

سنتز نانوذرات اکسید ایندیوم با ناخالصی قلع (ITO) به روش سل-ژل و بررسی خواص ساختاری آنها

سرحدی، رضا^۱؛ شاه طهماسبی، ناصر^۱؛ رضایی رکن آبادی، محمود^۲؛ باقری محقق، محمد مهدی^۳؛ مومنی لاریمی، زبیده^۱

^۱مرکز تحقیقات نانوفناوری دانشگاه فردوسی، مشهد

^۲گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی، مشهد

^۳گروه فیزیک، دانشگاه علوم پایه، دامغان

چکیده

در این گزارش اکسید ایندیوم با ناخالصی قلع (به نسبت ۱:۱۰) توسط روش سل-ژل و با کمک اتیلن گلیکول به عنوان عامل پلیمرسازو اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز در دماهای ۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ °C تهیه شد. آنالیزهای ساختاری توسط XRD تنها تشکیل فاز مکعبی اکسید ایندیوم را نشان می دهد. اندازه نانوذرات به کمک رابطه شرر تعیین شدند. تصاویر TEM نیز برای تحلیل مورفولوژی نانوذرات به کار گرفته شد. در نهایت نقش پارامترهای زمان بازپخت و دما روی تشکیل فاز و اندازه نانوذرات بررسی شد.

Synthesis of indium tin oxide nano particles by sol-gel method and their structural properties

^{1,2}Sarhaddi, Reza; Shahtahmasebi, Nasser^{1,2}; Rezaei Roknabadi, Mahmood²; Bagheri Mohagheghi, Mohammad Mehdi^{1,3} Momeni Larimi, Zobeideh^{1,2}

¹Nanotechnology Research Center of the Ferdowsi University, Mashhad

²Physics Department of the Ferdowsi University, Mashhad

³Faculty of Physics, Damghan University of Sciences, Damghan

Abstract

In this work indium tin oxide nanoparticles (1:10) were synthesized by sol-gel method with the aim of ethylene glycol and citric acid as the complex and polymer agents, respectively in the 350, 500, 650 °C sintering temperatures. The structural analysis by XRD diffraction confirmed cubic phase formation of indium oxide. Particles size was determined using Scherrer formula. TEM imaging was employed to confirm nano particles formation. The size of nano particles and Phase formation was controlled by parameters of sintering time and temperature.

PACS No.81

مقدمه

کامل بوده ولی در حالت غیر استوکیومتری، به عنوان یک نیم رسانا رفتار می کند. بر اساس محاسبات نظری- تجربی، دارای گاف انرژی مستقیم برابر با ۳/۷۵ eV و گاف غیرمستقیم برابر با ۲/۶ eV است [1]. در گذشته تحقیقات زیادی روی لایه های نازک ITO و جایگذاری آنها به روش های فیزیکی و شیمیایی انجام شده است. از جمله کاربرد های لایه های نازک ITO می توان به الکترودهای شفاف جهت استفاده در نمایشگرهای کریستال مایع (LCD)، نمایشگرهای پلاسما (PDP)، پنجره های با گسیل نور پایین،

اکسید ایندیوم یکی از ترکیبات بسیار مهم و صنعتی در گروه اکسیدهای رسانای شفاف نوع n می باشد. لایه های نازک اکسید ایندیوم با ناخالصی قلع (ITO) به خاطر رسانایی الکتریکی و شفافیت اپتیکی بسیار بالا، بطور وسیع در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته اند. اکسید ایندیوم بصورت پودرتک بلور و در شرایط عادی دارای ساختار مکعبی بیکیبایت است. ثابت شبکه آن برابر با ۱۰/۱۱۷ Å و یاخته یکه آن شامل ۸۰ اتم است، بطوریکه ساختار آن بسیار پیچیده می شود. در حالت استکیومتری عایق



کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۸۷

۳ تا ۷ شهریور ۱۳۸۷، دانشگاه کاشان



۲- رفلکس محلول در حمام روغن به مدت ۳ ساعت در دمای 120°C به منظور حرارت دهی غیرمستقیم و یکنواخت محلول جهت تهیه یک سل کاملاً شفاف و همگن.

۳- ریختن محلول رفلکس شده درون یک بشروقراردادن آن داخل حمام روغن جهت حرارت دهی غیرمستقیم به مدت ۲۴ ساعت در دمای حدود 90°C در پایان این مرحله ژل متخلخل شده و پف می کند.

۴- خارج کردن بشر حاوی ژل چسبناک از حمام روغن جهت حرارت دهی مستقیم روی هات پلیت در محدوده دمای 80°C تا 120°C به مدت ۴ ساعت تا آب، الکل و ترکیبات آلی دیگر آن کاملاً خارج شود. در نهایت برای خشک شدن کامل، ژل داخل کوره تحت دمای 250°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد.

۵- پودر نهایی بدست آمده از ژل خشک شده $26/265$ گرم بود. کل پودر ابتدا در دمای 350°C حرارت دهی شد. وزن پودر در پایان این مرحله $10/448$ گرم بود. بعد از تقسیم پودر به دو قسمت ۴ گرمی و یک قسمت ۲/۴ گرمی، برای مطالعه اثر دمای بازیخت بر روی اندازه نانو ذرات، پودرهای حاصله در دماهای 350 ، 500 و 650°C حرارت دهی شدند. مدت زمان حرارت دهی برای هر نمونه ۱ ساعت در نظر گرفته شد. کاهش وزن نسبی نمونه ها و رنگ نمونه ها در دماهای بازیخت مختلف، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. درصد کاهش وزن نسبی نمونه ها در دماهای بازیخت مختلف

دمای بازیخت (C)	وزن قبل از کلسینه کردن (gr)	وزن بعد از کلسینه کردن (gr)	رنگ پودر	درصد کاهش وزن نسبی
۳۵۰	۲۶/۲۶۵	۱۰/۴۴۸	خاکستری	۳۹/۷%
۵۰۰	۴	۱/۸۴۵	سبز مایل به سیاه	۴۶/۱۲%
۶۵۰	۴	۱/۴۶۵	زرد	۳۶/۶۲%

سلول های خورشیدی [2] و کاربرد در حسگرها [3] اشاره کرد. نانوذرات ITO با روشهای شیمیایی مختلفی تولید شده اند، از جمله: روش سل- ژل [4]، روش گرمایی [5]، روش رسوبی [6]، و روش امولسیون [7].

روش آزمایش

در این کار پژوهشی، از روش سل- ژل به دلیل سادگی کار و ارزان بودن برای سنتز نانوذرات استفاده شده است. عوامل موثر در روش سل- ژل عبارتند از: ماده پیشبرنده، عامل کمپلکس ساز، عامل پلیمر ساز و حلال. کمپلکس ساز عاملی است که به تشکیل کمپلکس ها کمک می کند. مولکولهای عامل کمپلکس دهنده با اربیتال های خالی کاتیونهای پیوند برقرار کرده و اصطلاحاً یک کی لیت تشکیل می دهند. نوع عامل کمپلکس دهنده به ماده پیشبرنده بستگی دارد. وجود عامل پلیمر ساز برای تشکیل ژل ضروری است. این عامل کی لیت ها را به هم می چسباند. حلال ماده ای است که از رسوب و تجمع ذرات ماده پیشبرنده در طول فرایند جلوگیری می کند و معمولاً بر اساس نوع ماده پیشبرنده انتخاب می شود. اکثراً همان عامل کمپلکس ساز به همراه گروههای الکلی مانند اتانول، بوتانول، ایزوپروپانول و یا آب وظیفه حلال را نیز انجام می دهد که هنگام حرارت دهی از محلول خارج می شود. در این گزارش نیترات ایندیوم آبدار بعنوان ماده پیشبرنده، اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز، اتیلن گلیکول به عنوان عامل پلیمر ساز و اتانول خالص بعنوان حلال مورد استفاده قرار گرفته است.

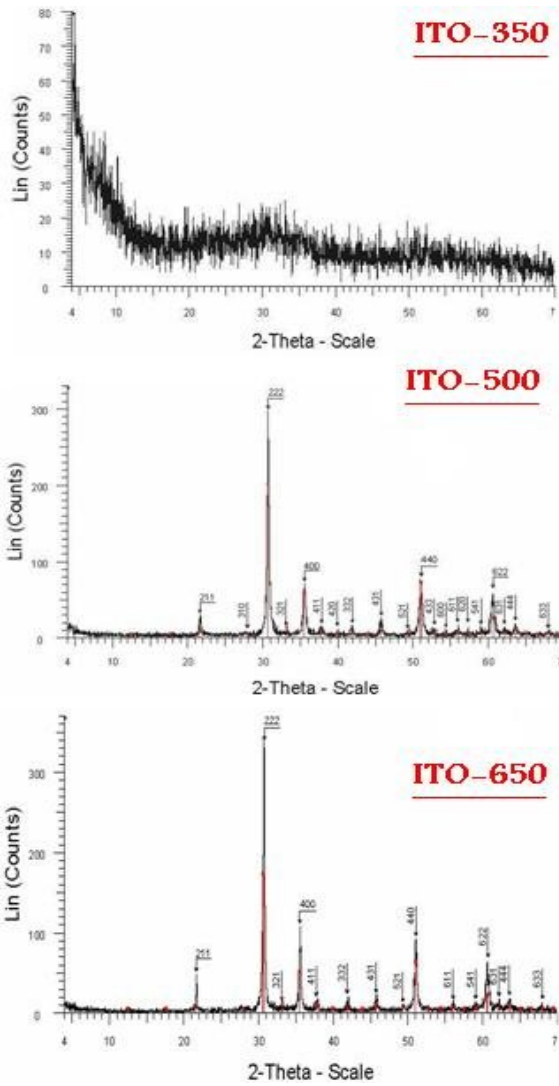
مواد تشکیل دهنده محلول اولیه:

۱۰ گرم نیترات ایندیوم ۵آبه، ۱۰۵ گرم کلرید قلع ۵آبه، ۵۰ میلی لیتر آب، ۵۰ میلی لیتر اتانول خالص، اتیلن گلیکول ۱۸ میلی لیتر و اسید سیتریک ۲۵ گرم. (نسبت اتمی In به Sn ۱۰ به ۱۰ انتخاب شد).

مراحل انجام شده برای تهیه نانو ذرات

۱- همزدن محلول در دمای 40°C به مدت ۴۰ دقیقه و تهیه محلول شفاف با $\text{pH}=4/8$.





شکل ۱: طیف XRD نانوذرات ITO در دماهای بازپخت مختلف.

در شکل ۲ اندازه متوسط نانو ذرات در شش جهت بلوری در دماهای بازپخت مختلف نشان داده شده است. در شکل ۳ نیز شدت قله ها برای شش قله اصلی (۲۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۴۰) و (۶۲۲) بر حسب دمای بازپخت نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه میشود، با افزایش دمای باز پخت نانو ذرات ، شدت قله ها بطور هماهنگ با یکدیگر افزایش می یابند، که در توافق با افزایش اندازه نانو ذرات در شکل ۱ است.

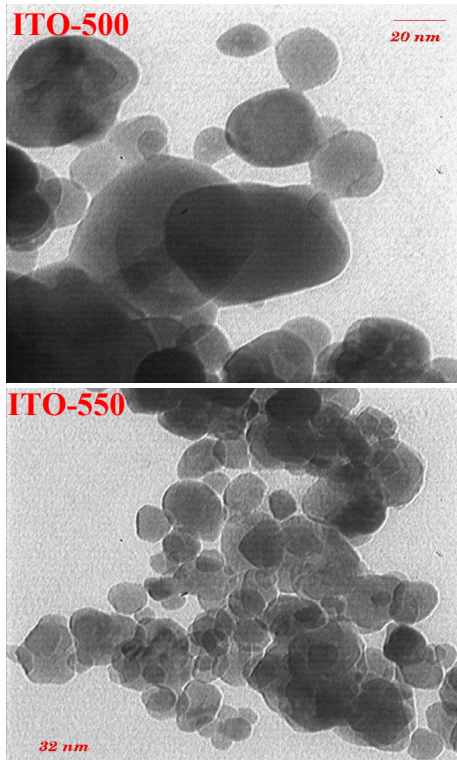
جهت تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش اشعه X مدل (D8 Advance Bruker) با مشخصات تیوپ (CuK α ($\lambda = 0.154056$ nm)) استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل LEO (912 AB)، مورفولوژی نانوذرات بررسی شدند.

اندازه گیری های آزمایشگاهی و نتایج

طیف XRD نانوذرات اکسید ایندیوم با ناخالصی قلع (شکل ۱) تشکیل فاز آمورف را برای نمونه ITO-350 نشان می دهد. در دماهای بازپخت بالاتر یعنی ITO-500, ITO-650، ساختار پودرها کاملاً بلوری و متناظر با ساختار مکعبی مشاهده می شود. همچنین در دمای بالاتر، شدت پیک های پراشی تقویت و تیزتر میشود، که مربوط به افزایش اندازه نانو بلورکها و تقویت نظم بلوری است. به کمک رابطه شرر $D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$ می توان اندازه نانوبلورک ها را محاسبه کرد که در این رابطه، λ طول موج بکاررفته، θ زاویه پراکندگی و β پهنای متوسط در نصف ارتفاع ماکزیمم می باشد. از طرف دیگر مشاهده می شود که با افزایش دمای بازپخت، شدت نسبی قله های اصلی بطور هماهنگ افزایش می یابد و این نشان می دهد که بطور کلی با افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط دانه ها در تمام جهت های بلوری افزایش می یابد. در جدول ۲ اطلاعات ساختاری، پهنای قله ها و اندازه متوسط نانوذرات از آنالیز پراش اشعه X برای شش قله اصلی (۲۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۴۰) و (۶۲۲) در دماهای بازپخت مختلف ارائه شده است.

جدول ۲: اطلاعات ساختاری، پهنای قله و اندازه متوسط نانو ذرات از آنالیز (XRD) برای شش قله در دماهای باز پخت مختلف.

hkl	2 θ (deg.)	Intensity Lin (Cps)	FWHM	(D) Particle mean size (nm)	Identification with (hkl) value
ITO-500					
211	21.584	31	0.213	37.98	In2O3-Cubic
222	30.657	289	0.29	28.42	In2O3-Cubic
400	35.511	70.1	0.347	24.05	In2O3-Cubic
440	51.053	74.5	0.416	21.17	In2O3-Cubic
622	60.654	58	0.3	30.72	In2O3-Cubic
ITO-650					
211	21.638	48.4	0.107	72.96	In2O3-Cubic
222	30.682	332	0.217	37.98	In2O3-Cubic
400	35.549	103	0.193	43.24	In2O3-Cubic
440	51.102	93.3	0.299	29.46	In2O3-Cubic
622	60.665	60.4	0.368	25.02	In2O3-Cubic



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات ITO در دماهای بازپخت مختلف.

نتیجه گیری

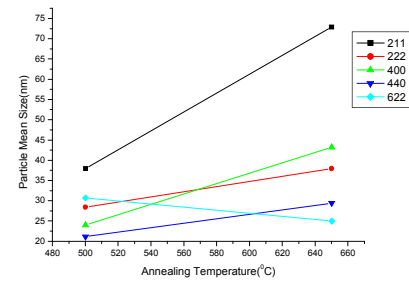
دمای بازپخت اثر بسیار مهمی بر روی اندازه نانو ذرات تهیه شده دارد، بطوریکه با انجام عملیات حرارتی مشاهده شده که اندازه نانوذرات روند افزایشی دارد. با توجه به تصاویر TEM، معلوم شد که تا زیر دمای بازپخت 400°C هنوز افزودنی های آلی مانند اسید سیتریک و اتیلن گلیکول حضور دارند. از این رو مناسب ترین دمای باز پخت برای اطمینان از حذف مواد افزودنی و دارا بودن اندازه کوچکتر نانو ذرات، دمای 500°C تا 600°C و به مدت یک ساعت می باشد.

سپاسگزاری

از همکاری آقای مسعود کریمی پور صمیمانه تشکر می کنم.

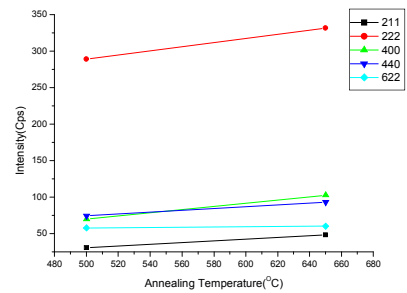
مراجع

- [1] A. Antony, M. Nisha, R. Manoj, M.K. Jayaraj, Appl. Surf. Sci. 225 (2004) 294.
 [2] D. H. Lee, K. D. Vuong, J. A. A. Williams, J. Fagan, R. A. Condrate, Sr. Wang and X. W. J. Wang, Mater. Res., 11, 895, (1996).



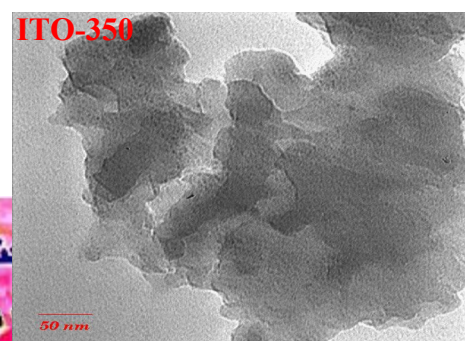
۲: مقایسه
نانو ذرات
حسب
باز پخت
قله اصلی

شکل
اندازه
بر
دمای
در شش



شکل ۳: مقایسه شدت بازتاب براگ بر حسب دمای باز پخت در شش جهت بلوری

برای مطالعه اثر دمای بازپخت بر روی شکل ساختاری و تعیین اندازه و توزیع نانوذرات ITO، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM نیز استفاده شد (شکل ۴). همانطور که در تصاویر TEM مشاهده میشود، بتدریج با افزایش دمای بازپخت، زمینه تیره ناشی از مواد افزودنی اسید سیتریک و اتیلن گلیکول کاهش یافته و وضوح نانوذرات بیشتر می شود. ضمناً در دماهای بالاتر اندازه نانو بلورکها افزایش می یابند که در توفیق با نتایج XRD می باشد. نانو ساختار شامل نانوذرات به شکل مقاطع مکعبی یا شبه کروی است که بصورت خوشه ای رشد کرده اند و اندازه نوعی ذرات در گستره ۱۰ تا ۴۵ نانومتر است.



- [3] N.G. Patel, P.D. Patel, V.S. Vaishnav, Sensors and Actuators B 96 (2003) 180.
 [4] S.J. Limmer, K. Takahashi, G. Cao, Proc. SPIE 5224 (2003) 25.
 [5] Z. Guisheng, X. Huarui, L. Chuntu, J. Inorg. Mater. 20 (2005) 479.
 [6] K.Y. Kim, S.B. Park, Mater. Chem. Phys. 86 (2004) 210.
 [7] P. Sujatha Devi, M. Chatterjee, D. Ganguli, Mater. Lett. 55 (2002) 205.