

مطالعه ویژگی‌های ساختاری، نوری و حس‌گری گازی نانوذرات اکسیدقلع آلیبده با آهن، سنتز شده به روش مایکروویو

سوسن منصوری، محمدرضا فدوی اسلام*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، سمنان، ایران

چکیده: در این پژوهش نانوذرات نیم‌رسانای اکسیدقلع آلیبده با آهن با نسبت مولی آهن به قلع ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد به روش مایکروویو سنتز شدند. ساختار بلوری، ریخت‌شناسی سطح، پیوندهای شیمیایی و ویژگی‌های نوری نمونه‌ها به‌وسیله پراش‌سنج پرتویکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و طیف‌سنجی (UV-vis) مطالعه شده است. آنالیز عنصرها به‌وسیله طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتویکس (EDAX) انجام شد. نتیجه‌های پراش پرتویکس نشان داد که نمونه‌ها بس‌بلور بوده و دارای قله‌های ارجح مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۱۱۲) و (۳۰۱) فاز SnO_2 با ساختار چهارگوشه روتیل هستند. افزایش تراکم ناخالصی آهن از صفر به سه درصد، سبب کاهش اندازه متوسط نانوبلورک‌ها از $23/53 \text{ nm}$ به $11/03 \text{ nm}$ ، کاهش اندازه دانه‌ها از 37 nm به 28 nm و افزایش حجم سلول واحد از $70/61 \text{ \AA}^3$ به $71/40 \text{ \AA}^3$ و گاف نوری از $3/13 \text{ eV}$ به $4/2 \text{ eV}$ می‌شود. نتیجه‌های آنالیز FTIR پیوند SnO_2 را در نمونه‌ها تأیید می‌کند. بررسی ویژگی‌های حس‌گری گاز اتانول به‌وسیله نمونه‌ها نشان داد که زمان پاسخ حس‌گرها در گستره $15/75 \text{ s}$ تا $38/85 \text{ s}$ هست. حس‌گر ساخته‌شده با نانوذرات با تراکم یک درصد آهن شرایط بهینه حس‌گری را از خود نشان داد.

واژگان کلیدی: نانوذرات اکسیدقلع، ناخالصی آهن، مایکروویو، حس‌گری گازی، اتانول

* m.r.fadavieslam@du.ac.ir

این ترکیب به‌دلیل ویژگی‌های خاص از جمله پایداری شیمیایی، فیزیکی و حرارتی، عدم سمیت، تحرک‌پذیری بالای الکترون‌ها و کارایی در گستره وسیع دمایی، گزینه مناسبی برای کاربردهای حس‌گری گازی است [۳ و ۴]. اصول کار حس‌گر گازی مقاومتی اکسیدقلع براساس برهم‌کنش سطح حس‌گر و گاز و تغییر حاملین بار ناشی از آن است [۴ و ۶]. از آن‌جا که ویژگی نانو مواد کامل به ریخت‌شناسی آن‌ها وابسته است، حساسیت حس‌گر می‌تواند به‌وسیله اندازه ریزساختار ذرات و آرایش آن‌ها، تحت تأثیر قرار گیرد [۴ و ۶]. با آرایش کردن می‌توان حساسیت، سرعت پاسخ‌دهی، پایداری مکانیکی و شیمیایی و گزینش‌پذیری حس‌گرها را افزایش

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر به‌کارگیری حس‌گرهای گازی مبتنی بر نیم‌رساناهای اکسیدفلزی مانند SnO_2 ، WO_3 ، NiO ، Cr_2O_3 ، Fe_2O_3 ، ZnO به‌طور گسترده موردتوجه قرار گرفته‌اند [۱ تا ۵]. مزایای این حس‌گرها ساخت ارزان، قابلیت کوچک‌سازی، قابل‌اعتماد بودن، کارایی ساده، مصرف انرژی پایین، حساسیت بالا و قابلیت آشکارسازی گونه‌های متفاوت گازها هستند [۴، ۶ تا ۸]. حس‌گر گازی بر پایه SnO_2 پایداری مناسب و کاربردهای عملی متنوعی دارد [۹]. اکسیدقلع یک نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری پهن و پایدار $3/6 \text{ eV}$ در 300 k و انرژی پیوند اکسیتونی $0/1 \text{ eV}$ است [۱، ۳ و ۴].

داد [۵]. برای بهبود حساسیت حس گری SnO_2 آن را با عناصر Al, Co, Ce, Mn و Zn آرایش داده‌اند [۷].

با استفاده از حس‌گرهای مقاومتی گازی بر پایه نیم‌رساناهای اکسیدفلزی می‌توان بسیاری از گازهای سمی و یا اشتعال‌پذیر از جمله مونوکسید کربن، خانواده الکل‌ها، هیدروژن و برخی از گازهای ساده و مرکب را آشکارسازی کرد [۱۰].

اتانول یک مایع بی‌رنگ، قابل اشتعال و فرار است که کاربردهای گسترده‌ای در داروسازی، صنایع شیمیایی، بهداشتی و آرایشی دارد [۱۱ و ۱۲]. حس‌گر گاز اتانول در حوزه‌های زیست‌پزشکی، شیمیایی، کنترل کیفیت مواد غذایی و نظارت زیست‌محیطی مورد نیاز است [۱۱].

ضرورت حس‌گری گاز اتانول به دلیل اثرهای مخرب تنفسی و سرطان‌زایی آن در غلظت‌های بیشتر از حد آستانه است [۱۳].

اکسیدقلع برای حس‌گری اتانول مناسب است و با آرایش می‌توان ویژگی‌های حس‌گری آن را بهبود بخشید [۱۲ و ۱۳]. در این راستا هدف این پژوهش سنتز و آرایش نانوذرات اکسیدقلع با آهن به روش مایکروویو و ارزیابی ویژگی‌های حس‌گری گاز اتانول به‌وسیله آن‌ها است.

۲- روش آزمایش

در این پژوهش از کلرید قلع پنج آبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به‌عنوان ماده مولد، نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) به‌عنوان ناخالصی، پلی‌وانیل پی رولیدن (PVP) به‌عنوان عامل کنترل‌کننده شکل ذرات و اتانول به‌عنوان حلال استفاده شد. نخست ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار کلرید قلع تهیه شد. افزون بر آن ۰/۰۵ g پلی وانیل پی رولیدن در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول به‌طور جداگانه حل شد. محلول PVP به‌آرامی به محلول اولیه افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در این مرحله آمونیاک (NH_3) به‌عنوان عامل رسوب به محلول افزوده شد تا pH محلول به هشت برسد. با هدف مطالعه و بررسی تأثیر آرایش نانوذرات با آهن، نیترات آهن با نسبت غلظت آهن به قلع مساوی یک، دو و سه درصد مولی به آن افزوده شد. نمونه‌های خالص و با ناخالصی یک، دو و سه درصد به‌ترتیب S_0 ، S_1 ، S_2 و S_3 نام‌گذاری شدند. در ادامه محلول‌های نهایی به مدت ۹ دقیقه در توان ۳۰۰ W تحت تابش مایکروویو با فرکانس ۲۴۵۰ MHz قرار داده شدند. پس از تابش دهی با هدف جداسازی نانوپودرها آن‌ها را

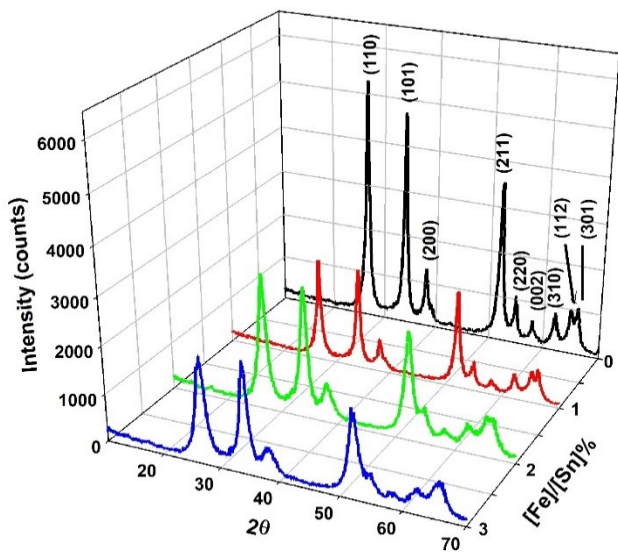
در دستگاه سانتیفریوژ در شرایط ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت پنج دقیقه قرار داده و سپس به‌وسیله آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه خشک شدند. در نهایت پودرها در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد باز پخت شدند.

برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتوایکس مدل D8 ADVANCE-BRUKER D8 استفاده شد. برای مطالعه ریخت‌شناسی سطح و آنالیز عنصری میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مدل TESCAN MIRA3 به‌کار گرفته شد. به‌منظور بررسی ویژگی‌های نوری از نورسنج دوگانه فراننفش-مری مدل LAMBADA25 استفاده شد. برای مطالعه گروه‌های عاملی نمونه‌ها از تبدیل دستگاه فوریه فروسرخ مدل RXL استفاده شد. به‌منظور مطالعه ویژگی‌های حس‌گری نانوذرات به روش مقاومتی، الکترودهای طلا روی زیرلایه شیشه‌ای به روش تبخیر حرارتی لایه‌نشانی شدند. سپس نانوذرات حل‌شده در اتانول روی الکترودها به‌وسیله سمپلر چکانده شد و لایه‌های نازکی از نانوذرات بر روی الکترودهای طلا تشکیل شد. با قرار دادن نمونه‌ها در داخل دستگاه حس‌گری، مقاومت لایه‌ها در شرایط گوناگون حس‌گری ارزیابی شد.

۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

شکل (۱) طیف‌های مقایسه‌ای XRD نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. نتیجه‌های پراش پرتوایکس نشان می‌دهند که نمونه‌ها دارای قله‌های مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۱۱۲) و (۳۰۱) فاز SnO_2 با ساختار چهارگوشه روتیل مطابق با کارت استاندارد JCPDS card: 41-1445 مربوط به گروه فضایی $P4_2/mnm$ با ثابت‌های شبکه $a = 4/738 \text{ \AA}$ و $c = 3/187 \text{ \AA}$ هستند [۱۴ تا ۱۷]. افزون بر آن در تمام نمونه‌ها بیشترین شدت قله مربوط به صفحه (۱۱۰) است [۱۴ تا ۱۶]. در طیف‌های XRD قله‌های مربوط به آهن، اکسیدهای آهن و یا فازهای دوتایی آهن و قلع مشاهده نشد [۱۴ تا ۱۶ و ۱۸]. نتیجه‌های XRD نشان داد که Fe^{3+} به‌طور سیستماتیک جانشین Sn^{4+} در ساختار SnO_2 شده است بدون آن‌که ساختار روتیل را تغییر دهد که می‌تواند به این دلیل باشد که شعاع Fe^{3+} برابر با ۰/۸ آنگستروم و Sn^{4+} برابر ۰/۷۴ آنگستروم است [۱۴، ۱۵، ۱۷ و ۱۸].



شکل ۱: مقایسه طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ به صورت تابعی از مقدار ناخالصی

جدول ۲: مشخصات شبکه برآمده از آنالیز XRD نمونه‌ها

نمونه	ثابت شبکه (a) (Å)	ثابت شبکه (c) (Å)	حجم سلول واحد (V) (Å ³)
S_0	۴,۷۲۴.۰	۳,۱۶۴.۰	۷۰,۶۱
S_1	۴,۷۵۰.۹	۳,۱۹۶.۵	۷۲,۱۵
S_2	۴,۷۲۴.۰	۳,۱۶۴.۰	۷۰,۶۱
S_3	۴,۷۳۷.۳	۳,۱۸۱.۶	۷۱,۴۰

میکروکرنش ناشی از تغییر شکل شبکه و اندازه‌ی نانو بلورک‌ها از رابطه هالدر واگنر [۲۳]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad (3)$$

به دست آمد. که در آن β_L و β_G به ترتیب پهن‌شدگی وابسته به توزیع‌های لورنتسی و گاوسی هستند. در روش هالدر واگنر، اندازه بلورک (D_{H-W}) و میکروکرنش شبکه از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (4)$$

که در آن ε میکروکرنش، $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$ و $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$ هستند. در این روش نمودار تغییرات $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2$ برحسب $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)$ مربوط به شدیدترین قله‌های صفحات (hkl) رسم می‌شود. اندازه بلورک‌ها از معکوس کردن شیب برازش خطی و میکروکرنش از ریشه عرض از مبدأ به دست آمده است (شکل ۲)

افزایش تراکم آهن شدت قله‌ها کاهش و پهنای آن‌ها افزایش یافت که می‌توان آن را به جانشانی Fe^{+3} در شبکه میزبان نسبت داد [۱۴، ۱۵، ۱۸ و ۱۹].

اندازه نانو بلورک‌ها از رابطه‌ی شرر [۲۰]:

$$D_s = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

به دست آمد که در آن $k=0.94$ و β پهنای در نیمه شدت قله (FWHM) و θ زاویه پراش قله ارجح است. نتیجه‌های محاسبه‌های اندازه بلورک‌ها در جدول (۱) ارائه شده است. مطالعه نتیجه‌های ارائه شده در جدول (۱) نشان می‌دهد که اندازه نانوبلورک‌ها با افزایش تراکم آهن کاهش یافته است [۱۶ تا ۱۹].

جدول ۱: مشخصات ساختاری برآمده از آنالیز XRD نمونه‌ها

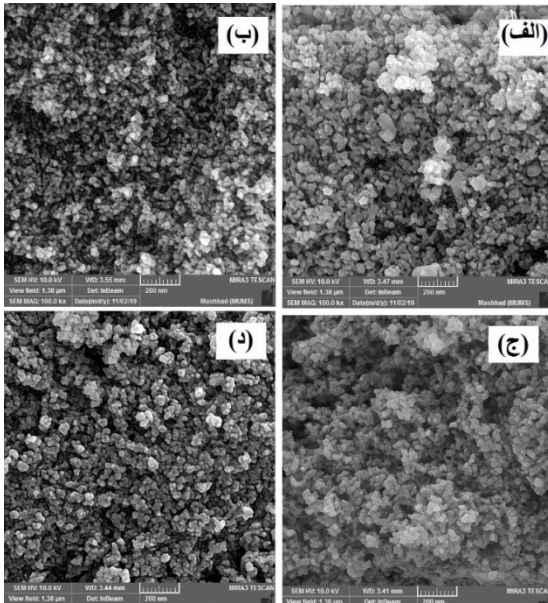
نمونه	(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	D_s (nm)	D_{H-W} (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
S_0	(۱۱۰)	۲۶,۶۹	۰,۲۹۵۲	۲۸,۸۷	۲۳,۵۳	۵,۳۲۵
	(۱۰۱)	۳۴,۰۱	۰,۴۴۲۸	۱۹,۵۹		
	(۲۱۱)	۵۱,۹۴	۰,۱۴۷۶	۶۲,۵۳		
S_1	(۱۱۰)	۲۶,۹۰	۰,۳۹۳۶	۲۱,۶۷	۲۱,۹۸	۶,۵۳۱
	(۱۰۱)	۳۴,۲۵	۰,۳۹۳۶	۲۲,۰۶		
	(۲۱۱)	۵۱,۹۷	۰,۲۴	۳۸,۴۶		
S_2	(۱۱۰)	۲۶,۶۶	۰,۱۹۶۸	۴۳,۳۳	۱۲,۲۳	۱۳,۱۶۸
	(۱۰۱)	۳۴,۱۳	۰,۷۱۸۱	۱۲,۰۹		
	(۲۱۱)	۵۲,۰۴	۰,۲۹۵۲	۳۱,۲۸		
S_3	(۱۱۰)	۲۶,۹۴	۰,۴۹۲	۱۷,۳۴	۱۱,۰۳	۲۱,۷۱۲
	(۱۰۱)	۳۴,۲۵	۰,۶۲۳۷	۱۳,۹۲		
	(۲۱۱)	۵۱,۸۶	۰,۴۹۲	۱۸,۷۵		

ثابت‌های شبکه در ساختار چهارگوشه با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آیند [۲۱]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

که در آن d با استفاده از رابطه براگ: $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n$ محاسبه می‌شود. ثابت‌های شبکه محاسبه شده در جدول (۲) ارائه شده است. مطالعه این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی حجم سلول واحد با افزایش تراکم آهن افزایش یافته است [۱۹ و ۲۲].

تصویرهای FE-SEM نمونه‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که ریخت نمونه‌ها به تقریب دانه‌ای است. متوسط اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های S_0 ، S_1 ، S_2 و S_3 به ترتیب ۳۷، ۳۱، ۲۹ و ۲۸ نانومتر هستند.

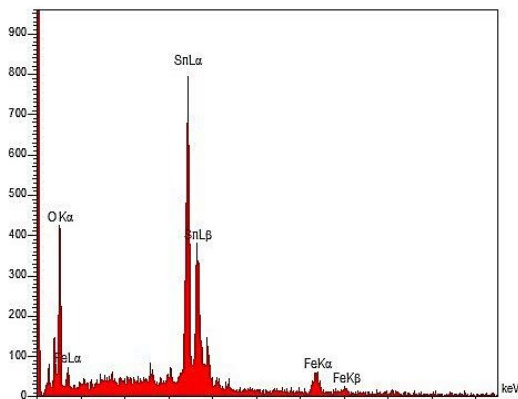


شکل ۳: تصویرهای FESEM نمونه‌های (الف) خالص، (ب) ۱٪، (ج) ۲٪ و (د) ۳٪ ناخالصی آهن.

نتیجه‌های آنالیز عنصری EDAX نانوذرات در جدول (۳) ارائه شده است. افزون بر آن طیف EDAX نمونه S_3 در شکل (۴) ارائه شده است. حضور ناخالصی آهن در شکل (۴) مشاهده می‌شود.

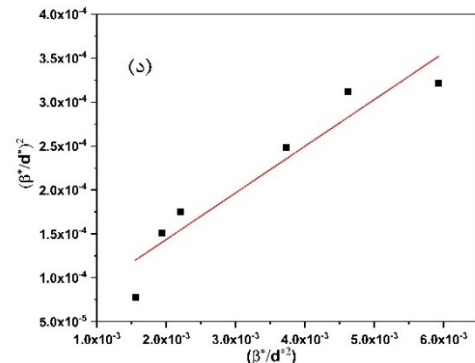
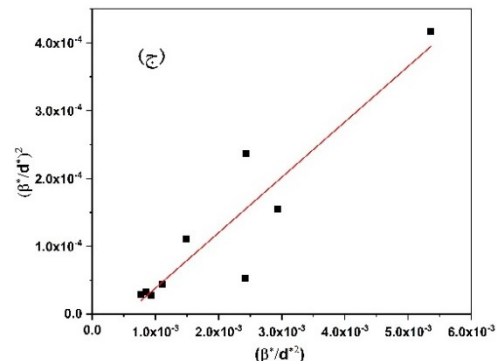
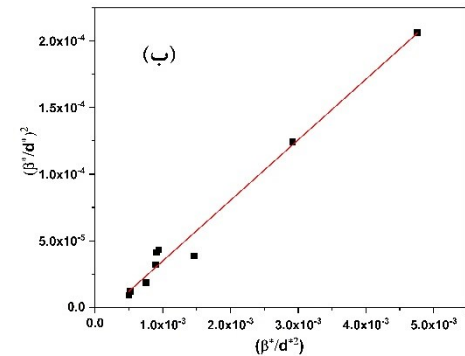
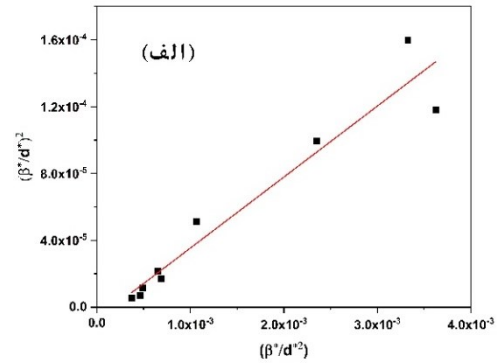
جدول ۳: نتیجه‌های آنالیز عنصری EDAX

Fe (A%)	O (A%)	Sn (A%)	نمونه
۰	۷۴	۲۶	S_0
۰٫۲۲	۷۶٫۲۸	۲۳٫۵	S_1
۰٫۵۱	۷۲٫۸۹	۲۶٫۶	S_2
۰٫۶۶	۷۷٫۱۹	۲۲٫۱۵	S_3

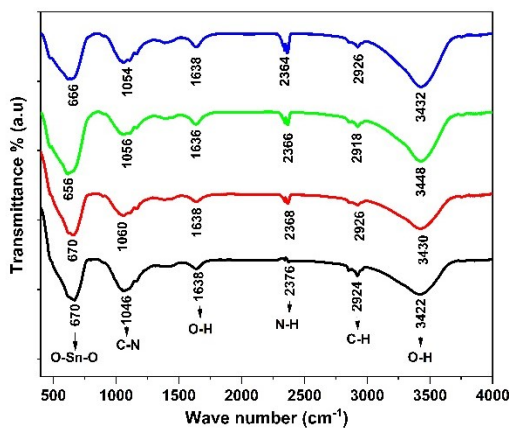


شکل ۴: طیف EDAX برای نمونه با نسبت ناخالصی آهن به قلع ۳٪

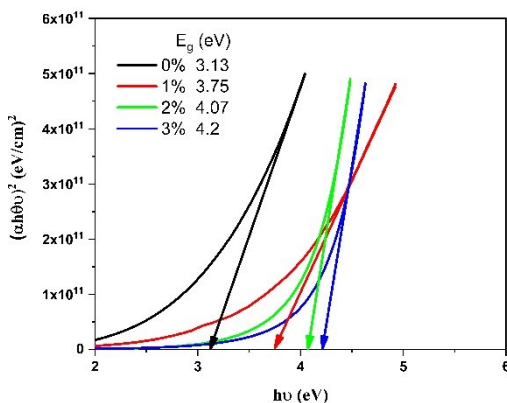
و نتیجه‌های آن در جدول (۱) ارائه شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که اندازه دانه‌ها با افزایش تراکم آهن کاهش یافته است [۱۵]. کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند. علامت مثبت کرنش نشان می‌دهد که ساختار در معرض کرنش کششی قرار گرفته است.



شکل ۲: نمودار تغییرات $\left(\frac{\beta_{hkl}^2}{d^*}\right)^2$ برحسب $\left(\frac{\beta_{hkl}^2}{d^*}\right)$ نمونه‌های (الف) خالص، (ب) ۱٪، (ج) ۲٪ و (د) ۳٪ ناخالصی آهن.



شکل ۵: طیف مقایسه‌ای FTIR نمونه‌های S_0, S_1, S_2, S_3



شکل ۶: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ نمونه‌های $SnO_2:Fe$ به صورت تابعی از مقدار ناخالصی آهن.

۳-۳- ویژگی حس‌گری گازی اتانول

حس‌گری گازی اتانول بر پایه واکنش شیمیایی بین سطح حس‌گر اکسیدقلع و مولکول‌های گاز اتانول است که سبب تغییر مقاومت الکتریکی حس‌گر می‌شود. هنگامی که اکسیدقلع در اتمسفر هوا قرار دارد، مولکول‌های اکسیژن با جذب الکترون‌ها باند رسانش اکسیدقلع تبدیل به O_2^- ، O^- و O^{2-} شده و در سطح دانه‌های اکسیدقلع جذب می‌شوند. این فرایند منجر به تشکیل لایه بار بر سطح دانه‌ها می‌شود که سبب افزایش سد پتانسیل و مقاومت الکتریکی آن‌ها می‌شوند. با قرار گرفتن حس‌گر در اتمسفر گاز اتانول یون‌های اکسیژن با مولکول‌های اتانول واکنش می‌دهند و الکترون‌های به دام افتاده به وسیله CO_2 و H_2O آزاد می‌شوند و به باند رسانش اکسیدقلع تزریق می‌شوند، این فرایند باعث کاهش سد پتانسیل و مقاومت الکتریکی می‌شود [۹، ۲۹ و ۳۰].

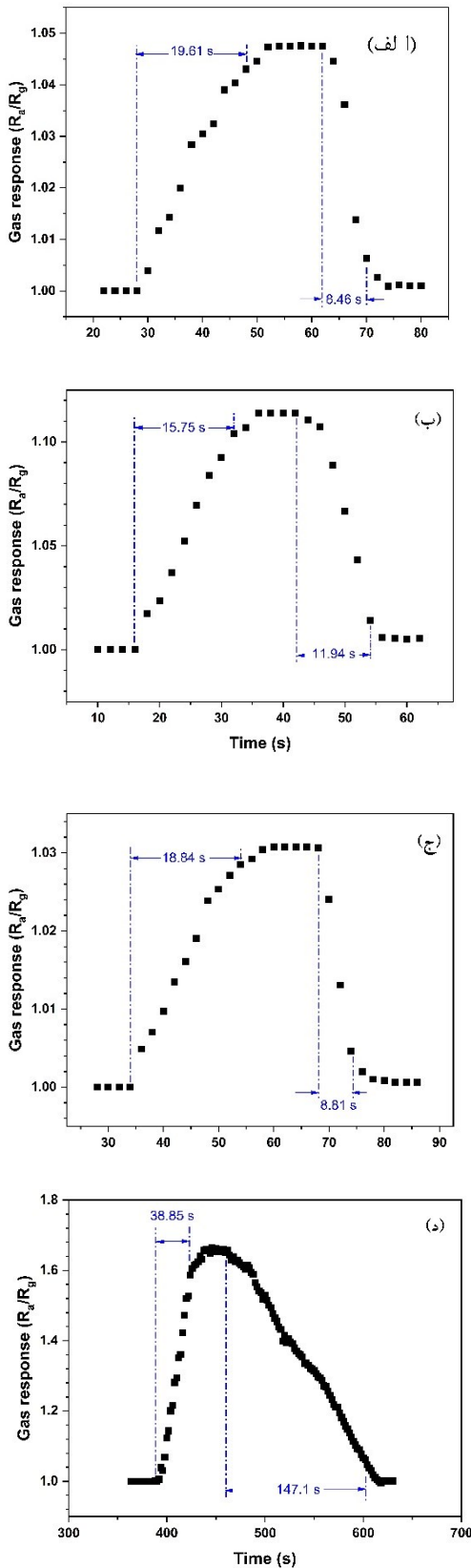
طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) فن مناسبی برای بررسی حضور گروه‌های OH و سایر گونه‌های آلی و معدنی است. طیف FTIR نانوذرات در شکل (۵) نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در حدود 3430 cm^{-1} مربوط به پیوندهای هیدروژنی ارتعاشات کششی O-H مولکول آب است، که احتمالاً به دلیل جذب آب به وسیله SnO_2 از محیط است [۱۵، ۲۱، ۲۴ و ۲۵]. شدت این قله‌ها با افزایش آهن به طور جزئی افزایش یافته است [۱۵]. قله‌ها در حدود 2356 cm^{-1} بنا به احتمال به دلیل جذب CO_2 محیط است [۲۴]. به دلیل ارتعاشات خمشی O-H که مربوط به آب باقیمانده در KBr است، قله‌هایی در حدود 1640 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۱، ۲۴ تا ۲۶]. در حدود 1057 cm^{-1} قله‌هایی مربوط به تغییر شکل آمونیاک وجود دارند [۲۱]. قله‌هایی نیز در حدود 670 cm^{-1} مشاهده می‌شوند که تشکیل فاز بلوری SnO_2 را تأیید می‌کند [۱۵ و ۲۵]، که مربوط به کشش نامتقارن O-Sn-O در SnO_2 است [۲۵ تا ۲۷]. این قله‌ها از تراکم گروه‌های هیدروکسیل تشکیل می‌شوند [۲۱]. نتیجه‌های آنالیز FTIR تشکیل اکسیدقلع و جانشانی آهن در شبکه میزبان را تأیید می‌کند.

۳-۲- ویژگی‌های نوری

تعیین گاف انرژی (مستقیم) براساس رابطه تاوک [۲۸]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ و محاسبه شیب نمودار مقدار گاف نوری به دست آمده است (شکل ۶). مطالعه نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش ناخالصی گاف نوری افزایش می‌یابد. رفتار افزایشی گاف نوری با افزایش تراکم ناخالصی به اثر محدودیت کوانتومی نسبت داده می‌شود، به طوری که کاهش اندازه نانو بلورک‌ها و دانه‌ها سبب افزایش گاف نوری می‌شود [۲۴]. همچنین، این رفتار را می‌توان به اثر بریشتان موس نیز نسبت داد، زیرا افزایش تراکم آهن سبب ازدیاد تراکم حامل‌های دهنده و جابه‌جایی سطح فرمی به سمت لبه نوار رسانش می‌شود که گاف نواری را افزایش می‌دهد [۲۲]. افزون بر این‌ها با افزایش تراکم آهن بلورینگی نانوذرات کاهش می‌یابد که سبب افزایش گاف می‌شود.



شکل ۷: نمودارهای تغییرات پاسخ برحسب زمان حس گرها بر پایه نانوذرات اکسیدقلع (الف) خالص، (ب) ۱٪، (ج) ۲٪ و (د) ۳٪ ناخالصی آهن.

براساس مکانیسم حس‌گری کنترل ساختار بلوری، اندازه دانه‌ها و ریخت‌شناسی نانوذرات اکسیدقلع نقش اساسی در جذب اکسیژن دارد [۹ و ۲۹]. به‌طوری‌که کاهش اندازه نانو بلورک‌ها و دانه‌ها باعث افزایش سطح مؤثر و جذب بیشتر اکسیژن و بهبود خواص حس‌گری می‌شوند [۹ و ۳۱].

بررسی ویژگی‌های حس‌گری گاز اتانول براساس تغییرات مقاومت حس‌گرها در حضور گاز اتانول با غلظت ۲۰۰۰ ppm و در دمای کاری ۳۰۰°C بررسی شد. پاسخ حس‌گر به‌صورت [۳۰]:

$$S = \frac{R_a}{R_g}$$

تعریف می‌شود که در آن R_g و R_a به‌ترتیب مقاومت حس‌گر در اتمسفر هوا و اتانول است. زمان پاسخ (t_{res}) مدت‌زمانی است که مقاومت حس‌گر به ۹۰٪ مقدار آن در اتمسفر گاز می‌رسد و زمان بازیابی (t_{rec}) مدت‌زمانی است که مقاومت حس‌گر به ۹۰٪ مقدار آن در اتمسفر هوا می‌رسد [۳۰]. منحنی تغییرات پاسخ حس‌گری حس‌گرها برحسب زمان در شکل (۷) و نتیجه‌های آن در جدول (۴) ارائه‌شده است. مطالعه شکل (۷) و نتیجه‌های حس‌گری نشان‌دهنده تغییر مقاومت حس‌گرها در اتمسفر گاز اتانول به‌دلیل واکنش حس‌گر با گاز است. افزون بر این نشان می‌دهد که زمان پاسخ حس‌گرها با افزایش تراکم ناخالص آهن روند کاهشی-افزایشی دارد. نتیجه‌های مشخصه‌یابی XRD و تصویرهای FESEM نشان می‌دهند که با افزایش تراکم آهن اندازه نانو بلورک‌ها کاهش می‌یابد و انتظار داریم زمان پاسخ کاهش یابد [۳۲]. از طرفی دیگر با افزایش تراکم آهن بلورینگی کاهش و گاف نوری افزایش می‌یابد که می‌تواند سبب افزایش زمان پاسخ شوند. بنابراین، مشاهده می‌شود نمونه با تراکم نسبت آهن به قلع ۱٪ شرایط بهینه حس‌گری را دارد.

جدول ۴: نتیجه‌های حس‌گری برآمده از مشخصه‌یابی حس‌گرها بر پایه نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	t_{res} (s)	t_{rec} (s)	$\left(\frac{R_a}{R_g}\right)_{max}$
S_0	۱۹٫۶۱	۸٫۴۶	۱٫۰۵
S_1	۱۵٫۷۵	۱۱٫۹۴	۱٫۱۱
S_2	۱۸٫۸۴	۸٫۸۱	۱٫۰۳
S_3	۳۸٫۸۵	۱۴۷٫۱	۱٫۶۶

نتیجه گیری:

نتیجه‌های بررسی الگوهای پراش به‌دست آمده از آنالیز XRD نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای ساختار بس‌بلوری فاز SnO₂ مربوط به ساختار چهارگوشه روتیل می‌باشند. با افزایش تراکم ناخالصی آهن اندازه نانو بلورک‌ها و اندازه دانه‌ها روند کاهشی دارند. گاف نوری نانوذرات نیز با افزایش تراکم آهن روند افزایشی دارد به‌طوری که از ۳/۱۳ eV برای نمونه خالص به ۴/۲ eV برای نمونه با تراکم ناخالصی سه درصد می‌رسد. نتیجه‌های حس‌گری گاز اتانول نشان داد که حس‌گر ساخته‌شده با نانوذرات با تراکم ناخالصی یک درصد مناسب‌ترین ویژگی حس‌گری را از خود نشان می‌دهد.

مراجع

[1] W. Tan, X. Ruan, Q. Yu, Z. Yu, X. Huang, "Fabrication of a SnO₂-Based Acetone Gas Sensor Enhanced by Molecular Imprinting," *Sensors*, 15, 352-364, 2014.

[2] S. Liang, J. Li, F. Wang, J. Qin, X. Lai, X. Jiang, "Highly sensitive acetone gas sensor based on ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 923-927, 2017.

[3] R. Abdelghani, H. Shokry Hassan, I. Morsi, A.B. Kashyout, "Nano-architecture of highly sensitive SnO₂-based gas sensors for acetone and ammonia using molecular imprinting technique," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 297, 126668, 2019.

[4] X. Kou, N. Xie, F. Chen, T. Wang, L. Guo, C. Wang, Q. Wang, J. Ma, Y. Sun, H. Zhang, G. Lu, "Superior acetone gas sensor based on electrospun SnO₂ nanofibers by Rh doping," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 861-869, 2018.

[۵] ح. سالار آملی، م. محرم زاده، "ساخت حس‌گر رطوبت بر پایه نانوذرات اکسیدقلع و گرافیت به روش اسپری پیرولیز،" *نانومقیاس*، ۴، ۳۲۰-۳۱۱، ۱۳۹۶.

[6] H. Wang, Y. Qu, Y. Li, H. Chen, Z. Lin, "Effect of Ce⁺³ and Pd⁺² Doping on Coral-Like Nanostructured SnO₂ as Acetone Gas Sensor," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 1858-1862, 2013.

[7] L.K. Bagal, J.Y. Patil, K.N. Bagal, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi, "Acetone vapour sensing characteristics of undoped and Zn, Ce doped SnO₂ thick film gas sensor," *Materials Research Innovations*, 17, 98-105, 2013.

[8] F. Rabiei, M.E. Ghazi, M. Eizadi Fard, "Investigation of sensing properties of cobalt doped nickel-ferrite nanostructures synthesized by microwave method," *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 23 (2016) 689-698

[9] Y. Li, N. Chen, D. Deng, X. Xing, X. Xiao, Y. Wang, "Formaldehyde detection: SnO₂ microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 264-273, 2017.

[۱۰] ن. جمال پور، م. قاسمی، و. سلیمانیان، "مقایسه خواص اپتوالکترونیکی لایه‌های نانوساختار SnO₂، In₂O₃ و ITO جهت حس‌گری اتانول،" *نانومقیاس*، ۴، ۳۳۰-۳۲۱، ۱۳۹۶.

[11] P. Salimi Kuchi, H. Roshan, M.H. Sheikhi, "A novel room temperature ethanol sensor based on PbS:SnS₂ nanocomposite with enhanced ethanol sensing properties," *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152666, 2020.

[12] M. Asgari, F.H. Saboor, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, "SnO₂ decorated SiO₂ chemical sensors: Enhanced sensing performance toward ethanol and acetone," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 68, 87-96, 2017.

- [19] S. Sambasivam, B.C. Choi, J.G. Lin, "Intrinsic magnetism in Fe doped SnO₂ nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 199-203, 2011.
- [20] A. Arabkhorasani, E. Saievar-Iranizad, A. Bayat, "Investigation of Thickness Effect of Films on Performance of Dye Sensitized Solar Cell Based on ZnO and SnO₂ Nanoparticles," *Nanomeghyas*, 2, 133-169, 2015.
- [21] T. Amutha, M. Rameshbabu, S. Sasi Florence, N. Senthilkumar, I. Vetha Potheher, K. Prabha, "Studies on structural and optical properties of pure and transition metals (Ni, Fe and co-doped Ni-Fe) doped tin oxide (SnO₂) nanoparticles for anti-microbial activity," *Research on Chemical Intermediates*, 45, 1929-1941, 2019.
- [22] M. Sharma, S. Kumar, R.N. Aljawfi, S. Dalela, S.N. Dolia, A. Alshoabi, P.A. Alvi, "Role of Fe-Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of SnO₂ Nanoparticles," *Journal of Electronic Materials*, 48, 8181-8192, 2019.
- [23] M.A. Tagliente, M. Massaro, "Strain-driven (002) preferred orientation of ZnO nanoparticles in ion-implanted silica," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266, 1055-1061, 2008.
- [24] S. Nilavazhagan, S. Muthukumaran, "Investigation of optical and structural properties of Fe, Cu co-doped SnO₂ nanoparticles," *Superlattices and Microstructures*, 83, 507-520, 2015.
- [25] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, M. Parthibavarman, A.R. Phani, V.N. Singh, B.R. Mehta, "Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO₂ nanoparticles," *Materials Letters*, 63, 896-898, 2009.
- [13] M. Kumar, V. Bhatt, A.C. Abhyankar, J. Kim, A. Kumar, S.H. Patil, J.-H. Yun, "New insights towards strikingly improved room temperature ethanol sensing properties of p-type Ce-doped SnO₂ sensors," *Scientific Reports*, 8, 8089, 2018.
- [14] N. Lavanya, C. Sekar, S. Ficarra, E. Tellone, A. Bonavita, S.G. Leonardi, G. Neri, "A novel disposable electrochemical sensor for determination of carbamazepine based on Fe doped SnO₂ nanoparticles modified screen-printed carbon electrode," *Materials Science and Engineering: C*, 62, 53-60, 2016.
- [15] W. Ben Haj Othmen, B. Sieber, H. Elhouichet, A. Addad, B. Gelloz, M. Moreau, S. Szunerits, R. Boukherroub, "Effect of high Fe doping on Raman modes and optical properties of hydrothermally prepared SnO₂ nanoparticles," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 77, 31-39, 2018.
- [16] S. Ferrari, L.G. Pampillo, F.D. Saccone, "Magnetic properties and environment sites in Fe doped SnO₂ nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, 177, 206-212, 2016.
- [17] W. Ben Haj Othmen, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Férid, "Study of charge transport in Fe-doped SnO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 52, 46-54, 2016.
- [18] F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, I. Gonzalez, L.C.C.M. Nagamine, W.A.A. Macedo, P.C. Morais, "Fe doping effect on the structural, magnetic and surface properties of SnO₂ nanoparticles prepared by a polymer precursor method," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 55002, 2016.

- [32] Q. Zhou, W. Chen, L. Xu, R. Kumar, Y. Gui, Z. Zhao, C. Tang, S. Zhu, "Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO₂ nanomaterials," *Ceramics International*, 44, 4392-4399, 2018.
- [26] J. Kaur, J. Shah, R.K. Kotnala, K.C. Verma, Raman spectra, "photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped SnO₂ nanoparticles," *Ceramics International*, 38, 5563-5570, 2012.
- [27] A.R. Babar, S.S. Shinde, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, "Electrical and dielectric properties of co-precipitated nanocrystalline tin oxide," *Journal of Alloys and Compounds*, 505, 743-749, 2010.
- [28] M. Jafari, H. Eshghi, "An Investigation on the Physical Properties and Photoconductivity Effect of CuO Nanostructures Prepared by Thermal Oxidation Route," *Nanomeghyas*, 6, 11-18, 2019.
- [28] E. Ghaleghafi, M. Rahmani, "Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of MoO₃ thin films," *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 27, 475-486, 2019.
- [29] S. Habibzadeh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, "CO and ethanol dual selective sensor of Sm₂O₃-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave-induced combustion," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144, 131-138, 2010.
- [30] W. Zhang, B. Yang, J. Liu, X. Chen, X. Wang, C. Yang, "Highly sensitive and low operating temperature SnO₂ gas sensor doped by Cu and Zn two elements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 829-989, 2017.
- [31] W.X. Jin, S.Y. Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, "One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nanoflowers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 171-180, 2015.



Study of structural, optical and gas sensor properties, tin oxide nanoparticles doped with iron synthesized by microwave method

S.Mansoori, M.R. Fadavieslam*

School of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract: In this study, iron-doped tin oxide semiconductor nanoparticles with an iron to tin mole ratio of 0, 1, 2 and 3% synthesized by microwave method. The crystal structure, surface morphology, chemical bonds, and optical properties of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), infrared fourier transform spectroscopy (FTIR), and UV-Vis spectroscopy. Elements analysis was performed by EDAX. The X-ray diffraction results showed that the samples were polycrystalline, and have the preferred peaks of plates (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), and (301) SnO₂ phase with rutile rectangular structure. Increasing the iron impurity density from zero to three percent causes the reducing average size of nanocrystals from 23.53 to 11.03 nm, reducing grain size from 37 to 28 nm, and increasing unit cell volume from 70.61 to 71.40 Å³ and the optical band gap from 3.3 to 4.2 eV. The results of FTIR analysis confirm the SnO₂ bond in the samples. Investigation of the sensing properties of ethanol gas by the samples showed that the response time of the sensors is in the range of 15.75 to 38.85 s. The sensor made with nanoparticles with a concentration of 1% iron exhibited optimum sensing conditions.

Keywords: Tin Oxide Nanoparticles, Iron Impurity, Microwave, Gas sensor, Ethanol