

نام خانوادگی دانشجو: جعفرپور شوطی	نام: اکرم
عنوان پایان‌نامه: سنتز و مطالعه سرامیک بیسموت نیویات و گونه های دوپه شده آن با برخی عناصر لانتانیدی به روش حالت جامد	
استاد راهنما: آقای دکتر عبدالعلی عالمی استاد مشاور: آقای دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: معدنی دانشگاه: تبریز دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰ تعداد صفحه: ۹۵	
کلید واژه‌ها: بیسموت نیویات، سرامیک، حالت جامد، دوپه کردن، هولمیوم اکسید، تریوم اکسید.	
<p>چکیده:</p> <p>سرامیک های حاوی بیسموت با خاصیت کاتالیزوری و حسگری بعنوان مواد دی الکتریک شناخته شده اند. بیسموت <math>\text{BiNbO}_4</math> دارای ساختار اورتورومبیک با گروه فضایی Pnna و پارامترهای سلولی <math>a=4.978</math> و <math>b=11.7</math> و <math>c=5.673</math> می باشد. کریستال های بیسموت نیویات در دمای <math>950^\circ\text{C}</math> درجه سانتی گراد به روش حالت جامد زینتر شد و سپس سعی شد گونه های بیسموت نیویات دوپه شده با تریوم (III) و هولمیوم (III) (حداکثر تا ۲ mole %) سنتز گردد. با استفاده از روش پراش اشعه X (XRD) و معادله دبای شرر نشان داده شد که اندازه ذرات در حد نانومتر بوده و طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) انجام گرفته و ابعاد سلولی آنها با استفاده از نرم افزار CELREF Version 3 محاسبه شده است. فلئورسانس ترکیبات نشان داد که ترکیب دارای انتقالات بار فلز به فلز می باشد و با دوپه کردن انتقالات f-f دیده می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) هم مورد بررسی قرار گرفته است.</p>	

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: بررسی منابع	
۱-۱-۱-مقدمه.....	۲
۱-۱-۱- مواد نانو ساختار.....	۲
۱-۱-۲-مهمترین روشهای تولید مواد نانو .....	۲
۱-۲-۱- سرامیک.....	۴
۱-۳-۱- واکنش بین ترکیبات حالت جامد.....	۵
۱-۳-۱- روش سرامیک.....	۵
۱-۳-۱-۱- مراحل تهیه مواد سرامیکی.....	۸
۱-۳-۱-۲- زینتر کردن مواد جامد.....	۹
۱-۳-۱-۳- تشکیل جامدهای ناپایدار.....	۱۰
۱-۳-۱-۲- کاهش کربوترمال.....	۱۰
۱-۳-۳-۱- سنتز احتراقی.....	۱۱
۱-۳-۴-۱- تفجوشی.....	۱۴
۱-۳-۴-۱- مراحل تفجوشی.....	۱۴
۱-۴-۱- پیشینه پژوهش.....	۱۶
۱-۵-۱- نیوبوم پنتا اکسید $Nb_2O_5$ .....	۱۷
۱-۵-۲- واکنش های پنتو اکسید.....	۱۸

۱۸	.....۳-۵-۱ کاربرد کاتالیستی نیوبیوم
۱۹	.....۶-۱ بیسموت اکسید
۲۱	.....۷-۱ ساختارهای $\text{BiNbO}_4$
۲۱	.....۱-۷-۱ ساختار $\alpha\text{-BiNbO}_4$
۲۴	.....۲-۷-۱ ساختار $\beta\text{-BiNbO}_4$
۲۵	.....۸-۱ خواص فوتوکاتالیستی $\text{BiNbO}_4$
۲۹	.....۹-۱ دوپه بیسموت نیویات و تاریخچه آن
۲۹	.....۹-۱ هدف از کار پژوهشی

## فصل دوم: مواد و روش‌ها

۳۱	.....۱-۲ مواد مورد استفاده
۳۱	.....۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۳۲	.....۳-۲ روش سنتز
۳۲	.....۱-۳-۲ $\text{BiNbO}_4$ روش سنتز
۳۳	.....۲-۳-۲ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NbO}_4$ روش سنتز
۳۴	.....۳-۳-۲ $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_4$ روش سنتز
۳۷	.....۴-۲ روش‌های آنالیز

## فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۹	.....۱-۱-۳ سنتز بیسموت نیویات ( $\text{BiNbO}_4$ )
۴۱	.....۲-۱-۳ سنتز بیسموت نیویات دوپه شده با عنصر هولمیوم ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NbO}_4$ )

- ۳-۱-۳- سنتز بیسموت نیویات دوپه شده با عنصر تریم ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_4$ )..... ۴۹
- ۳-۱-۴- بررسی اندازه نمونه ها با معادله شرر..... ۵۴
- ۳-۲-۱- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی بیسموت نیویات..... ۵۶
- ۳-۲-۲- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی بیسموت نیویات دوپه شده با هولمیوم..... ۵۸
- ۳-۲-۲-۱- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$ ..... ۵۸
- ۳-۲-۲-۲- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$ ..... ۶۰
- ۳-۲-۲-۳- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$ ..... ۶۱
- ۳-۲-۲-۴- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی  $\text{HoNbO}_4$ ..... ۶۲
- ۳-۲-۳- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی بیسموت نیویات دوپه شده با تریم..... ۶۳
- ۳-۳-۱- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$ ..... ۶۳
- ۳-۳-۲- نتایج مطالعه میکروسکوب الکترونی روبشی  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$ ..... ۶۵
- ۳-۳- بررسی طیف FT-IR نمونه های سنتز شده..... ۶۶
- ۳-۳-۱- بررسی طیف FTIR نمونه بیسموت نیویات..... ۶۶
- ۳-۳-۱-۲- بررسی طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$ ..... ۶۷
- ۳-۳-۲-۳- بررسی طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$ ..... ۶۷
- ۳-۳-۳-۴- بررسی طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$ ..... ۶۸
- ۳-۳-۳-۵- بررسی طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{NbO}_4$ ..... ۶۹
- ۳-۳-۳-۶- بررسی طیف FTIR نمونه  $\text{HoNbO}_4$ ..... ۷۰
- ۳-۳-۳- بررسی طیف FT-IR نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$ ..... ۷۱
- ۳-۳-۳- بررسی طیف FT-IR نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$ ..... ۷۱

۷۲.....	۳-۳-۳- بررسی طیف FTIR نمونه $\text{Bi}_{0.975}\text{Tb}_{0.025}\text{NbO}_4$
۷۳.....	۳-۳-۴- بررسی طیف FT-IR نمونه $\text{Bi}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{NbO}_4$
۷۴.....	۳-۴- آنالیز فلوریمتری.....
۷۸.....	۳-۵- محاسبه ابعاد سلول واحد بیسموت نیویات با استفاده از نرم افزار CELREF version3
۸۱.....	نتیجه گیری.....
۸۲.....	پیشنهادات.....
۸۳.....	ضمائم.....
۹۱.....	منابع.....

## فهرست اشکال

۶.....	شکل ۱-۱.....
۹.....	شکل ۱-۲ نمایش تصویری زینتر کردن جامد (a) ذرات قبل از زینتر کردن (b) ذرات بعد از زینتر کردن.....
۱۲.....	شکل ۱-۳- تعدادی از کاربردهای SHS.....
۱۵.....	شکل ۱-۴- مدل دوبعدی گوی‌ها، دو مرحله اول جریان تفجوشی را نشان می‌دهد.....
۱۹.....	شکل ۱-۵- جایگاه نیویوم در جدول تناوبی.....
۲۱.....	شکل ۱-۶- انتقال فاز $\alpha$ به فاز $\delta$ در دمای بالاتر از $727^\circ\text{C}$ ، و تا دمای $824^\circ\text{C}$ که نقطه ذوب است در این ساختار باقی می‌ماند (a)، فاز $\delta$ وقتی سرد می‌شود فاز $\beta$ در دمای $650^\circ\text{C}$ (b)، فاز $\gamma$ در $639^\circ\text{C}$ (c) مشاهده می‌شود.....

- شکل ۱-۷- ساختار کریستالی  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  را نشان می دهد که صفحات  $\text{NbO}_6$  توسط اتم های بیسموت از هم جدا شده اند..... ۲۲
- شکل ۱-۸- شبکه نیوبیوم-اکسیژن اکتاهدرال در امتداد صفحه ac..... ۲۳
- شکل ۱-۹- کوئوردیناسیون بیسموت و نیوبیوم در ترکیب  $\alpha\text{-BiNbO}_4$ ..... ۲۳
- شکل ۱-۱۰- ساختار کریستالی  $\beta\text{-BiNbO}_4$ ، صفحات  $[\text{NbO}_4]_\infty$  و اتم های بیسموت..... ۲۴
- شکل ۱-۱۱- پیوند بین O, Nb با خطوط تیره مشخص شده است..... ۲۵
- شکل ۱-۱۲- دیاگرام ساختاری ارتورومبیک و تری کلینیک ( $\text{BiTaO}_4/\text{NbO}_4$  a) سیستم تری کلینیک (b) سیستم ارتورومبیک..... ۲۷
- شکل ۱-۱۳- تبخیر  $\text{H}_2$  از محلول  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  با  $\text{Pt}/\text{BiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$  تحت نور مرئی. کاتالیست : ۱ گرم،  $\text{CH}_3\text{OH}$  : ۵۰ میلی لیتر،  $\text{H}_2\text{O}$  : ۳۵۰ میلی لیتر، فشار لامپ جیوه ۴۰۰ وات..... ۲۸
- شکل ۲-۱- شمای کلی واکنش حالت جامد تهیه بیسموت نیویات..... ۳۵
- شکل ۲-۲- شمای کلی واکنش حالت جامد تهیه بیسموت نیویات دوپه شده با تربیم و هولمیوم..... ۳۵
- شکل ۳-۱- طیف XRD مربوط به نمونه بیسموت نیویات زیتر شده در دمای  $950^\circ\text{C}$  به مدت چهار ساعت..... ۴۰
- شکل ۳-۲- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۱
- شکل ۳-۳- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.9825}\text{Ho}_{0.0175}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۲
- شکل ۳-۴- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۳
- شکل ۳-۵- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۴
- شکل ۳-۶- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۵

- شکل ۳-۷- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{HoNbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۷
- شکل ۳-۸- مقایسه طیف‌های XRD مربوط به دوپه هولمیوم اکسید با مقادیر  $a=0$  و  $b=0.01$  و  $c=0.02$  و  $d=0.025$  و  $e=0.03$ ..... ۴۸
- شکل ۳-۹- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۴۹
- شکل ۳-۱۰- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.9825}\text{Tb}_{0.0175}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۵۰
- شکل ۳-۱۱- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت... ۵۱
- شکل ۳-۱۲- طیف XRD مربوط به نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Tb}_{0.025}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت. ۵۲
- شکل ۳-۱۳- مقایسه طیف‌های XRD مربوط به دوپه تربیم اکسید با مقادیر  $a=0$  و  $b=0.01$  و  $c=0.02$  و  $d=0.025$ ..... ۵۳
- شکل ۳-۱۴- تصویر SEM نمونه بیسموت نیوبیات زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی X ۱۵۰۰۰..... ۵۶
- شکل ۳-۱۵- تصویر SEM نمونه بیسموت نیوبیات زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی X ۱۵۰۰۰..... ۵۷
- شکل ۳-۱۶- تصویر SEM نمونه بیسموت نیوبیات زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی X ۳۰۰۰۰..... ۵۷
- شکل ۳-۱۷- تصویر SEM نمونه بیسموت نیوبیات زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی X ۳۰۰۰۰..... ۵۷
- شکل ۳-۱۸- تصویر SEM نمونه بیسموت نیوبیات زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی X ۵۰۰۰۰..... ۵۸

- شکل ۳-۱۹- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$ ..... ۵۸
- شکل ۳-۲۰- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$ ..... ۵۹
- شکل ۳-۲۱- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$ ..... ۵۹
- شکل ۳-۲۲- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$ ..... ۵۹
- شکل ۳-۲۳- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$ ..... ۵۹
- شکل ۳-۲۴- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$ ..... ۶۰
- شکل ۳-۲۵- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$ ..... ۶۰
- شکل ۳-۲۶- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 10000$ ..... ۶۰
- شکل ۳-۲۷- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 10000$ ..... ۶۱



- شکل ۳-۲۸- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 20000$  ..... ۶۱
- شکل ۳-۲۹- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$  ..... ۶۱
- شکل ۳-۳۰- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 60000$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۳۱- تصویر SEM نمونه  $\text{HoNbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 10000$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۳۲- تصویر SEM نمونه  $\text{HoNbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۳۳- تصویر SEM نمونه  $\text{HoNbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۳۴- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 10000$  ..... ۶۴
- شکل ۳-۳۵- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$  ..... ۶۴
- شکل ۳-۳۶- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  زیتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$  ..... ۶۴

- شکل ۳-۳۷- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 10000$ ..... ۶۵
- شکل ۳-۳۸- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 15000$ ..... ۶۵
- شکل ۳-۳۹- تصویر SEM نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت با بزرگنمایی  $\times 30000$ ..... ۶۵
- شکل ۳-۴۰- طیف FTIR نمونه بیسموت نیویبات زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۶۶
- شکل ۳-۴۱- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۶۷
- شکل ۳-۴۲- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۶۷
- شکل ۳-۴۳- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۶۸
- شکل ۳-۴۴- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۶۹
- شکل ۳-۴۵- طیف FT-IR نمونه  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ..... ۶۹
- شکل ۳-۴۶- طیف FTIR نمونه  $\text{HoNbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۷۰
- شکل ۳-۴۷- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۷۱
- شکل ۳-۴۸- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۷۱
- شکل ۳-۴۹- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Tb}_{0.025}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۷۲
- شکل ۳-۵۰- طیف FTIR نمونه  $\text{Bi}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{NbO}_4$  زینتر شده در  $950^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت..... ۷۳
- شکل ۳-۵۱- طیف FT-IR نمونه  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ..... ۷۳
- شکل ۳-۵۲- طیف فلوئورسانس بیسموت نیویبات در  $\lambda_{ex}=272\text{ nm}$ ..... ۷۵
- شکل ۳-۵۳- (a) طیف فلوئورسانس  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  در  $\lambda_{ex}=272\text{ nm}$ ..... ۷۵

- شکل ۳-۵۳- b) طیف فلوئورسانس  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  در  $\lambda_{\text{ex}}=514 \text{ nm}$  ..... ۷۶
- شکل ۳-۵۴- a) طیف فلوئورسانس  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  در  $\lambda_{\text{ex}}=272 \text{ nm}$  ..... ۷۶
- شکل ۳-۵۴- b) طیف فلوئورسانس  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  در  $\lambda_{\text{ex}}=514 \text{ nm}$  ..... ۷۶
- اشکال (۳-۵۵ و ۳-۵۶ و ۳-۵۷) پارامترسولوی برای نمونه‌های دوپه شده با هولمیوم ..... ۷۸
- اشکال (۳-۵۸ و ۳-۵۹ و ۳-۶۰) پارامترسولوی برای نمونه‌های دوپه شده با ترییم ..... ۷۹

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱- برخی از ویژگی‌های نانو مواد ..... ۳
- جدول ۱-۲- مواد مورد استفاده ..... ۳۲
- جدول ۲-۲- مقدار مواد و ترکیبات استفاده شده جهت سنتز بیسموت نیویات ..... ۳۳
- جدول ۲-۳- مقدار مواد و ترکیبات استفاده شده جهت سنتز بیسموت نیویات دوپه شده با اکسید هولمیوم ..... ۳۳
- جدول ۲-۴- مقدار مواد و ترکیبات استفاده شده جهت سنتز بیسموت نیویات دوپه شده با اکسید ترییم ..... ۳۴
- جدول ۳-۱- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای پیک‌های ترکیب بیسموت نیویات ..... ۴۰
- جدول ۳-۲- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  ..... ۴۲
- جدول ۳-۳- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.9825}\text{Ho}_{0.0175}\text{NbO}_4$  ..... ۴۳
- جدول ۳-۴- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  ..... ۴۴
- جدول ۳-۵- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  ..... ۴۵
- جدول ۳-۶- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{NbO}_4$  ..... ۴۶
- جدول ۳-۷- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{HoNbO}_4$  ..... ۴۷
- جدول ۳-۸- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  ..... ۴۹
- جدول ۳-۹- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.9825}\text{Tb}_{0.0175}\text{NbO}_4$  ..... ۵۰

- جدول ۳-۱۰- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  ..... ۵۱
- جدول ۳-۱۱- مقادیر  $d, 2\theta$  و شدت نسبی برای بعضی پیک‌های ترکیب  $\text{Bi}_{0.975}\text{Tb}_{0.025}\text{NbO}_4$  ..... ۵۲
- جدول ۳-۱۲- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه بیسموت نیویبات ..... ۵۴
- جدول ۳-۱۳- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{NbO}_4$  ..... ۵۴
- جدول ۳-۱۴- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.9825}\text{Ho}_{0.0175}\text{NbO}_4$  ..... ۵۴
- جدول ۳-۱۵- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Ho}_{0.02}\text{NbO}_4$  ..... ۵۴
- جدول ۳-۱۶- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.975}\text{Ho}_{0.025}\text{NbO}_4$  ..... ۵۵
- جدول ۳-۱۷- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{HoNbO}_4$  ..... ۵۵
- جدول ۳-۱۸- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{NbO}_4$  ..... ۵۵
- جدول ۳-۱۹- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.9825}\text{Tb}_{0.0175}\text{NbO}_4$  ..... ۵۵
- جدول ۳-۲۰- نتایج حاصل برای اندازه ذرات نمونه  $\text{Bi}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{NbO}_4$  ..... ۵۵

## فصل اول: بررسی منابع

## ۱-۱- مقدمه

### ۱-۱-۱- مواد نانو ساختار

عبارت مواد نانو ساختار (مواد نانو) به موادی گفته می‌شود که دارای مقیاس طولی مشخصی در حوزه‌های پایین نانو متر بوده که خواص فیزیکی یا شیمیایی‌شان متاثر از اندازه آن بوده باشد. مواد نانو ساختار می‌توانند حاوی فازهای تک یا چند بلور یا بی‌شکل بوده، و می‌توانند از فلزات، سرامیک‌ها، یا بسپارها باشند. آنها قابل دسته‌بندی بر حسب ابعاد و یا چگونگی طبیعت اندازه نانو می‌باشند.

مواد نانو موجب بروز تحول در طراحی مواد برای بسیاری از کاربردها شده و منشاء آن به طور عمده

ناشی از موارد زیر می‌باشد:

- اندازه و دانه‌بندی

- اثرات سطح

به جهت محدودیت اندازه و اثرات سطح، خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نانو به طور معمول خیلی متفاوت با مواد غیر نانو با ترکیب یکسان می‌باشند [۱].

### ۱-۱-۲- روشهای تولید مواد نانو

مهمترین روشهای تولید مواد نانو را می‌توان در دو روش کلی به صورت زیر خلاصه نمود:

۱- روش بالا به پایین

۲- روش پایین به بالا

البته روش خودآرایی یا خودتجمعی نیز یکی دیگر از روشهای ساخت مواد نانو می‌باشد و در اصل جزء روش پایین به بالا محسوب می‌شود، اما به دلیل اهمیت آن، این روش به طور جداگانه بررسی می‌شود.

۱- روش بالا به پایین: این روش در واقع همان روشی است که از پیش استفاده می‌شود. در این روش با استفاده از یک سری ابزارها، مواد از جسم حجیم جدا و کوچکتر می‌شود تا به اندازه‌های نانومتری برسد.

۲- روش پایین به بالا: این روش درست در جهت مخالف روش بالا به پایین می‌باشد. در این روش مواد نانو با استفاده از به هم پیوستن بلوک‌های سازنده مانند اتم‌ها و مولکول‌ها و قرار دادن آنها در کنار یکدیگر و با استفاده از خودآرایی تولید می‌شوند. در اینجا از روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی برای خودآرایی استفاده می‌شود.

۳- روش خودآرایی یا خودتجمعی: خودآرایی عبارتست از طراحی مولکول‌ها و ابر مولکول‌هایی که اساس آنها مکمل بودن شکل ساختاریست. باید توجه داشت که اتم‌ها و مولکول‌ها همیشه در جایی که مورد نظر ماست قرار نخواهند گرفت و عاملی که محل قرارگیری آنها را تعیین می‌کند انرژی آنهاست. به این صورت که مولکول‌ها در جایی قرار خواهند گرفت که کمترین انرژی آزاد را داشته باشند و به سمت انرژی آزاد منفی تمایل دارند. انرژی آزاد در یک سیستم به وسیله استحکام پیوند و آنتروپی تعیین می‌شود. یکی از روشهای کاهش انرژی آزاد استفاده از پیوند هیدروژنی است [۲].

برخی ویژگی‌های نانو مواد در جدول (۱-۱) به طور خلاصه آمده است [۳]:

جدول (۱-۱) برخی از ویژگی‌های نانو مواد

مثالها	خصوصیات
اثر کاتالیستی بهتر، به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر	کاتالیستی
افزایش هدایت الکتریکی در سرامیک‌ها و نانو کامپوزیت های مغناطیسی، افزایش مقاومت الکتریکی در فلزات	الکتریکی
افزایش خاصیت مغناطیسی با اندازه بحرانی دانه‌ها، رفتار سوپر پارامغناطیسی ذرات	مغناطیسی
خصوصیات فلوئورسنسی، افزایش اثر کوانتومی کریستالهای نیم هادی	نوری

افزایش نفوذپذیری از بین سدهای بیولوژیکی (غشاء و سد خونی-مغزی و غیره) و بهبود زیست سازگاری	بیولوژیکی
---	-----------

### ۱-۲-۲-۱-سرامیک

واژه سرامیک از کلمه یونانی کرامیکوس<sup>۱</sup> مشتق گردیده که در اصل به معنای ماده پخته شده است. تعریف جدید و علمی که در دنیای صنعتی امروز قابل توجه می باشد تعریفی است که در سال ۱۹۲۰ توسط جامعه سرامیک آمریکا مطرح شده است. سرامیک عبارت است از تمام محصولات غیر فلزی جامد و معدنی که برای به عمل آوردن آن به صورت یک محصول قابل استفاده به دمایی بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی گراد نیاز است [۴]. واضح است که اختلاف عمده بین مواد سرامیکی و دیگر مواد در طبیعت، چگونگی پیوند شیمیایی و پایداری آنهاست. از دیدگاه علم مواد، مواد کلا به سه دسته عمده تقسیم می شوند:

- فلزات
- سرامیک ها
- پلیمرها

با توجه به اینکه مرز مشخصی بین سرامیک ها و مواد فلزی و پلیمری وجود ندارد بنابراین آنها بایستی بر اساس نیازهای کاربردی در طراحی مهندسی مقایسه شوند. روشن است که فلزات معمولاً تراکم و کشش قابل ملاحظه ای دارند و پلیمرها به راحتی ساخته شده اما در دماهای پایین تر از ۳۰۰ درجه سانتی گراد قابل استفاده اند در صورتی که سرامیک ها بطور محسوسی به تراکم پذیری مقاومت. بنابراین سرامیک ها قابلیت تغییر شکل پلاستیکی نداشته و هدایت الکتریکی ضعیفی دارند، اما مقاومت خوبی در مقابل مواد شیمیایی از خود نشان می دهند و به خاطر داشتن نقاط ذوب بالا در دسته مواد دیرگداز قرار می گیرند.



علاوه بر این سفتی، سختی و پایداری سرامیک ها نسبت به پلیمرها چشمگیرتر می باشند. از بین سرامیک ها، اکسیدهای مخلوط به لحاظ گستردگی کاربرد و اهمیت بسیار زیادشان در فرآیندهای صنعتی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند. این دسته از ترکیبات به دلیل پایداری بسیار زیادشان در مقابل عواملی همچون رطوبت، اکسیژن هوا، اسیدها و بازها می توانند کاربردهای وسیعی داشته باشند. این ترکیبات می توانند به عنوان ابررساناها، نیم رساناها، روکش های لعابی، دی الکتریک ها و فروالکتریک ها مورد استفاده قرار گیرند [۵].

### ۳-۱- واکنش بین ترکیبات جامد

هنگامی که ترکیبات جامد را برای انجام واکنش با یکدیگر در دمای بالا به کار می برند، منظور این نیست که در دمای انجام واکنش تمام اجزا در حالت جامد هستند بلکه حدواسط مایع (مذاب) یا حتی گاز ممکن است ضمن ایجاد شدن شرایط انتقال جرم را فراهم ساخته و منجر به محصول واکنش گردند [۱].

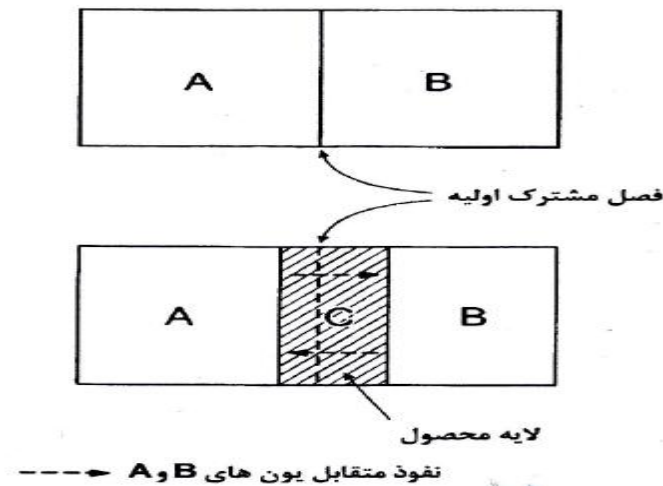
#### ۱-۳-۱- روش سرامیک

قدیمی ترین و در عین حال رایج ترین روش تهیه مواد جامد چند جزئی واکنش مستقیم جامد در دمای بالاست، از آنجا که جامدات در دمای اتاق با یکدیگر واکنش نمی دهند حتی اگر تشکیل محصول از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد. لذا برای رسیدن به سرعت های مناسب واکنش، نیاز به دماهای بالا می باشد، مزیت واکنش های حالت جامد سهولت دستیابی به پیش ماده ها و هزینه پایین تولید پودر در مقیاس صنعتی است و برای افزایش سطح مواد اولیه باید به خوبی ساییده شوند تا واکنش سریع باشد و پودر به صورت یک قرص فشرده می شود تا از تماس نزدیک بین دانه ها مطمئن شویم.

به طور معمول برای واکنش های حالت جامد، باید در انتخاب جنس ظرف احتیاط لازم را به عمل آورد تا از نظر شیمیایی نسبت به مواد واکنش دهنده در دمای بالا بی اثر باشند. ظرف های پلاتینی، سیلیسی، زیرکونیای پایدار شده و آلومین به طور معمول برای سنتز اکسیدهای فلزی استفاده می شود، در حالی که

ظرف‌های گرافیتی برای سولفیدها و کالکوژنیدها به کار می‌رود. اگر یکی از واکنش‌گرها فرار یا به هوا حساس باشد، واکنش در کپسول‌های مسدود تخلیه‌شده انجام می‌شود.

به منظور درک اختلاف بین واکنش‌ها در محلول و در حالت جامد و مسائل مربوط به واکنش‌های حالت جامد به واکنش حرارتی در بلوری از ترکیبات A,B را که از یک وجه در تماس نزدیک هستند توجه می‌کنیم. هنگامی که هیچ مذابی در جریان واکنش تشکیل نشود، واکنش می‌بایست ابتدا در نقطه تماس بین A,B شروع شده و سپس با نفوذ اجزا در فاز محلول ادامه می‌یابد.



شکل ۱-۱- واکنش در وجه مشترک دو بلور (A,B). بعد از تشکیل اولیه لایه محصول C، یون‌هایی از A,B می‌بایست با

نفوذ در لایه محصول از آن عبور کنند و محصول جدیدی را در فصل مشترک‌های A/C, B/C تشکیل دهند.

اولین مرحله واکنش، تشکیل هسته فاز محصول C در فصل مشترک A,B است، اگر نوآرایی ساختار

بالایی برای تشکیل محصول لازم باشد، این کار ممکن است مشکل باشد، پس از این که هسته‌زایی محصول

C روی دهد، یک لایه محصول تشکیل می‌شود. این مرحله در فصل مشترک واکنش وجود دارد، یکی بین

A,C و دیگری بین B,C. برای تداوم واکنش، نفوذ متقابل یون‌ها از A,B باید از میان لایه محصول C موجود

به فصل مشترک‌های جدید واکنش روی دهد.

با پیشرفت واکنش، لایه محصول ضخیم‌تر شده موجب به وجود آمدن مسیرهای نفوذ طولانی‌تر و کاهش سرعت واکنش می‌شود، زیر لایه محصول بین ذرات واکنش دهنده به صورت یک سد عمل می‌کند. در مورد ساده شده‌ای که سرعت واکنش به وسیله نفوذ شبکه در میان یک لایه سطح کنترل می‌شود، قانون سرعت دارای شکل سهمی است.

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{-1} \quad (1-1)$$

که این جا  $x$  مقدار واکنش (در این جا معادل با ضخامت لایه محصول در حال رشد)،  $t$  زمان واکنش و

$k$  ثابت سرعت می‌باشد [۱].

یون‌ها ضمن جابجایی در محل‌های مناسب شبکه در نظر گرفته می‌شود و حرکت آن‌ها به محل‌های همجوار مشکل است. چنین کاری تنها در دماهای بالا صورت می‌گیرد که یون‌ها انرژی لازم را برای نفوذ در شبکه به دست می‌آورند به عنوان یک قاعده تقریبی گرم کردن تا دوسوم دمای ذوب یک جزء برای فعال کردن نفوذ کافی بوده و واکنش حالت جامد انجام‌پذیر می‌شود.

تشکیل پروسکیت مربوط به باریم تیتانات ( $\text{BaTiO}_3$ ) از واکنش حالت جامد  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{TiO}_2$  می‌تواند به عنوان مثالی برای تجسم این نکته، و نیز برای نشان دادن اینکه چنین ملاحظاتی گاه ساده انگاری بیش از حد واقعیت‌ها است.  $\text{BaTiO}_3$  ماده مهمی برای ساخت ترمیستورها، خازن‌ها، دستگاه‌های اپتوالکترونیک، و حافظه‌های دستیابی اتفاقی فعال می‌باشد.  $\text{BaO}$  (تشکیل شده از تجزیه  $\text{BaCO}_3$ ) دارای ساختار سنگ نمک (انباشته تنگچین مکعبی یون‌های اکسید، یون‌های  $\text{Ba}^{+2}$  در محل‌های هشت وجهی) است، در حالی که  $\text{TiO}_2$  (ساختار روتیل) یون‌های اکسید دارای آرایش تنگچین شش گوشه‌ای بوده و یون‌های  $\text{Ti}^{+4}$  در نیمی از محل‌های هشت وجهی قرار دارند.

تشکیل  $\text{BaTiO}_3$  حداقل در سه مرحله انجام می‌گیرد:

۱- در ابتدا BaO با سطح خارجی دانه‌های  $TiO_2$  واکنش می‌دهد تا هسته و یک لایه سطحی را تشکیل دهد. این کار مستلزم نوآرایی شبکه اکسید در فصل مشترک  $TiO_2 / BaTiO_3$  است.

۲- واکنش بیشتر BaO و  $BaTiO_3$  تشکیل شده در سطح منجر به تشکیل فاز میانی غنی از Ba یعنی  $Ba_2TiO_4$  می‌شود. تشکیل این فاز برای مهاجرت یون‌های  $Ba^{+2}$  ضروری است.

۳- یون‌های  $Ba^{+2}$  از فاز  $Ba_2TiO_4$  غنی از Ba به  $TiO_2$  باقی مانده مهاجرت می‌کنند تا  $BaTiO_3$  را تشکیل دهند.

از بحث بالا نتیجه می‌شود که حتی اگر تشکیل محصول از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد امکان دارد واکنش بین دو جامد انجام نشود. سه عامل مهم که در سرعت واکنش بین جامدها اثر می‌گذارد وجود دارد:

۱- سطح تماس بین جامدهای واکنش‌دهنده و در نتیجه وسعت سطح آن‌ها.

۲- سرعت هسته‌زایی فاز محصول.

۳- سرعت نفوذ یون‌ها از میان فازهای متفاوت، و بطور اخص از میان فاز محصول [۱].

### ۱-۳-۱-۱- مراحل تهیه مواد سرامیکی

اصولاً مراحل ساخت هر ترکیب سرامیکی می‌تواند به شکل زیر خلاصه شود:

۱- انتخاب مواد اولیه و تغلیظ و تخلیص آن‌ها

۲- آماده‌سازی مواد اولیه (خرد کردن، دانه‌بندی، مخلوط کردن)

۳- شکل دادن ← روش‌های شکل دادن

۱- پرس خشک و نیمه خشک

۲- شکل دادن پلاستیک

۳- شکل دادن دوغ‌آبی

۴- ذوب و ریخته‌گری

۴- خشک کردن

۵- زینتر کردن ← انواع زینتر کردن (زینتر کردن در حالت جامد و زینتر کردن در حضور فاز مایع)