بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

خواص اپتیکی نانوذرات اکسید قلع آاییده با بورن

خالد امیرپور، محمد ابراهیم قاضی و مرتضی ایزدی فرد

دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده- در این کار ابتدا نانوذرات اکسید قلع آلاییده با بورن با روش سل-ژل تهیه شدند. سپس ساختار بلوری و خواص اپتیکی نمونه ها توسط اندازه گیری های پراش پرتو *X* (*XRD*) ، طیف سنج *UV-Visible* و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه *(FTIR)* بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد نانوذرات اکسید قلع تهیه شده دارای ساختار کریستالی روتایل بوده و اندازه ی ذرات با افزایش آلایش کاهش می یابد. همچنین گاف اپتیکی نمونه ها با افزایش آلایش افزایش می یابد. نتایج حاصل از اندازه گیری *FTIR* و تصاویر *SEM* و همچنین طیف های *XRD* با یکدیگر در توافق می باشند.

کلید واژه- اکسید قلع، پراش پرتو ایکس، ساختار روتایل، آلاییده با بورن

Optical properties of Boron doped SnO_2 nanoparticles

Khaled Amirpoor, Mohammad Ebrahim Ghazi, and Morteza izadifard

Department of Physics, Shahrood University, Shahrood, Iran

Abstract- Boron doped tin oxide nanoparticles were prepared by sol-gel method. The structural and optical properties of prepared samples characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy and Furrier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of the X-ray diffraction show that the samples were crystalline with a rutile structure and crystallite size decreases with increasing the doping concentration. The band gap of the SnO_2 crystallines was determined using the transformed diffuse reflectance technique and results showed that the bad gap of SnO_2 increased when the particle size decreased. The optical properties of samples were also studied by FTIR spectroscopy.

Keywords: tin oxide, X-ray diffraction, rutile structure, Boron doped

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

۱- مقدمه

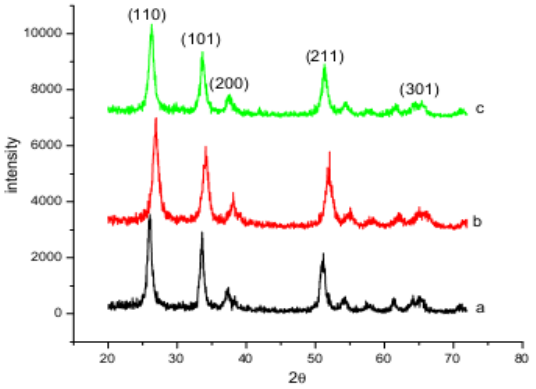
اکسید قلع یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن است. نانوذرات اکسید قلع بواسطه ی شفافیت در ناحیه ی امواج مریی و همچنین حساسیت به گازهای مختلف مورد توجه قرار گرفته اند. این ماده کاربردهای فراوانی در سنسورهای گازی[1]، ابزارهای اپتوالکترونیک[2]، سلول های خورشیدی[3] و کاتالیست ها[4] دارد. اندازه و توزیع اندازه ی نانوذرات نقش مهمی در تعیین خواص آن دارند. به طور کلی افزایش نسبت سطح به حجم با کاهش اندازه ی دانه ی ساختار روتایل نانوذرات اکسید قلع برای حصول حساسیت بالا در سنسور های گازی بسیار سخت است. یکی از رایج ترین روش ها برای اصلاح مشخصه های مواد آلاییدن آن ها با عناصر دیگر است. نتایج زیادی از آلایش اکسید قلع با عناصر مختلفی (مانند: Fe[5]) که می توانند نسبت سطح به حجم پودر نانوذرات اکسید قلع را افزایش دهند، گزارش شده است. روش های فراوانی برای سنتز نانوذرات اکسید مانند: روش سل-ژل [6]، روش آلیاژسازی مکانیکی [7]، روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) [8] وجود دارد. از میان این روش ها، روش سل-ژل به دلیل سادگی روش، ارزان بودن، دمای فرآیند پایین و همگنی بهتر بر روش های دیگر برتری دارد. در این کار تجربی نانوذرات اکسید قلع آلاییده با بورن به روش سل-ژل سنتز شدند و پس از کلسینه کردن آن در دمای 400°C خواص اپتیکی آن ها بررسی شدند. برای بررسی خواص اپتیکی از اندازه گیری های طیف بازتابی از یک دستگاه اسپکترومتر مدل UV-vis استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری نمونه ها از یک دستگاه XRD مدل DB.ABRANCE.BRUKER با طول موج 1.54056 A° و ثبت تصاویر SEM از سطح نمونه ها و همچنین طیف سنج مادون قرمز FTIR استفاده گردید.

۲- مواد و روش تهیه ی نمونه ها

مقدار مناسبی از ترکیب $SnCl_2.2H_2O$ به ۳۳ ml محلول از پیش مخلوط شده شامل ۳۰ ml،ماده ۲-متوکسی اتانول و ۳ ml ماده اتیلن گلیکول اضافه شد تا محلولی با غلظت ۰.۵ M بدست آمد.محلول حاصل به مدت ۳ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم خورد. این محلول برای تشکیل ژل به مدت ۵ ساعت در دمای 80°C رفلاکس و سپس به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق پیر شد. ژل حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 100°C خشک شد و سپس به مدت ۱ساعت در کوره در دمای 400°C قرار گرفت. برای آلایش نمونه ها با بورن از پودر اسید بوریک استفاده شد. نمونه های مورد نظر با نسبت مولی بورن به قلع برابر ۱٪، ۳٪ و ۵٪ آماده شدند.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به نانوذرات SnO_2 آلاییده با بورن ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نشان داده شده است.



شکل۱. الگوی پراش پرتو x نانوذرات آلاییده با بورن با نسبت های مختلف: %1(a) %3(b) %5(c)

قله های مربوط به پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۳۰۱) مربوط به تشکیل ساختار بلوری روتایل است. در این شکل بوضوح دیده می شود که با افزایش در صد بورن پهنای قله ها افزایش و شدت آنها کاهش یافته است، که این ممکن است به دلیل ایجاد نقص های بلوری در شبکه ی SnO_2 با ورود بورن به شبکه ی آن باشد. اندازه ی بلورک ها با استفاده از فرمول شرر محاسبه شدند:

$$D= k\lambda/\beta\cos\theta \qquad (1)$$

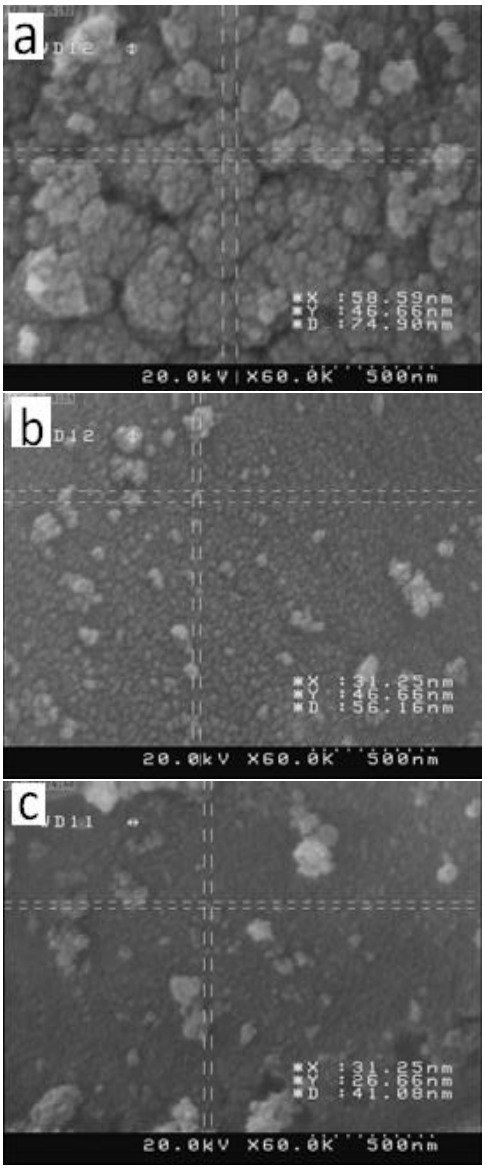
در رابطه (1)، λ طول موج پرتو ایکس تابشی، k=0.89، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و θ زاویه ی پراش است. اندازه ی میانگین دانه ها و ثابت های شبکه محاسبه شده در جدول ۱ آورده شده است. مقادیر ثابت های شبکه بدست آمده با نمونه های استاندارد در توافق می باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

جدول ۱. اندازه ی میانگین دانه ها و ثابت های شبکه نانوذرات SnO_2

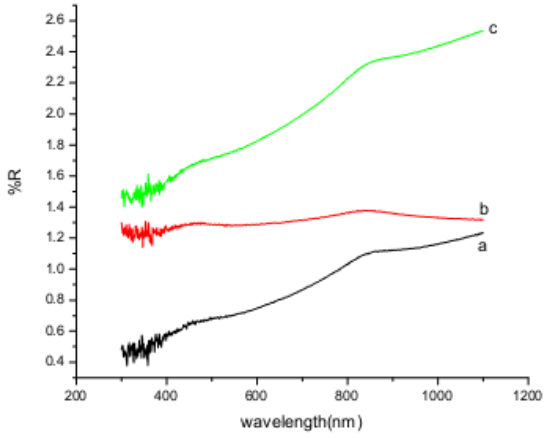
نمونه ها	اندازه دانه ها(nm)	پارامتر شبکه a=b (A°)	پارامتر شبکه c (nm)
آلاییده-۱٪	۱۵	۴.۸۴۳	۳.۱۹۵
آلاییده-۳٪	۱۰	۴.۶۸۸	۳.۱۷۰
آلاییده-۵٪	۸	۴.۶۸۴	۳.۱۷۱

تصاویر SEM نوعی ثبت شده برای نمونه های آلاییده با بورن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود با افزایش درصد آلایش دانه ها کوچکتر و توزیع آنها یکنواخت تر شده است که با نتایج حاصل از اندازه گیری های XRD در تطابق است.



شکل۲. تصاویر SEM نانوذرات اکسیدقلع آلاییده با نسبت های مختلف بورن: (a) ۱٪ (b) ۳٪ (c) ۵٪

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف بازتابی نانوذرات اندازه گیری شدند که نمونه ای از این نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل۳. طیف بازتابی نانوذرات آلاییده با نسبت های مختلف بورن: (a) ۱٪ (b) ۳٪ (c) ۵٪

برای به دست آوردن گاف اپتیکی با استفاده از طیف بازتابی، از روابط (2) و (3) استفاده شده است[9]:

$$2\alpha t = \ln[(R_{Max}- R_{Min})/R-R_{Min}] \qquad (2)$$

$$\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)^m \qquad (3)$$

که در این روابط α ضریب جذب، t ضخامت، R_{Max} و R_{Min} به ترتیب مقادیر بیشینه و کمینه بازتاب در طیف بازتابی، E_g گاف نواری و A یک ضریب ثابت می باشد. m نیز ضریبی است که نوع گذار را مشخص می کند. به ازای m=1/2 گاف مستقیم و به ازای m=2 گاف غیرمستقیم بدست می آید. از ترکیب روابط (2) و (3) داریم:

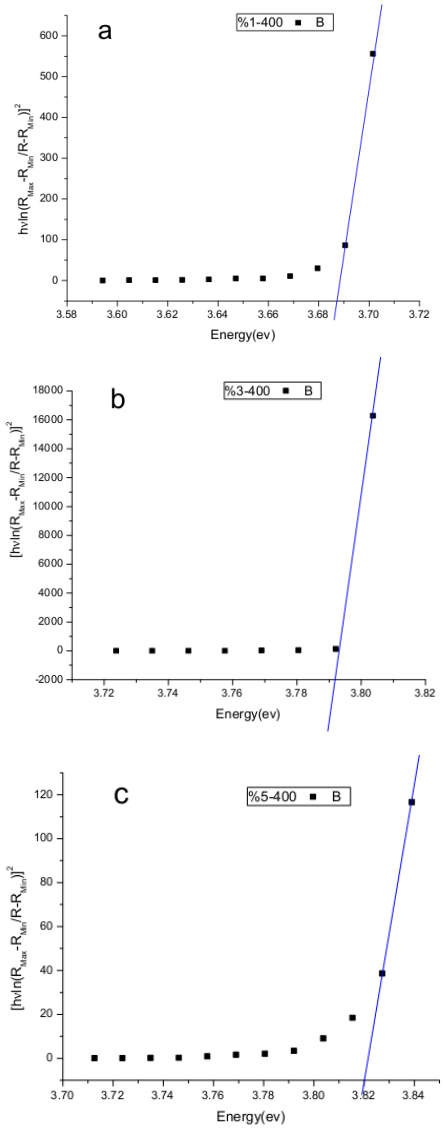
$$[h\nu\ln[(R_{Max}- R_{Min})/R-R_{Min}]]^{1/m} = C(h\nu-E_g) \qquad (4)$$

$$C=(2\alpha A)^{1/m} \qquad (5)$$

برای بدست آوردن گاف اپتیکی نمودار $[h\nu\ln[(R_{Max}R_{Min})/R-R_{Min}]]^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم می شود و از برونیابی در قسمت خطی منحنی با محور انرژی گاف نواری بدست می آید (شکل ۴). با استفاده از نمودارها، گاف اپتیکی نانوذرات اکسید قلع آلاییده ۱٪، ۳٪ و ۵٪، به ترتیب 3.68 ev، 3.79 ev و 3.82 ev بدست آمدند.

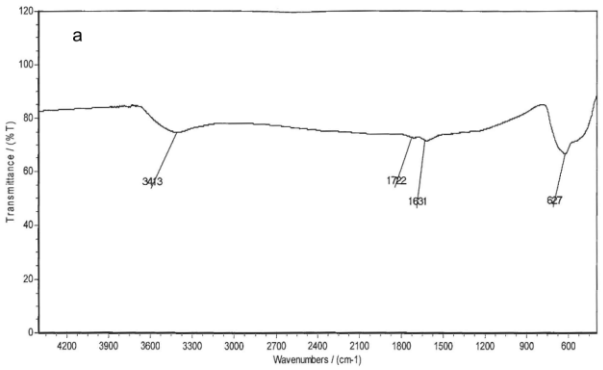
شکل۴. نمودار $[h\nu\ln[(R_{Max}- R_{Min})/R-R_{Min}]]^2$ بر حسب hv نانوذرات آلاییده با درصد های مختلف بورن: (a) ۱٪ (b) ۳٪ (c) ۵٪

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]



این نتایج نشان می دهند که با افزایش در صد آلایش و کاهش اندازه ی ذرات گاف نواری نمونه ها افزایش یافته است. که این نتایج با گزارشات گروه های تحقیقاتی دیگر در توافق است[13]. برای بررسی بیشتر ساختار نانوذرات طیف FT-IR نمونه ها اندازه گیری و در شکل ۵ نشان داده شده است. ارتعاش شدید در $3400\ cm^{-1}$ ، حضور ارتعاش های پیوند O-H را نشان می دهد که می تواند به دلیل جذب آب باشد[10]. قله جذبی مربوط به پیوند O-Sn-O در بازه ی $۴۰۰\ cm^{-1}$ تا $۶۰۰\ cm^{-1}$ ظاهر می شود. قله ظاهر شده در $۶۲۹\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند O-Sn-O است، در حالیکه قله موجود در $524\ cm^{-1}$ ناشی از ارتعاش اکسیژن انتهای Sn-OH می باشد. قله موجود در $۶۲۹\ cm^{-1}$ حضور بلورهای SnO_2 را تایید می کند که این در توافق با نتایج حاصل از اندازه گیری XRD است. آلایش موقعیت هر دو قله ارتعاشی پیوند Sn-O در O-Sn-O را تغییر می دهد(با آلایش عدد موج افزایش یافته است). جابجایی دو قله ناشی از آلایش می تواند نشانگر تشکیل محلول جامد نیمه پایدار (که مانعی برای رشد نانوذرات است) باشد.

شکل۵. طیف FT-IR نانوذرات SnO_2 آلاییده با بورن (3%)



۳- نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی نانوذرات اکسید قلع آلاییده با بورن با روش سل-ژل که روشی آسان و کم هزینه است سنتز شد. نتایج XRD نشان داد که اندازه ی ذرات با افزایش آلایش کاهش می یابد. گاف نواری نانوذرات با افزایش آلایش افزایش یافت. مورفولوژی سطحی نمونه ها نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. طیف FT-IR نمونه ها نیز تشکیل نانوذرات را تایید کرد و وجود آب در ساختار را نشان داد.

مراجع

[1] Z. Ying, Q. Wan, Z.T. Song, S. L Feng, Nanotechnology 15, 1682(2004)
[2] F.Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, Y.X. Qi, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yuan, opt. mater. 25 (2005) 59
[3] S. Ferrere, A. Zaban, B.A. Gsegg, J. Phys. chem. B 101 (1997) 4490
[4] S.R. Stampfl, Y.Chen, J.A. Dumesis, Ch. Niu, C.G. Hill, J. Catal. 105 (1987) 445
[5] P.R.Bueno, J.A. Varela, E. Longo, J.Eur.Ceram. Soc. 28 (2008) 505-529
[6] D. Kotsikau, M. Ivanovskaya, D. Orlik, M. Falasconi, Sens. Actuatots B101 (2004) 199.
[7] A.S. Albuquerque, J.D. Addison, W.A.A. Macedo, T.S. Plivelic, I.L. Torrianib, J. Larrea, E.B. Saitovitch, J. Magn. Mater. 272-276 (2004)
[8] M.Y.Huh, S,H, Kim, J.P. Ahn, J.K. Park, B.K. Kim, Nanostruct. Mater. 11 (1999) 73.
[9] V. Kumar, S.Kr. Sharma, T.P. Sharma, V. Singh, optical materials 12 (1999) 115-119
[10] J. Zhang, L. Gao, J. Solid state Chem. 177 (2004) 217-220

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]