

ویژگی‌های ساختاری، نوری و حسگری اتانول نانوذرات اکسید قلع سنتز شده با استفاده از موج

ناهید اسفندیاری، محمدرضا فدوی اسلام*، زهره چمن زاده

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۹/۸/۱۴، نسخه نهایی: ۹۹/۱۱/۱۴)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات نیمرسانای اکسید قلع با استفاده از ریز موج سنتز شدند و اثر توان ریز موج و زمان پرتو دهی بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و حسگری آن‌ها بررسی شد. ساختار بلوری، ریختار سطح و پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها با پراش سنج پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان و طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ بررسی گردیدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها بسبلور بوده و دارای قله‌های اصلی (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۱۱۲) و (۳۰۱) فاز SnO_2 با ساختار چارگوشی روتیل هستند. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ پیوند SnO_2 را در نمونه‌ها تایید می‌کرد. افزایش زمان پرتو دهی با توان‌های مختلف سبب کاهش اندازه دانه‌ها، افزایش گاف اپتیکی و کاهش زمان پاسخ حسگری نانوذرات شد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات؛ اکسید قلع؛ ریزموج؛ حسگری گازی؛ اتانول.

مقدمه

حسگرهای شیمیایی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمرسانا چون SnO_2 ، WO_3 ، NiO ، Cr_2O_3 ، Fe_2O_3 و ZnO از بیشترین موارد کاربرد را برای حسگرهای گازی دارند [۱-۴]. هزینه کم، حساسیت بالا، پاسخ سریع، وزن کم و سازگاری بسیار با دستگاه‌های میکروالکترونیکی از مزایای این نوع حسگرهاست [۵-۷]. اساس ساز و کار حسگری آن‌ها تغییر رسانش ناشی از اثر متقابل لایه حسگر با جو گاز محیط بوده که اغلب به دلیل وجود تهیجای اکسیژن موجود در سطح حسگراست [۱] به طوری که اکسیژن محیط در سطح اکسید فلز جذب شده و منجر به تغییر رسانش آن می‌شود [۸]. حسگر گازی بر پایه SnO_2 پایداری مناسب و کاربردهای عملی متنوعی دارد [۹]. اکسید قلع یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن و پایدار 3.6 eV در 300 K ، انرژی پیوند اکسیتونی 0.1 eV ، چگالی حامل‌های بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب از مواد امیدوار کننده برای حسگرهای گازی است [۲، ۱۰-۱۴]. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که ویژگی‌های SnO_2 تا حد بسیاری به اندازه نانوذرات، ریختار و سطح آن‌ها بستگی دارد

[۶، ۱۵]. اکسید قلع در ابعاد نانومتری در مقایسه با توده‌ی آن ویژگی‌های متفاوت و مزایای برجسته از جمله دمای عملکرد پایین و حساسیت بالا برای حسگری گازی دارد [۱۰]. یکی از کاربردهای حسگر گازی بر پایه اکسید قلع حسگری اتانول است. اتانول که یک مایع بی‌رنگ، قابل اشتعال و فرار است، در داروسازی، صنایع شیمیایی، بهداشتی و آرایشی کاربرد گسترده دارد [۱۶، ۱۷]. از آنجا که گاز اتانول در غلظت‌های بیش از حد آستانه آثار مخرب تنفسی و سرطان‌زایی دارد، حسگری آن در حوزه‌های زیست پزشکی، شیمیایی، کنترل کیفیت مواد غذایی و نظارت زیست محیطی ضروری است [۱۶، ۱۸]. سنتز نانو ذرات اکسید قلع به روش‌های گرمایی [۱۹]، سل-ژل [۲۰]، حلال گرمایی [۲۱]، هم‌رسوبی [۲۲]، پیرولیز پلیمر [۲۳]، احتراقی [۲۴] و شیمیایی مرطوب [۲۵] گزارش شده است. این روش‌ها اغلب هزینه‌های بالایی دارند و افزون بر آن، زمان سنتز با آن‌ها طولانی است. استفاده از تابش ریزموج روشی سریع (در حد چند دقیقه) و آسان برای سنتز نانو ذرات بوده و سنتز نانو ذرات اکسید قلع با این روش انجام شده است [۲۶-۲۸]. در این پژوهش، نانوذرات اکسید قلع با استفاده از ریزموج

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۳۳۵۵۰۸۱۹، نمابر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۰۹۰، پست الکترونیکی: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

کوره با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. در سرانجام، نمونه‌ها در دمای ۶۰۰ درجه باز پخت گردیدند.

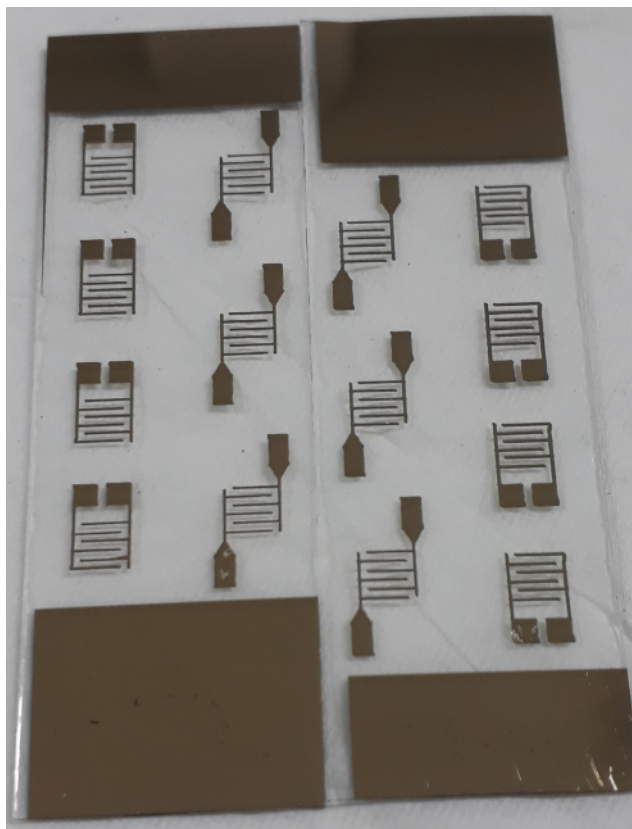
به منظور تعیین ساختار بلوری از پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل D8 ADVANCE-BRUKER استفاده شد. برای ریخت‌شناسی سطح و تجزیه عنصری، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN بکارگرفته شد. ویژگی‌های نوری با طیف‌سنج دو گانه فرانفش- مرئی مدل UNICO SQ-4802 و گروه‌های عاملی نمونه‌ها با طیف‌سنج از تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل RXL بررسی گردیدند.

برای بررسی ویژگی‌های حسگری نانوذرات، نخست الکترودهای طلا بر بستر شیشه‌ای به روش تبخیر گرمایی لایه نشانی شدند (شکل ۱). سپس، با چکاندن محلول نانوذرات در اتانول بر الکترودهای طلا تشکیل گردید. با قرار دادن نمونه‌ها در دستگاه حسگری گازی، مقاومت لایه‌ها بررسی شدند.

سنتز شده و اثر توان ریزموج و زمان پرتو دهی بر ویژگی‌های حسگری گاز اتانول با نانو ذرات بررسی گردید.

روش آزمایش

در این پژوهش، از کلرید قلع پنج آبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به عنوان ماده مولد، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل کنترل کننده شکل ذرات از اتانول به عنوان حلال استفاده شد. برای تهیه محلول اولیه، نخست ۱٫۷۹ g کلرید قلع پنج آبه در ۵۰ ml اتانول حل گردید. سپس ۰٫۰۶ g پلی وینیل پیرولیدون که در ۵۰ ml اتانول حل شده بود به آرامی به محلول کلرید قلع اضافه شد و PH محلول نهایی با آمونیاک بر هشت تنظیم گردید. در ادامه، محلول‌ها به مدت شش، هفت و نه دقیقه با توان ۳۰۰ W در دستگاه ریز موج پرتو دهی شدند و بترتیب نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 به دست آمدند. افزون بر آن، محلول‌ها برای چهار و شش دقیقه با توان ۴۵۰ W در دستگاه ریزموج پرتو دهی گردیدند نمونه‌های به دست آمده و بترتیب S_4 و S_5 نامگذاری شدند. سپس، محلول‌ها در دستگاه فرامرکز گریزی (سانتریفیوژ) با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند تا نانوذرات از محلول جدا شوند. در ادامه، نانوذرات در



شکل ۱ الکترودهای طلا لایه نشانی شده بر بستر شیشه به روش تبخیر گرمایی.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری

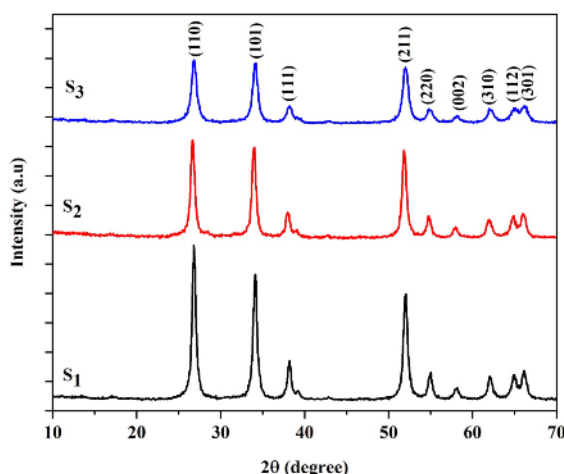
شکل ۲ طیف‌های XRD نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 و شکل ۳ طیف‌های XRD نمونه‌های S_4 و S_5 را نشان می‌دهند. بر پایه بررسی نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، که آن‌ها بسببوری هستند و قله‌های اصلی آن‌ها با پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۰) و (۳۰۱) فاز SnO_2 با ساختار چارگوشی روتیل و گروه فضایی $P4_2/mnm$ با ثابت‌های شبکه $a = 4.738 \text{ \AA}$ و $b = 3.187 \text{ \AA}$ (کارت استاندارد JCPDS 41-1445) همخوانی دارند [۲۷-۳۰]. در طیف‌های XRD، قله‌های مربوط به فازهای دیگر قلع و ناخالصی دیده نمی‌شود. افزون بر آن، برای همه نمونه‌ها شدیدترین قله مربوط به پراش از صفحه (۱۱۰) است [۲۸].

۳۰-۳۲]. شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهند که برای نمونه‌های سنتز شده با توان‌های ۳۰۰ و ۴۵۰ وات با افزایش زمان پرتو دهی، شدت قله‌های پراشی کاهش می‌یابند. همچنین افزایش توان از ۳۰۰ به ۴۵۰ وات برای نمونه‌هایی که به مدت شش دقیقه در این توان‌ها سنتز شده‌اند منجر به کاهش شدت قله‌های پراش شده‌است.

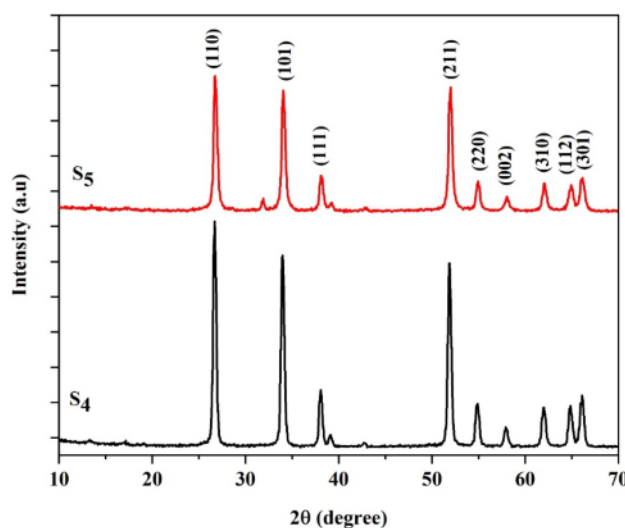
اندازه نانو بلورک‌ها از رابطه‌ی شرر [۳۳]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱)$$

به‌دست آمد که در آن $k=0.9$ و β پهنا در نیم شدت قله (FWHM) و θ زاویه پراش قله است (جدول ۱). نتایج نشان می‌دهد که به‌طور کلی با افزایش زمان پرتو دهی، اندازه نانوبلورک‌ها کاهش می‌یابند.



شکل ۲ مقایسه طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتو دهی ۶ (S_1)، ۷ (S_2) و ۹ دقیقه (S_3).



شکل ۳ مقایسه طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده با توان ۴۵۰ وات و زمان پرتو دهی ۴ (S_4) و ۶ دقیقه (S_5).

جدول ۱ مشخصه‌های ساختاری برآمده از داده‌های XRD نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	Ds (nm)	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D _{W-H} (nm)	ε (× ۱۰ ^{-۲})
S ₁	(۱۱۰)	۲۶٫۷۴۴۳	۰٫۷۸۷۲	۱۰٫۳۷	۴٫۷۰۸۴	۳٫۱۵۹۵	۷۰٫۰۴	۸٫۱۴	-۶٫۶۲
	(۱۰۱)	۳۴٫۱۳۴۴	۰٫۴۴۲۸	۱۸٫۷۷					
	(۱۱۱)	۳۸٫۱۰۹۸	۰٫۳۹۳۶	۲۱٫۳۵					
	(۲۱۱)	۵۱٫۹۷۹۹	۰٫۳۴۴۴	۲۵٫۶۶					
	(۲۲۰)	۵۵٫۰۰۷۹	۰٫۳۹۳۶	۲۲٫۷۵					
S ₂	(۱۱۰)	۲۶٫۶۶۳۳	۰٫۳۹۳۶	۲۰٫۷۴	۴٫۷۲۲۵	۳٫۱۶۸۶	۷۰٫۶۷	۱۹٫۶۹	-۰٫۹۱
	(۱۰۱)	۳۴٫۰۳۲۳	۰٫۳۹۳۶	۲۱٫۱۱					
	(۱۱۱)	۳۷٫۸۳۰۸	۰٫۲۴۶	۳۴٫۱۴					
	(۲۱۱)	۵۱٫۹۴۰۳	۰٫۴۴۲۸	۱۹٫۹۶					
	(۲۲۰)	۵۴٫۷۲۴۶	۰٫۲۹۵۲	۳۰٫۳۰					
S ₃	(۱۱۰)	۲۶٫۸۰۸۱	۰٫۳۴۴۴	۲۳٫۷۱	۴٫۶۹۷۴	۳٫۱۵۸۰	۶۹٫۶۸	۱۶٫۹۷	۲٫۳۹
	(۱۰۱)	۳۴٫۱۷۱۲	۰٫۲۹۵۲	۲۸٫۱۵					
	(۱۱۱)	۳۸٫۳۸۵۹	۰٫۳۴۴۴	۲۴٫۴۲					
	(۲۱۱)	۵۱٫۸۶۸۹	۰٫۲۹۵۲	۲۹٫۹۲					
	(۲۲۰)	۵۴٫۷۳۷۱	۰٫۱۹۶۸	۴۵٫۴۵					
S ₄	(۱۱۰)	۲۶٫۸۱۰۳	۰٫۱۴۷۶	۵۵٫۳۳	۴٫۶۹۷۱	۳٫۱۸۴۵	۷۰٫۲۶	۶۹٫۳۲	۲٫۱
	(۱۰۱)	۳۳٫۹۷۰۷	۰٫۲۹۵۲	۲۸٫۱۴					
	(۱۱۱)	۳۷٫۹۴۰۴	۰٫۳۹۳۶	۲۱٫۳۴					
	(۲۱۱)	۵۱٫۸۹۱۱	۰٫۳۹۳۶	۲۲٫۴۵					
	(۲۲۰)	۵۴٫۸۴۳۴	۰٫۲۹۵۲	۳۰٫۳۲					
S ₅	(۱۱۰)	۲۶٫۶۶۳۶	۰٫۳۴۴۴	۲۳٫۷۱	۴٫۷۲۲۴	۳٫۱۷۵۲	۷۰٫۷۵	۲۸٫۵۸	۱٫۴۴
	(۱۰۱)	۳۳٫۹۸۲۴	۰٫۳۹۳۶	۲۱٫۱۰					
	(۱۱۱)	۳۸٫۰۱۲۳	۰٫۴۴۲۸	۱۸٫۹۸					
	(۲۱۱)	۵۱٫۸۷۳۲	۰٫۴۴۲۸	۱۹٫۹۵					
	(۲۲۰)	۵۴٫۸۸۰۴	۰٫۴۹۲	۱۸٫۱۹					

منظور، برای پنج قله نمودار $\beta \cos \theta$ نسبت به $4 \sin \theta$ رسم شده و سپس برازش خطی نقاط بدست آمد (شکل‌های ۴ و ۵) براساس شیب خط، متوسط اندازه نانوبلورک‌ها و با عرض از مبدا ϵ محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ ارائه شده‌است. نتایج نشان می‌دهند که برای نمونه‌های سنتز شده در توان ۳۰۰ W، افزایش زمان پرتودهی باعث روند افزایشی - کاهشی در متوسط اندازه نانوبلورک‌ها و همچنین روند کاهشی - افزایشی کرنش می‌شود. افزون بر آن، روند تغییرات کرنش فشاری و سپس کششی است. این در حالی است که افزایش زمان پرتودهی با توان ۴۵۰ W باعث کاهش اندازه متوسط نانوبلورک‌ها و کرنش می‌شود. در این توان، بلورک‌ها در معرض کرنش کششی قرار گرفته‌اند.

ثابت‌های شبکه در ساختار چار گوشه با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آیند [۳۴]:

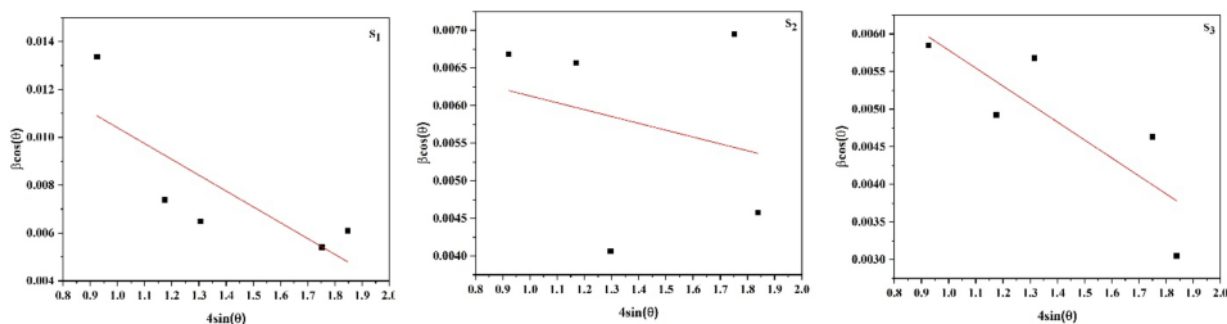
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

که در آن d_{hkl} فاصله‌ای بین صفحه‌ای است و با استفاده از رابطه براگ $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$ محاسبه می‌شود. ثابت-های شبکه محاسبه شده برای نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده-است.

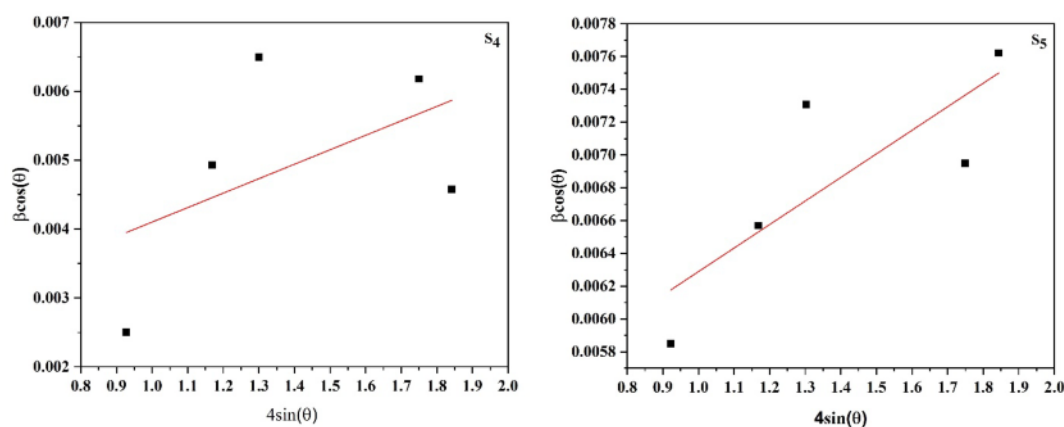
اندازه متوسط نانوبلورک‌ها (D) و کرنش نانوذرات (ϵ) با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال [۳۵]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D \sin \theta} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3)$$

محاسبه شد که در آن β پهنای قله در نیم شدت بیشینه، λ طول موج پرتو ایکس فرودی و θ زاویه براگ است. به این



شکل ۴ نمودارهای تغییرات $\beta \cos \theta$ نسبت به $4 \sin \theta$ برای نمونه‌های تهیه شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتودهی ۶ (S₁)، ۷ (S₂) و ۹ دقیقه (S₃).



شکل ۵ نمودارهای تغییرات $\beta \cos \theta$ نسبت به $4 \sin \theta$ برای نمونه‌های تهیه شده با توان ۴۵۰ وات و زمان پرتو دهی ۴ (S₄) و ۶ دقیقه (S₅).

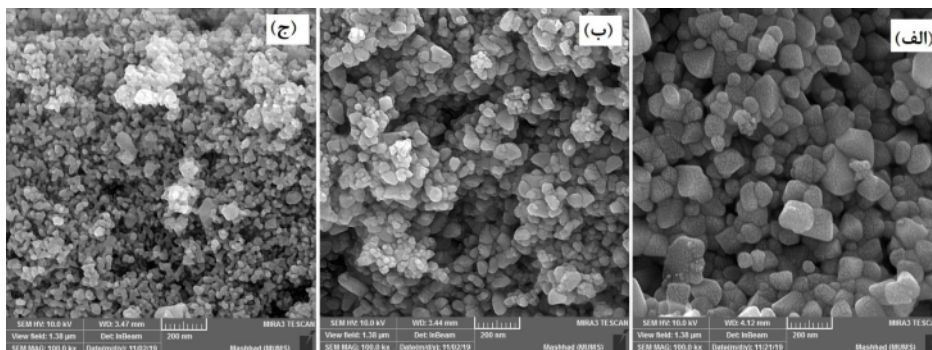
اکسید قلع را نشان می‌دهند [۴۳، ۴۲]. در حدود 1640 cm^{-1} ، جذبهایی دیده می‌شوند که ناشی از ارتعاش‌های کششی و خمشی O-H مولکول آب باقیمانده در KBr هستند [۲۷، ۳۷]. جذب در 1616 cm^{-1} ممکن است به دلیل جذب آب و آمونیاک باشد [۳۹، ۴۴]. در سیترات جامد، گروه‌های کربوکسیلیک یونیده می‌شوند و بنابراین جذب در حدود 1602 cm^{-1} در کششی $\text{C}=\text{O}$ است [۳۶]. جذب مربوط به ارتعاش 1400 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل NH است [۳۸، ۴۳]. جذب در 1340 cm^{-1} به حالت کششی $\text{C}-\text{O}$ در انواع مختلف کمپلکس سیترات سطح نسبت داده می‌شود [۲۷، ۳۶]. جذب در حدود 1120 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند هیدروکسیل و قلع (Sn-OH) است [۳۶]. در حدود 1068 cm^{-1} ، جذبهایی قوی مربوط به تغییر شکل آمونیاک دیده می‌شوند [۴۵]. جذبه‌ها در گستره ۴۰۰ تا 700 cm^{-1} توسط حالت‌های کششی Sn-O یا Sn=O و همچنین پیوندهای متقارن Sn-O-Sn ایجاد می‌شوند [۳۶، ۴۳]. تشکیل فاز SnO_2 را وجود جذبه‌های قوی در حدود 670 cm^{-1} که مربوط به کشش نامتقارن O-Sn-O و Sn-O در SnO_2 است

تصاویر FE-SEM نمونه‌ها در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. دیده می‌شود که ریختار نمونه‌ها تقریباً یکسان و دانه‌ای هستند. اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های S₁، S₂ و S₃ به ترتیب ۹۱، ۴۳ و ۳۰ نانومتر و برای نمونه‌های S₄ و S₅ به ترتیب ۲۹۵ و ۸۸ نانومتر است.

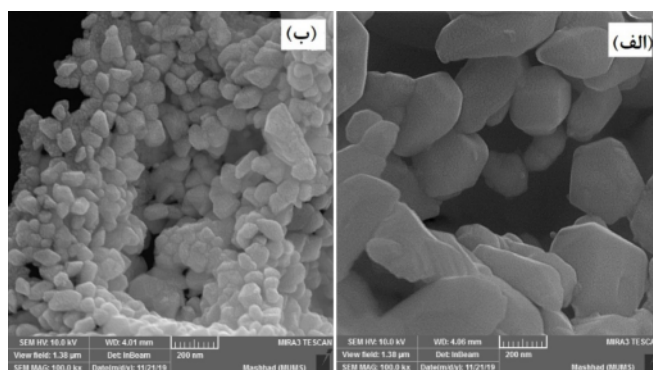
ساختار شیمیایی نمونه‌ها و گروه‌های OH و سایر گونه‌های آلی و معدنی با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ بررسی شدند. طیف‌های FTIR نمونه‌ها در شکل ۸ آورده شده‌اند. جذبه‌های قوی مشاهده شده در حدود 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی پیوندهای هیدروژنی O-H مولکول آب هستند که به احتمال بسیار ناشی از جذب آب توسط SnO_2 از محیط و همچنین وجود آب در پیش ماده قلع است [۲۷، ۳۶-۳۹]. جذبه‌های ضعیف آشکار شده در 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی NH^+ است [۳۸]. جذبه‌ها در 2852 و 2932 cm^{-1} مربوط به حالت‌های کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای H^+ در گروه‌های CH_2 هستند [۴۰، ۴۱]. جذبه‌ها در حدود 2356 cm^{-1} به احتمال بسیار به دلیل جذب CO_2 محیط هستند و تبدیل کمپلکس قلع به

جذب ضعیف در حدود 480 cm^{-1} به حالت‌های کششی گروه اکسید SnO نسبت داده می‌شود [۳۸، ۴۳]. به‌طور کلی، نتایج طیف‌سنجی FTIR تشکیل اکسید قلع را تایید می‌کنند و هیچ تغییر قابل توجهی در ترکیب فاز SnO_2 برای تغییر زمان تابش ریزموج ایجاد نشده است [۳۹]. افزون بر آن، نتایج جذب کمی آب بر سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهند [۴۰].

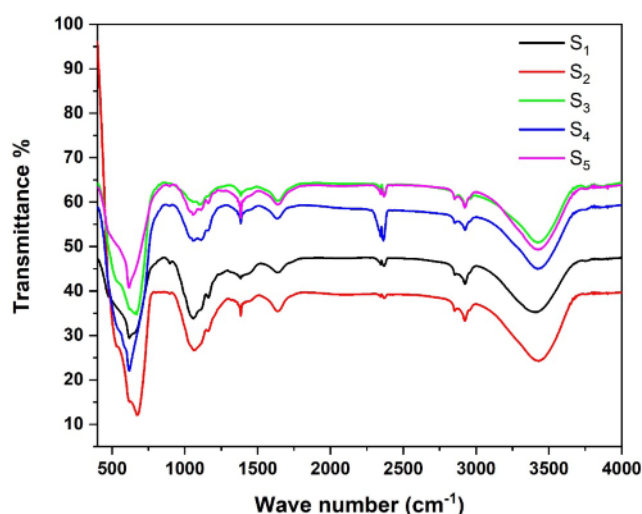
تایید می‌کنند [۱۳، ۲۷، ۳۶-۳۹، ۴۱، ۴۶]. این جذب‌ها از تراکم گروه‌های هیدروکسیل ناشی می‌شوند [۴۵]. از طرف دیگر، جذب در حدود 660 cm^{-1} ناشی از ارتعاش‌های کششی Sn-O-Sn بوده و مشخصه SnO_2 است. جذب در 602 cm^{-1} مربوط به درآشامی آب توسط SnO_2 از محیط و وجود آب در پیش ماده قلع است [۳۶]. جذب ضعیف در 540 cm^{-1} به ارتعاش اکسیژن انتهایی Sn-OH و همچنین



شکل ۶ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتو دهی (الف) ۶، (ب) ۷ و (پ) ۹ دقیقه.



شکل ۷ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با توان ۴۵۰ وات و زمان پرتو دهی (الف) ۴ و (ب) ۶ دقیقه.



شکل ۸ طیف‌های FTIR نمونه‌های تهیه شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتو دهی ۶ (S_1) و ۷ (S_2) و ۹ دقیقه (S_3) و نیز نمونه‌های تهیه شده با توان ۴۵۰ وات و زمان پرتو دهی ۴ (S_4) و ۶ دقیقه (S_5).

ویژگی‌های اپتیکی

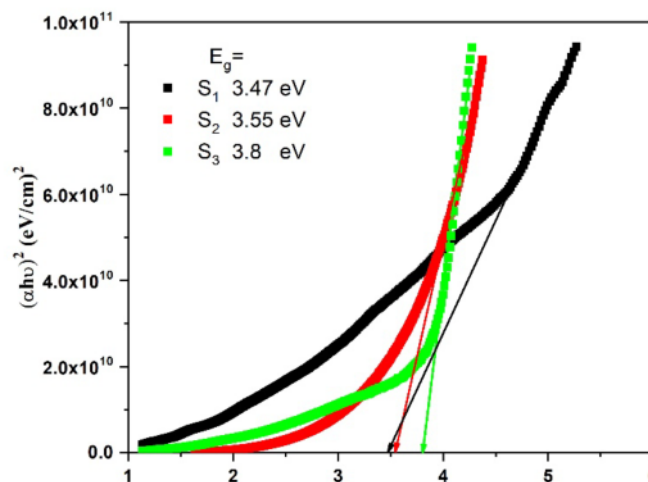
به طور کلی، منظور از مشخصه‌یابی اپتیکی، بررسی پاسخ ماده به امواج الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی و فرابنفش است. این پاسخ شامل بازتاب، جذب، پراکندگی و عبور می‌شود. مهم‌ترین ویژگی‌های نوری مواد شامل بازتابش، شکست، عبور، جذب و گاف اپتیکی است. نانوذرات نیمرسانا دارای ویژگی‌های نوری جالب توجه هستند که به دلیل کوچک بودن و در نتیجه اثر حبس کوانتومی است. بنابراین تعامل آن‌ها با تابش الکترومغناطیسی به ابعاد بستگی دارد. از مشخصه‌های مهم نیمرساناها گاف اپتیکی آن‌هاست که نقش اساسی در ویژگی‌های الکتریکی و نوری آن‌ها دارد. بنابراین، بررسی گاف اپتیکی برای درک ویژگی‌های آن‌ها بسیار مهم و اساسی است. برای

تعیین گاف اپتیکی (E_g) نمونه‌ها طیف سنجی مرئی-فرابنفش آن‌ها انجام شد.

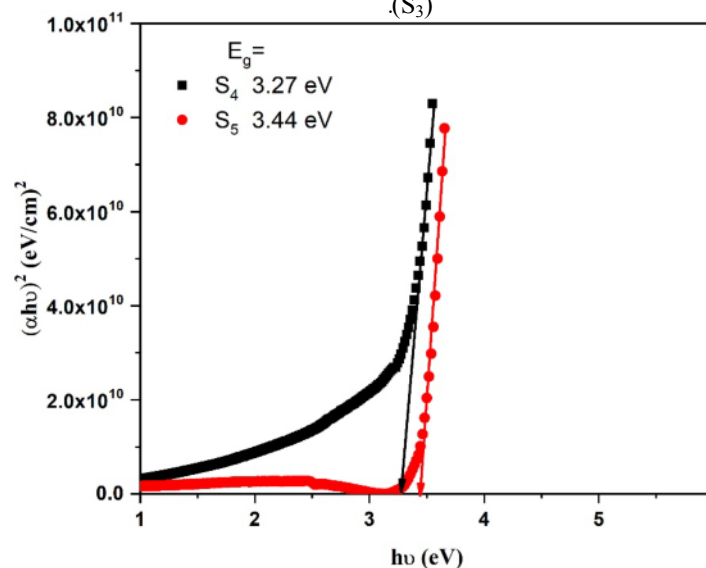
بر اساس رابطه تاوک [۳۵]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (۴)$$

با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $(h\nu)$ و محاسبه شیب نمودار، مقدار گاف نوری (مستقیم) به دست آمد. در این رابطه، α طیف مقایسه‌ای تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $(h\nu)$ نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 و نمونه‌های S_4 و S_5 بترتیب در شکل-های ۹ و ۱۰ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان پرتو دهی با توان‌های مختلف، گاف اپتیکی افزایش می‌یابد. این افزایش به احتمال بسیار به دلیل کاهش اندازه دانه‌ها در اثر افزایش زمان پرتو دهی است [۴۲].



شکل ۹ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $(h\nu)$ برای نمونه‌های تهیه شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتو دهی ۶ (S_1)، ۷ (S_2) و ۹ دقیقه (S_3).



شکل ۱۰ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $(h\nu)$ برای نمونه‌های تهیه شده با توان ۴۵۰ وات و زمان پرتو دهی ۴ (S_4) و ۶ دقیقه (S_5).

ویژگی حسگری گازی

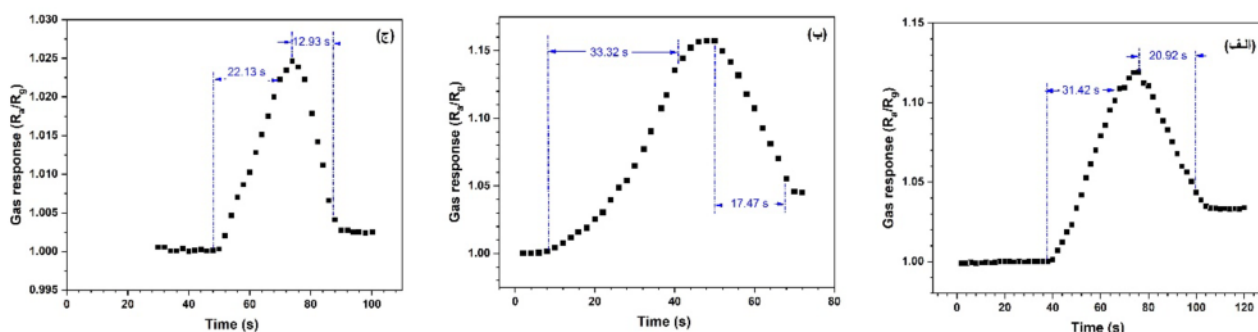
حسگری گازی برپایه واکنش شیمیایی بین سطح حسگر اکسید قلع و مولکول‌های گاز اتانول است که سبب تغییر مقاومت الکتریکی حسگر می‌شود. هنگامی که اکسید قلع در جو هوا قرار دارد، مولکول‌های اکسیژن (O_2) با جذب الکترون‌های نوار رسانش تبدیل به O_2^- ، O^- و O^{2-} شده و در سطح دانه‌ها جذب می‌شوند. این فرآیند منجر به تشکیل لایه بار بر سطح دانه‌ها و بنابراین کاهش تحرک پذیری و چگالی الکترون‌ها شده و در نتیجه مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد.

با این حال، با قرار گرفتن حسگرگازی در معرض گاز کاهنده مانند اتانول، واکنش‌های اکسایش با انواع اکسیژن جذب شده در سطح رخ می‌دهد. این امر منجر به کاهش غلظت گونه‌های اکسیژن یونی سطح شده و الکترون‌های محبوس شده توسط H_2O و CO_2 آزاد می‌شوند و به نوار رسانش اکسید قلع تزریق می‌گردند. این فرآیند باعث کاهش ارتفاع سد پتانسیل، افزایش چگالی الکترون‌ها و مقاومت الکتریکی می‌شود [۹، ۴۷-۴۹]. ساختار بلوری، اندازه دانه‌ها و ریختار نانو ذرات اکسید قلع نقش مهمی در جذب اکسیژن دارند و بنابراین بر اساس ساز و کار حسگری می‌تواند عوامل موثری در حسگری باشند [۹، ۴۷].

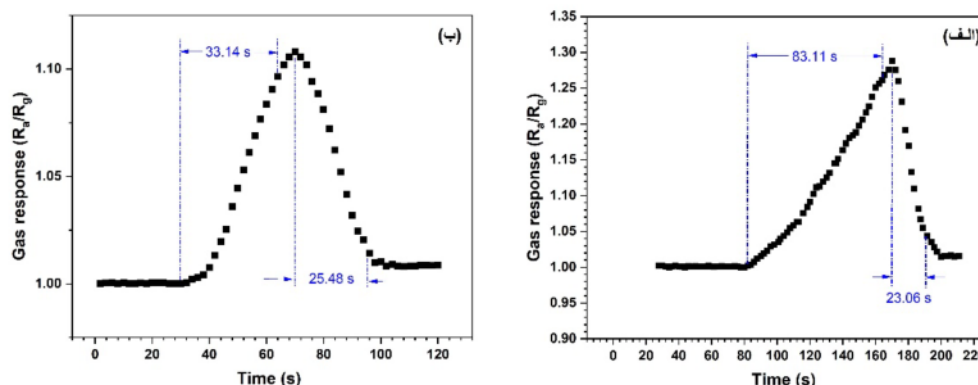
بررسی ویژگی‌های حسگری گاز اتانول براساس تغییرات مقاومت حسگرها در حضور گاز اتانول با غلظت ۲۰۰۰ ppm و در دمای کار $300^\circ C$ بررسی شد. پاسخ حسگر بر پایه رابطه [۴۸]:

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (5)$$

تعریف می‌شود که در آن R_a و R_g به ترتیب مقاومت‌های حسگر در جو هوا و اتانول هستند. زمان پاسخ (t_{res}) و زمان بازیابی (t_{rec}) مدت زمان رسیدن مقاومت حسگر به ۹۰٪ مقدار آن به ترتیب در جو گاز و هوا هستند [۸]. منحنی تغییرات زمانی پاسخ حسگری حسگرها در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان‌دهنده تغییر مقاومت حسگرها در جو گاز اتانول به دلیل واکنش حسگر با اتانول است. افزون بر این، دیده می‌شود که به‌طور کلی زمان پاسخ حسگرها با افزایش زمان پرتو دهی با توان‌های ۳۰۰ و ۴۵۰ وات کاهش می‌یابد. این رفتار ممکن است به ریخت-شناسی نانوذرات SnO_2 مربوط باشد؛ تصاویر FESEM نشان می‌دهند که با افزایش زمان پرتو دهی برای توان‌های ۳۰۰ تا ۴۵۰ وات، اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد که این کاهش باعث افزایش سطح موثر، افزایش پراکندگی دانه و جذب بهتر گونه-های اکسیژن و بهبود خواص حسگری می‌شود [۹، ۵۰، ۵۱].



شکل ۱۱ تغییرات زمانی پاسخ حسگرها برای نمونه‌های تهیه شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتو دهی (الف) ۶، (ب) ۷ و (پ) ۹ دقیقه.



شکل ۱۲ تغییرات زمانی پاسخ حسگرها برای نمونه‌های تهیه شده با توان ۴۵۰ وات و زمان پرتو دهی (الف) ۴ و (ب) ۶ دقیقه.

جدول ۲ نتایج حسگری برآمده از مشخصه‌یابی حسگرهای بر پایه نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	E_g (eV)	t_{res} (s)	t_{rec} (s)	$\left(\frac{R_{s_{max}}}{R_{s_{min}}}\right)_{max}$
S ₁	۳٫۴۷	۳۱٫۴۲	۲۰٫۹۲	۱٫۲۰
S ₂	۳٫۵۵	۳۳٫۳۲	۱۷٫۴۷	۱٫۱۶
S ₃	۳٫۸	۲۲٫۱۳	۱۲٫۹۳	۱٫۰۲
S ₄	۳٫۲۷	۸۳٫۱۱	۲۳٫۰۶	۱٫۲۹
S ₅	۳٫۴۴	۳۳٫۱۴	۲۵٫۴۸	۱٫۱۱

برداشت

در این پژوهش، نانوذرات اکسید قلع با موفقیت سنتز شدند. بررسی طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که آن‌ها بس بلوری و دارای فاز SnO_2 با ساختار چارگوشی روتیل هستند. با افزایش زمان پرتودهی با توان‌های ۳۰۰ تا ۴۵۰ وات، اندازه دانه‌ها روند کاهشی دارند. گاف اپتیکی نانوذرات نیز با افزایش زمان پرتودهی در توان‌های مختلف روند افزایشی دارد. همچنین نتایج حسگری گاز اتانول نشان داد که افزایش زمان پرتودهی با توان‌های مختلف باعث کاهش زمان پاسخ حسگرها می‌شود به‌طوری که حسگرهای ساخته شده با نانوذرات سنتز شده با توان ۳۰۰ وات و زمان پرتو دهی ۹ دقیقه مناسبترین ویژگی حسگری را از خود نشان می‌دهند.

مراجع

method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27 (2019) 975-984.

[5] Mohammad-Yousefi S., Rahbarpour S., Ghafoorifard H., "Describing the effect of Ag/Au modification on operating temperature and gas sensing properties of thick film SnO_2 gas sensors by gas diffusion theory", Materials Chemistry and Physics 227 (2019) 148-156.

[6] Kou X., Xie N., Chen F., Wang T., Guo L., Wang C., Wang Q., Ma J., Sun Y., Zhang H., Lu G., "Superior acetone gas sensor based on electrospon SnO_2 nanofibers by Rh doping", Sensors and Actuators B: Chemical 256 (2018) 861-869.

[7] Rabiee F., Ghazi M.A., Izadifard M., "Investigation of sensing properties of cobalt doped nickel-ferrite nanostructures synthesized by microwave method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(4) (2016) 689-698.

[8] Karthik T.V.K., Olvera M.D.I.L., Maldonado A., Gómez Pozos H., "CO Gas Sensing Properties of Pure and Cu-Incorporated SnO_2 Nanoparticles: A Study of Cu-Induced Modifications", Sensors 16 (2016) 1283.

[9] Li Y., Chen N., Deng D., Xing X., Xiao X., Wang Y., "Formaldehyde detection: SnO_2 microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity", Sensors and Actuators B: Chemical 238 (2017) 264-273.

[10] Krishna M., Komarneni S., "Conventional- vs microwave-hydrothermal synthesis of tin oxide, SnO_2 nanoparticles", Ceramics International 35 (2009) 3375-3379.

[11] Salah N., Habib S., Azam A., Ansari M.S., W.M. "Al-Shawafi, Formation of Mn-Doped SnO_2 Nanoparticles Via the Microwave Technique:

[1] Lackner E., Krainer J., Wimmer-Teubenbacher R., Sosada F., Deluca M., Gspan M., Rohrer K., Wachmann E., Köck A., "Carbon monoxide detection with CMOS integrated thin film SnO_2 gas sensor", Materials Today: Proceedings 4 (2017) 7128-7131.

[2] Parthibavarman M., Hariharan V., Sekar C., "High-sensitivity humidity sensor based on SnO_2 nanoparticles synthesized by microwave irradiation method", Materials Science and Engineering: C 31 (2011) 840-844.

[3] 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 SnO_2/ZnO heterostructures and their enhanced gas-sensing properties", Sensors and Actuators B: Chemical 281 (2019) 415-423.

[4] Malekiyan M., Fadavieslam M., Ardyanian M., "Investigation of the structural, optical and gas sensing properties of Aluminum doped zinc - oxide nanoparticles synthesized by solvo-thermal

nanoparticles synthesized by sol-gel method", Vacuum 181 (2020) 109635.

[21] Hermawan A., Asakura Y., Inada M., Yin S., "A facile method for preparation of uniformly decorated-spherical SnO₂ by CuO nanoparticles for highly responsive toluene detection at high temperature", Journal of Materials Science & Technology 51 (2020) 119-129.

[22] Divya J., Pramothkumar A., Joshua Gnanamuthu S., Bernice Victoria D.C., Jobe prabakar P.C., "Structural, optical, electrical and magnetic properties of Cu and Ni doped SnO₂ nanoparticles prepared via Co-precipitation approach", Physica B: Condensed Matter 588 (2020) 412169.

[23] Mahjouri S., Kosari-Nasab S., Mohajel Kazemi E., Divband B., Movafeghi B., "Effect of Ag-doping on cytotoxicity of SnO₂ nanoparticles in tobacco cell cultures", Journal of Hazardous Materials 381 (2020) 121012.

[24] Deepa K., Venkatesha T.V., "Combustion synthesis of Ni doped SnO₂ nanoparticles for applications in Zn-composite coating on mild steel", Journal of Science: Advanced Materials and Devices 3 (2018) 412-418.

[25] Liu S., Li L., Jiang W., Liu C., Ding W., Chai W., "Crystallinity and morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles for higher gas sensitivity", Powder Technology, 245 (2013) 168-173.

[26] Li Y., Zhao F.-X., Lian X.-X., Zou Y.-L., Wang Q., Zhou Q.-J., "Highly Sensitive Ethanol Sensor Based on Au-Decorated SnO₂ Nanoparticles Synthesized Through Precipitation and Microwave Irradiation", Journal of Electronic Materials, 45 (2016) 3149-3156.

[27] Parthibavarman M., Vallalperuman K., Sathishkumar S., Durairaj M., Thavamani K., "A novel microwave synthesis of nanocrystalline SnO₂ and its structural optical and dielectric properties", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 25 (2013) 730-735.

[28] Parthibavarman M., Renganathan B., Sastikumar B., "Development of high sensitivity ethanol gas sensor based on Co-doped SnO₂ nanoparticles by microwave irradiation technique", Current Applied Physics 13 (2013) 1537-1544.

Structural, Optical and Electrical Properties", Nanomaterials and Nanotechnology 6 (2016) 17.

[12] Haque B.M., Chandra D.B., Jiban P., Nurul I., Abdullah Z., "Influence of Fe²⁺/Fe³⁺ ions in tuning the optical band gap of SnO₂ nanoparticles synthesized by TSP method: Surface morphology, structural and optical studies", Materials Science in Semiconductor Processing 89 (2019) 223-233.

[13] Al-Saadi T.M., Hussein B.H., Hasan A.B., Shehab A.A., "Study the Structural and Optical Properties of Cr doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method", Energy Procedia 157 (2019) 457-465.

[14] Motevalizadeh L., Ettetfagh R., GHorbani E., "Synthesis and characterization of structural and optical properties of SnO₂ nanotubes by sol-gel method and using alumina template", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 21(3) (2013) 573-580.

[15] Wang H., Qu Y., Li Y., Chen H., Lin H., "Effect of Ce³⁺ and Pd²⁺ Doping on Coral-Like Nanostructured SnO₂ as Acetone Gas Sensor", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13 (2013) 1858-1862.

[16] Salimi kuchi P., Roshan H., Sheikhi M.H., "A novel room temperature ethanol sensor based on PbS:SnS₂ nanocomposite with enhanced ethanol sensing properties", Journal of Alloys and Compounds 816 (2020) 152666.

[17] Asgari M., Saboor F.H., Mortazavi Y., Khodadadi A.A., "SnO₂ decorated SiO₂ chemical sensors: Enhanced sensing performance toward ethanol and acetone", Materials Science in Semiconductor Processing 68 (2017) 87-96.

[18] Kumar M., Bhatt V., Abhyankar A.C., Kim J., Kumar A., Patil S.H., Yun J.-H., "New insights towards strikingly improved room temperature ethanol sensing properties of p-type Ce-doped SnO₂ sensors", Scientific Reports 8 (2018)

[19] Mamakhel A., Søndergaard M., Borup K., Brummerstedt Iversen B., "Continuous flow hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanoparticles: Exploration of pH and temperature effects", The Journal of Supercritical Fluids 166 (2020) 105029.

[20] Duhan M., Kumar N., Gupta A., Singh A., Kaur H., "Enhanced room temperature ferromagnetism in Cr and Fe co-doped SnO₂

- properties", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 671 (2018) 17-23.
- [38] Krishnakumar T., Pinna N., Kumari K.P., Perumal K., Jayaprakash K., "Microwave-assisted synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles", *Materials Letters* 62 (2008) 3437-3440.
- [39] Rajesh N., Kannan J.C., Krishnakumar T., Leonardi S.G., Neri G., "Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time", *Sensors and Actuators B: Chemical* 194 (2014) 96-104.
- [40] Jouhannaud J., Rossignol J., Stuerger D., "Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis", *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1439-1444.
- [41] Zhu L., Wang M., Kwan Lam T., Zhang C., Du H., Li H., Yao Y., "Fast microwave-assisted synthesis of gas-sensing SnO₂ quantum dots with high sensitivity", *Sensors and Actuators B: Chemical* 236 (2016) 646-653.
- [42] Nilavazhagan S., Muthukumaran S., "Investigation of optical and structural properties of Fe, Cu co-doped SnO₂ nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*, 83 (2015) 507-520.
- [43] Nehru L.C., Sanjeeviraja C., "Rapid synthesis of nanocrystalline SnO₂ by a microwave-assisted combustion method", *Journal of Advanced Ceramics*, 3 (2014) 171-176.
- [44] Liu X., Pan L., Chen T., Li J., Yu K., Sun Z., Sun C., "Visible light photocatalytic degradation of methylene blue by SnO₂ quantum dots prepared via microwave-assisted method", *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 1805-1809.
- [45] Amutha T., Rameshbabu M., Sasi Florence S., Senthilkumar N., Vetha Potheher I., Prabha K., "Studies on structural and optical properties of pure and transition metals (Ni, Fe and co-doped Ni-Fe) doped tin oxide (SnO₂) nanoparticles for anti-microbial activity", *Research on Chemical Intermediates*, 45 (2019) 1929-1941.
- [46] Rajeshwaran P., Sivarajan A., Raja G., Madhan D., Rajkumar P., "Effect of tungsten (W⁶⁺) metal ion dopant on structural, optical and photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles by a novel microwave method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 2419-2425.
- [29] Mendes P.G., Moreira M.L., Tebcherani S.M., Orlandi M.O., Andrés J., Li M.S., Diaz-Mora N., Varela J.A., Longo E., "SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method towards a relationship between structural and optical properties", *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012).
- [30] Wang X., Huang R., Kong X.Y., "Synthesis and optoelectrical properties of SnO₂ nanospheres derived by microwave-assisted hydrothermal method", *Applied Physics A* 116 (2014) 1959-1962.
- [31] Akram M., Saleh A.T., Ibrahim W.A.W., Awan A.S., Hussain R., "Continuous microwave flow synthesis (CMFS) of nano-sized tin oxide: Effect of precursor concentration", *Ceramics International* 42 (2016) 8613-8619.
- [32] Zhu Z.F., Zhou J.Q., Wang X.F., He Z.L., Liu H., "Effect of pH on photocatalytic activity of SnO₂ microspheres via microwave solvothermal route", *Materials Research Innovations* 18 (2014) 8-13.
- [33] Motevalizadeh L., Sepahvand F., "Investigation of the effect of annealing temperature on lattice micro strains of SnO₂ nano particles prepared by sol-gel method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2016) 493-502.
- [34] Singh G., Virpal, R.C. Singh, "Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO₂ nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol", *Sensors and Actuators B: Chemical* 282 (2019) 373-383.
- [35] Ghaleghafi E., Rahmani M., "Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of MoO₃ thin films", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 27 (2019) 475-486.
- [36] Rajeshwaran P., Sivarajan A., "Influence of Mn doping on structural, optical and acetone gas sensing properties of SnO₂ nanoparticles by a novel microwave technique", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26 (2015) 539-546.
- [37] Karthik K., Revathi V., Tatarchuk T., "Microwave-assisted green synthesis of SnO₂ nanoparticles and their optical and photocatalytic

Cu-doped SnO₂ spheres towards H₂S”, *Ceramics International* 42 (2016) 10006-10013.

[50] Lian X., Li Y., Tong X., Zou Y., Liu X., An D., Wang Q., “*Synthesis of Ce-doped SnO₂ nanoparticles and their acetone gas sensing properties*”, *Applied Surface Science* 407 (2017) 447-455.

[51] Jin W.X., Ma S.Y., Tie Z.Z., Wei J.J., Luo J., Jiang X.H., Wang T.T., Li W.Q., Cheng L., Mao Y.Z., “*One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nanoflowers*”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 213 (2015) 171-180.

[47] Habibzadeh S., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., “*CO and ethanol dual selective sensor of Sm₂O₃-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave-induced combustion*”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144 (2010) 131-138.

[48] Zhang W., Yang B., Liu J., Chen X., Wang X., Yang C., “*Highly sensitive and low operating temperature SnO₂ gas sensor doped by Cu and Zn two elements*”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 243 (2017) 982-989.

[49] Wang C., Zeng W., Luo L., Zhang P., Wang Z., “*Gas-sensing properties and mechanisms of*