



Nasrollahei2016@gmail.com

مهندس محمد نصرالهی مولف
اصلی این مقاله، دانشجوی
کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد
اسلامی واحد شاهرود می‌باشند.

بررسی خواص ساختاری و ریزساختاری نانوساختارهای استانات استرانسیم تهیه شده به روش حالت جامد

صاحبعلی منافی، محمد نصرالهی

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

چکیده: پروسکایت SrSnO_3 یک ماده دی الکتریک مهم می‌باشد و به دلیل داشتن ترکیب غیر متداولی از خواص مغناطیسی، الکترونیکی توجه دانشمندان مواد و فیزیک را به خود جلب کرده است. نانوساختارهای استانات استرانسیم با توجه به حوزه وسیع کاربردی‌شان، از جمله مهمترین مواد با ساختار پروسکایت محسوب می‌شوند. در این کار پژوهشی، نانو کریستال‌های پروسکایت استانات استرانسیم به روش حالت جامد تهیه شدند. نانو کریستال‌های SrSnO_3 بدست آمده، تجزیه حرارتی با استفاده از آنالیز حرارتی همزمان (DTA-TG)، خواص ساختاری و ریزساختاری آن (اندازه و شکل ذرات) به کمک پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهد که، محصول حاصل از واکنش حالت جامد، ساختار پروسکایتی داشته، و محصول SrSnO_3 را با اندازه میانگین نانومتر $44/80$ ایجاد می‌کند.

کلمات کلیدی: استانات استرانسیم، ساختار پروسکایت، واکنش حالت جامد

۱- مقدمه

استانات فلز قلیایی خاکی (MSnO_3 , $M=\text{Ba}, \text{Ca}$ و Sr) دارای ساختار بلوری پروسکایت مکعبی است [۱]. مطالعاتی که در سال‌های اخیر صورت گرفته نشان می‌دهد که SrSnO_3 توانایی بالایی در حذف آلاینده‌های زیست محیطی تحت رفتار فوتوکاتالیستی دارد. اثر فوتوکاتالیستی به طور کلی بر خواص جذب نوری، پایداری شیمیایی بالا، سطح بالا، تبلور بالا و غیره این خصوصیات بستگی دارد به سطح بالا فوتوکاتالیستی یکی از عوامل با ارزش‌ترین است و آن را می‌توان با کنترل اندازه و مورفولوژی مواد به دست آورد. فرآیند سنتز مختلف می‌تواند برای تنظیم اندازه و مورفولوژی آن‌ها استفاده می‌شود. در حال حاضر SrSnO_3 به عنوان مواد کاتالیزور فعالیت فوتوکاتالیستی بزرگ آن استفاده می‌شود. استانات استرانسیم کاتالیزور مهم در جهان آلوده از این مواد به اندازه کافی در صنایع استفاده نمی‌شود. برای که، آن را هنوز هم چالش برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی SrSnO_3 وجود دارد برخی از گزارشات فعالیت فوتوکاتالیستی پیشرفته از طریق کنترل اندازه و ساختار کریستال داده‌اند. همچنین به دلیل خواص دی الکتریک مطلوبش به عنوان خازن پایدار حرارتی در صنعت الکترونیک و به عنوان سنسور رطوبتی کاربرد دارد [۲، ۳، ۵]. استانات استرانسیم دارای سه فاز پلی مورفیک: مکعبی، تتراگونال و ارترومبیک می‌باشد. استانات استرانسیم در دمای بالا پارا الکتریک و دارای ساختار پروسکیت مکعبی ایده آل با گروه فضایی $\text{Pm}3\text{m}$ و در دمای اتاق فروالکتریک و دارای ساختار ارترومبیک با گروه فضایی Pnma است. تغییر از فاز ارترومبیک به مکعبی طی دو مرحله انجام می‌گیرد: گذار از فاز ارترومبیک Pnma به فاز تتراگونال I4/mcm در محدوده دمایی 1373 تا 1423 و گذار از فاز تتراگونال I4/mcm به مکعبی $\text{Pm}3\text{m}$ در دمای 1523 ± 10 است [۴-۶]. در این پژوهش به سنتز نانوساختارهای استانات استرانسیم به روش حالت جامد پرداخته خواهد شد. تاکنون روش های متعددی برای سنتز نانوذرات استانات استرانسیم SrSnO_3 مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: برای تهیه این ترکیب از تکنیک‌های سنتز حالت جامد، احتراق و روش هم‌رسوبی [۲]،

روش پیشرو پلیمری، خود احتراقی^۱ و پلیمراسیون پیچیده برای تولید نانوکریستال سنتز نمودند [۱۲-۳]. لازم به ذکر است که انتخاب نوع فرایند سنتز در ایجاد فاز خالص و ریز ساختار مساعد در نمونه زینتر شده با خواص الکتریکی مطلوب موثر است. بسته به نوع روش فراوری، مواد اولیه مورد استفاده متفاوت می‌باشد. هدف‌های این پژوهش عبارتند از ۱- سنتز نانوساختار استانات استرانسیم به روش حالت جامد، ۲- تولید نانوساختارهای حالت جامد با احتمال ایجاد اشکال متفاوت در ذرات نهایی، ۳- بهینه نمودن فرایند سنتز استانات استرانسیم، ۴- هدف از بکارگیری این روش، دستیابی به ذرات تا حد امکان ریزتر و یکنواخت‌تر می‌باشد، ۵- از آنالیز حرارتی (TG-DTA) برای تعیین محدوده دمایی مناسب برای تکلیس، جهت شناسایی فازی، ویژگی‌های ریز ساختاری و اندازه ذرات از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تعیین گروه‌های آلی از طیف سنجی FTIR بهره گرفته می‌شود. از روش شرر نیز جهت تعیین اندازه بلورکهای استانات استرانسیم استفاده می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

مشخصات مواد اولیه در ساخت نانو پودر استانات استرانسیم در جدول ۱ به صورت درصد خلوص، نام تجاری و فرمول شیمیایی آمده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در ساخت نانو پودر استانات استرانسیم

نام ماده مصرفی	درصد خلوص	شرکت تجاری	فرمول شیمیایی
نیترات استرانسیم	بالای ۹۹٪	(Merck)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
اکسید قلع	بالای ۹۹٪	(Merck)	SnO_2
کربنات استرانسیم	بالای ۹۹٪	(Merck) 1078610500	SrCO_3
ایزوپروپانول	بالای ۹۹٪	1028836966 (کدماده)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

پودرهای $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ و SnO_2 با مقدار استوکیومتری (۱/۱) بعد از توزین دقیق به صورت خشک مخلوط می‌شوند. سپس به مدت ۲۴ ساعت در محلول ایزوپروپانول الکلی توسط گلوله‌های زیرکونیایی در بالمیل آسیاب می‌شوند. برای حذف ایزوپروپانول از لامپ UV استفاده می‌شود. پس از آن پودر خشک شده به صورت دیسک با قطر ۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر تحت فشار ۱۰۰ MPa پرس می‌شوند. سپس قطعات بدست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای 800°C کلسینه می‌شوند. سپس خرد شده و دوباره به صورت قرص درمی‌آیند و در دمای 1000°C به مدت ۴ ساعت پخته می‌شوند. در این مرحله قرص‌های بدست آمده خرد شده و به صورت پودر همگن در می‌آید. که پودر بدست آمده با چسب PVA مخلوط شده و توسط پرس غیر محوری با فشار کمتر از ۱۰۰ MPa به صورت قرص خام در می‌آید. قرص‌های بدست آمده در دماهای مختلف زینتر می‌شوند.

SrSnO_3 به روش واکنش حالت جامد مطابق با واکنش زیر تولید می‌شود:



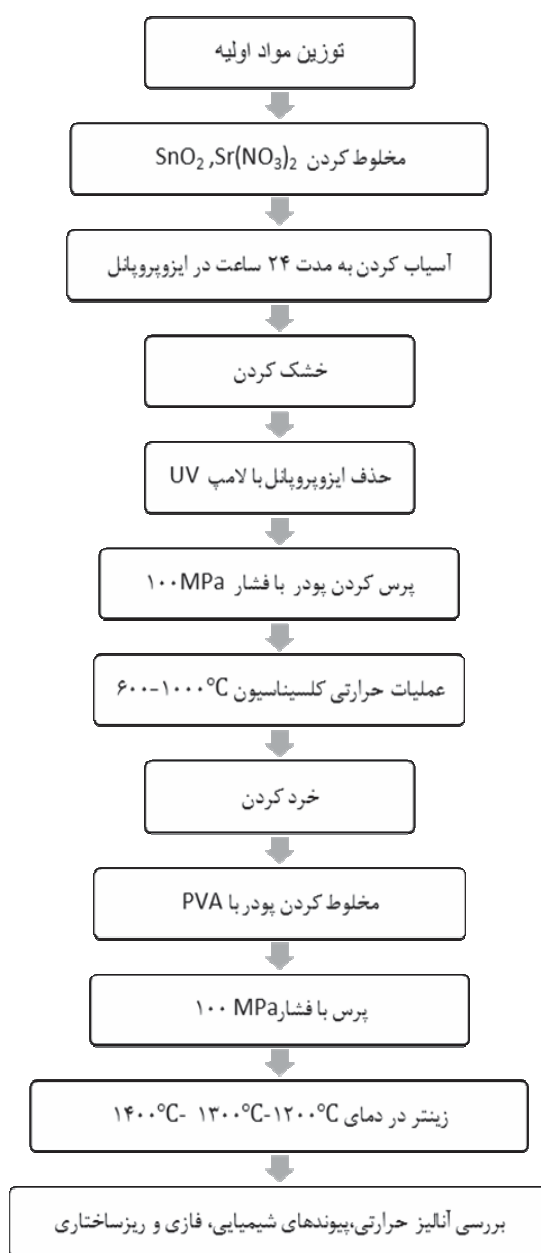
قابل ذکر است که ایجاد ترکیب مطابق واکنش بالا در دمای کلسیناسیون نسبتاً پایین رخ می‌دهد.

به منظور دستیابی به فاز استانات استرانسیم نمونه‌های آسیا شده مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. در این رابطه محصول حاصل از آسیا و سپس شستشوی مخلوط اولیه در محدوده دمایی ۷۵۰ تا ۱۱۰۰ آنیل گردید لازم به ذکر است کوره مورد استفاده از نوع کوره مقاوم با اتمسفر هوا بود و در ضمن مدت زمان قرار گرفتن کلیه نمونه‌ها در دمای آنیل ۲ ساعت در نظر گرفته شد. جهت مطالعه رفتار حرارتی نمونه‌ها از دستگاه DTA/TG مدل Linseis L81 به سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و نمونه مرجع Al_2O_3 استفاده گردید. در این پژوهش آنالیز XRD بر روی نمونه‌های پخت شده در دما ۸۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای بررسی فازهای تشکیل شده در بازه $(90^\circ - 5^\circ) 2\theta$ انجام شد. به منظور محاسبه اندازه دانه پودر، براساس الگوی پراش ایکس از رابطه شرر استفاده

¹ Self-heat-sustained

شد. در این رابطه از دستگاه پراش سنج مدل Philips Xpert استفاده گردید. در این دستگاه زاویه پراشگر و همچنین سرعت شمارش آشکار ساز توسط کامپیتر کنترل می‌شود و به این ترتیب فاصله صفحات کریستالی، پهنای خطوط و شدت کل خطوط به آسانی محاسبه می‌شود. همچنین پرتو مورد استفاده در دستگاه مزبور تشعشع Cu-K α با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و با استفاده از نرم افزار xpert، فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها شناسایی شدند. طیف IR نمونه‌ها بین $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ توسط طیف‌سنج Thermo nicolet مدل IR Nexus 870 FT ساخت کشور آمریکا و با رزولوشن 1 cm^{-1} در دمای محیط انجام گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی مورفولوژی پودرها تهیه شده استفاده گردید. جهت آماده سازی نمونه‌ها برای عکسبرداری، ابتدا نمونه‌های سنتز شده بعد از غوطه ور نمودن در الکل توسط قطره چکانی بر روی نوار چسب‌های دو طرفه که بر روی نگهدارنده آلومینیومی چسبانده شده بود قرار گرفتند. سپس برای جلوگیری از شارژ نمونه‌ها توسط الکترون‌های تابش یافته با یک لایه نازک از طلا بر روی نمونه‌ها به روش رسوبگذاری فاز بخار با استفاده از دستگاه Sputter Coater ES200 پوشش داده شدند.

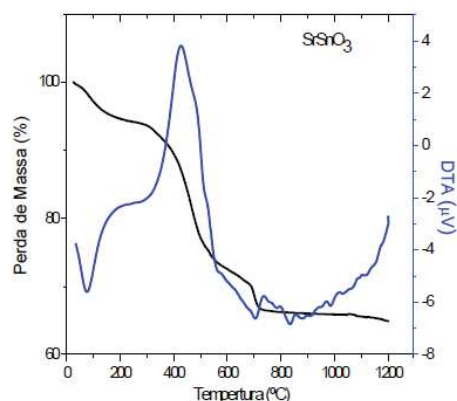
به طور کلی مراحل سنتز، پارامترهای موثر و دستگاهایی که جهت آنالیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند در شکل ۱ مشاهده می‌شوند.



شکل ۱-فلوچارت مراحل و نحوه انجام تحقیق سنتز نانو ذرات SrSnO_3

۳- نتایج و بحث

در شکل ۳ منحنی تغییرات حرارتی (DTA-TG) پیش ماده‌ی SrSnO_3 تهیه شده به روش مخلوط جامد نشان داده شده است.

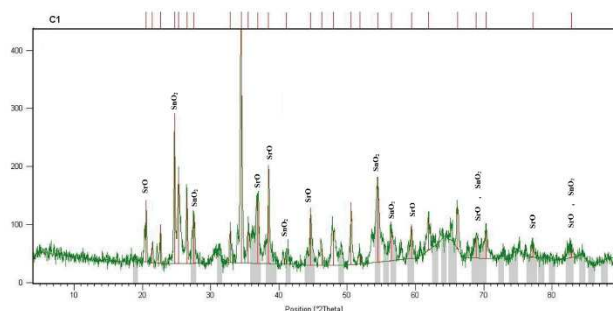


شکل ۲- منحنی رفتار حرارتی TG-DTA پیش ماده SrSnO_3 در شیب حرارتی ۱۰ در اتمسفر هوا

اولین پیک گرماگیر (اندوترمیک) در دمای کمتر از 200°C تقریباً در دمای 88°C در منحنی DTA همراه با کاهش وزن اندک در منحنی TG که تقریباً از دمای 45°C به آرامی شروع شده، مشاهده می‌شود که می‌تواند به خروج آب (آب زدایی) و آب جذب شده بر روی سطح ماده نسبت داده شود. در حالی که می‌توان پیک گرماگیر در حوالی 480°C را به تجزیه جزئی کربنات از مواد اولیه نسبت داد. پیک گرماگیر دیگری در دمای 650°C همراه با کاهش وزنی به میزان ۲۹/۲ در منحنی TG مشاهده می‌شود به خاطر تجزیه کامل کربنات و شروع تشکیل فاز استانات استرانسیم باشد. این امر نشان دهنده‌ی آرایش مجدد اکسیدهای قلع و استرانسیم و تشکیل پروسکایت SrSnO_3 است. به کمک آنالیز حرارتی وزنی TGA این نوع واکنش‌های تجزیه در دماهای ذکر شده تصدیق می‌شود. در بالاتر از دمای 710°C ، تغییرات وزنی اندک است. اختلاف کم پیک‌ها از آنالیز حرارتی DTA منجر به محدوده دمایی 200°C – 50°C می‌شود که اصولاً به دلیل از دست دادن مولکول‌های آبی به همراه یون‌های NO_3^{2-} یا CO_3^{2-} رسوب است. حتی در محدوده دمایی 500°C – 750°C واکنش تجزیه یونی ادامه دارد. در دمای بالای 800°C ، ظهور پیک کوچک گرمازا (اگزوترمیک) ممکن است به خاطر تشکیل فاز SrSnO_3 باشد. بعد از تشکیل ماده اصلی تکمیل شد (آخرین پیک) مسیر صعودی به صورت صاف و بدون رخ دادن هیچ پیکی دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به تشکیل کامل ماده می‌باشد. این فرض بعداً از طریق مطالعات XRD تصدیق خواهد شد.

۳-۱- اثر دما بر نوع فاز

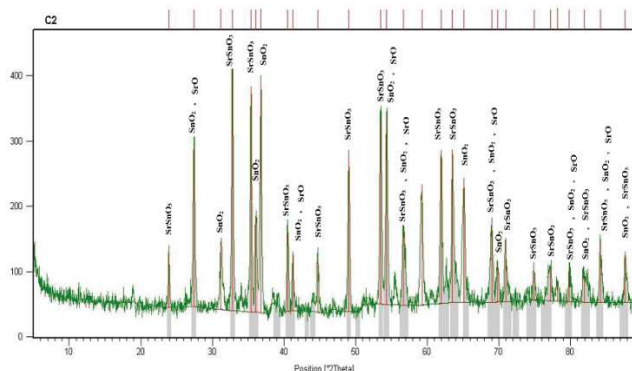
برای تعیین نوع فازهای تشکیل در نمونه‌های سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس XRD استفاده شد و از روی آن میزان تاثیر دما در تشکیل فاز مربوطه مشخص گردید. با توجه به محل پیک‌ها می‌توان نوع و تعداد فازهای موجود در نمونه را به دست آورد. در شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پودر C1، سنتز شده با نیترات استرانسیم در دمای 600°C درجه سانتیگراد دیده می‌شود.



شکل ۳- آنالیز فازی نمونه C1 در دمای 600°C درجه سانتیگراد

همانطور که از آنالیز فازی آن مشخص می‌شود در این دما هیچ استانات استرانسیم تشکیل نشده و واکنش‌ها بصورت ناقص انجام شده. محصول حاصل دی اکسید قلع و اکسید استرانسیم می‌باشد. هیچ عکس‌عملی مطابق با دی اکسید قلع و اکسید استرانسیم در شکل مشاهده نشده است. در مرحله بعدی میزان دمای کلسیناسیون را تا دمای ۷۰۰ درجه بالا برده. در شکل ۴ آنالیز پودر حاصله مشاهده می‌شود.

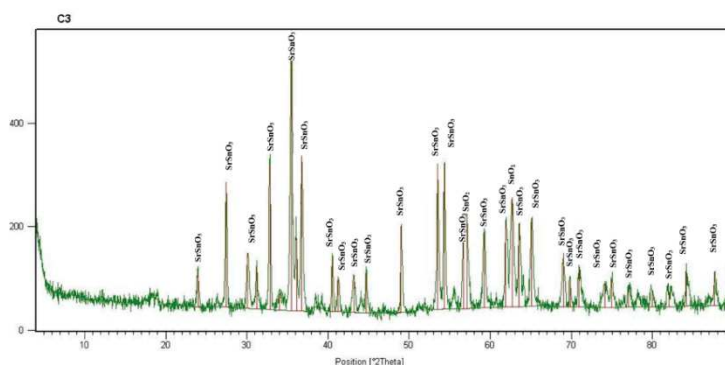
شکل ۵ الگوهای XRD در این دما، بطور واضح واکنش‌های مطابق با SrSnO_3 به عنوان فاز اصلی را نشان می‌دهد استانات استرانسیم تشکیل یافته ولی هنوز فاز ناخالص (واکنش ناقص) مانند دی اکسید قلع و اکسید استرانسیم پایدار و پابرجا است.



شکل ۴- آنالیز فازی نمونه C2 در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد

با مقایسه شکل ۵ و شکل ۴ نشان می‌دهد که شدت این پیک‌ها مربوط به ناخالصی دی اکسید قلع و اکسید استرانسیم کاهش پیدا کرده است در حالی که SrSnO_3 افزایش پیدا کرده است و به موجب آن کریستاله شدن به عنوان عملی از دما بهتر صورت می‌گیرد.

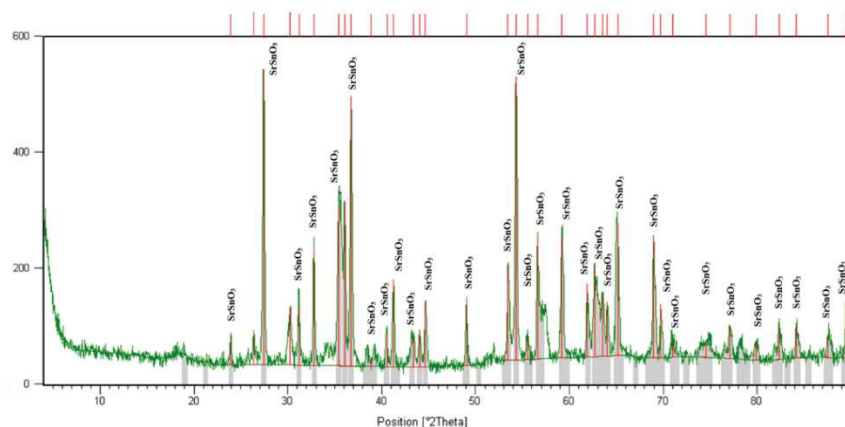
در شکل ۶ آنالیز مربوط به دمای ۸۰۰ درجه نشان داده شده است.



شکل ۵- آنالیز فازی نمونه C3 در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

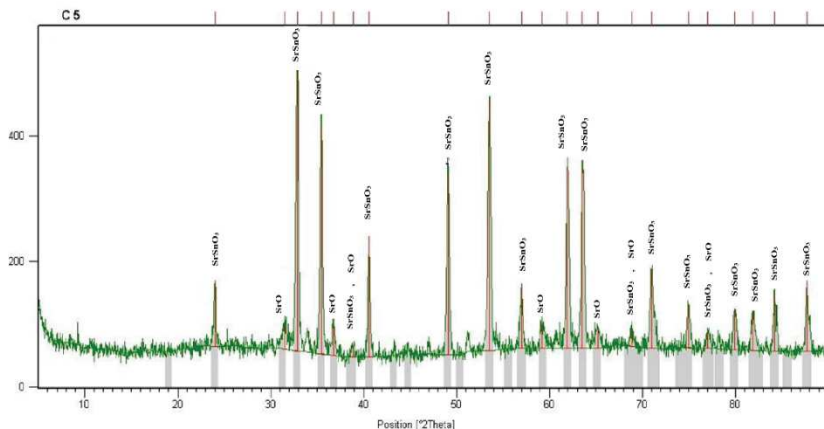
دمای ۸۰۰ درجه، دمای بهینه برای تشکیل استانات استرانسیم با پیش ماده نیترات استرانسیم بود. چرا که در دمای بالاتر و در ۹۰۰ درجه میزان تشکیل افت پیدا کرد. شکل ۷ آنالیز مربوط به دمای ۹۰۰ درجه را نشان می‌دهد. همانطور که شکل (۴-۴) در الگوی پراش مشاهده می‌شود انجام عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ °C منجر به تشکیل ساختار کریستالی پروسکایت (Proskite) شده است. مقایسه الگوی پراش با الگوی استاندارد JCPDS : 09-0086 نشان می‌دهد که انطباق قابل قبولی بین پیک‌ها با نمونه استاندارد وجود دارد. شدت‌های نسبی به دست آمده از الگوی پراش نیز به خوبی با نمونه استاندارد توافق دارند. بدین ترتیب بین دماهای آزمایش شده مشخص شد که دمای ۸۰۰ درجه مناسب‌ترین دما جهت سنتز استانات استرانسیم با پیش ماده نیترات استرانسیم بوده است. همانطور که در این الگو نشان داده شده است بیشتر پیک‌های این الگو متعلق به یک ماده به نام استانات استرانسیم با فرمول شیمیایی SrSnO_3 با ساختار کریستالوگرافی اورتورمبیک با گروه فضایی Pbnm می‌باشد. وجود این فاز در این الگوی پراش با توجه به آنالیز حرارتی TG کاملاً قابل پیش بینی می‌باشد. در ۸۰۰ °C ناخالصی دی اکسید قلع و اکسید استرانسیم

نیافتنی است و تمامی واکنش‌ها مطابق با ساختار اورتورومبیک SrSnO_3 مشاهده شده است. با مقایسه با اشکال قبل می‌توان نتیجه گرفت که کلسیناسیون در حرارت بالاتر، کریستاله شدن را بدون فاز ناخالصی، افزایش می‌دهد. شکل گیری فاز SrSnO_3 در دمای حدود 650°C شروع می‌شود و فاز خالص در دمای 900°C بدست می‌آید.



شکل ۶- آنالیز مربوط به نمونه C4 در دمای 900°C درجه سانتیگراد

بعد از بررسی سنتز استانات استرانسیم با پیش ماده نیتراسترانسیم، از کربنات استرانسیم به عنوان پیش ماده برای ساخت استانات استرانسیم استفاده کردیم. می‌توان به جای نیتريد فلز از کربنات آن استفاده کرد. اما نیتريد فلز باعث کاهش دمای کلسیناسیون می‌شود. نیتريد فلز به دلیل داشتن کتیک تجزیه مطلوب نسبت به کربنات یا اکسید فلز برتری دارد. در اینجا استانات استرانسیم به طور کامل و خوب تشکیل شد. در شکل ۸ آنالیز فازی مربوط به نمونه C5 که در دمای 600°C درجه سانتیگراد کلسینه شده است را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۷- آنالیز فازی نمونه C5 در دمای 600°C درجه سانتیگراد

میانگین اندازه‌ی بلورک بر پایه‌ی فرمول شرر از رابطه‌ی زیر محاسبه شد.

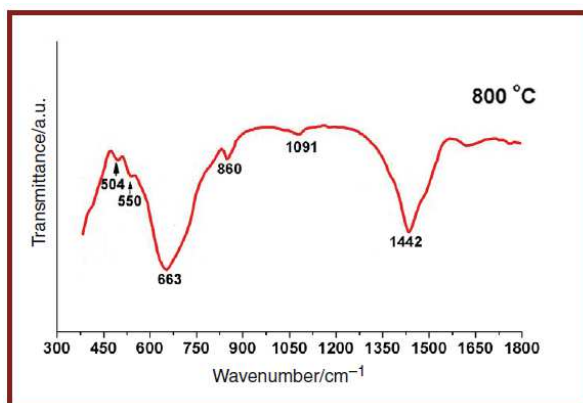
$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

که D میانگین اندازه بلورک، K ثابت شرر و برابر با 0.89 ، λ طول موج اشعه X و برابر با 0.154 نانومتر، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه (FWHM) و θ زاویه‌ی براگ است. پهن شدن تدریجی پیک‌ها در الگوی پراش نشان از ایجاد کریستالیت‌هایی با ابعاد پایین دارد. میانگین اندازه بلورک‌ها توسط رابطه شرر در محدوده 150 – 200 نانومتر بدست آمد که بیانگر افزایش سایز بلورک‌ها با افزایش دمای کلسیناسیون (600°C تا 900°C) می‌باشد. زیرا کاهش دما رشد دانه کندتر شده همچنین با کاهش دما نوع فاز سنتزی تغییر می‌کند لذا بنظر می‌رسد تغییر سایز ناشی از تغییر شکل ماده سنتز شده است. با بررسی‌هایی که بر روی تک پیک‌های XRD انجام گرفته سپس محاسبه اندازه دانه براساس رابطه شرر می‌توان به این نتیجه رسید که هرچه پیک‌ها پهن‌تر شود اندازه

دانه کوچکتر می‌شود. (برای نمونه C3 اندازه بلورکها $34/80\text{ nm}$ بدست آمد). الگوی پراش پرتوی ایکس، توسط نرم افزار Xpert، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. جهت محاسبه اندازه نانو کریستال‌های استانات استرانسیم ابتدا FWHM برای سه پیک اصلی استانات استرانسیم اندازه گیری شد اندازه نانو کریستال‌های استانات استرانسیم $34/80$ نانومتر محاسبه گردید.

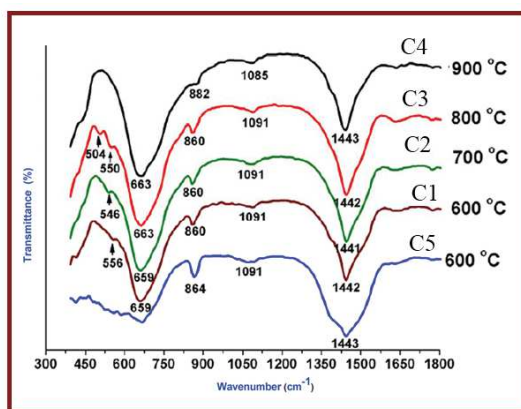
۳-۲- نتایج طیف سنجی FTIR

شکل ۹ طیف FTIR نانو پودر استانات استرانسیم در گستره عدد موجی $3000-300\text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به نمونه C3 در دمای 800°C درجه سانتی گراد در این بازه دو قله جذبی در گستره $400-700\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به نوسانات کششی پیوندهای فلز-اکسیژن (M-O) در ساختار پروسکایت باشد که در این جا M=Sr,Sn می‌باشد.



شکل ۸- طیف FT-IR گرفته شده از نمونه C3 در دمای 800°C درجه سانتی‌گراد

قله جذبی اول در گستره‌ی عدد موج 400 cm^{-1} وابسته به Sr-O و قله جذبی دوم در گستره‌ی عدد موج 600 cm^{-1} وابسته به Sn-O است. پیک‌های جذبی نواحی 850 cm^{-1} ، 1050 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی آنیون کربنات می‌باشد. افزون بر این پیوندهای دیده شده در ناحیه 1600 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} همپوشانی بسامدهای OH و نوسان‌های خمشی وابسته به مولکول‌های آب نیز در این ناحیه وجود داشته باشند. به علاوه قله‌های مشاهده شده در $1630-3400\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های O-H هستند. همچنین این گروه‌ها اثر قابل توجهی بر روی کاهش اکسیژن در نمونه سرامیکی تهیه شده از نانو پودرهای آن دارد. مهم‌ترین باند ساختار پروسکایت در شکل ۱۰ در 660 cm^{-1} ظاهر شد، که مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Sr-O ساختار هشت وجهی SrO_6 می‌باشد. هشت وجهی SrO_6 دارای شش مد ارتعاشی است که در استرانسیم‌ها فقط دو مد مربوط به محدوده فروسرخ فعال هستند. مد کششی که مربوط به طول پیوند Sr-O یا Sr-O-Sr (باند 663 cm^{-1}) و مد خمشی که مربوط به تغییر زاویه پیوند Sr-O-Sr (باند 550 cm^{-1}) است. ظاهر شدن مدهای کششی و خمشی در نمونه‌ها نشان دهنده تشکیل ساختار پروسکایتی استانات استرانسیم است که تاییدی بر نتایج طیف پراش پرتو X می‌باشد.



شکل ۹- طیف FT-IR گرفته شده از نمونه‌های C4, C3, C2, C1, C5

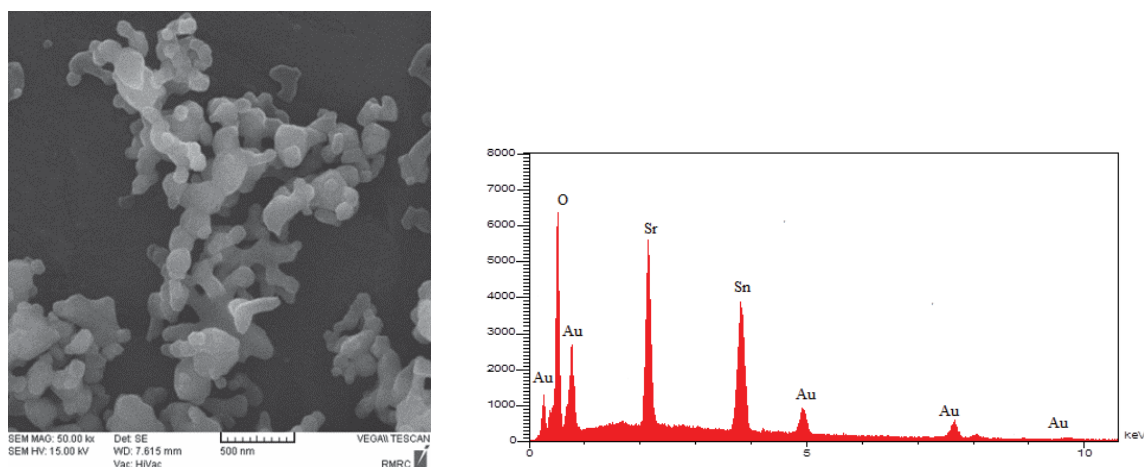
همچنین پیک جذبی و ملایم موجود در حدود عدد موج 3425cm^{-1} مربوط به حضور آب در نمونه است و پیوند O-H را نشان می‌دهد. که البته با توجه به دمای بکار رفته برای کلسیناسیون، در نمونه‌های سنتز شده دیده نمی‌شود.

۳-۳- بررسی ساختار اتمی پودر استانات استرانسیم توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)

پس از اطمینان از سنتز نانو ذرات استانات استرانسیم تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته و سپس با آنالیز پراش اشعه ایکس مقایسه می‌شود. تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده جهت بررسی مورفولوژی و تعیین دقیق‌تر اندازه نانو ذرات استانات استرانسیم به کار می‌رود.

پودرهای حاصل از روش حالت جامد در دماهای مختلف کلسینه گردیدند که کمترین دما برای تشکیل فاز پروسکایت 800°C به دست آمد. برای تهیه نمونه‌ی سرامیکی، نمونه‌های حاصل از سنتز به روش فوق، با استفاده از دستگاه پرس و قالب حلقوی شکل تحت فشار ۱۰۰ بار قرار گرفتند و در نهایت فرایند تفجوشی در دمای 800°C و به مدت ۴ ساعت بر روی آن‌ها انجام گردید. دمای تفجوشی پایین به این علت انتخاب گردید که از پدید آمدن فازهای ثانویه در نمونه‌ها جلوگیری شود. بعد از آنکه دمای بهینه برای پیش ماده نترات استرانسیم مشخص شد، از آن SEM و EDX تهیه شد.

در شکل ۱۱ ریز ساختار اتمی استانات استرانسیم را برای نمونه C3 مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود به علت اینکه واکنش‌ها بطور کامل انجام نشده و فقط در حدود ۶۵٪ استانات استرانسیم داریم، ذرات بصورت آگلومره بهم چسبیده‌اند. اما با بررسی دقیق ذرات ریزی در حد ۳۰ نانو متر هم مشاهده می‌شود که همان استانات استرانسیم بوده است.

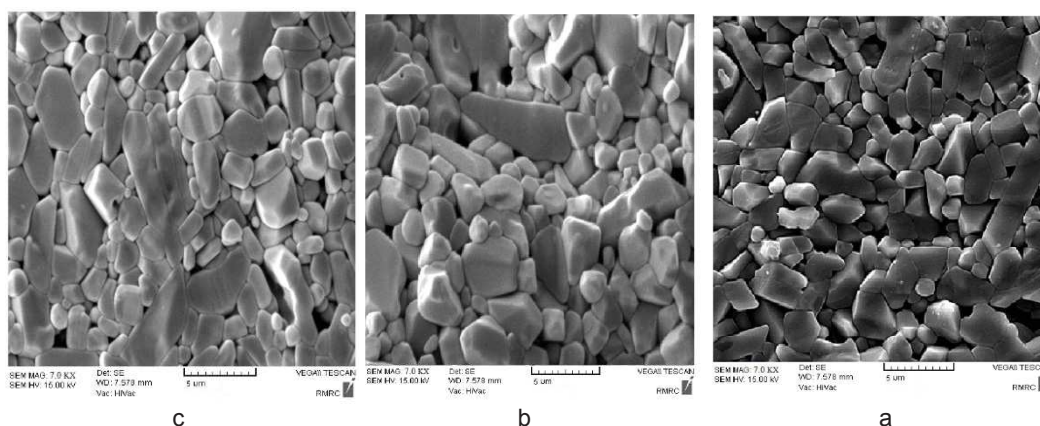


شکل ۱۰- ریز ساختار اتمی نمونه C3

از نمونه C3 که بهترین نمونه ساخته شده از پیش ماده نترات استرانسیم بود، آنالیز عنصری EDX نیز گرفته شد. نتایج اصل از آنالیز EDX نشان می‌دهد که میزان Sr و Sn موجود در پودر حاصل در مقایسه با میزان بار گذاری آن‌ها، نه تنها تفاوت چندانی نداشته بلکه سازگاری بسیار خوبی نیز باهم دارند.

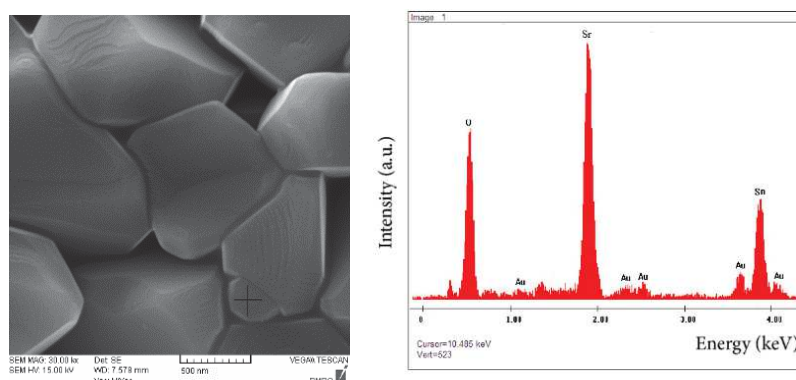
۳-۴- میکروگراف SEM نمونه‌های سرامیکی تهیه شده از پودرهای حاصل به روش واکنش حالت جامد

شکل ۱۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های استانات استرانسیم سینتر شده در دمای ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت چهار ساعت تحت اتمسفر هوا را نشان می‌دهد. در این تصاویر مشاهده می‌شود که نمونه استانات استرانسیم که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد از نظر اندازه دانه نسبت به سایر دماها دارای اندازه دانه کمتری در حدود ۶۰۰ نانو متر است (شکل ۱۶-ا) و این اندازه دانه با افزایش دما افزایش می‌یابد و به مقداری در حدود ۹۰۰ نانومتر می‌رسد (شکل ۱۶-ب). اندازه دانه استانات استرانسیم سینتر شده در دمای 1400°C در حدود ۱ میکرون است (شکل ۱۶-ج).



شکل ۱۱- (a) ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های استانات استرانسیم سینتر شده در دمای 1200°C
 (b) ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های استانات استرانسیم سینتر شده در دمای 1300°C
 (c) ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های استانات استرانسیم سینتر شده در دمای 1400°C

شکل ۱۷ با استفاده از آنالیز EDAX وجود فاز پروسکایت (SrSnO_3) در مرز دانه‌ها نشان داده شده است.



شکل ۱۲- آنالیز EDAX نمونه استانات استرانسیم زینتر شده در دمای 1200°C

۴- نتیجه گیری

- در این تحقیق نانو پودر استانات استرانسیم به روش واکنش حالت جامد تهیه شدند. خواص ساختاری آن‌ها توسط آنالیزهای طیف پراش پرتو x، تصاویر SEM و طیف FTIR مورد بررسی قرار گرفت.
- الگوهای XRD نمونه‌های پودری کلسینه شده در دماهای مختلف نشان داد که تشکیل ناقص SrSnO_3 در دمای 700°C را تصدیق می‌نماید. به طوری از نتایج XRD مشاهده می‌شود، فقط بالای این دما، تشکیل فاز کامل یا تک فاز SrSnO_3 ممکن است. بنابراین نتایج XRD نشان می‌دهند که ماده تک فاز می‌تواند با روش مخلوط جامد در دمای 700°C و بالاتر حاصل شود.
 - نتایج حاصل از الگوی XRD حاکی از آن است که پروسکایت SrSnO_3 ، کاملاً خالص، با ساختار اورتورمبیک و پروسکایت تک فاز در دمای 800°C درجه سانتیگراد تشکیل شده است.
 - با استفاده از فرمول شرر، اندازه ذره کریستال‌های نانو ذرات تهیه شده، $34/80 \text{ nm}$ محاسبه شد. شکل گیری فاز SrSnO_3 در دمای حدود 650°C شروع می‌شود و فاز خالص در دمای 900°C بدست می‌آید. کلسیناسیون در حرارت بالاتر، کریستاله شدن را بدون فاز ناخالصی، افزایش می‌دهد.
 - بر اساس روابط شرر اندازه‌های بدست آمده با افزایش دما از 600°C درجه سانتیگراد تا 900°C درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. بعد از جذب انرژی حرارتی بیشتر کریستالیزاسیون کامل تر می‌شود و اندازه‌های کریستالی افزایش می‌یابد. نتیجه می‌گیریم که حرارت و دمای اعمالی مهمترین و اصلی‌ترین عامل در تشخیص اندازه ذرات است.

- توسط روش نوین اندازه گیری نانو ذرات اندازه ذرات حاصله برابر $34/80\text{ nm}$ نانومتر بدست آمد که این عدد با تقریب بسیار کمی توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید گردید.
- نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان می دهد که میزان Sr و Sn موجود در پودر حاصل در مقایسه با میزان بارگذاری آنها، نه تنها تفاوت چندانی نداشته بلکه سازگاری بسیار خوبی نیز باهم دارند.
- پیک جذبی ظاهر شده در محدوده 531 cm^{-1} تا 690 cm^{-1} در طیف FTIR بدست آمده از ماده سنتز شده، مربوط به پیوندهای Sr-O-Sn می باشد که نشان دهنده تشکیل نانو کریستال های SrSnO_3 بعد از کلسینه کردن است.
- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز تایید کننده که ذرات به طور تقریباً همگنی تشکیل شده اند و اندازه ذرات با مقدار میانگین محاسبه شده از رابطه شر همخوانی خوبی دارد و نیز تایید کننده شکل گیری نانوساختار استانات استرانسیم می باشند که با افزایش دمای کلسینه کردن اندازه ذرات افزایش یافته است.

مراجع

- [1] Patcharanan Junploy, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem "Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO_3 produced by a cyclic microwave radiation" *Superlattices and Microstructures*, Volume 57, May 2013, Pages 1-10.
- [2] Jinwen Shi, Liejin Guo "ABO₃-based photocatalysts for water splitting" *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 22, Issue 6, December 2012, Pages 592-615.
- [3] Yafeng Li, Huixing Zhang, Binbin Guo, Mingdeng Wei "Enhanced efficiency dye-sensitized SrSnO_3 solar cells prepared using chemical bath deposition" *Electrochimica Acta*, Volume 70, 30 May 2012, Pages 313-317.
- [4] Žaneta Dohnalová, Nataliia Gorodylova, Petra Šulcová, Milan Vlček "Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO_3 pigments" *Ceramics International*, Volume 40, Issue 8, Part B, September 2014, Pages 12637-12645.
- [5] Shumei Wang, Mengkai Lu, Guangju Zhou, Haiping Zhang, Zhongsen Yang "Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (II) photoluminescent properties of the as-synthesized nanocrystals" *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 452, Issue 2, 20 March 2008, Pages 432-434.
- [6] Yafeng Li, Huixing Zhang, Binbin Guo, Mingdeng Wei "Enhanced efficiency dye-sensitized SrSnO_3 solar cells prepared using chemical bath deposition" *Electrochimica Acta*, Volume 70, 30 May 2012, Pages 313-317.
- [7] N. Zidi, S. Omeiri, B. Hadjarab, A. Bouguelia, A. Akroun, and M. Trari, "Transport properties and photo electrochemical characterization of oxygen-deficient $\text{ASnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr and Ba)," *Physica B*, vol. 405, no. 16, pp. 3355–3359, 2010.
- [8] M. C. F. Alves, S. Boursicot, S. Ollivier et al., "Synthesis of SrSnO_3 thin films by pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 614–618, 2010.
- [9] J. Ahmed, C. K. Blakely, S. R. Bruno, and V. V. Poltavets, "Synthesis of MSnO_3 (M= Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 9, pp. 2282–2287, 2012.
- [10] P. Junploy, S. Thongtem, and T. Thongtem, "Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO_3 produced by a cyclic microwave radiation," *Superlattices and Microstructures*, vol. 57, pp. 1–10, 2013.
- [11] G. Prathiba, S. Venkatesh and N. Harish Kumar (2010) Structural, Magnetic and Semiconducting properties of Fe doped SrSnO_3 Solid State Communication, 150, 1436-1438.
- [12] Vegas, A., M. Vallet-Regí, J. M. González-les-Calbet, M. A. Alario-Franco (1986) The ASnO_3 (A=Ca,Sr) perovskites. *Acta Crystallogr. B* 42, 167-172.