرنش وجود داشته باشد. در روش H ISM یک تناسب خطی بین تنش و کرنش وجود دارد که توسط مع و کرنش وجود دارد که توسط σ جای اینگ (مای است) مادول یانگ (σ تنش شبکه در تمام راستاهای بلوری یکسان است و یک کرنش مدل کرنش فیریکنواخت (σ میشود که تنش شبکه در تمام راستاهای بلوری یکسان است و یک کرنش مدل کرنش وجود داشته باشد. در روش W-H ISM می تناسب خطی بین تنش و کرنش وجود دارد که توسط مع می می توان موک داده میشود، که در آن σ تنش بلور، عکرنش غیریکنواخت و Y_{hkl} مادول یانگ است.

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_{\nu}} + \frac{4\sigma \sin \theta_{hkl}}{Y_{hkl}}$$
(Δ)

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

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

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

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

مادول یانگ (Gpa)				ضرایب انطباق (Ho ⁻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
١٩١	۱۷۵	78.	۱۳۵	١٨٣	364	۴۸	٩٧	۲٩	١٠	44	۷۴	7 · V/4	1.7/1	449/8	۱۵۵/۵	144/2	781/V

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

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 آلایش کروم به افزایش نابهجایی و نقص پشتهای نسبت داده می شود.



شکل ۳ : نمودار W-H ASM نانوذرات اکسید قلع آلاییده 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 بهنام مدل چگالی انرژی تغییر شکل (W-H EDM) استفاده کرد. برای یک سیستم کشسان که از قانون هوک پیروی می کند، چگالی انرژی (انرژی در هر واحد) را میتوان از 2/(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: پژوهشنوین فیزیک (نشریه علوم دانشگاه خوارزمی)

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_{\nu}} + 4\sin\theta_{hkl} (\frac{2u}{Y_{hkl}})^{1/2}$$
(A)

چگالی انرژی و اندازه بلورک از شیب و عرض از مبدا نمودار β cosθ بر حسب ^{1/2}(2/Y) (4sinθ) در شکل۴ به دست آمده است. نتایج ارائه شده در جدول ۳ بیانگر کاهش میانگین اندازه بلورک و افزایش در چگالی انرژی تغییر شکل بلور میباشد.



شکل۴ : نمودار W-H EDM نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم با غلظت های مولی (۰۰–۱/۵–۳–۵ درصد).

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

مختلف كروم.									
روش ويليامسون - ھال									
مدل چگالی انرژی تغییر شکل یکنواخت		غيريكنواخت	مدل کرنش	، يكنواخت	مدل کرنش				
اندازہ بلورک (nm)	چگالی انرژی (KJm ⁻³⁾	اندازہ بلورک (nm)	تنش (Gpa)	اندازہ بلور ک (nm)	كرنش يكنواخت (10 ⁻³)	نمونه			
٨/۶	۴/۴۷	٨/۶	•/۴•	۱۲/۳	۶/۶۰	اکسید قلع			
٧/٢	٣/۴۶	۶/۹	•/7۴	۱ • / •	• /88	اكسيد قلع آلاييده با كروم ٪١/۵			
۴/۰	٣/۶٠	۴/۶	٠/٩٩	۴/۱	•/٢•	اکسید قلع آلاییده با کروم ٪۳			
٣/ ١	۶/۵۵	۲/۲	۲/۴۳	۲/۵	-11/••	اكسيد قلع آلاييده با كروم ٪۵			

شکل ۵ فرایند تبدیل ژل خشک شده اکسید قلع آلاییده 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 می-دهد. 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) ۵/۹ SnCr(OH) 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 ۵/۹ SnCr



شكل ۵ : منحنى هاى TG/DTG/DTA ژل پيشماده نانوذرات اكسيد قلع آلاييده با غلظت مولى ۵٪ كروم.

آنالیز ترکیبی و ریختشناسی

حالت شیمیایی عناصر تشکیل دهنده نمونه اکسید قلع آلاییده با کروم (Sn, O, Cr)، توسط طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (a-c) ۶ به ترتیب طیف XPS قلع (Sn 3d) فوتوالکترون اشعه ایکس (Cr 2p) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (a)۶ هی انرژی بستگی تراز مغزی Sn 3d اکسیژن (O 1s) و کروم (Cr 2p) را با وضوح بالا نشان می دهد. شکل (a)۶ طیف انرژی بستگی T (cr 2p) و کروم (Cr 2p) مربوط به نانوساختارهای اکسید قلع را نشان می دهد. قله ما در انرژی های بستگی AV/۵۵ و ۲۹۶/۰۵ الکترون ولت به-مربوط به نانوساختارهای اکسید قلع را نشان می دهد. قله ما در انرژی های بستگی AV/۵۵ و ۲۹۶/۰۵ الکترون ولت به-ترتیب مربوط به کروه (Sn⁴⁺ 3d_{5/2} و Sn⁴⁺ 3d_{5/2} و ۵/۹۹۶ الکترون ولت به-ترتیب مربوط به کروه ای کار (d)۶ طیف تراز مغزی Sn کا محاله مستند و انرژی شکافتگی اسپین مدار بین آنها ۸/۵ الکترون ولت است [۴۴]. شکل (d)۶ طیف تراز مغزی IS O را نشان می دهد که بیانگر دو شکل مختلف اکسیژن است. داده های تجربی با دو قلهی گاوسی برازش شدند، اولی در انرژی بستگی کمتر ۵۳/۱۱۸ الکترون ولت قرار دارد که به یونهای -O²⁰ در شبکه اکسید قلع نسبت داده می شود، دومین قله در انرژی بستگی ۱۳۲/۲۸ الکترون ولت است که به گروه های هیدروکسیل جذب شده (H-O) بر روی سطح نمونه نسبت داده می شود [۴۵]. طیف XPS تراز مغزی Cr 2p در شکل (c)۶ نشان داده شده است. بر اساس برازش گاوسی، قلهها در انرژیهای بستگی ۵۷۶/۹ و ۵۸۶/۷ الکترون ولت هستند که بهترتیب مربوط به 2p_{3/2} و Cr 2p_{1/2} میباشند. فاصله جدایی بین دو قله یون کروم در حدود ۸/۹ الکترون ولت است که تایید میکند یونهای کروم در نمونههای تهیه شده دارای ظرفیت شیمیایی ۳+ میباشند و امکان تشکیل فلز کروم (۵۷۴/۴ eV~) یا اکسید کروم (۵۷۶/۳ eV~) بر روی سطح نانوذرات را رد میکند [۴۶].







شکل ۶: طیف XPS نمونه های اکسید قلع آلاییده با کروم (۵٪) (a) (۵), Sn 3d. (c) , Cr 2p. (c) , O 1s. (b)

تصاویر TEM نانو ذرات اکسید قلع غیرآلاییده و آلاییده با کروم (۵./) بهترتیب در شکلهای (۵)۷ و (۷(۵) نشان داده شده است. بدیهی است که ترکیب کروم میتواند مانع رشد نانو ذرات اکسید قلع شده و اندازه میانگین ذرات را کاهش دهد. شکل الحاقی شکل (۷(b) طیف EDS نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم (۵./) را نشان میدهد. طیف EDS نانو ذرات تهیه شده نشان داد که درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده داخل نانوذرات نزدیک به مقدار اولیه آن در داخل محلول است و انحلال پذیری خوب منبع ناخالصی را نشان میدهد.



شکل ۲ : تصاویر TEM نمونههای اکسید قلع (a) غیر آلاییده ، (b) آلاییده با کروم ۵٪ و طیف EDS اکسید قلع آلاییده با کروم ۵٪ (شکل الحاقی b).

خواص اپتيكى

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 لبه یجذب به سمت طول موجهای بزرگتر انتقال می یابد TiO2 اکسید قلع است. در نانو ذرات اکسید قلع با ناخالصی کروم لبه یجذب به سمت طول موجهای بزرگتر انتقال می یابد آل یه د دلیل اندرکنش تبادلی b-g و کرنش شبکه می باشد. انتقالی مشابه در اکسید فلز آلاییده با کروم نظیر TiO2 آلایده با در ناد اکسید قلع با ناخالصی کروم لبه یجذب به سمت طول موجهای بزرگتر انتقال می یابد که به دلیل اندرکنش تبادلی b-d و کرنش شبکه می باشد. انتقالی مشابه در اکسید فلز آلاییده با کروم نظیر TiO2 آلایده با کروم نظیر TiO2 آلایده با کروم (۵/و۳)، دو شانه جذب در ناحیه آلاید (۴۷] و ToT آلایده با کروم (۵/و۳)، دو شانه جذب در ناحیه مرئی (بین ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر) مشاهده شده است. برای نانو ذرات اکسید قلع آلاییده با کروم (۵/و۳)، دو شانه جذب در ناحیه مرئی (بین ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر) مشاهده شده است. این شانه ار امی توان به انتقال بار ناشی از گذارهای b-d از حالات آلاف میان نواری C 2p نسبت داد که متناظر با گذارهای $T_1 + 4_{2g} + 4_{2g} + 4_{2g} + 4_{2g}$



شكل ٨ : طيف جذب UV-Vis نانو ذرات اكسيد قلع غير آلاييده و آلاييده با كروم.



رفتار فوتوکاتالیستی نانو ذرات تهیه شده با اندازه گیری 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 می شود 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 لانگمویر – هینشلوود توصیف شده است که میتواند با معادله زیر بیان شود: $\ln(C_t/C_0) = k_{app}t$ (۱۰)

3.5 3.5 0 h (a) 0 h 3.0-3.0 (b) 1 h 1 h 2 h 3 h 2.5 2.5 2 h Absorbance (a.u.) Absorbance (a.u.) 3 h 2.0 2.0 1.5 1.5 1.0 1.0 0.5 0.5 0.0 0.0 400 450 500 550 600 650 700 450 550 400 500 600 650 $7\dot{0}0$ Wavelength (nm) Wavelength (nm) 3.5 3.5 0 h (c) •0 h 3.0-(d) 3.0-1 h 1 h 2.5 2 h 2.5 2 h Absorbance (a.u.) Absorbance (a.u.) 3 h 3 h 2.0 2.0 1.5 1.5 1.0 1.0 0.5 0.5 0.0 0.0 550 400 450 500 600 650 700 700 400 450 500 550 600 650 Wavelength (nm) Wavelength (nm)

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

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 آلاییده 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(Co/Ct)) را بر حسب زمان تابش نشان میدهد. مقدار K_{app} بهدست آمده از شیبهای بهترین برازش خطی برای دادهها محاسبه شده است. پایین ترین نرخ تخریب ¹-۰/۰۰۵ min برای نانو ذرات اکسید قلع و بالاترین نرخ تخریب برای نانو ذرات اکسید قلع آلاییده با کروم (۵٪)، ¹-۰/۰۱۹ min شد.

۶۵

پژوهشنوین فیزیک (نشریه علوم دانشگاه خوارزمی)



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(Co/Ct)) بر حسب زمان تابش نمایش داده شده است. نرخ تخریب برای نانوذرات اکسید قلع و اکسید قلع آلاییده با کروم (۵٪) به ترتیب ۲۰۰۴ و ¹⁻۲۰۱۲ min 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 غیر آلاییده و آلاییده با کروم (۵٪)، شکل داخل: نمودار لگاریتم جذب متیلنبلو بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش.

بازده حذف برحسب درصد برای رودامین بی و متیلن بلو در حضور نانو ذرات اکسید قلع غیر آلاییده و آلاییده با کروم در شکل۱۲ نشان داده شده است. میتوان مشاهده کرد که اکسید قلع آلاییده 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 (+, h⁻) در واکنش های شیمیایی شرح داده شود. حفره در نوار ظرفیت میتواند با آب یا یونهای هیدروکسید جذب شده در سطح ذرات واکنش دهد تا رادیکالهای هیدروکسیل (OH•) تولید شود، در حالیکه الکترون در نوار رسانش میتواند اکسیژن را برای تولید رادیکالهای سوپر اکسید (-O•) کاهش دهد و این گونههای اکسیژنی فعال بهعنوان میتواند اکسیژن را برای تولید رادیکالهای سوپر اکسید (-O•) 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 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 آلایش کروم کاهش یافته که موجب ایجاد مساحت سطح بزرگ میشود. این پدیده به افزایش جایگاههای فعال فوتوکاتالیستی کمک میکند و احتمال جداسازی الکترون – نور را افزایش میدهد. علاوه بر این تغییر در طیفهای جذب اپتیکی و جذب میان نواری تایید کردند که آلایش حفره را افزایش میدهد. علاوه بر این تغییر در طیفهای جذب اپتیکی و جذب میان نواری تایید کردند که آلایش می تواند مانع از باز ترکیب جفت الکترون – حفره تولید شده توسط برانگیختگی فوتونی شوند. بنابراین حاملهای بار می توانند به سطحی که در واکنش اکسایش – کاهش با گونههای رنگینه شرکت می کند انتقال یابد و به بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ذرات کمک کند.

خواص مغناطيسى

اندازه گیری مغناطیسی بر روی نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم با استفاده از آنالیز VSM انجام شد. در شکل ۱۳ مغناطش اندازه گیری شده بر حسب میدان مغناطیسی، منحنیهای M-H، برای نانو ذرات اًلاییده با کروم در دمای اتاق نشان داده شده است و شكل الحاقي نشان دهنده خاصيت مغناطيسي نمونه اكسيد قلع آلاييده با كروم (۵٪) است. حلقههای پسماند به وضوح نشان میدهند که نانو ذرات تهیهشده در دمای اتاق فرومغناطیس هستند. مغناطش اشباع (Ms) برای نمونه آلاییده با کروم (۱/۵٪) برابر ^۱-۳ emu.g^{−۱} و برای نمونه آلاییده با کروم (۵٪) این مقدار برابر -′o×۱۰-^۳ emu.g است. واضح است که مغناطش اشباع با افزایش غلظت کروم، کاهش می یابد. برای بحث روی منشا فرومغناطیس در نمونهها، ابتدا احتمال حضور فازهای مغناطیسی در سیستم را در نظر می گیریم. نباید رفتار فرومغناطیس نمونهها به فاز ناخالصی کروم نسبت داده شود زیرا دمای نیل آنها پایین تر از دمای اتاق است. CrO2 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 نمونهها با غلظت پايينتر كروم و تضعيف آشكار آن در غلظتهاى بالاتر كروم، عدم حضور فاز ثانويه فرومغناطيسى را تاييد مىكند. بنابراین فرومغناطیس در نمونههای ما احتمالاً از نقصهای ذاتی ناشی میشود که در چارچوب مدل پلارونهای مغناطیسی مقید (BMP) توجیه میشود [۵۴]. طی آلایش با کروم، نقصهای ساختاری نظیر تهیجاهای اکسیژنی - تولید می شوند و اندر کنش تبادلی مغناطیسی بین تهی جاهای اکسیژنی و یون های ${
m Cr}^{3+}$ تمام اسپین (${
m V_0}^{ullet},\,{
m V_0}^{ullet})$ های Cr^{3+} را همسو میسازد. پلارونهای مغناطیسی مقید با یکدیگر برای تشکیل زنجیرههای 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 یونهای کروم شود. در غلظت بالای کروم، کاهش حجم سلول واحد (تایید شده توسط XRD) به کاهش فاصله بین یونهای کروم همسایه در شبكه اكسيد قلع منجر مي شود كه اين امر ممكن است سبب اندركنش ابرتبادلي پادفرومغناطيس بين يون هاي Cr³⁺ همسایه از طریق یونهای $\mathrm{O}^{2 ext{-}}$ شود که کاهش مغناطش اشباع را به دنبال دارد.



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

نتيجهگيرى

اثر آلایش 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 ASM ، ISM و EDA حاکی از این است که اندازه بلورک، حجم سلول و کرنش انبساطی در ساختار کاسیتریت اکسید قلع با افزایش غلظت ناخالصی، کاهش می ابد. تصاویر TEM تایید کردند که ذرات اکسید قلع آلاییده با کروم شکل کروی را با توزیع اندازه کوچکتر نسبت به نانوذرات اکسید قلع غیرآلاییده از خود نشان می دهند. آنالیز XPS نشان داد که یونهای کروم با حالت شیمیایی ۳+ جانشین یونهای +AR شدهاند. جذب مرئی نانوذرات اکسید قلع با افزودن ناخالصی کروم به دلیل شیمیایی ۳+ جانشین یونهای +AR شدهاند. جذب مرئی نانوذرات اکسید قلع با افزودن ناخالصی کروم به دلیل گذارهای b-b در حالات میان نواری، افزایش یافت. رفتار فرومغناطیسی ضعیف در نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم می تواند به جفتشدگی الکترونهای ج⁴ه شدهاند. جذب مرئی نانوذرات اکسید قلع با افزودن ناخالصی کروم به دلیل اندرکنشهای پادفرومغناطیسی مقید نسبت داده شود. کاهش مغناطش در بالاترین میزان ناخالصی احتمالاً ناشی از اندرکنشهای پادفرومغناطیسی یونهای +²R و یا اندرکنش ابرتبادلی ⁴ Cr³ - ⁻²O -⁴ در شبکه است. نرخ تخریب پارونهای مغناطیسی و متیلن بلو توسط نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم بسیار بالاتر از اکسید قلع غیر آلاییده اندرکنشهای پادفرومغناطیس یونهای +²R و یا اندرکنش ابرتبادلی ⁴ Cr³ - ⁻²O -⁴ در شبکه است. نرخ تخریب است. با توجه به آنالیز پراش پرتو ایکس و مطالعات اپتیکی، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کروم می وادای از اکسید قلع غیر آلاییده است. با توجه به آنالیز پراش پرتو ایکس و مطالعات اپتیکی، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید قلع کاریده با کروم می تواند به بهبود مساحت سطح، کاهش کرنش انبساطی و تشکیل حالت میان نواری از قبیل تهی جای اکسیژنی و ترازهای 20 Cr

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 lithiumion 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., Jaruwongrungsee K., Phanichphant S., Liewhira, C., "Mechanistic roles of substitutional Fe dopants on catalytic acetylene-sensing

process of flame-made SnO₂ 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 V₂O₅-doped SnO₂ nanofibers", RSC Adv, 4 (2014) 47549–47555.

12. Ghodsi F.E., Mazloom J., "Optical, electrical and morphological properties of p-type Mndoped SnO₂ 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 SnO2 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 SnO₂: 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 SnO₂ Nanoparticles", Journal of Electronic Materials, (2020) 1-15.

 Chetri P., Choudhury A., "Investigation of structural and magnetic properties of nanoscale Cu doped SnO₂: 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 Sn_{1-x}Co_xO₂ nanoparticles", J. Magn. Magn. Mater, 327 (2013) 24–27.

 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 SnO₂ 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 $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ 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 $Sn_{1-x}Co_xO_2$ and $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ 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 SnO₂ 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-SnO₂ 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 TiO₂, SnO₂, and TiO₂-SnO₂ 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 SnO₂/Fe₂O₃ 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/SnO₂ 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 SnO₂/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 SnO₂ nanostructures", New J. Chem, 39 (2015) 2758–2766.

29. Zhao Q., Ju D., Deng X., Huang J., Cao B., Xu X., "Morphology-modulation of SnO₂ 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 Sm³⁺ ion doped SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂ 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-SnO₂ 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 SnO₂ 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 coldworked 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 SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂: 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 transitionmetal-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 Sate Chem, 32 (2004) 33-177.

51. Mazloom J., Zamani H., "Photocatalytic and photo-induced disinfection activities of solgel synthesized CeO₂-SnO₂: 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 SnO₂ 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 TiO₂ 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.