

ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات اکسید قلع آلاییده با نیکل تهیه شده با فرایند سل -

ژل

شفیعی کاس احمدانی، مرضیه؛ مظلوم، جمال؛ اسمعیلی قدسی، فرهاد

گروه فیزیک، دانشگاه گیلان

چکیده

در این مقاله نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با نیکل به روش سل - ژل تهیه شدند. تاثیر میزان آلایش بر ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوذرات با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز، طیف بازتاب پخش و طیف فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نمونه‌ها ساختار تتراگونال با فاز روتیل دارند. همچنین اندازه بلورک با افزایش آلایش نیکل کاهش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهند که با افزایش آلایش نیکل اندازه ذرات کوچک می‌شود. طیف بازتاب پخش نشان می‌دهد که گاف نواری نانوذرات با افزایش نیکل کاهش می‌یابد. طیف فوتولومینسانس نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با نیکل قله‌هایی را در ناحیه‌های فرابنفش، مرئی و فروسرخ نشان می‌دهد.

Structural and optical characteristics of $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ nanoparticles prepared by sol-gel process

Shafiee kas ahmadani, marzieh; Mazloom, Jamal; Esmaili ghodsi, Farhad

Department of Physics, University of Guilan

Abstract

In this article pure and nickel doped tin oxide nanoparticles were prepared by sol-gel method. The effect of doping concentration on the structural, morphology and optical properties of nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and photoluminescence (PL) analysis. X-ray diffraction indicated that the samples have tetragonal rutile phase as well as particle size decreases with increasing Ni concentration. Scanning electron microscope images showed that particle size decreases with increasing of nickel content. Diffuse reflectance spectra showed that the band gap reduces by increasing nanoparticle size. Photoluminescence spectrum of pure and nickel doped tin oxide nanoparticles showed some peaks in the ultraviolet, visible and infrared regions.

مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعات وسیعی روی نانوذرات اکسیدی مانند TiO_2 ، CdO ، SnO_2 ، ZnO انجام گرفته است. در میان اکسید فلزات اکسید قلع (SnO_2) به دلیل داشتن گاف نواری پهن ($E_g=3.6\text{eV}$, $T=300\text{K}$)، شفافیت اپتیکی بالا، بازتابندگی قابل قبول در ناحیه فرسرخ، پایداری شیمیایی، واکنش کاتالیستی مناسب، زیست سازگاری خوب، ویژگی ترابرد الکترونی بالا، هزینه پایین و طول عمر زیاد کاربردهای مختلفی مانند الکترودهای رسانای شفاف، حسگر گازی، سلول‌های خورشیدی، کاتالیزور و ابزارهای الکترونیک نوری دارد [۱]. در میان روش‌های تهیه نانوذرات، روش سل-ژل به علت مزایای گوناگون آن از جمله سادگی، سنتز در دمای پایین، مصرف کم انرژی، عدم نیاز به خلا و آلودگی کم در دو دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق نانوذرات اکسید قلع آلاییده با نیکل برای اولین بار به روش سل-ژل آلی تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوذرات با استفاده از آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM، DRS و PL مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و استات نیکل چهارآبه ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش‌ماده برای تهیه محلول استفاده شدند. ابتدا مقدار معینی از کلرید قلع دوآبه در اتانول خالص به مدت ۲/۵ ساعت در دمای 80°C تحت عملیات رفلاکس قرار گرفت. برای بدست آوردن سل‌های آلاییده با نیکل مقدار مناسب از استات نیکل چهارآبه (متناسب با میزان آلایش ۵، ۷، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ درصد مولی) در مقدار معینی از اتانول خالص حل مدت ۱ ساعت تحت همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار گرفت. سل بدست آمده تحت دمای 100°C خشک شد،

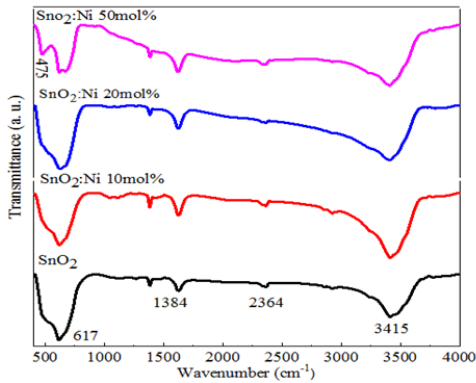
سپس برای دستیابی به ساختار بلوری مورد نظر به مدت ۱ ساعت در دمای 450°C در کوره قرار داده شد. جهت مشخصه‌یابی و تعیین ساختار بلوری نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با نیکل از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW1800 Philips با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.15405\text{nm}$) استفاده شد. تایید و تشخیص پیوندهای شیمیایی نانوذرات با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FTIR) توسط دستگاه Alpha-Bruker بررسی شد. بررسی مورفولوژی و نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه MIRA3TESCAN-XMU FESEM صورت گرفت. برای ویژگی اپتیکی نانوذرات از طیف‌سنج بازتاب پخشی، مدل S-4100 کمپانی scinco استفاده شد. طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه LS-55perkin Elmer مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی ساختاری

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها ساختار تتراگونال با فاز روتیل دارند. در تمامی نمونه‌ها قله مربوط به $2\theta=26/45^\circ$ بیشترین شدت را دارد که مربوط به راستای شبکه (۱۱۰) می‌باشد. با افزایش درصد آلایش نیکل قله‌ها پهن‌تر شده و به سمت زوایای کمتر جابه‌جا می‌شوند و نیز از شدت قله‌ها کاسته می‌شود که به دلیل جایگزینی یون‌های نیکل با یون‌های قلع با شعاع یونی بزرگتر در شبکه‌ی کریستالی اکسید قلع می‌باشد. همچنین برای آلایش با غلظت مولی ۵۰ درصد علاوه بر قله‌های اکسید قلع قله مربوط به اکسید

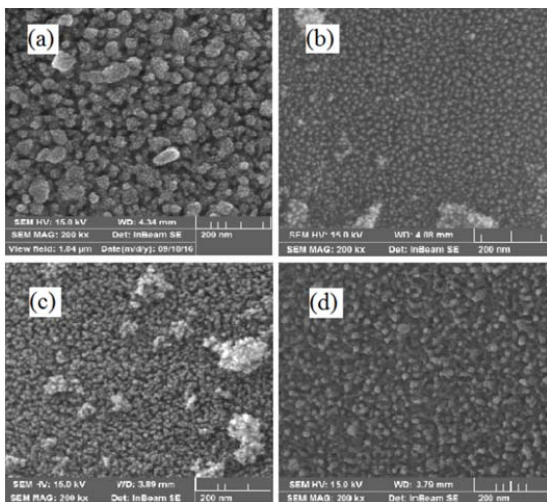
۱۶۲۴^۱ به ارتعاشات خمشی H-O و قله واقع در cm^{-1} ۳۴۱۵^۱ به ارتعاشات کششی O-H مربوط می‌شود. قله cm^{-1} ۲۳۶۴^۱ به علت جذب CO_2 از اتمسفر می‌باشد [۳]. قله cm^{-1} ۴۷۵ ناشی از نوسان کششی Ni-O است، که به وجود اکسید نیکل اشاره می‌کند.



شکل ۲: طیف تبدیل فوریه فرسرخ نانوذرات اکسید قلع خالص و آلیاژ نیکل

مورفولوژی نانوذرات

مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود نانوذرات کروی شکل می‌باشند. افزودن نیکل از تجمع نانوذرات جلوگیری می‌کند و با افزایش غلظت نیکل، اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد.

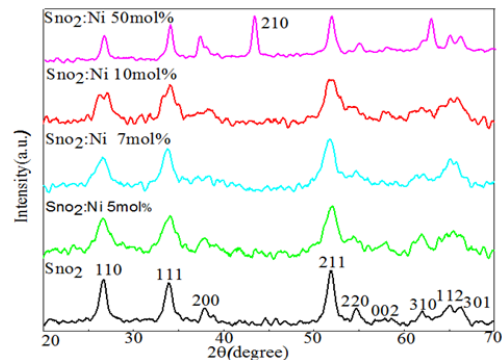


شکل ۳: تصاویر FESEM نانوذرات (a) خالص و (b) ۱۰، (c) ۲۰ و (d) ۵۰ درصد آلیاژ نیکل

نیکل با راستای شبکه (۲۱۰) نیز مشاهده می‌شود [۲]. اندازه‌ی بلورک با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، θ زاویه پراش، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه است. مقادیر محاسبه شده در جدول ۱ آمده است. پارامترهای محاسبه شده نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها با آلیاژ نیکل کاهش می‌یابد. روند تغییرات مشابهی در اندازه بلورک‌های نانوذرات اکسید قلع آلیاژ نیکل تهیه شده به روش رسوب‌گذاری مشاهده شد [۱].



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید قلع خالص و آلیاژ نیکل

جدول ۱: اندازه بلورکها و گاف نواری نانوذرات تهیه شده

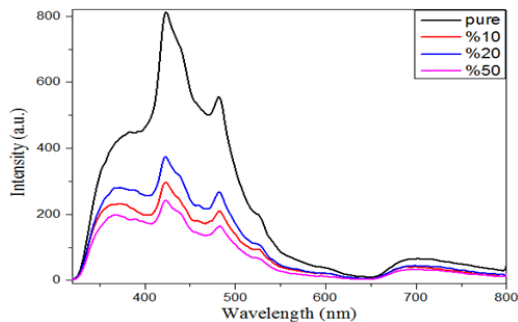
نمونه	٪۰	٪۵	٪۷	٪۱۰	٪۵۰
اندازه بلورک (نانومتر)	۸/۵	۵/۷	۵/۰	۴/۴	۱۱/۸
گاف نواری (الکترون ولت)	۳/۶۶	۳/۰۹	۳/۰۰	۳/۶۰	۲/۸۶

آنالیز ترکیبی و شیمیایی

برای تشخیص عامل‌های شیمیایی از طیف تبدیل فوریه فرسرخ استفاده شد. شکل ۲ طیف FTIR مربوط به نانوذرات اکسید قلع خالص و آلیاژ نیکل را در بازه cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ نشان می‌دهد. قله‌ی موجود در cm^{-1} ۶۱۷ مربوط به مد کششی پادمتقارن Sn-O-Sn و قله cm^{-1} ۱۳۸۴ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-O به دلیل گروه‌های COOH می‌باشد. قله cm^{-1}

ویژگی اپتیکی

قله 732 nm مربوط به آثار سطحی است که به بازترکیب الکترون‌های به دام افتاده در تهی‌جاهای اکسیژن نزدیک نوار ظرفیت با حفره‌های عمیق مربوط به قلع می‌باشد [۴].



شکل ۴: طیف فوتولومینسانس نانوذرات اکسید قلع خالص و آلیاژ

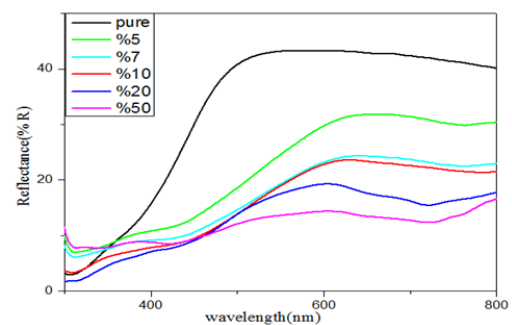
نتیجه گیری

نانوذرات اکسید قلع آلیاژ با نیکل با غلظت آرایش مختلف به روش سل-ژل تهیه شدند. نتایج بدست آمده از طیف پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نانوذرات ساختار تتراگونال با فاز روتیل دارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تغییر در مورفولوژی نمونه‌ها با افزایش غلظت آلیاژ را نشان می‌دهد. گاف نواری نانوذرات با افزایش غلظت نیکل کاهش می‌دهد. در طیف فوتولومینسانس، قله‌های ناشی از نقص‌ها و تهی‌جاهای اکسیژن مشاهده شد.

مرجع ها

- [۱] P. Pascariu (Dorneanu), A. Airinei, M. Grigoras, N. Fifere, L. Sacarescu, N. Lupu, L. Stoleriu; "Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped SnO_2 nanoparticles"; *Journal of Alloys and Compounds*, **668** (2016) 65–72.
- [۲] H. Zhou, B. Lv, Y. Xu, D. Wu; "Synthesis and electrochemical properties of NiO nanospindles"; *Materials Research Bulletin*, **50** (2014) 399–404.
- [۳] S. Nilavazhagan, S. Muthukumaran, M. Ashokkumar; "Microstructural and band gap exploration on Ni-doped SnO_2 nanoparticles co-doped with Cu"; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26** (2015) 3989–3996.
- [۴] P.S. Shewale, K.U. Sim, Y. Kim, J.H. kim, A.V. Moholkar, M.D. Uplane; "structural and Photoluminescence characterization of $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films deposited by advanced spray pyrolysis technique at low substrate temperature"; *Journal of luminescence*, **139** (2013) 113-118.

شکل ۴ طیف بازتابش پخشی نانوذرات اکسید قلع خالص و آلیاژ با نیکل در غلظت‌های مولی مختلف را نشان می‌دهد. گاف نواری مستقیم نانوذرات با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک محاسبه و در جدول ۱ گزارش شد. مشاهده شد که با افزایش غلظت نیکل گاف نواری به علت تشکیل ترازهای نقص میان گاف نواری کاهش می‌یابد. کاهش در گاف نواری با افزایش غلظت ناخالصی نیکل در نانوذرات اکسید قلع تهیه شده به روش رسوب‌دهی نیز گزارش شد [۱].



شکل ۵: طیف بازتابش پخشی نانوذرات اکسید قلع خالص و آلیاژ

شکل ۶ طیف فوتولومینسانس نانوذرات اکسید قلع آلیاژ با نیکل با طول موج برانگیختگی 310 nm را نشان می‌دهد. قله‌ی تیز در 427 nm برای تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود که مربوط به اندرکنش بین تهی‌جاهای قلع و تهی‌جاهای اکسیژن می‌باشد و قله 370 nm مربوط به انرژی 3.14 eV است که کوچک‌تر از گاف انرژی اکسید قلع می‌باشد و در ناحیه فرابنفش قرار دارد. با برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش یک حفره ایجاد می‌شود این حفره فعال توسط تهی‌جاهای اکسیژن جذب شده و یک تهی‌جای دوبار یونیزه تولید می‌کند، بازترکیب تهی‌جاهای دوبار یونیزه با الکترون‌های برانگیخته شده‌ی نوار رسانش پرتوی در این ناحیه منتشر می‌کند. قله 480 nm ناشی از نقص‌های به وجود آمده در حین تشکیل نانوذرات اکسید قلع می‌باشد.