

سنتر و بررسی ثابت دی الکتریک مختلط نانوساختار TiO_2 آلییده شده با SnO_2

رمضانی، یونس^۱؛ میلانی مقدم، حسین^۱

^۱گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

در این مقاله سنتر نانوساختار دی اکسید تیتانیوم-دی اکسید قلع (TiO_2/SnO_2) به روش شیمیایی انجام شده که در آن از تیتانیوم تترا کلرید ($TiCl_4$)، اتانول (C_2H_5OH) و تتراکلرید قلع پنج آبه ($SnCl_4.5H_2O$) در حین فرآیند ساخت استفاده گردید. جهت مشخصه‌یابی نانوساختار TiO_2/SnO_2 از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی نوری فرابنفش- مرئی (UV-Vis) استفاده شده است. تصاویر SEM حاکی از آن است که تمام نمونه‌ها، نانوذرات کروی شکل هستند. از مقایسه TiO_2 خالص و سنتر شده با SnO_2 در میابیم که اندازه نانو ذرات در مورد دوم کوچکتر می‌شود. تابع دی الکتریک مختلط نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشانگر آن است که TiO_2 سنتر شده با SnO_2 دارای جذب بالایی در ناحیه مرئی است و قسمت موهومی تابع دی الکتریک از حدود نور سبز 500 nm تا حدود نور قرمز 700 nm ، بطور یکنواختی افزایش می‌یابد.

Synthesis and study of imaginary part of dielectric function of nanostructured TiO_2 doped SnO_2

ramezani, yunes¹; milani moghaddam, hossein¹

¹ Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar

Abstract

In this paper, the synthesis of nanostructure titanium dioxide and tin dioxide (TiO_2 / SnO_2) were done by a chemical method in which the titanium tetrachloride ($TiCl_4$), ethanol (C_2H_5OH) and Tin(IV) Chloride Pentahydrate ($SnCl_4.5H_2O$) were used during the manufacturing process. The characterization of Nanostructured TiO_2 / SnO_2 was done by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and optical spectroscopy UV-visible (UV-Vis). SEM images showed that all the samples, nanoparticles were nearly spherical. It is done a comparison between pure TiO_2 and synthesized TiO_2/SnO_2 nanoparticles that shows the size of TiO_2/SnO_2 nanoparticles becomes smaller. Complex dielectric function was also studied. The results indicate that synthesized TiO_2/SnO_2 nanoparticles have a high absorption in the visible region and the imaginary part of the dielectric function of the green light ($\sim 500\text{nm}$) to red light ($\sim 700\text{nm}$), has steadily increased.

PACS No. 78.67

کاربردهای بسیار مهمی در صنایع مختلف هستند. اکسید تیتانیوم پودری سفید رنگ است که دارای سه فاز روتایل^۱، آاناتاز^۲ و بروکیت^۳ است. فاز آاناتاز و بروکیت پایداری ترمودینامیکی کمتری

مقدمه

امروزه نانوذرات به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. در این میان نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص نوری، الکتریکی و کاتالستی بسیار عالی، دارای

¹ Anatase

² Rutile

³ Brookite

حال در ادامه سنتز نانوساختار TiO_2/SnO_2 را شرح می‌دهیم. ابتدا سل دی اکسید تیتانیوم را در دمای اتاق تهیه می‌کنیم. سل به دست آمده را به سه مقدار مساوی تقسیم کرده و هر یک را به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق در حال چرخش قرار می‌دهیم. سپس $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ را به هر سل دی اکسید تیتانیوم در حال چرخش اضافه می‌کنیم. مقادیر $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ اضافه شده به سل TiO_2 به گونه ایست که نسبت مولی TiO_2/SnO_2 ، ۸:۱ حاصل شود. محلول شیری رنگ حاصل را به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوتی قرار داده و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۴ الی ۶ ساعت خشک می‌نماییم.

سپس ژل خشک را که دارای نسبت متفاوتی از TiO_2 و SnO_2 می‌باشد، در دمای $800^\circ C$ به مدت ۲ ساعت کلسینه می‌کنیم. آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Phillips و اشعه $K\alpha$ مس، SEM با استفاده از دستگاه KYKY EM3200 در ولتاژ ۵ تا ۳۰ کیلو ولت و آنالیز UV-Vis با استفاده از دستگاه Optizen POP در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر انجام شد.

نتایج

به منظور بررسی شکل، اندازه و یکنواختی نانوذرات تولید شده TiO_2 و نانوساختار TiO_2/SnO_2 از آنالیز SEM استفاده شده است. به همین جهت نمونه‌های تولید شده مختلف پس از پشت سر گذاشتن مرحله آماده سازی در میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار گرفته و پس از رسیدن به شرایط خلأ و اعمال ولتاژ مناسب (۱۵ تا ۲۰ کیلوولت) تحت تابش الکترونی قرار گرفته و از آن‌ها تصویربرداری شد. در شکل (۱) تصویر SEM نانوساختار TiO_2/SnO_2 نمایش داده شده است. این شکل مورفولوژی نمونه کلسینه شده در دمای $800^\circ C$ را نشان می‌دهد. تصاویر حاکی از نانوساختار بودن ذرات است. همه نمونه‌های نانوذرات کروی شکل با قطر کوچکتر از ۴۰ نانومتر هستند. از مقایسه TiO_2 خالص و آلاینده شده با SnO_2 در مس یابیم که سبب کوچکتر شدن اندازه نانوذرات می‌شود.

از فاز روتایل دارند بنابراین به آسانی تحت عملیات حرارتی به فاز روتایل تبدیل می‌شوند. این تحول وابسته به پارامترهای مختلف از قبیل اندازه اولیه ذرات، فاز اولیه، غلظت ناخالصی، واکنش جو، دمای پخت و غیره است. محاسبه ساختار نواری نشان داد که روتایل و آناز TiO_2 به ترتیب شکاف باند مستقیم و غیر مستقیم دارند. TiO_2 در حالت حجمی دارای گاف انرژی $3.2 eV$ (فاز روتایل) و $3.2 eV$ (فاز آناز) است. با کوچکتر شدن اندازه ذرات گاف اپتیکی TiO_2 به دلیل اثرات کوانتومی بزرگتر می‌شود [۱،۲].

SnO_2 با گاف بزرگ ($E_g = 3.6 eV$ ؛ $3.0 V$) به عنوان نیمه هادی مهم نوع N است و به خاطر خواص عالی الکتریکی از اهمیت بالایی برخوردار است [۳،۴].

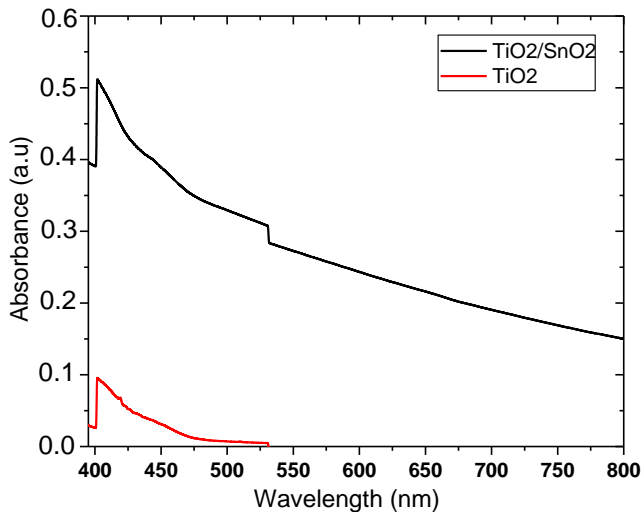
مطالعه پاشندگی دی الکتریکی $\epsilon(\omega)$ و تانژانت اتلاف می‌تواند معیاری از چگونگی رفتار میدان الکتریکی با ماده را به ما بدهد.

در این پژوهش ما به بررسی ثابت دی الکتریک نانوساختار TiO_2/SnO_2 سنتز شده بوسیله روش شیمیایی تحت عوامل مختلف شیمیایی و فیزیکی می‌پردازیم. هدف این کار پژوهشی، بررسی رفتار جذبی از طریق مطالعه $\epsilon(\omega)$ برای نانوساختار یک بعدی TiO_2 سنتز شده به روش ساده سل ژل که زیر مجموعه روش شیمیایی است، استفاده شده است.

روش تجربی

نانو ذرات تیتانیوم را از طریق روش شیمیایی بدین صورت سنتز می‌نماییم که ابتدا ۲ میلی لیتر تیتانیوم تترا کلراید $TiCl_4$ را به آهستگی قطره قطره در ۲۰ میلی لیتر اتانول در حال تکان خوردن در دمای اتاق اضافه می‌کنیم. محلول شفاف و زرد رنگی پس از افزودن تمام $TiCl_4$ بدست می‌آید. pH محلول در حدود ۱/۵- است. پس از تکان دادن محلول به مدت ۲۴ ساعت در هوا یک سل بی رنگ شکل می‌گیرد. پیش ماده به دست آمده به مدت ۵ ساعت پیر سازی شده، سپس آن را برای ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوتی قرار داده و در ادامه به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمای $80^\circ C$ خشک می‌شود. پیش ماده ژل خشک در مدت ۲ ساعت و در دمای $700^\circ C$ کلسینه می‌شود.

شکل (۳) طیف UV-Vis نانوساختار TiO_2 و ترکیب $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل جذب نور با افزایش غلظت SnO_2 افزایش چشمگیری یافته است. به عنوان مثال در طول موج ۴۵۰ نانومتر جذب تقریباً ۷۵ درصد افزایش داشته است.



شکل (۳): طیف جذبی نانوساختار TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ در دمای 800°C

برای تعیین تابع دی الکتریک، $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ ، (۵) بسامد از روابط زیر استفاده می‌نمایم [۵] که در این روابط R بازتابندگی، T ضریب عبور، A جذب نمونه، n ضریب شکست حقیقی، k ضریب خاموشی، λ طول موج، α ضریب جذب است. محاسبات با کُد MATLAB انجام شده و نتایج با استفاده از نرم افزار Origin6 رسم شده است.

$$R = 1 - A - T \quad (1)$$

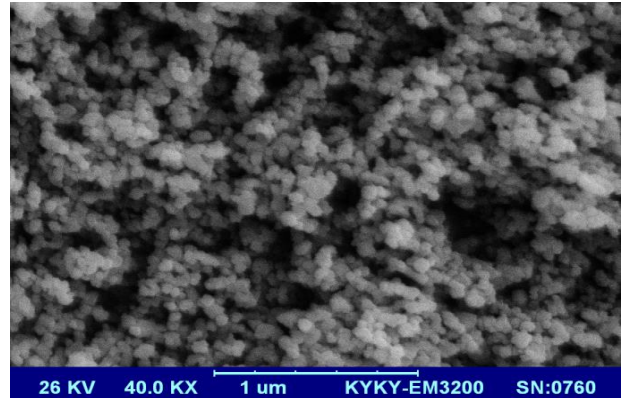
$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3)$$

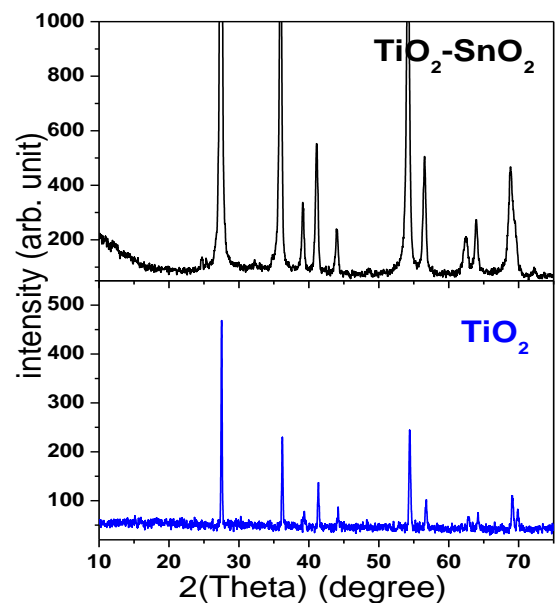
$$R(\lambda) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \quad \varepsilon'' = 2nk \quad (5)$$

با آنالیز اسپکتروفتومتر طیف جذبی و عبوری بدست آمده و با نوشتن برنامه مطلب طبق روابط (۱) تا (۵) قسمت موهومی تابع دی الکتریک ε'' محاسبه شده است.



شکل (۱): تصاویر SEM نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ در دمای 800°C را نشان می‌دهد.



شکل (۲): آنالیز XRD نانوساختار TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ در دمای 800°C

در شکل (۲) آنالیز XRD نانوساختار $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ با نسبت ترکیبی ۸:۱ با نمونه شاخص TiO_2 خالص مقایسه شده است. به طور واضح مشاهده می‌شود در نانوساختار $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ مانند TiO_2 در دمای 800°C بلورینگی شده است و قله‌های مشخصه روتایل به خوبی رشد داده شده است. نکته قابل ذکر دیگر این است با توجه به طیف های XRD برای نانوساختارهای $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ قله‌های مشخصه SnO_2 هم مشاهده می‌شود که تأییدی بر آلاینده شدن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم توسط ناخالصی های SnO_2 است.

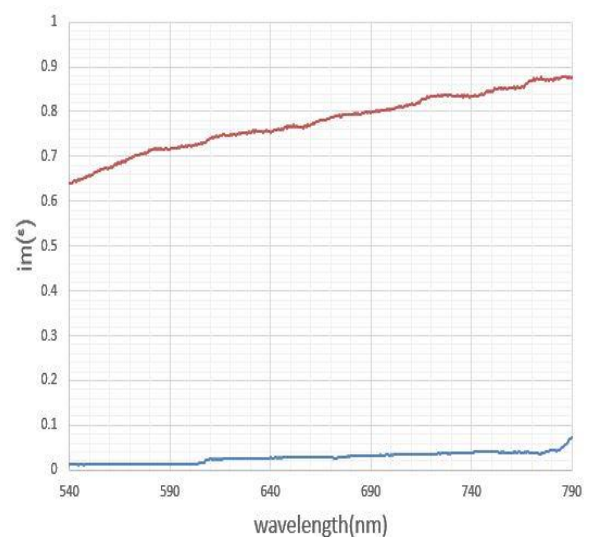
نتیجه‌گیری

در این مقاله ساختار $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ با روش سل-ژل سنتز شده است و با توجه به نمودار XRD این نانوساختار در فاز روتایل تشکیل شده و ساختار آن بلوری است. همچنین جذب نور توسط این نانوساختار نسبت به TiO_2 خالص افزایش چشمگیری داشته و به سمت طول موج های بلندتر پیش رفته است که پتانسیل زیادی برای استفاده از آن در سلول های خورشیدی دارا است. قسمت موهومی ثابت دی الکتریک در TiO_2 در ناحیه طول موج مرئی افزایش یافته همچنین با افزودن SnO_2 به عنوان ناخالصی قسمت موهومی ثابت دی الکتریک نسبت به TiO_2 خالص افزایش چشم‌گیری داشته است.

مرجع‌ها

- [1] Reagen, Brian O., and Michael Gratzel. "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ (2) Films." *Nature* 353.6346 (1991): 737.
- [2] Ramakrishna, G., and Hirendra N. Ghosh. "Optical and photochemical properties of sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS)-capped TiO₂ nanoparticles dispersed in nonaqueous solvents." *Langmuir* 19.3 (2003): 505-508.
- [3] Fu, Wuyou, et al. "Preparation and photocatalytic characteristics of core-shell structure TiO₂/BaFe₂O₇ nanoparticles." *Materials Letters* 60.21 (2006): 2723-2727.
- [4] Wang, Y. D., et al. "Synthesis and characterization of the composite of SnO₂ nanoparticles coated on SiO₂ microspheres." *Materials Chemistry and Physics* 107.2 (2008): 248-253.
- [5] Ch. Kittel; "Introduction to Solid State Physics"; 8th edition. John Wiley & Sons, Inc. (2005) chapter 15.
- [6] S. Kurian, H. Seo and H. Jeon; "Significant enhancement in visible light absorption of TiO₂ nanotube arrays by surface band gap tuning"; *The Journal of Physical Chemistry C* 117, (2013) 16811-16819

همانطور که از شکل (۴) نشان می‌دهد با افزایش طول موج برای نانوساختار TiO_2 خالص قسمت موهومی تابع دی الکتریک به طور یکنواختی افزایش می‌یابد. در نمونه $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ثابت دی الکتریک به بطور چشمگیری افزایش می‌یابد؛ این مطلب برخلاف انتظار مشاهده شده توسط محققین در اغلب ساختارهای دیگر این ماده است (می‌دانیم که جذب این ماده در ناحیه فرابنفش بسیار خوب است). طبق این نمودار در طول موج حدود 700nm (ناحیه مرئی، نور سبز) تا طول موج حدود 500nm (ناحیه مرئی، نور قرمز) جذب بطور خطی در حال افزایش است. همچنین در سال ۲۰۱۳ میلادی توسط کورین و همکارانش [۶] در آرایه‌های نانوساختار TiO_2 چنین نتیجه‌ای مشاهده شد. آنها علت این موضوع را به تغییر کوچک گاف نواری سطحی مرتبط دانستند.



شکل (۴): منحنی تغییرات قسمت موهومی نانو ساختار $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ سنتز شده به روش سل-ژل (نمودار سبز رنگ مربوط به TiO_2 و نمودار قرمز رنگ مربوط به $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ می‌باشد).