

## سنتز نانوذرات اکسید قلع آلاینده شده با اتم های روی و بررسی خواص اپتیکی و ساختاری آنها

اسمعیل وندی، سمیه<sup>۱</sup>؛ مرادیان، رستم<sup>۱</sup>؛ منوچهری، ایرج<sup>۱</sup>؛ غلامی، کتایون<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه رازی، باغ ابریشم، کرمانشاه

<sup>۲</sup> مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات اکسید قلع با تزریق درصد های مختلف ناخالصی روی به روش سل-ژل تهیه شدند. خواص ساختاری و بلورینگی نانوذرات با استفاده از طیف پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. و میانگین اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه دبی-شرر محاسبه گردید. خواص اپتیکی نانوساختارهای تهیه شده با طیف سنجی مرئی-فرابنفش بررسی شد و ریخت شناسی نانوذرات از تصاویر SEM تعیین گردید. نتایج نشان داد که تغییر درصد ناخالصی روی، بطور قابل توجهی بر ساختار، اندازه، مورفولوژی و خواص نوری نانوذرات تاثیر دارد. بطوریکه مقدار گاف را از ۳/۹۳ الکترون ولت تا ۳/۷۱ الکترون ولت کاهش داد.

## Synthesis Of Tin Oxide Nanostructures Doped With Zinc Atoms; Investigation Of Their Optical And Structural Properties

Esmailvandi, Somayeh<sup>1</sup>; Moradian, Rostam<sup>1,2</sup>; Manocheri, Iraj<sup>1,2</sup>; Gholami, Katauon<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of science, Razi university, Kermanshah

<sup>2</sup> Nanoscience and Nanotechnology Research Center, Razi university, Kermanshah

### Abstract

In this research, Tin oxide nanoparticles doped with different percentages Zn injections were prepared by sol-gel method. The structural properties and crystallinity of the nanoparticles were studied using X-ray diffraction (XRD). The mean particles size was calculated using Debye-Scherrer equation. Optical properties of the prepared nanostructures have been investigated using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopies. Morphology of nanoparticles was determined from SEM images. The results showed that change percentage of impurities Zn significantly influenced on the microstructure, size, morphology and optical property of the SnO<sub>2</sub> products. As the gap from 93/3 to 71/3 eV reduced electron volts.

PACS No.

بدلیل داشتن خواصی همچون انرژی گاف عریض و مستقیم (۳/۶eV) در دمای اتاق، شفافیت بالای الکتریکی، پایداری گرمایی و مکانیکی، رسانندگی بالا، رفتار پیزوالکتریکی و همچنین غیر سمی و ارزان قیمت بودن بسیار مورد توجه است. اکسید قلع در ساخت بازتاب کننده های گرمایی در سلول های خورشیدی [۲]، دستگاه های ایتوالکترونیکی و کاتالیست ها [۳] بکار برده می شود. همچنین گاف انرژی مستقیم و بزرگ و قابلیت آلاینده

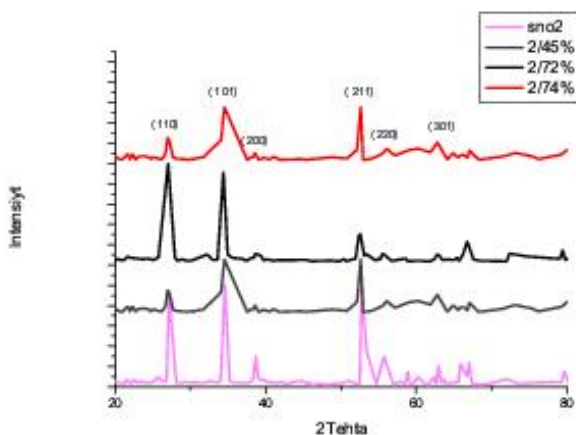
### مقدمه

گستره ی وسیع خواص شیمیایی و الکترونیکی اکسیدهای فلزی، آن ها را به ابزار مناسبی برای تحقیقات پایه ای و کاربردهای تکنولوژی تبدیل کرده است. اخیراً تزریق ناخالصی به نانوساختارهای نیم رسانا، مسیری موفق جهت تحقیق و بررسی اثر اصلاح کنندگی ناخالصی ها بر خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی نانوساختارها گشوده است [۱]. اکسید فلزی SnO<sub>2</sub>

همینطور به منظور بررسی ریخت شناسی نمونه ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده.

## نتایج و بحث

شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس برای نانوذرات اکسید قلع آلاینده شده با اتم روی که در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  پخت شده اند، آورده شده است. تمام قله های پراش در این شکل با ساختار روتیل تتراگونال در کارت استاندارد شماره ( JCPDS Card NO: 71-0652) مطابقت خوبی دارد. برای نمونه های  $\text{SnO}_2$  آلاینده شده با اتم روی هیچ فاز ثانویه ( $\text{Zn}$  or  $\text{ZnO}$ ) مشاهده نشد که این نشان از تبلور خالص و جانشینی روی در ساختار اکسید قلع است. همانطور که در شکل مشاهده می شود برای نمونه خالص اکسید قلع و نمونه های آلاینده شده ساختار تتراگونال تشکیل شد. با افزایش درصد ناخالصی شدت قله ها کاهش و در بعضی از قله ها پهنای پیک در نصف مقدار بیشینه (FWHM) افزایش یافته است. این امر به دلیل تغییر ساختار بلوری  $\text{SnO}_2$  می باشد و به این معناست که حتی اگر یون  $\text{Zn}^{+2}$  بطور منظم در شبکه موقعیت  $\text{Sn}^{+4}$  را اشغال کند، باز هم این ناخالصی باعث تولید نقص در سرتاسر بلور می شود و عدم تعادل بار ناشی از این نقص سبب تغییر استوکیومتری این مواد است.



بسیاری از مواد باعث شده است که اکسید قلع برای استفاده در حسگرهای گازی مناسب باشد [۴]. روش های سنتز در تعیین ریخت شناسی نانوذرات موثر است، از جمله روش های ساخت نانو ذرات اکسید قلع: سل-ژل [۵]، تبخیر شیمیایی [۶] و هیدروترمال [۷] است. در میان این روش ها روش سل-ژل به دلیل خلوص بالا، همگن بودن، اندازه کوچک ذرات تولید شده و همچنین ارزان بودن و توانایی در کنترل اندازه ذرات مناسب تر است. در این پژوهش نانو ذرات اکسید قلع آلاینده شده با اتم روی به روش سل-ژل ساخته شدند و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  ساختارهای بلوری نانوذرات تهیه شدند.

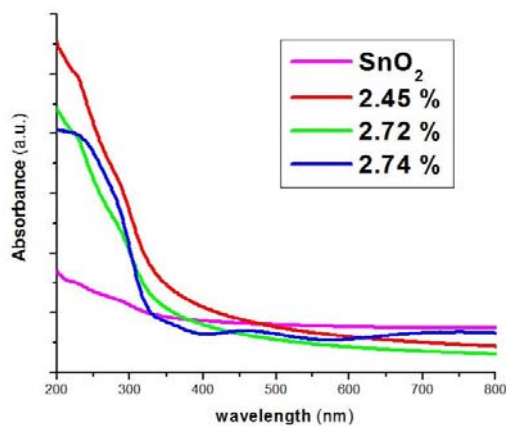
## مواد و روش تحقیق

نانوذرات اکسید قلع آلاینده شده با اتم روی با فرآیند سل-ژل تهیه شدند. بطوریکه ابتدا مقدار ۶ گرم  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب دی یونیزه حل گردید. سپس برای جلوگیری از هیدرولیز سریع قلع به محلول ۲ میلی لیتر اسید کلرید اضافه شد. بعد از آماده سازی محلول آنرا بر روی همزن مغناطیسی قرار داده و ۳ میلی لیتر محلول آمونیاک را بصورت قطره قطره به آن اضافه می شود. بلافاصله بعد از اضافه شدن آمونیاک رسوب سفید رنگی در ظرف محلول تشکیل میشود. محلول ها را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  پایدار می شوند. سپس مقادیر متفاوت از ناخالصی  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  که در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده، آرام آرام به محلول اولیه اضافه می شود. بدین ترتیب درصد های مختلف از اکسید قلع آلاینده شده با ناخالصی روی بدست می آیند. پس از افزودن محلول ناخالصی، به مدت ۲ ساعت محلول نهایی در همان دما روی همزن مغناطیسی به هم زدن ادامه می دهد. به منظور ته نشین شدن رسوب، محلول در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرد. سپس رسوب را با آب مقطر شستشو داده و آن را در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت در آون خشک می شود. سپس نمونه درون کوره به مدت ۲ ساعت در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  پخت می شوند.

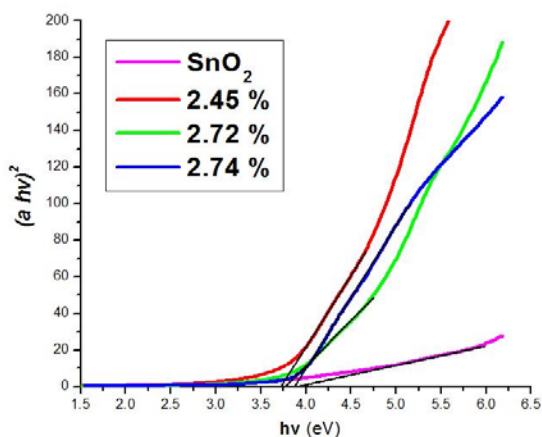
برای مشخصه یابی نمونه های بدست آمده از دستگاه XRD و برای تعیین طیف جذبی از دستگاه UV-VIS استفاده شد. و

نمونه	متوسط سایز XRD (nm)	متوسط سایز SEM (nm)	درصد ناخالصی	انرژی گاف (eV)
SnO <sub>2</sub>	۳۰	۱۱	۰	۳/۹۳eV
۲/۴۵٪	۴۲/۲۲	۳۹/۲۹	۲/۴۵٪	۳/۷۱eV
۲/۷۲٪	۵۵/۴۱	۵۵/۷۰	۲/۷۲٪	۳/۷۷eV
۲/۷۴٪	۵۱/۴۱	۵۰/۸۱	۲/۷۴٪	۳/۸۷eV

یکی از مفیدترین روش‌ها به منظور تحلیل نوری نانو ذرات، استفاده از طیف‌سنجی در ناحیه مرئی و فرابنفش امواج الکترومغناطیسی است. مشخصه‌های نوری نمونه‌ها از طیف‌های جذبی بدست آمد. طیف جذب نوری نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطورکه در شکل مشاهده می‌شود با تزریق ناخالصی روی، جذب در ناحیه مرئی کاهش یافته است.



شکل ۳: طیف جذب نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاینده شده با اتم روی.



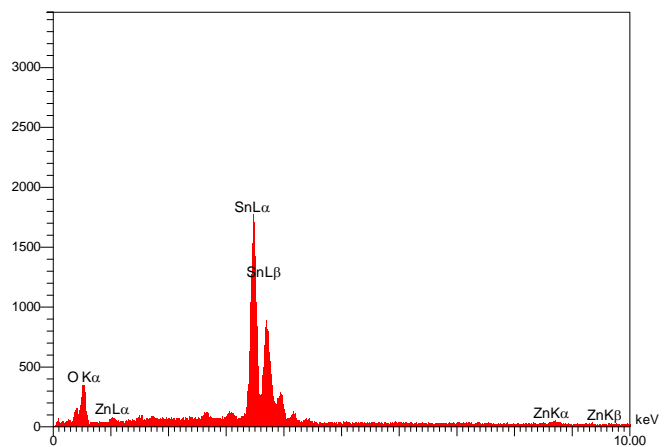
شکل ۴: نمودار گاف انرژی اپتیکی نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاینده شده با اتم روی.

شکل ۱: طیف پراش پرتو X نمونه‌های اکسید قلع تهیه شده با غلظت‌های مختلف اتم روی

با استفاده از داده‌های XRD بدست آمده ثابت‌های شبکه نمونه خالص  $a=4/738$  و  $c=3/188$  و آنگستروم و نمونه آلاینده  $a=4/737$  و  $c=3/185$  و آنگستروم اند. ثابت‌های شبکه نمونه آلاینده شده در مقایسه با ثابت‌های شبکه مرجع  $a=4/74$  و  $c=3/19$  کمی کوچکتر شده اند. این کاهش به این دلیل است که اتم روی با شعاع یونی  $0/62$  آنگستروم به جای قلع با شعاع یونی  $0/69$  آنگستروم در شبکه جایگزین شده است. که این کاهش ثابت‌های شبکه سبب افزایش چگالی در سلول واحد نمونه می‌گردد. علاوه بر این چگالی نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاینده شده با اتم روی به ترتیب  $6/995 \text{ gr/cm}^3$  و  $6/997 \text{ gr/cm}^3$  محاسبه شد، که نشان می‌دهد نانو ذرات آلاینده شده چگال‌تر از نانو ذرات خالص شده اند. متوسط اندازه ذرات با فرمول دبای شرر بدست آمد:

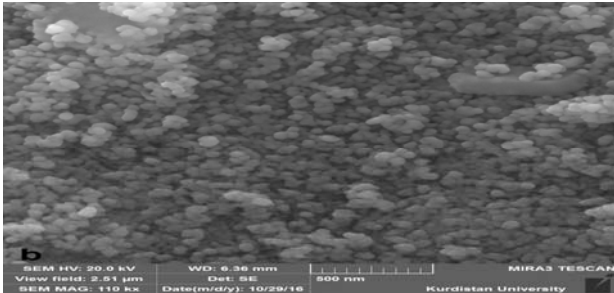
$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن و  $\theta$  زاویه پراکندگی است. متوسط اندازه محاسبه شده برای بلورک‌ها در جدول (۱) آمده است. در شکل ۲ بعنوان نمونه، آنالیز EDX نمونه ی  $2/74\%$  آمده است و نتایج مربوط به EDX نمونه‌ها در جدول شماره ۱ بیان شده است.



شکل ۲: آنالیز EDX اکسید قلع آلاینده شده با اتم روی با درصد  $2/74\%$

جدول ۱: متوسط سایز ذرات، درصد ناخالصی، انرژی گاف اکسید قلع آلاینده شده با اتم روی.



شکل ۵: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی اکسید قلع خالص، (b) نمونه آلاینده شده با غلظت ۲/۷۴٪

### نتیجه گیری

نانوذرات اکسید قلع آلاینده شده با اتم روی، بسادگی و در دمای پایین به روش سل-ژل تهیه شدند. طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات رشد بلوری خوبی را در ساختار تتراگونال نشان داد. اندازه متوسط نمونه ها از تصاویر SEM و محاسبه شده از طیف XRD و رابطه ی دبای-شرر مطابقت خوبی داشتند. بطوریکه متوسط اندازه نانوذرات در محدوده ی ۵۵-۱۱ نانومتر بود و با افزایش درصد ناخالصی ذرات بزرگتر شدند. با تزریق ناخالصی روی، گاف انرژی اپتیکی نمونه ها نسبت به نمونه بدون ناخالصی کاهش داشت که ناشی از افزایش متوسط اندازه نانوذرات است. این رفتار با کاهش جذب در ناحیه ی مرئی در طیف جذبی از آنالیز UV-Vis نیز منطبق است.

### مرجع ها

- [1] D. J. Norris, A. L. Efros, and S. C. Erwin, *Doped nanocrystals*, *Science*, **319**(2008), 1776.
- [۲] Gnanam, G., Rajendran, V., Preparation of Cd-doped SnO2 nanoparticles by sol-gel route and their optical properties, *Sol-Gel Sci Technol*, Vol. **56**, pp. 128-133, 2010.
- [۳] Zhuang, S., Xu, X., Pang, Y., Li, H., Yu, B., Hu, J., Variation of structural, optical and magnetic properties with Co-doping in Sn1-xCoxO2 nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. **327**, pp. 24-27, 2013.
- [4] Ansari S.G., Boroojerdian P., Sainkar S.R., "Grain Size Effects on H2 Gas Sensitivity of Thick Film Resistor Using SnO2 Nanoparticles", *Thin Solid Films*, Vol. **295**, pp. 271-276, 1997.
- [5] M.I.B. Bernardi, S. Cava, C.O. Paiva-Santos, E.R. Leite, C.A. Paskocimas, E. Longo, M. Bernardi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2911(2002).
- [۶] H.Rinnert, P.Miska, M.Vergnat, G. Schmerber, S. Colis, A.Dinia, D. Muller, G. Ferblantier, A. Slaoui, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 101908 (2012)
- [۷] J.R. Zhang, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* **87**, 10 (2004).
- [۸] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductores* (Dover Publications Inc., New York, 1971). P. 1971.

گاف انرژی اپتیکی مستقیم از رابطه ی: [۸]

$$\alpha h\nu = E_d (h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

قابل محاسبه است. در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون،  $E_d$  عددی ثابت و  $E_g$  گاف انرژی است. بنابراین گاف انرژی اپتیکی مستقیم با رسم نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون به دست می آید. بطوریکه مقدار گاف انرژی اپتیکی از برون یابی این نمودار در  $h\nu = 0$  مشخص می شود. شکل ۴ این نمودارها را برای تعیین گاف انرژی اپتیکی نانوذرات اکسید قلع در حضور ناخالصی روی، نشان می دهد و مقادیر آن در جدول ۱ آورده شده اند. با توجه به شکل گاف انرژی اپتیکی نانوذرات بدون حضور ناخالصی در حدود ۳/۹۳ الکترون ولت است که با تزریق ناخالصی تا ۳/۷۱ الکترون ولت کاهش یافته است. این حاکی از آنست که با افزایش درصد ناخالصی و کاهش گاف انرژی، اندازه سائز ذرات افزایش می یابد که با نتایج میانگین اندازه ذرات بدست آمده از XRD هم مطابقت دارد.

ریخت شناسی، توپوگرافی سطح و مشخصات ساختاری نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. شکل ۵ مربوط به نانو ساختارهای اکسید قلع بدون حضور ناخالصی و آلاینده شده با روی است. همانطور که در تصاویر مشخص است در نمونه های آلاینده شده، اتم روی بر مورفولوژی تأثیر داشته است و اندازه ذرات را بزرگتر کرده است. بطوریکه در جدول ۱ آورده شده است متوسط اندازه ذرات از ۱۱nm تا ۵۵nm افزایش داشته است. متوسط اندازه ذرات در تصاویر SEM و محاسبه شده از طیف XRD مطابقت خوبی دارند. همانطور که مشاهده شد افزایش متوسط اندازه ذرات سبب کاهش مقادیر گاف انرژی اپتیکی در نمونه های آلاینده شده نسبت به نمونه ی بدون ناخالصی نیز شد.

