



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



خواص اپتیکی نانوذرات اکسید قلع آلییده 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 آلییده 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، آلییده 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

۱- مقدمه

اکسید قلع یک نیم رسانای نوع n با گاف نواری پهن است. نانوذرات اکسید قلع بواسطه ی شفافیت در ناحیه ی امواج مرئی 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 آلودن آن ها با عناصر دیگر است. نتایج زیادی از آلودن اکسید قلع با عناصر مختلفی (مانند: [5]Fe) 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 آلیاژی 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 آلوده 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 Å و ثبت تصاویر SEM از سطح نمونه ها و همچنین طیف سنج مادون قرمز FTIR استفاده گردید.

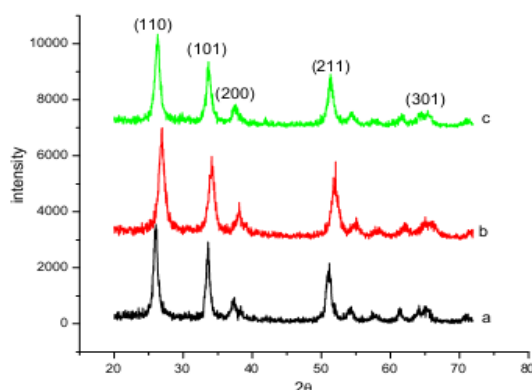
۲- مواد و روش تهیه ی نمونه ها

مقدار مناسبی از ترکیب $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 رفلکس 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 ۱ ساعت در کوره در دمای 400°C قرار گرفت. برای آلودن 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 آلوده با بورن ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نشان داده شده است.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو X نانوذرات آلوده با بورن با نسبت های مختلف: (a) 1% (b) 3% (c) 5%

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:

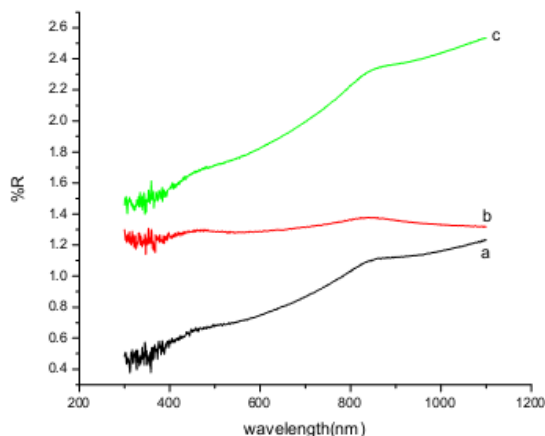
$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

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.

جدول ۱. اندازه ی میانگین دانه ها و ثابت های شبکه نانوذرات SnO₂

نمونه ها	اندازه ی دانه ها (nm)	پارامتر شبکه a=b (Å)	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.



شکل ۳. 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 (۲) و (۳) استفاده شده است [9]:

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

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

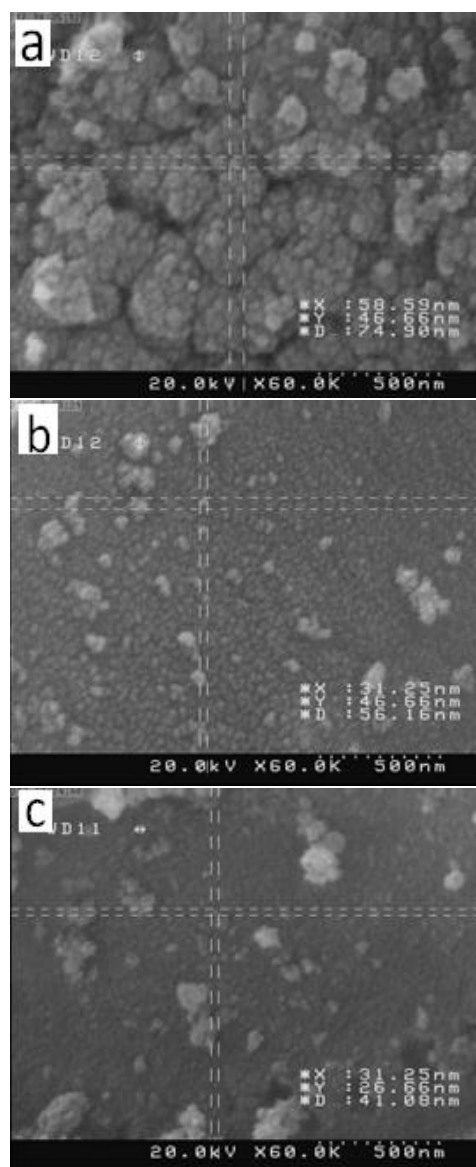
که در این روابط α ضریب جذب، t ضخامت، R_{Min} و R_{Max} به ترتیب مقادیر بیشینه و کمینه بازتاب در طیف بازتابی، E_g گاف نواری و A یک ضریب ثابت می باشد. m نیز ضریبی است که نوع گذار را مشخص می کند. به ازای $m=1/2$ گاف مستقیم و به ازای $m=2$ گاف غیرمستقیم بدست می آید. از ترکیب روابط (۲) و (۳) داریم:

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

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

برای بدست آوردن گاف اپتیکی نمودار $[\ln(h\nu(R_{\text{Max}} - R_{\text{Min}})/R - R_{\text{Min}})]^{1/m}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم می شود و از برونابی 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.

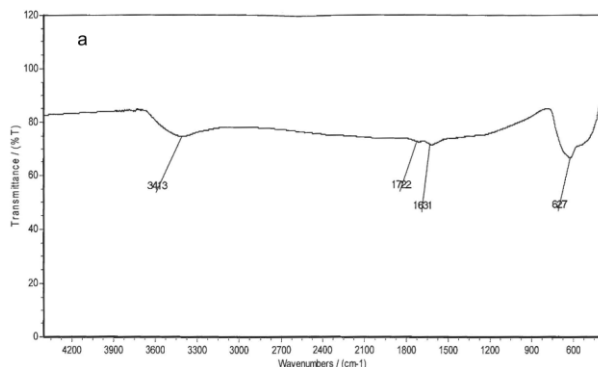
شکل ۴. نمودار $[\ln(h\nu(R_{\text{Max}} - R_{\text{Min}})/R - R_{\text{Min}})]^{1/m}$ بر حسب $h\nu$ نانوذرات آلاییده با درصد های مختلف بورن: (a) ۱٪، (b) ۳٪، (c) ۵٪



شکل ۲. تصاویر SEM نانوذرات اکسید قلع آلاییده با نسبت های مختلف بورن: (a) ۱٪، (b) ۳٪، (c) ۵٪

یافته است). جابجایی دو قله ناشی از آلودگی می تواند نشانگر تشکیل محلول جامد نیمه پایدار (که مانعی برای رشد نانوذرات است) باشد.

شکل ۵. طیف FT-IR نانوذرات SnO_2 آلوده با بورن (۳٪)

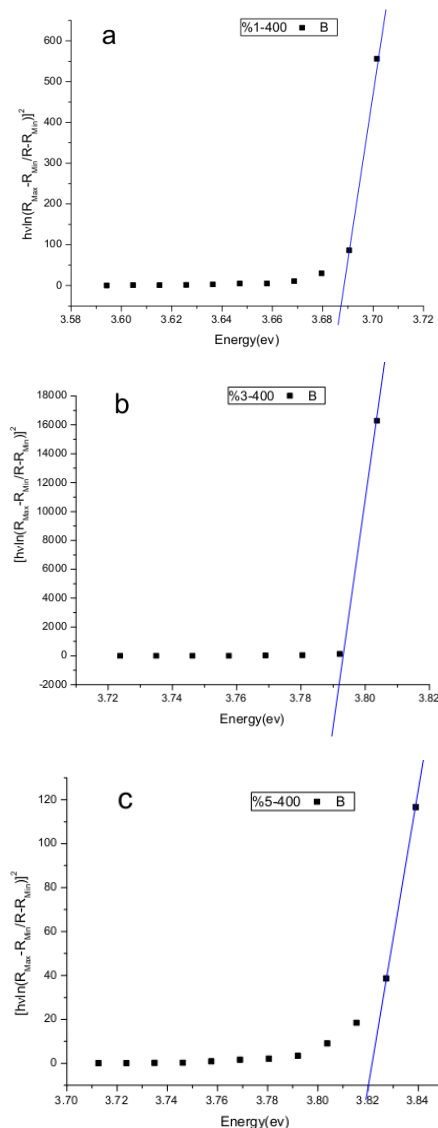


۳- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی نانوذرات اکسید قلع آلوده 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 آلودگی کاهش می یابد. گاف نواری نانوذرات با افزایش آلودگی 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. Actuators 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



این نتایج نشان می دهند که با افزایش در صد آلودگی 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 400 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} ظاهر می شود. قله ظاهر شده در 629 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 629 cm^{-1} حضور بلورهای SnO_2 را تایید می کند که این در توافق با نتایج حاصل از اندازه گیری XRD است. آلودگی موقعیت هر دو قله ارتعاشی پیوند Sn-O در O-Sn-O را تغییر می دهد (با آلودگی عدد موج افزایش