

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده: فیزیک و مهندسی هسته ای

گروه: نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد نانو ساختاری SnO_2 آرایش شده با Mn و مطالعه خواص آنها

سمیه هادیلو

استاد راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد، دکتر محمد ابراهیم قاضی

بهمن ۱۳۹۶

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سمیه هادیلو

تحت عنوان: رشد نانو ساختاری SnO_2 آلایش شده با Mn و مطالعه خواص آنها

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم بہ:

پدر بزرگوارم کہ بہ من آموخت در برابر سختی ہا ایستادگی کنم

مادر مہربانم، دریای بی کران فداکاری و عشق کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود و وجودش برایم ہمہ مہر

و ہمسر خوب و عزیزم، پناہ حسنی ام و امید بودم

کہ در تمام مراحل زندگی پشتیبان و یاور و حامی من بودہ اند.

مشکر و قدردانی

پاس ایزدمنان را که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم برسم و شکر گذار تمام نعمت

بایش، هستم.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و زحمات بی دریغ جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد

و دکتر محمد ابراهیم قاضی صمیمانه شکر و قدردانی نمایم.

همچنین از زحمات بی منت جناب آقای عسکری، کارشناس محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فزریک

دانشگاه صنعتی شاهرود کمال شکر را دارم. در پایان از خانواده عزیزم برای بهرامی و صبرشان و از همسر

خوبم به پاس حمایت و دلگرمی اش شکر میکنم.

تعهد نامه

اینجانب سمیه هادیلو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد نانو ساختاری SnO_2 آلاینش شده با Mn و مطالعه خواص آنها با راهنمایی آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه یج نوع مدرک یا امتیازی در ه یج جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

تن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

در این پایان نامه ابتدا لایه های نازک SnO_2 خالص و آلائیده با Mn با روش اسپری پیرولیز تهیه شدند. سپس خواص ساختاری، طیف رامان، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی و همچنین مورفولوژی سطح لایه ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی طیف های پراش اشعه X نمونه ها نشان داد لایه ها بس بلوری بوده و دارای فاز چهار گوشه روتایل هستند. تحلیل داده های XRD نشان داد که اندازه متوسط بلورک ها در نمونه بدون آلائش بزرگتر بوده و با افزایش ناخالصی منگنز اندازه متوسط بلورک ها کاهش یافت. مورفولوژی سطح لایه ها نشان داد که لایه ها از دانه های بهم چسبیده، کروی و نسبتاً یکنواختی تشکیل شده اند و تصویر سطح مقطع لایه ها نشان داد که ضخامت لایه ها حدود ۴۰۰ نانومتر می باشد. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که لایه های آلائیده همچنان از شفافیت خوبی در ناحیه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰nm برخوردار می باشند. گاف نواری نمونه بدون آلائش حدود ۳/۷۹eV بدست آمد. با آلائش منگنز تا میزان ۸٪ اتمی مقدار آن به ۳/۶۰eV کاهش یافت. همچنین کیفیت بلوری لایه های آلائیده در مقایسه با لایه خالص SnO_2 کمی کاهش نشان داد. مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که با افزایش آلائش، مقاومت الکتریکی لایه ها افزایش و تحرک و رسانندگی کاهش می یابد.

کلمات کلیدی: اکسید قلع آلائش شده با منگنز، اسپری پیرولیز، پراش اشعه ایکس، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی

مقالات مستخرج از این پایان نامه

- ۱- هادیلو سمیه، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۶)، "مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید قلع آلائیده با منگنز سنتز شده با روش اسپری پایرولیزز" بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۴ و ۵ بهمن ماه، (دانشگاه یزد).

فهرست مطالب

1	فصل اول: مقدمه و مفاهیم اولیه
2	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ لایه های نازک
۳	۱-۲-۱ ویژگی های لایه های نازک
۳	۲-۲-۱ لایه های نازک نیمرسانا
۶	۳-۲-۱ فرآیند رشد زیرلایه
۶	۴-۲-۱ روش های رشد لایه های نازک
8	۳-۱ معرفی ساختار بلوری اکسید قلع
۱۰	فصل دوم روش های لایه نشانی و آنالیز
۱۱	۱-۲ مقدمه
۱۱	۲-۲ روش های رشد لایه های نازک
۱۲	۳-۲ دستگاه و روش سنتز
۱۲	۱-۳-۲ دستگاه لایه نشانی به روش تجزیه گرمایی افشانه ای (اسپری پایرولیزز)
۱۴	۴-۲ روش های مشخصه یابی نمونه ها
۱۴	۱-۴-۲ میکروسکوپ الکترونی و روبشی گسیل میدانی (FESEM)
۱۵	۲-۴-۲ پراش پرتو ایکس
۱۸	۳-۴-۲ طیف نگاری عبوری-جذبی
۲۱	۴-۴-۲ دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی
۲۳	۵-۴-۲ طیف سنجی رامان

فصل سوم : مروری بر مقالات و کارهای انجام شده در بررسی خواص اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی	
اکسید قلع خالص و آلائیده	۲۵
۱-۳ مقدمه	۲۶
۲-۳ کاربرد های اکسید قلع	۲۶
۳-۳ روش های تهیه اکسید قلع	۲۷
۴-۳ خواص فیزیکی اکسید قلع	۲۷
۱-۴-۳ خواص ساختاری اکسید قلع (SnO_2)	۲۷
۲-۴-۳ خواص اپتیکی اکسید قلع	۲۸
۳-۴-۳ خواص الکتریکی اکسید قلع	۲۹
۴-۴-۳ خواص مغناطیسی اکسید قلع	۲۹
۵-۴-۳ مطالعه ریخت شناسی سطح	۳۰
۵-۳ خواص اپتیکی اکسید قلع آرایش یافته	۳۲
۶-۳ خواص الکتریکی اکسید قلع آلائیده	۳۹
۷-۳ خواص مغناطیسی اکسید قلع آلائیده	۴۱
۸-۳ مورفولوژی سطح اکسید قلع آلائیده	۴۵
فصل چهارم : سنتز نمونه ها ، بحث و نتیجه گیری	۵۱
۱-۴ مقدمه	۵۲
۲-۴ آماده سازی زیر لایه ها	۵۲
۳-۴ تهیه محلول و روش سنتز	۵۳
۴-۴ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی ، الکتریکی و مورفولوژی سطح SnO_2 خالص	۵۶
۱-۴-۴ بررسی ساختار بلوری	۵۶
۲-۴-۴ بررسی طیف رامان	۵۷

۵۸ ۳-۴-۴ بررسی مورفولوژی سطح لایه ها
۵۹ ۴-۴-۴ بررسی خواص اپتیکی
۶۱ ۵-۴-۴ بررسی خواص الکتریکی
۶۲ ۵-۴-۴ خواص ساختاری اکسید قلع آلیش یافته با ناخالصی منگنز
۶۲ ۱-۵-۴ بررسی خواص ساختاری
۶۴ ۲-۵-۴ طیف رامان اکسید قلع خالص و آلائیده
۶۶ ۳-۵-۴ مورفولوژی سطح اکسید قلع آلائیده
۶۹ ۴-۵-۴ آنالیز EDX
۷۰ ۵-۵-۴ بررسی خواص اپتیکی
۷۶ ۶-۵-۴ خواص الکتریکی
۷۷ ۶-۴ نتیجه گیری
۷۹ منابع

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ برخی ویژگی های اکسید قلع ۸
- جدول ۱-۴ نام و مشخصات مواد بکارگرفته شده در تهیه محلول ها به روش اسپری پیرولیز ۵۴
- جدول ۲-۴ برخی پارامترهای مورد استفاده جهت لایه نشانی $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ به روش اسپری ۵۴
- جدول ۳-۴ مقادیر مختلف ناخالصی منگنز موجود در محلول ها ۵۶
- جدول ۴-۴ پارامترهای ساختاری اکسید قلع آرایش شده با منگنز ۶۳
- جدول ۵-۴ مقادیر کرنش و چگالی دررفتگی برای نمونه ها ۶۴
- جدول ۶-۴ درصد عناصر موجود در لایه نازک اکسید قلع آلئیده با ۸/۸ اتمی منگنز ۷۰
- جدول ۷-۴ مقدار گاف نواری برای اکسید قلع خالص و آلئیده با درصدهای مختلف منگنز ۷۲
- جدول ۸-۴ پارامترهای الکتریکی اکسید قلع خالص و آلئیده با ناخالصی منگنز بر حسب تغییر غلظت ناخالصی ۷۶

فهرست اشکال و نمودارها

- شکل ۱-۱: طرح واره ای برای نمایش گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم ۴
- شکل ۱-۲: طرح واره ای از جابجایی برشتین-موس ۵
- شکل ۱-۳: روش های رشد لایه نازک ۷
- شکل ۱-۴: ساختار بلوری چهارگوش روتایل اکسید قلع ۹
- شکل ۲-۱: دستگاه اسپری پایرولیزز ۱۳
- شکل ۲-۲: نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۵
- شکل ۲-۳: طرح واره ای از نحوه پراش پرتو X از صفحات بلوری ۱۶
- شکل ۲-۴: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X ۱۷
- شکل ۲-۵: نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر ۱۹
- شکل ۲-۶: دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی ۲۲

- شکل ۲-۷: دستگاه طیف سنجی رامان ۲۴
- شکل ۳-۱: الگوی پراش پرتو ایکس برای اکسید قلع خالص ۲۸
- شکل ۳-۲: طیف عبور اپتیکی برای لایه نازک اکسید قلع ۲۸
- شکل ۳-۳: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی یک فوتون برای اکسید قلع بازپخت شده ۲۹
- شکل ۳-۴: تصویر SEM از نانو ذره اکسید قلع تهیه شده با روش میکروویو ۳۰
- شکل ۳-۵: تصویر TEM نانوذرات اکسید قلع ۳۱
- شکل ۳-۶: تصویر FESEM ثبت شده برای نانوذرات اکسید قلع 31
- شکل ۳-۷: تصویر HRTEM ثبت شده برای نانوذرات اکسید قلع ۳۲
- شکل ۳-۸: طیف های PL برای اکسید قلع آلاینده یافته در دمای اتاق 33
- شکل ۳-۹: تغییرات گاف نواری برای نانو ذره اکسید قلع تهیه شده به روش هم رسوبی ۳۴
- شکل ۳-۱۰: طیف جذب برای نمونه های اکسید قلع آلاینده با درصدهای مختلف منگنز ۳۴
- شکل ۳-۱۱: نمودار گاف انرژی بر حسب فوتون برای نمونه های اکسید قلع آلاینده با منگنز ۳۵
- شکل ۳-۱۲: طیف عبور و جذب نانوذرات اکسید قلع آلاینده شده با وانادیوم ۳۶
- شکل ۳-۱۳: طیف جذبی SnO_2 آلاینده با درصدهای مختلف کبالت ۳۶
- شکل ۳-۱۴: طیف های جذب برای اکسید قلع آلاینده با ۱ تا ۳ درصد مولی منگنز ۳۷
- شکل ۳-۱۵: طیف های فوتولومینسانس اکسید قلع آلاینده با درصدهای مختلف منگنز ۳۸

شکل ۳-۱۶: طیف های عبور برای اکسید قلع آرایش شده با درصدهای مختلف آهن ۳۸

شکل ۳-۱۷: نمودارهای $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف

آهن ۳۹

شکل ۳-۱۸: نمودار های مقاومت الکتریکی بر حسب دما برای نمونه های اکسید قلع آلاییده با نسبت

های مولی مختلف منگنز ۴۰

شکل ۳-۱۹: تغییرات مقاومت الکتریکی، تحرک و غلظت حامل ها برای نمونه های اکسید قلع با

درصدهای مولی مختلف ۴۱

شکل ۳-۲۰: منحنی های مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای اکسید قلع خالص و آلاییده با

درصدهای مختلف منگنز ۴۲

شکل ۳-۲۱: حلقه های پسماند مغناطش اکسید قلع آلاییده با ۱ و ۲ درصد مولی مولی منگنز در دمای

اتاق ۴۲

شکل ۳-۲۲: منحنی های مغناطش لایه های نازک اکسید قلع بر حسب میدان اعمالی ۴۳

شکل ۳-۲۳: حلقه های پسماند مغناطیسی اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف وانادیوم ۴۴

شکل ۳-۲۴: منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی لایه های اکسید قلع آرایش شده با آهن در

دمای ۳۰۰k ۴۵

شکل ۳-۲۵: تصویر های SEM نانو ذرات اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف منگنز ۴۶

شکل ۳-۲۶: تصویر های TEM نانو ذرات اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف منگنز ۴۶

شکل ۳-۲۷: تصاویر TEM اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای مختلف منگنز ۴۷

- شکل ۳-۲۸: تصویر TEM نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلئیده با وانادیوم ۴۸
- شکل ۳-۲۹: تصویر TEM اکسید قلع آلئیده با آهن ۴۸
- شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM اکسید قلع خالص و آلئیده با درصدهای مختلف آهن ۴۹
- شکل ۳-۳۱: تصویر SEM و EDX نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلئیده با کبالت ۵۰
- شکل ۴-۱: طیف XRD اکسید قلع خالص ۵۷
- شکل ۴-۲: طیف رامان لایه نازک اکسید قلع بدون آرایش ناخالصی ۵۸
- شکل ۴-۳: تصویر ثبت شده از اکسید قلع خالص در مقیاس 500 nm ۵۹
- شکل ۴-۴: تصویر ثبت شده از اکسید قلع خالص در مقیاس $1\ \mu\text{m}$ ۵۹
- شکل ۴-۵: طیف عبور لایه نازک اکسید قلع ۶۰
- شکل ۴-۶: تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای نمونه اکسید قلع خالص ۶۰
- شکل ۴-۷: تغییرات خطی نمودار $h\nu - (ah\nu)^2$ برای اکسید قلع خالص ۶۱
- شکل ۴-۸: الگوی XRD برای نمونه های SnO_2 خالص و آلئیده با درصدهای مختلف Mn ۶۳
- شکل ۴-۹: تغییرات اندازه بلورک ها بر اساس میزان آرایش ناخالصی منگنز ۶۴
- شکل ۴-۱۰: طیف های رامان اکسید قلع خالص و آلئیده با درصدهای مختلف ناخالصی منگنز ۶۵
- شکل ۴-۱۱: تصاویر FESEM ثبت شده اکسید قلع خالص و آلئیده با درصدهای مختلف منگنز. الف) اکسید قلع خالص. ب) اکسید قلع آلئیده با 0.4% اتمی منگنز. ج) اکسید قلع آلئیده با 1.2% اتمی

منگنز. د) اکسید قلع آلائیده با ۰.۲٪ اتمی منگنز. ه) اکسید قلع آلائیده با ۰.۴٪ اتمی منگنز. ی) اکسید قلع آلائیده با ۰.۸٪ اتمی منگنز. ۶۷.....

شکل ۴-۱۲: تصاویر ثبت شده اکسید قلع خالص در دو مقیاس ۵۰۰ نانو متر و ۱ میکرومتر با ضخامت ۴۲۶/۷ نانومتر ۶۸.....

شکل ۴-۱۳: نمودار EDX اکسید قلع آلائیده با ۰.۸٪ اتمی منگنز ۶۹.....

شکل ۴-۱۴: طیف عبور لایه های نازک SnO₂ خالص و آلائیده با منگنز ۷۱.....

شکل ۴-۱۵: طیف های جذب اکسید قلع خالص و آلائیده با درصد های مختلف منگنز ۷۲.....

شکل ۴-۱۶: نمودار $(\alpha-h\nu)^2-h\nu$ برای لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلائیده با درصد های مختلف منگنز ۷۳.....

شکل ۴-۱۷: نمودار $(\alpha h\nu)-h\nu$ برای لایه های نازک SnO₂ خالص و آلائیده با درصد های مختلف Mn ۷۴.....

شکل ۴-۱۸: تغییرات گاف نواری بر حسب درصد اتمی ناخالصی منگنز برای نمونه ها ۷۴.....

شکل ۴-۱۹: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای اکسید قلع خالص و آلائیده با درصد های مختلف منگنز ۷۵.....

شکل ۴-۲۰: نمودار ضریب شکست برای نمونه های خالص و آلائیده با درصد های مختلف منگنز ۷۵.....

شکل ۴-۲۱: تغییرات مقاومت الکتریکی و تحرک برای نمونه های اکسید قلع خالص و آلائیده با درصد های مختلف منگنز ۷۷.....

فصل اول

مقدمه و مفاهیم اولیه

۱- مقدمه

تکنولوژی لایه های نازک را می توان یکی از هنرهای قدیمی با قدمتی چند هزار ساله دانست. در حدود چهار هزار سال پیش زرکوبی و طلاکاری برای تزیین و مقاوم سازی سطوح و همچنین لایه نشانی جیوه بر روی قطعات مسی انجام می شد [۱]. فناوری تولید لایه های نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. می توان گفت اولین لایه های نازک در سال ۱۸۳۷ و با روش الکترولیز تولید شدند [۲]. در اوایل قرن بیستم به تدریج با رشد تکنولوژی میکروالکترونیک ساخت لایه های نازک با ضخامت کمتر از یک میکرومتر اهمیت ویژه ای یافت و در اواخر قرن بیستم با ظهور و پیشرفت مباحث مرتبط با نانو تکنولوژی و پیدایش روش های شناسایی مواد، تولید لایه های نازک نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) پیشرفت چشمگیری پیدا کرد. لایه های نازک در ساخت ادوات نوری، ابزارهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی، آینه های لیزر و قطعات آکوستیکی نقش اساسی دارند و در نتیجه مطالعه خواص آنها شمار زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است [۱ و ۲].

۱-۲ لایه های نازک

لایه نازک به پوششی از ماده، با ضخامتی کمتر از میکرومتر بر روی یک زیر لایه دیگر گفته می شود. لایه های نازک دارای خواص ویژه ای هستند که ممکن است با خواص آنها در حالت حجمی^۱ به میزان قابل ملاحظه ای متفاوت باشد. بعضی مشخصه های لایه های نازک را می توان به میزان قابل توجهی تغییر داد و به منظور حصول خواص فیزیکی مورد نیاز و مطلوب تعدیل کرد [۲].

^۱ Bulk

۱-۲-۱ ویژگی های لایه های نازک

هنگامی گفته می شود یک ماده جامد در شکل لایه نازک است که به صورت لایه ای با ضخامت کم بر روی یک زیرلایه از ابتدا به وسیله چگالش ذرات (اتم، مولکول یا یون) تشکیل شده باشد. یک لایه نازک می تواند مستقیماً به وسیله یک فرآیند فیزیکی (تبخیر-چگالش) و یا از طریق یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی روی یک زیرلایه تشکیل شود. یک لایه نازک در صورتی مفید خواهد بود که شامل تمام و یا بخشی از ویژگی های زیر باشد:

الف) در محیطی که استفاده می شود دارای پایداری شیمیایی بالایی باشد.

ب) چسبندگی نسبتاً خوبی به زیرلایه داشته باشد.

ج) دارای ضخامت یکنواخت باشد.

د) چگالی نقایص بلوری در آن کم باشد.

۱-۲-۲ لایه های نازک نیمرسانا

لایه های نازک از نظر رسانندگی در سه گروه کلی رسانا، عایق و نیمرسانا دسته بندی می شوند. قطعات نیمرسانا هنگامی که تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی قرار می گیرند رسانش الکتریکی کمی از خود نشان می دهند. در دمای صفر کلوین نوار ظرفیت این مواد مانند مواد عایق کاملاً پر و نوار رسانش آنها خالی است. تفاوت نیمرساناها با مواد عایق در دمای صفر کلوین، در اندازه گاف نواری آنها می باشد. رسانندگی مواد نیمرسانا در دمای اتاق در بازه $(\Omega\text{cm})^{-1}$ 10^9 - 10^2 می باشد. رسانندگی این مواد به دما، میدان مغناطیسی، مقدار ناخالصی و بزرگی گاف نواری آنها بستگی دارد. در مواد نیمرسانا گاف نواری ممکن است مستقیم^۱ یا غیر مستقیم^۲ باشد. گاف نواری مستقیم به این معنی است که بیشینه نوار ظرفیت^۳ و کمینه نوار رسانش^۱ در یک بردار موج باشند. در گاف نواری غیر

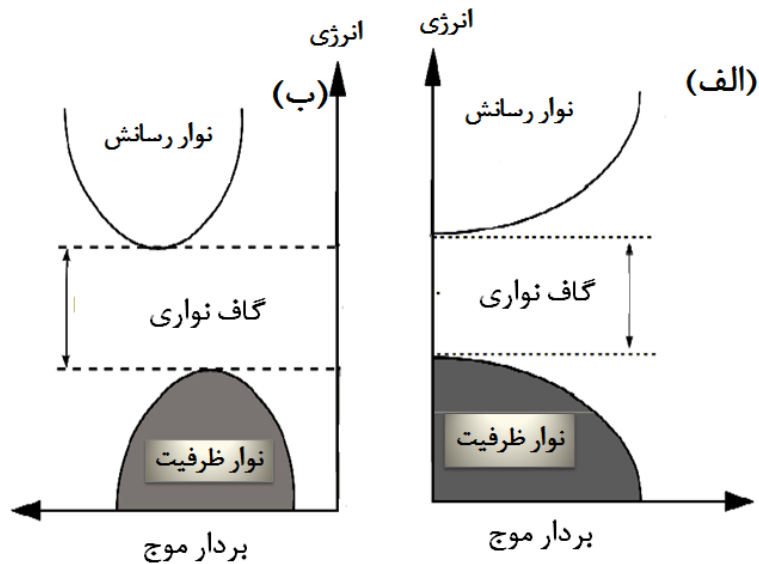
¹ Direct band gap

² Indirect band gap

³ Valence band

مستقیم بیشینه نوار ظرفیت با کمینه نوار رسانش در یک بردار موج نیستند.

در شکل (۱-۱) طرح واره ای از گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیرمستقیم نشان داده شده است.



شکل 1-1: طرح واره ای برای نمایش الف) گاف نواری مستقیم و ب) غیرمستقیم.

از آنجایی که بزرگی گاف نواری به تراکم حامل های آزاد بستگی دارد می توان لبه جذب را با تغییر تراکم حامل ها (مثلا با اضافه کردن ناخالصی) جا به جا نمود. با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا لبه نوار رسانش توسط این الکترون ها اشغال می شود. بنابراین الکترون هایی که از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شوند بایستی به تراز های بالاتر انرژی گذار کنند که این می تواند به جابجایی لبه جذب و در نتیجه افزایش گاف نواری ماده منجر شود. این تغییر در بزرگی گاف نواری به جابجایی برشتین-ماوس^۲ معروف است و توسط رابطه (۱-۱) با تراکم الکترونی ماده در ارتباط است [۴].

$$E_g - E_{go} = \frac{h}{4\pi m_{vc}} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1-1)$$

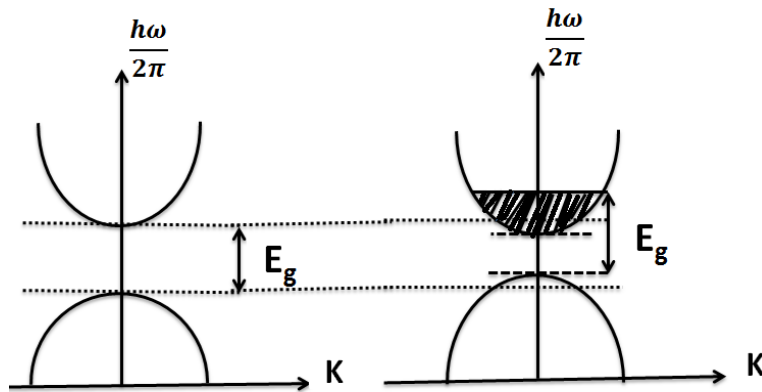
¹ Conduction band

² Moss-Brustein

در این رابطه E_{go} گاف نواری نیمرسانای ذاتی (بدون آرایش) E_g گاف نواری ماده پس از آرایش و m_{vc} جرم موثر که از رابطه (۲-۱) به دست می آید می باشند:

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (۲-۱)$$

در این رابطه m_v و m_c به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می باشند. طبق رابطه (۱-۱) با افزایش تراکم حامل ها لبه جذب یک جابجایی آبی^۱ از خود نشان می دهد. در شکل (۲-۱) طرح شماتیکی از جابجایی برشتین-ماوس نشان داده شده است.



شکل ۲-۱: طرح واژه ای از جابجایی برشتین-ماوس.

گاف نواری مستقیم نمونه ها با محاسبه ضریب جذب و با استفاده از رابطه تاوک^۱ نیز قابل محاسبه است.

$$(۳-۱)$$

$$\alpha = \frac{A}{hV} (hV - E_g)^n$$

α ضریب جذب است و hV انرژی فوتون و A یک ثابت است. گاف نواری مستقیم نیم رسانا می تواند با رابطه ی زیر مشخص شود:

^۱ Blue shift

(۴-۱)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

گاف نواری می‌تواند با استفاده از معادله کوبلکا-مانک^۲ و اندازه‌گیری بازتاب R نیز محاسبه شود که $[F(R)h\nu]^2$ برای گذار مستقیم و $[F(R)h\nu]^{1/2}$ برای گذار غیر مستقیم به کار می‌رود. مقدار $F(R)$ این تابع با رابطه (۵-۱) محاسبه می‌شود:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (۵-۱)$$

۳-۲-۱ فرآیند رشد لایه های نازک

هر فرآیند رشد لایه نازک شامل سه مرحله است:

الف) تولید ذرات اتمی، مولکولی یا یونی مربوطه.

ب) انتقال این ذرات به سطح زیرلایه.

ج) چگالش بر روی سطح زیرلایه.

۴-۲-۱ روش های رشد لایه های نازک

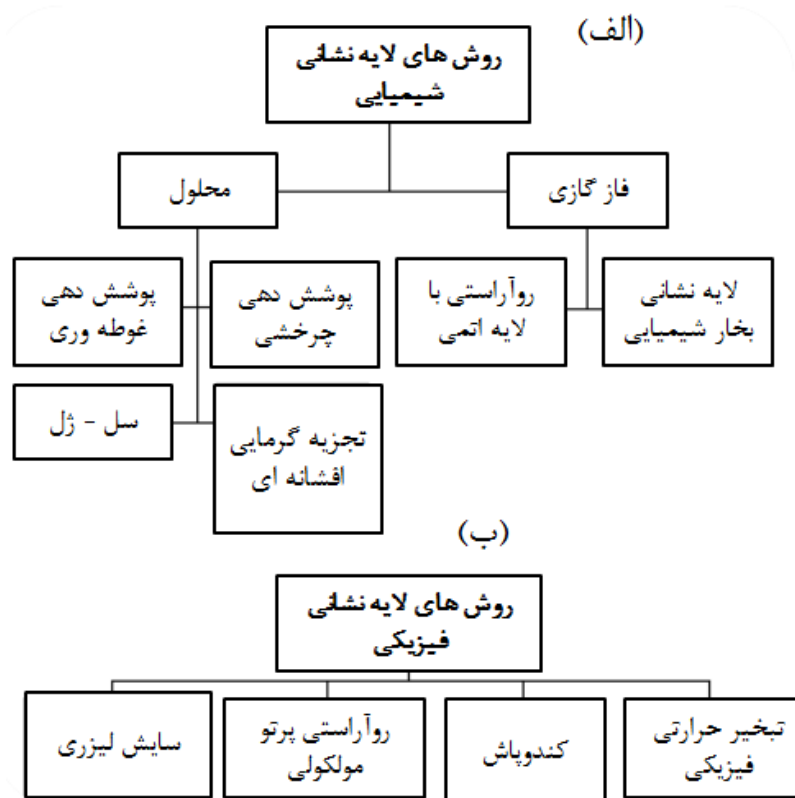
روش لایه نشانی از عوامل تأثیرگذار بر خواص و کیفیت لایه های نازک است. به طور کلی روش های لایه نشانی را می‌توان به دو گروه روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم نمود. این تقسیم بندی به علت نوع فرآیندی است که مولکول ها در طی جدا شدن از مواد اولیه و نشست بر روی زیرلایه و تشکیل لایه انجام می‌دهند. در سال ۱۸۵۷ میلادی مایکل فارادی توانست با عبور جریان از یک سیم فلزی و تبخیر آن با استفاده از روش تبخیر حرارتی^۳ لایه های نازک فلزی تولید کند. با

^۱ Tauc relation

^۲ Kubelka Munk

^۳ Thermal evaporation

استفاده از روش هایی مانند انباشت بخار شیمیایی^۱ و روآراستی پرتو مولکولی^۲ می توان لایه هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. از معایب این روش ها پیچیدگی دستگاه های مورد استفاده و گران بودن آنهاست. روش های دیگر لایه نشانی مانند کندوپاش^۳، سل-ژل^۴، تبخیر حرارتی و تجزیه گرمایی افشانه ای^۵ روش هایی ساده تر و کم هزینه تر می باشند. در شکل (۳-۱) روش های لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی متداول آورده شده است.



شکل: ۳-۱ روش های رشد لایه های نازک (الف) شیمیایی (ب) فیزیکی

¹ Chemical vapor deposition (CVD)

² Molecular beam epitaxy (MBE)

³ Sputtering

⁴ Sol-Gel

⁵ Spray pyrolysis

۳-۱ معرفی ساختار بلوری اکسید قلع

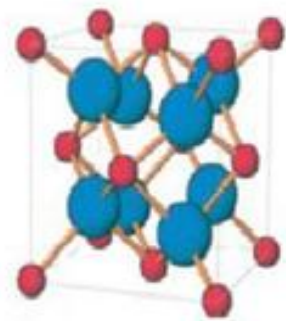
اکسید قلع با فرمول SnO_2 یک نیمرسانای با گاف نواری مستقیم $3/6$ الکترون ولت در دمای اتاق می‌باشد [۵]. اکسید قلع اغلب دارای ساختار چهار گوش^۱ روتایل^۲ با گروه فضایی $P4_2 / mmm$ است [۵] ولی تحت شرایطی خاص ساختار مکعبی با گروه فضایی $Fm3m$ نیز دارد [۶]. در شکل ۴-۱ این ساختارها نشان داده شده است. ساختار چهار گوش دارای زوایای محوری ($\alpha = \beta = \lambda = 90^\circ$) و ثابت های شبکه ($a = b \neq c$) است. دیگر ویژگی های این ترکیب در جدول (۱-۱) آمده است.

جدول ۱-۱: برخی ویژگی های اکسید قلع [۵،۶].

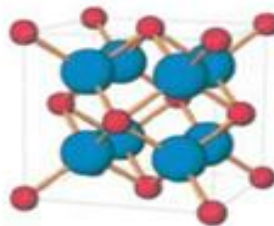
چهار گوش روتایل ، مکعبی	ساختار
۶/۹۹	چگالی (g / cm^3)
$\perp C: 4/0$ $\parallel C: 3/7$	ضریب انبساط گرمایی (10^{-6}k^{-1})
$c = 0.319$ و $a = b = 0.474$ $a = b = c = 0.4925$	ثابت های شبکه (nm) چهار گوش مکعبی
$P4_2 / mmm$ $Fm3m$	گروه فضایی چهار گوش مکعبی
≥ 1900	نقطه ذوب ($^\circ\text{C}$)

¹ Tetragonal

² Rutile



الف



ب

شکل ۱-۴ : الف) ساختار بلوری چهار گوش روتایل اکسید قلع. ب) ساختار مکعبی [۵،۶].

فصل دوم

روش های لایه نشانی و آنالیز

۱-۲ مقدمه

پس از رشد لایه های نازک، کار بر روی بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها متمرکز می شود. روش ها و ابزارهای مورد استفاده در مشخصه یابی لایه های نازک بایستی از دقت کافی برخوردار بوده و در حد امکان هزینه انجام آنها پایین باشد. برای بررسی دقیق هر ماده به ابزار و دستگاه هایی با دقت بالا جهت مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی نیاز است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و روش های مشخصه یابی امکان پذیر شده است. در این فصل به معرفی وسایل و ابزارهای مورد استفاده که در سنتز و اندازه گیری خواص نمونه ها مورد استفاده قرار گرفته، پرداخته شده است.

۲-۲ روش های رشد لایه های نازک

همان طور که قبلا گفته شد روش لایه نشانی از عوامل تأثیرگذار بر خواص و کیفیت لایه های نازک است. به طور کلی روش های لایه نشانی را می توان به دو گروه روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم نمود. یکی از روش های ساده تهیه لایه نازک روش انباشت بخار فیزیکی^۱ (PVD) می باشد که به وسیله آن می توان بیشتر مواد را انباشت کرد. این روش که یک روش فیزیکی محسوب می شود به دلیل سادگی و آهنگ انباشت بالا مورد توجه بوده است. در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی، فرآیند تبخیر در یک محیط خلاء و به کمک جریان الکتریکی صورت می گیرد. در این روش منبع مورد استفاده برای لایه نشانی در یک قایق که از جنس فلزات مقاوم است قرار داده می شود و با عبور جریان از قایق و در نتیجه داغ شدن آن، یک لایه بسیار نازک از ماده تبخیر شده بر روی زیرلایه ایجاد می شود. این روش اولین بار به منظور ساخت آئینه های فلزی از آلومینیوم یا نقره در اوایل قرن بیستم مورد استفاده قرار گرفت [۷]. از سوی دیگر انباشت بخار شیمیایی (CVD)

^۱ Physical Vapor deposition

یک روش شیمیایی برای ساخت مواد جامد عملیاتی با خلوص بالا است. در این روش زیر لایه، تحت تاثیر یک یا چند ماده اولیه فرار که به حالت گازی در آمده اند قرار می گیرد و با انجام واکنش های شیمیایی مناسب بر روی سطح زیر لایه عملیات لایه نشانی انجام می شود. سایر محصولات اضافی به وسیله جریان گاز حامل از محیط واکنش خارج می شوند. ازین روش برای سنتز مواد تک بلوری، بس بلوری استفاده می شود [۷]. روش هیدروترمال^۱، انباشت حمام شیمیایی^۲ (CBD) ، جزء روش های شیمیایی انباشت لایه های نازک می باشد. روش های کندوپاش، تبخیر حرارتی، تجزیه گرمایی افشانه ای نیز از جمله روش های انباشت فیزیکی بخار برای تهیه لایه های نازک می باشند. که جزء روش های نسبتا ساده و کم هزینه محسوب می شوند. در ادامه روش اسپری پیرولیز که در این پایان نامه برای تهیه نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده با منگنز مورد استفاده قرار گرفته است معرفی شده است.

۲-۳ دستگاه و روش سنتز

۲-۳-۱ دستگاه لایه نشانی به روش تجزیه گرمایی افشانه ای (اسپری پیرولیز)

این دستگاه به منظور اهدافی از جمله تهیه لایه های نازک و نانوساختارهای گوناگون طراحی و ساخته شده است. در این سیستم برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می شود. این دستگاه با ایجاد حرارت بالا بر روی یک صفحه داغ که محل قرارگیری زیرلایه ها است شرایط را برای تجزیه شیمیایی محلول اسپری شده فراهم می سازد شکل (۲-۱). تکنولوژی ساده به کار گرفته شده در این دستگاه در مقایسه با دیگر روش های فیزیکی، روشی ارزان بوده که نیازی به خلا نداشته و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ را فراهم می سازد. این دستگاه از بخش های مختلفی تشکیل شده است که مهم ترین آنها به شرح زیر است:

¹ Hydrothermal

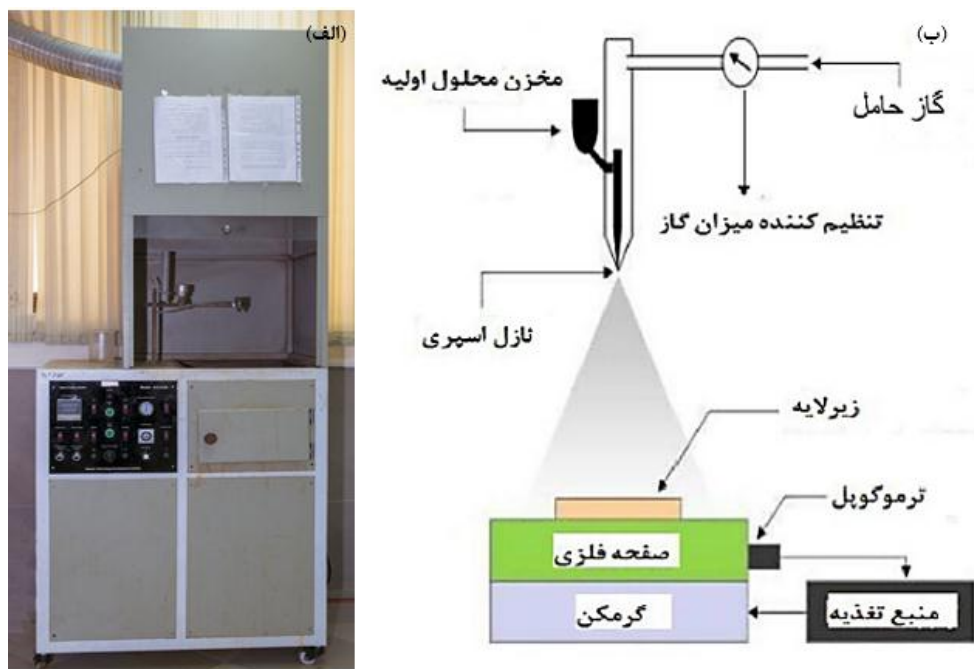
² Chemical Bath deposition

الف) مخزن محلول: مخزنی است که محلول اسپری را با حجم معین در خود جای می‌دهد.

ب) تنظیم کننده فشار گاز حامل: وسیله‌ای برای تنظیم فشار گاز حامل.

ج) نازل اسپری: نازل اسپری دقیقا در زیر مخزن استوانه‌ای محلول اولیه قرار گرفته و محلول تحت

فشار از این محل به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری می‌شود.



شکل ۱-۲: الف) دستگاه اسپری پاپرولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، ب) طرح واره ای از دستگاه اسپری پاپرولیز.

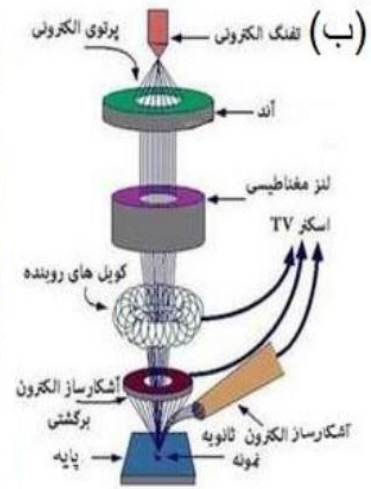
ه) صفحه فلزی داغ: دمای این صفحه که همان دمای زیر لایه است از طریق مقدار جریان الکتریکی عبوری از المنت‌های تعبیه شده در قسمت زیرین این صفحه تنظیم می‌گردد. علاوه بر این صفحه مورد نظر قابل چرخش با سرعت زاویه‌ای مورد نظر می‌باشد. قبل از شروع اسپری باید صفحه داغ و دهانه نازل را توسط استون کاملا تمیز کرد تا ذرات مربوط به آزمایش‌های قبلی بر روی لایه تاثیر نگذارد.

۲-۴ روش های مشخصه یابی نمونه ها

۲-۴-۱ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)

اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل‌زنی اساس کار در میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی است (شکل 2-2). هر چه میدان اعمالی قوی تر باشد امکان شار الکترونی افزایش یافته و در نتیجه احتمال تونل زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل افزایش می یابد. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترون ها فراهم می گردد. در این فرایند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره بیشتر برای تولید جریان الکتریکی از فلزی با نوک تیز استفاده می‌شود. همچنین برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های گسیل شده را می‌توان به کمک میدان مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس-پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند، درحالی‌که پرتو الکترون‌های پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند [۸]. در آماده‌سازی مواد نارسانا به علت این که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود، سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا، یا آلیاژ طلا پوشش می‌دهند. در مورد نمونه‌های پودری باید ابتدا پودر را بر روی یک لایه نازک رسانا پخش و کاملاً خشک نمود. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک-کننده آلی و لایه‌های روغنی باقی‌مانده باشند.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope



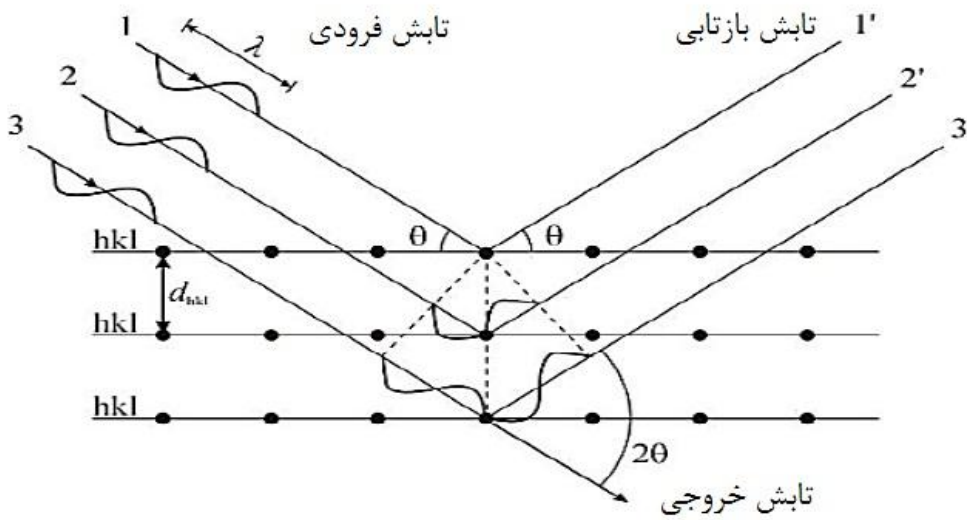
شکل ۲-۲: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی استفاده شده در پایان نامه. (ب) طرحواره-ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.

۲-۴-۲ پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

برای مطالعه ساختار مواد بلوری از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان اطلاعاتی نظیر فازهای تشکیل شده، نوع ساختارهای بلوری، ثابت‌های شبکه بلوری، اندازه بلورک‌ها را به دست آورد. پرتو ایکس در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. با استفاده از این پایگاه داده موسوم به JCPDS و به کمک روش تطبیق و جستجو می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود. ویژگی‌های نوری و الکتریکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار دارد. پراش پرتو X برای مطالعه آرایش اتم‌ها در بلورها کاربرد دارد. پراش پرتو X در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاوه کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد [۹]. با معلوم بودن طول موج پرتوهای X بررسی کمی این آرایش امکان

^۱ X-ray Diffraction

پذیر می‌باشد. شبکه‌ی بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی و منظم را تشکیل می‌دهد. هنگامی که پرتو فرودی به سمت خانواده‌ای از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحه‌ها بازتاب‌های مختلف اتفاق خواهد افتاد. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر می‌شود. (شکل ۲-۳) با استفاده از فرمول براگ^۱، می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد.



شکل ۲-۳: یک طرح‌وار از نحوه پراش پرتو X از صفحات بلوری.

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (۱-۲)$$

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات بلوری، (hkl) اندیس‌های میلر، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است. اکنون با معلوم شدن d و به عنوان نمونه با روابط $(۲-۲)$ ، $(۳-۲)$ و $(۴-۲)$ زیر به ترتیب می‌توان ثابت‌های شبکه ساختارهای شش‌گوشی و مکعبی و چهارگوشی را بدست آورد [10].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۲)$$

^۱ Bragg

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] \quad (3-2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-2)$$

در شکل ۴-۲ یک نمونه از دستگاه XRD که در این پایان نامه برای مشخصه یابی ساختاری نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت نشان داده شده است.



شکل ۴-۲: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X که در این پایان نامه برای اندازه گیری های XRD به کار گرفته شد.

با استفاده از داده های بدست آمده از الگوی XRD نمونه ها، می توان کمیت هایی نظیر متوسط اندازه بلورک، کرنش (ϵ) و چگالی در رفتگی (δ) را محاسبه کرد. اندازه بلورکها (D) برای نمونه را می توان از فرمول دبای-شرر بدست آورد [11].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-2)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس (nm)، β پهنا در نیم بیشینه (درجه)، θ زاویه ی پراش براگ (درجه) و k ثابت (تقریباً برابر با ۰/۹) می باشد.

کرنش (ϵ) در شبکه بلوری با استفاده از رابطه (۶-۲) قابل محاسبه است. در این رابطه β پهنا در نیم بیشینه قله پراش و θ زاویه براگ مربوطه می باشد [۱۲].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (6-2)$$

چگالی در رفتگی ها (δ) یعنی تعداد در رفتگی ها در واحد حجم بلور از رابطه‌ی (۷-۲) بدست می آید [۱۲].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (7-2)$$

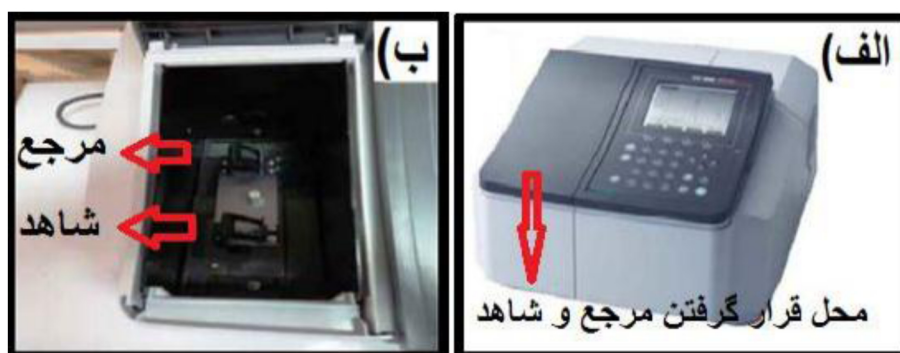
در این رابطه D اندازه بلورک (nm) است. کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها سبب افزایش پهنا‌ی قله‌های پراش و کاهش شدت آن می شود. در اثر جهت گیری ترجیحی بعضی بلورک‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. همچنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در زیر ساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت قله ایجاد می‌نماید. از این رو تعیین تابع شدت قله‌های پراش و مطالعه تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست می‌دهد. یکی از ایرادهای استفاده از رابطه (۵-۲) برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که در این رابطه پهن شدگی قله‌ها تنها ناشی از اندازه بلورک‌ها در نظر گرفته می شود. در حالی که مطالعات نشان می‌داد پهنا‌ی قله علاوه بر اندازه بلورک می تواند به کرنش‌های شبکه بلوری هم وابسته باشد. اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه‌ای را می توان عامل پهن شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد. کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند. بر اساس قانون براگ با تغییر فاصله بین صفحات بلوری زوایایی قله‌های پراش تغییر می‌کند.

۲-۴-۳ طیف نگاری عبوری-جذبی

الف) طیف عبوری

با اندازه گیری طیف عبور و بازتاب لایه‌های نازک و روابط فیزیکی وابسته می توان برخی از خصوصیات اپتیکی آنها نظیر ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و همچنین ضخامت را به دست آورد. همچنین طیف بازتابی نمونه‌ها می تواند اطلاعات مفیدی راجع به ویژگی

بازتابی لایه ها در ناحیه ی طول موج مرئی و فرورسرخ ارائه نماید. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می گیرد. یک نمونه از دستگاه طیف سنجی دو باریکه ای در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرارگیری نمونه مرجع (لایه نازک) و دیگری برای قرارگیری نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) می باشد. پس از پردازش داده ها دستگاه ضریب عبوری نمونه ی مورد آزمایش را نسبت به نمونه ی شاهد به دست می دهد.



شکل ۲-۵: الف) نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل SHimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه های مرجع و شاهد.

ب) طیف جذبی

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده (α) جذب جسم می شود. برای تعیین ضریب جذب در لایه های نازک میتوان از رابطه (۲-۹) استفاده نمود [۱۳]:

$$\alpha = 2/303 \times A/d \quad (۲-۸)$$

که در این رابطه d ضخامت لایه، A میزان جذب از لایه می باشد.

ج) گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری (E_g) بیشتر یا برابر باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت به حالت های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می شود، و اگر کمتر از

گاف نواری باشد از ماده عبور می کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و ضریب جذب (α) رابطه (۲-۱۰) وجود دارد [۱۴]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۲-۹)$$

در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب m برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن $m = ۰/۵$ خواهد بود. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و برون یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می توان گاف نواری نمونه را به دست آورد.

(د) ثابت های اپتیکی

ضریب شکست در محیط های رسانا با تابع مختلط $\tilde{n}(w) = n(w) + ik(w)$ داده می شود که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی این تابع ضریب شکست، و قسمت موهومی آن ضریب خاموشی نامیده می شود. این کمیت با ضریب جذب به صورت زیر مرتبط است [۱۵]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۲-۱۰)$$

در این رابطه λ طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می رسد. ضریب شکست توسط رابطه (۲-۱۱) محاسبه می شود. در نزدیکی گاف نواری تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی بیشینه بوده که با افزایش طول موج این تغییرات کاهش یافته و در طول موج های بلند تقریباً ثابت می شود.

$$(۲-۱۱)$$

$$n = \frac{(1+R) + (4R - (1-R)^2 K^2)^{1/2}}{1-R}$$

ه) اثر حبس کوانتومی^۱

زمانی که ابعاد ذرات تشکیل دهنده ماده با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون ها قابل مقایسه باشد، اثر محدودیت کوانتومی قابل مشاهده خواهد بود. وقتی مواد در این ابعاد کوچک باشند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن ها با ابعاد کپه ای ماده متفاوت است. با کاهش مقیاس ابعاد به کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد. در نتیجه کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج های کوتاه تر می گردد.

۲-۴-۴ دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی^۲ (VSM)

به منظور بررسی خواص مغناطیسی یک نمونه از جمله حلقه پسماند مغناطیسی که حاوی اطلاعاتی چون میدان وادارندگی^۳، مغناطش اشباع^۴ و مغناطش باقی مانده^۱ برای یک ماده می باشد، می توان از یک دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) استفاده نمود. این دستگاه می تواند رفتار مغناطیسی نمونه ها را در شرایط مختلف دمایی و میدانی در شکل های مختلف پودری، یا لایه نازک را اندازه گیری کند. برخی از سیستم های مغناطیس سنج عبارت اند از : مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، مغناطیس سنج نمونه چرخان (RSM)، مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM). نحوه اندازه گیری در دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بر اساس قانون القای فارادی بنا نهاده شده است. این قانون بیان می کند که هر گاه شار گذرنده از یک مدار بسته به هر نحوی تغییر کند این تغییرات باعث القای یک نیروی محرکه القایی خواهد شد که متناسب با آهنگ تغییرات شار بر حسب زمان است. با اندازه گیری میدان الکتریکی القا شده، می توان چگونگی تغییرات میدان مغناطیسی نمونه را به دست آورد. هنگامی که نمونه در میدان مغناطیسی قرار می گیرد

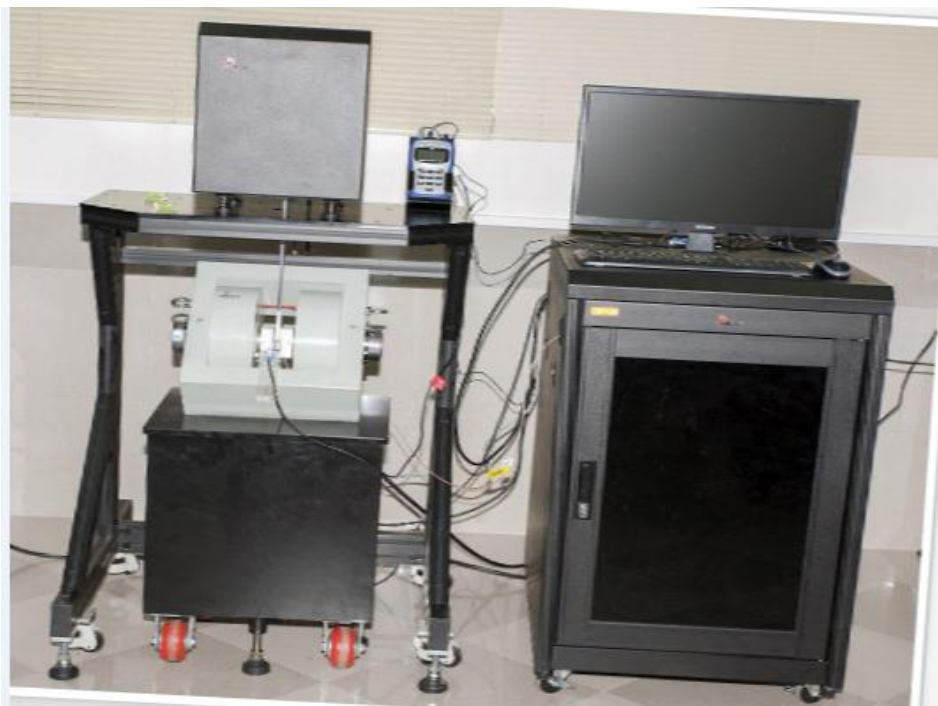
¹ Quntum Confinement

² Vibrating Sample Magnetometer

³ Coercivity

⁴ Saturation Magnet

گشتاورهای مغناطیسی نمونه در جهت میدان قرار می‌گیرند و ماده مغناطیده می‌شود. مشخصاً هر چه اندازه میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتر باشد گشتاورها و حوزه‌های مغناطیسی ماده جهت مندرتر شده و ماده بیشتر مغناطیده خواهد شد. گشتاور مغناطیسی نمونه، یک میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القا می‌کند. با ارتعاش نمونه با بالا و پایین، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر خواهد کرد و تغییرات آن را می‌توان با جریان القا شده در یک مجموعه سیم پیچ‌های تعبیه شده در پیرامون آن مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب می‌باشد به طوری که مغناطش قوی‌تر جریان القایی بزرگتری را ایجاد می‌کند [۱۶]. در (شکل ۲-۶) دستگاه های مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است.



شکل ۲-۶: دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

¹ Remanent Magnetisation

۲-۴-۵ طیف سنجی رامان^۱

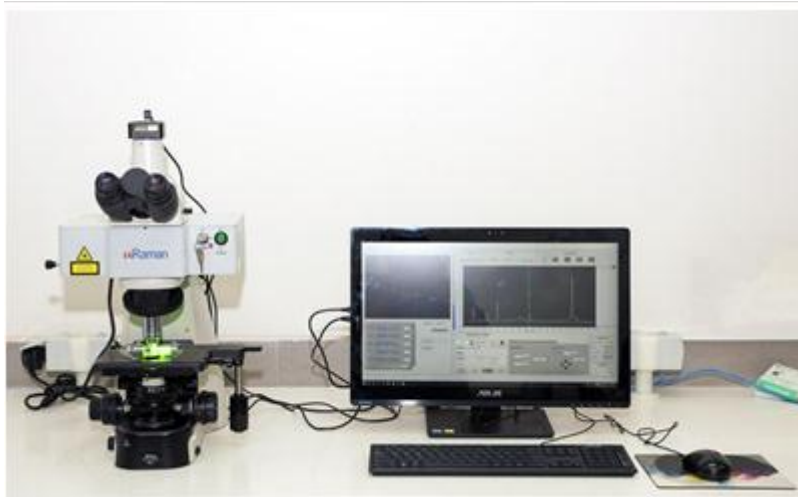
طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهم کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیر الاستیک می‌شود. در آزمایش‌های طیف سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج تکفام را روی نمونه متمرکز می‌کنند. عموماً از یک لیزر به عنوان چشمه تکفام استفاده می‌شود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهم کنش کرده و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهم کنش می‌کنند، به طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی^۲ گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیر الاستیک پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موج‌های بیشتر یا کمتر جا به جا می‌شود. جا به جایی به طول موج‌های بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس^۳ می‌گویند. اتفاقی که در اینجا می‌افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروه عاملی برهمکنش می‌کند و الکترون را به یک حالت مجازی برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت مجازی به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌یابد. این باعث می‌شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکار سازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتم‌های مولکول و محیط آن دارد. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی

¹ Raman spectroscopy

² Rayleigh scattering

³ Stokes-Raman spectroscopy

روی سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. شکل ۷-۲ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۲: دستگاه طیف سنجی رامان مدل - $\text{Ci}^{532}\text{uRaman}$ - موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل سوم

مروری بر مقالات و کارهای انجام شده در بررسی خواص

پتاسی، منگناتیسی، الکتریکی اکسید قلع خالص و آلاییده

۳-۱ مقدمه

مطالعه لایه های نازک با پیدایش نانو فناوری بیشترین تغییر و تحول را همراه داشته است. مطالعه و پژوهش در زمینه فیزیک سطح از اوایل سال ۱۹۶۰ به بعد موجب پیشرفت های بسیاری در زمینه نانو فناوری شده است [۱۷]. با توجه به کاربرد اکسیدهای رسانای شفاف در صنایع اپتیک و الکترونیک، این اکسیدها مورد توجه محققان بسیاری قرار گرفته اند. ترکیبات اکسیدهای رسانای شفاف^۱ دارای رسانندگی خوب، شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه طول موج مرئی (۰.۹-۰.۷۵) و بازتاب زیاد در ناحیه طول موج فروسرخ هستند [۱۸]. لایه های نازک رسانای شفاف در صنایع اپتوالکترونیک و ساخت قطعات پیزوالکتریکی و الکترونیک کاربردهای زیادی دارند. در ادامه به معرفی و بررسی بیشتر اکسید قلع که یک اکسید رسانا محسوب می شود پرداخته شده است.

۳-۲ کاربردهای اکسید قلع

اکسید قلع (SnO_2) یک نیم رسانای شفاف با گاف نواری مستقیم $3/76$ الکترون ولت در دمای اتاق و به طور ذاتی از نوع n است که اغلب دارای ساختار چهارگوش روتایل می باشد. به دلیل خواص فیزیکی بسیار خوب مانند عبور بالا در ناحیه طیف مرئی، غیر سمی بودن، پایداری گرمایی و هزینه کم تولید آن، کاربرد های زیادی در ساخت قطعات اپتوالکترونیک، قطعات فوتوولتاییک، صفحه نمایش های تخت و سنسورهای گازی پیدا کرده است. [۱۹-۲۵]. اکسید قلع همچنین به دلیل منعکس کننده گرما در ساخت سلول های خورشیدی و کاربرد در مدارهای امنیتی نامرئی مورد توجه بوده است [۲۶-۳۱]. از اکسید قلع در کاتالیزورها هم استفاده می شود [۳۲]. اکسید قلع همچنین یکی از کاندیداهای مناسب برای تهیه نیم

^۱ Transparent Conductive Oxides(TCOs)

رسانای مغناطیسی رقیق^۱ (DMS) می باشد. DMS ها موادی هستند که در آن ها برخی اتم های اصلی توسط یک سری اتم های مغناطیسی جایگزین شده و خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان می دهند [۳۳].

۳-۳ روش های تهیه اکسید قلع

اکسید قلع به روش های مختلفی مانند انباشت بخار شیمیایی [۳۴] کندو پاش [۳۵] انباشت گرمایی [۳۵] و اسپری پایرولیز [۳۶] تهیه شده است. در میان تکنیک های لایه نشانی مختلف روش اسپری پایرولیز به دلیل ساده و کم هزینه بودن یک روش مناسب برای تهیه لایه های نازک SnO_2 می باشد [۳۷]. در این پایان نامه لایه های نازک SnO_2 خالص و آلائیده با منگنز به روش اسپری پایرولیز روی زیر لایه های شیشه ای تهیه شدند.

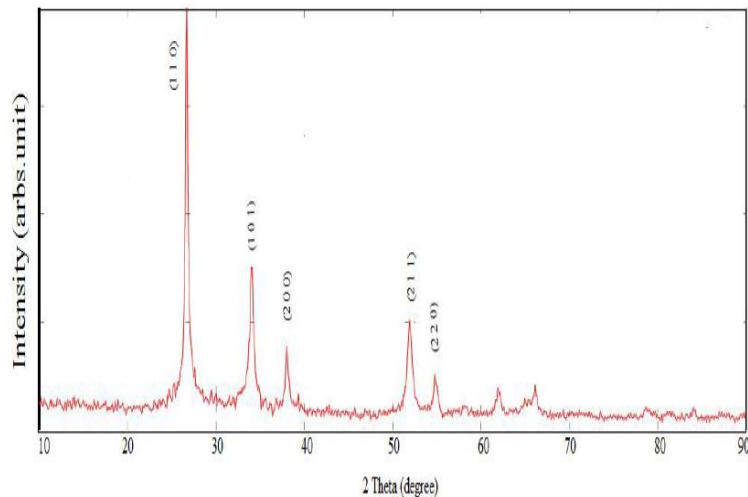
۳-۴ خواص فیزیکی اکسید قلع

۳-۴-۱ خواص ساختاری اکسید قلع (SnO_2)

در سال ۲۰۱۱ آقای وادیویل^۲ و همکاران لایه های نازک SnO_2 را با روش اسپری پایرولیز روی زیر لایه های شیشه ای تهیه کردند [۳۷]. مطالعه ساختار SnO_2 توسط اندازه گیری الگوی پراش اشعه X (XRD) انجام شد که نتایج آن در شکل (۱-۲) نمایش داده شده است. ماهیت بس بلوری نمونه های آماده شده از حضور قله های پراش مربوط به تشکیل ساختار چهار گوشه روتایل اکسید قلع تایید شد.

¹ Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)

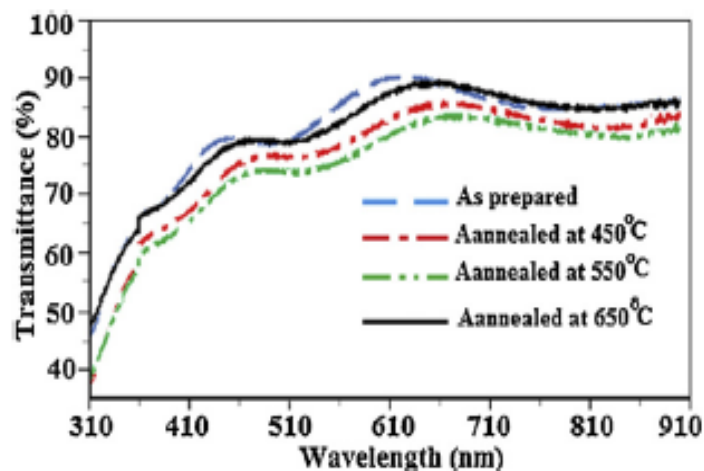
² K.Vadivel



شکل ۳-۱ الگوی پراش پرتو ایکس برای اکسید قلع خالص با ساختار چهارگوش روتایل [41].

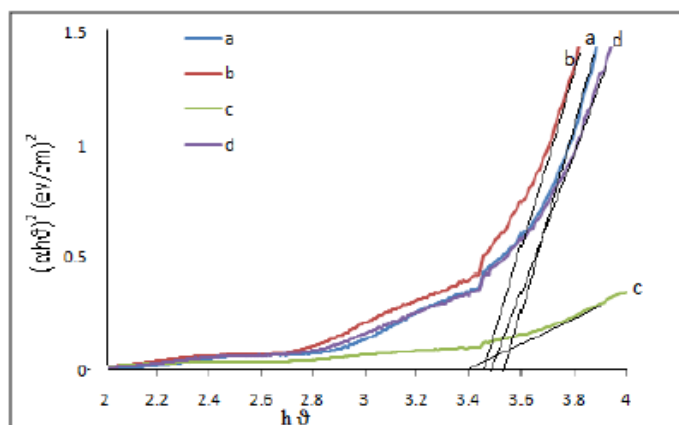
۲-۴-۳ خواص اپتیکی اکسید قلع

لایه های نازک اکسید قلع نسبتاً شفاف هستند و همان طور که در شکل (۲-۳) و (۳-۳) مشاهده می شود در نمونه ای که به روش اسپری پایرولیز که توسط معقولی و همکاران تهیه شده و سپس در دماهای مختلف بازپخت شدند [۳۶]، میزان عبور در ناحیه طول موج مرئی بالای ۸۰ درصد می باشد.



شکل (۲-۳) طیف عبور اپتیکی برای لایه نازک اکسید قلع [42].

گاف نواری مستقیم نمونه ها با استفاده از ضریب جذب با استفاده از رابطه (۳-۱) حدود ۳/۵۶ الکترون ولت بدست آمد. گاف نواری لایه ها پس از عملیات بازپخت کاهش یافتند.



شکل (۳-۳) - نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی، تعیین گاف انرژی لایه های نازک اکسید قلع بازپخت شده در دماهای (a) ۶۵۰، (b) ۴۵۰، (c) ۵۵۰ درجه سانتی گراد و (d) بدون بازپخت

۳-۴-۳ خواص الکتریکی اکسید قلع

مقاومت الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع در خلا کمتر از هواست و در هوای معمولی مقاومت الکتریکی در اثر افزایش دمای بیش از 300°C به علت جذب اکسیژن و از بین رفتن تهی جاهای اکسیژن و کم شدن تعداد ناکاملی ها افزایش می یابد [۳۸]. خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع توسط گاندی^۱ و همکاران با استفاده از اثر هال در دمای اتاق بررسی شد [۳۹]. این بررسی نشان داد که لایه های نازک اکسید قلع تهیه شده از نوع n هستند.

۴-۴-۳ خواص مغناطیسی اکسید قلع

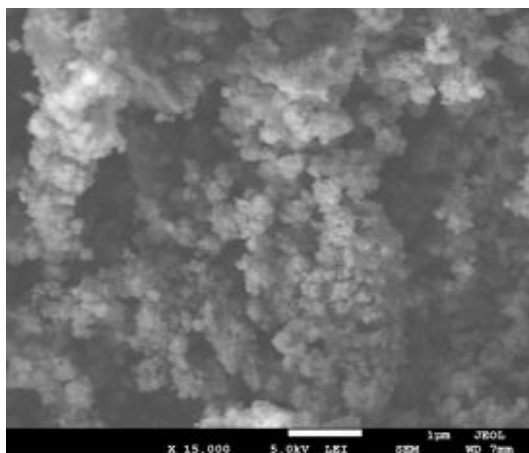
بررسی محققان در سالهای گذشته نشان می دهد دمای زیر لایه ، نسبت اجزای سازنده ترکیب، آهنگ رشد می تواند بطور قابل توجهی خواص مغناطیسی یک لایه نازک را تحت تاثیر قرار دهد [۱۷]. در نتایج حاصل

¹ T.Indira Gandhi

از کار سراوانا کومار^۱ و همکاران برای نمونه اکسید قلع تهیه شده با روش هم رسوبی^۲ خاصیت دیامغناطیسی در دمای اتاق گزارش شده است [۴۰]. گزارش های منتشر شده توسط گوپینادهان^۳ و همکاران نشان می دهند لایه های نازک اکسید قلع خالص که به روش سل-ژل تهیه شدند در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیسی ندارند [۴۱]. البته چینگ هیونگ لی^۴ و همکاران برای نمونه پودری اکسید قلع که به روش واکنش حالت جامد^۵ تهیه شده خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق گزارش کرده اند [۴۲].

۳-۴-۵ مورفولوژی سطح

شکل (۳-۴) تصویر SEM از نانو ذرات اکسید قلع که با روش میکروویو توسط صلاح^۶ و همکاران تهیه شد را نشان می دهد. بررسی این تصاویر نشان داد که ساختار تشکیل شده دارای توزیع یکنواخت و دانه های کروی شکل و نسبتاً یکنواختی هستند [۴۳-۴۴].



شکل (۳-۴) تصویر SEM از نانوذره اکسید قلع تهیه شده با روش میکروویو [۴۳]

¹ M. SaravanaKumar

² Co-precipitation

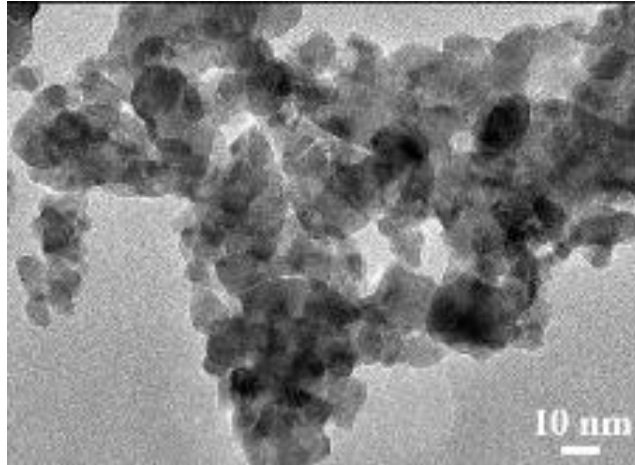
³ K. Gopinadhan

⁴ Chil-Hyong Lee

⁵ Solid-State reaction

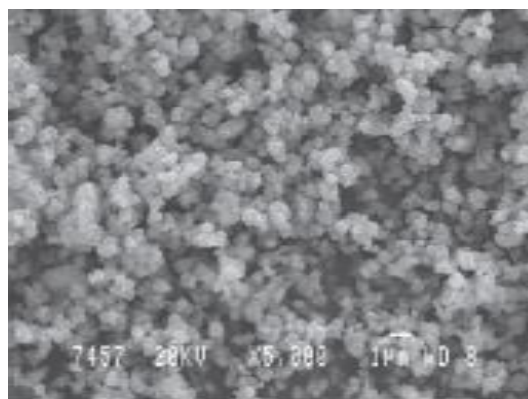
⁶ Numan Salah

در شکل (۵-۳) تصویر TEM نانو ذرات اکسید قلع تهیه شده با روش میکروویو نشان داده شده که نتایج مشابه SEM است و نمونه ها دارای دانه بندی یکنواخت بوده و کروی شکل هستند. اندازه دانه ها برای آن در حدود ۸-۱۲ nm گزارش شده است [۴۵].



شکل (۵-۳) تصویر TEM نانو ذرات اکسید قلع [45].

شکل (۶-۳) نیز تصویر FESEM نانو ذرات اکسید قلع که به روش شیمیایی^۱ توسط ستیس لن^۲ و همکاران تهیه شد را نشان می دهد. بررسی این تصاویر نشان می دهد نانو ذرات طبیعت بلوری دارند و دانه ها تقریباً کروی شکل و متراکم هستند [۴۶].

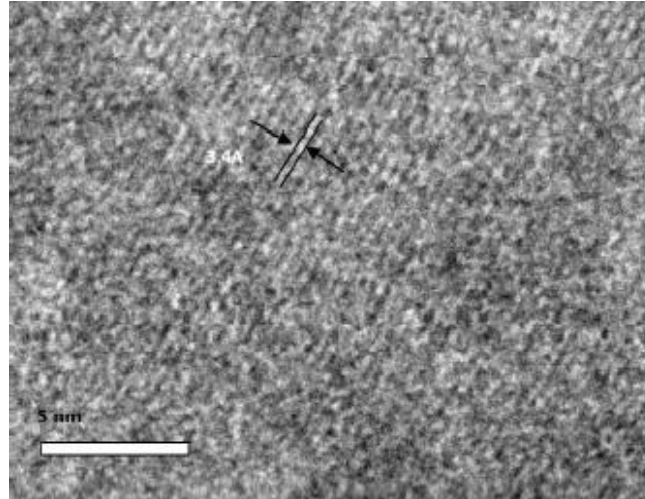


شکل (۶-۳) تصویر FESEM ثبت شده برای نانو ذرات اکسید قلع [46].

¹ Simple Chemical precipitation

² B. Sathyaseelan

شکل (۷-۳) تصویر HRTEM نمونه تهیه شده با روش هم رسوبی توسط ساراواناکومار و همکاران را نشان می دهد که در آن فرانژها و فاصله شبکه محاسبه شده با استفاده از این فرانژها تشکیل فاز چهارگوشی روتایل اکسید قلع را تایید می کند [۴۷].



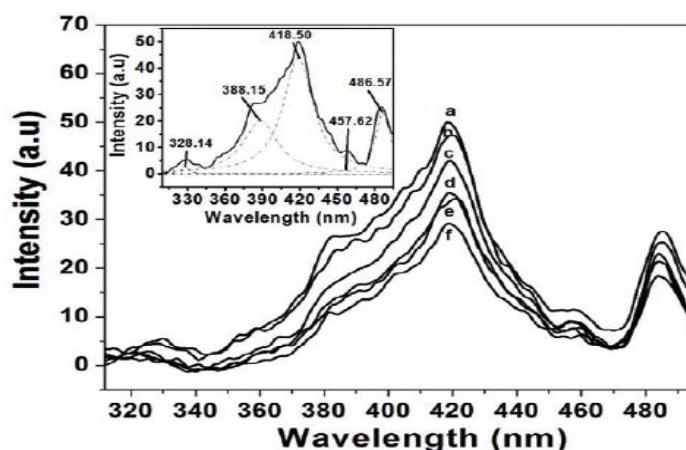
شکل (۷-۳) تصویر HRTEM ثبت شده برای نانو ذرات اکسید قلع.

۳-۵ خواص اپتیکی اکسید قلع آلایش یافته

شکل (۸-۳) طیف فوتولومینسانس (PL) نانوذرات اکسید قلع آلایش شده با درصدهای مختلف منگنز ($\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, $x = 0/02-0/10$) با روش هم رسوبی توسط سابری^۱ و همکاران تهیه شد را نشان می دهد. قله مشاهده شده در طول موج ۳۲۸ nm ($3/70 \text{ eV}$) ممکن است مربوط به بازترکیب مستقیم الکترون رسانشی اوربیتال ۴p قلع و حفره اوربیتال ۲p اکسیژن در نوار ظرفیت باشد. همچنین قله مشاهده شده در طول موج ۳۹۵ nm ($3/19 \text{ eV}$) احتمالاً مربوط به گذار الکترون از تهی جای اکسیژن به نوار ظرفیت اکسید قلع باشد [۴۸-۵۰]. قله قوی در طول موج ۴۱۹nm ($2/90 \text{ eV}$) می تواند مربوط به برهم کنش تهی جای قلع و تهی جای اکسیژن باشد که

¹ Nurul Syahidah Sabri

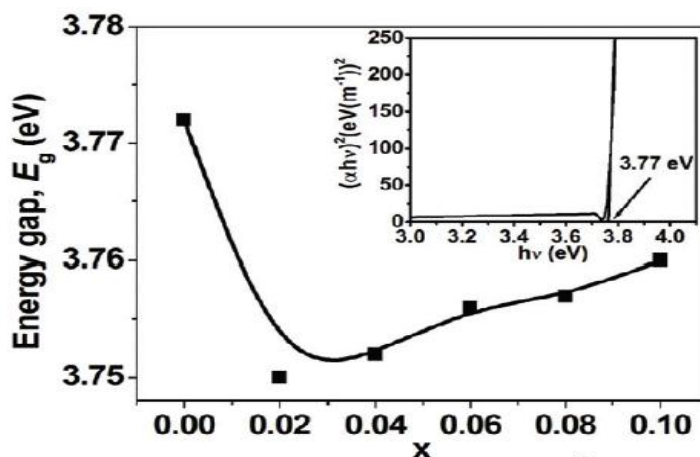
توسط چنگ^۱ و همکاران پیشنهاد شد [۴۹]. قله مشاهده شده در طول موج ۴۵۸ nm ممکن است به دلیل حضور حالت‌های وابسته به نقص‌های بلوری نظیر تهی‌جای اکسیژن در گاف انرژی اکسید قلع باشد [۵۰]. قله ظاهر شده در طول موج ۴۸۵ nm نیز ممکن است از نقص تولید شده در اکسید قلع باشد [۵۰]. همانگونه که در شکل ۲-۸ نشان داده شده است، شدت قله‌های گسیلی در $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ با افزایش آلایش Mn کاهش می‌یابد. کاهش شدت انتشار به برهم‌کنش بین یونهای Mn بستگی دارد. یونهای Mn تمایل به تشکیل خوشه روی سطح یا مرز دانه‌های نانو ذرات دارند [۴۸-۵۰].



شکل (۳-۸) طیف PL برای نمونه‌های $(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2)$ ($x=0/0.2-0/1.0$) در دمای اتاق.

در همین کار سابری و همکاران گاف نواری (E_g) نمونه‌ها $(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2)$ را نیز محاسبه کردند. نتایج بدست آمده از شکل ۳-۹ نشان داد که، تغییر در انرژی گاف تابع تعداد آلایش Mn بوده و با اندازه بلورک نسبت عکس دارد که دلیل آن به اثر حبس کوانتومی نسبت داده شده است [۵۱].

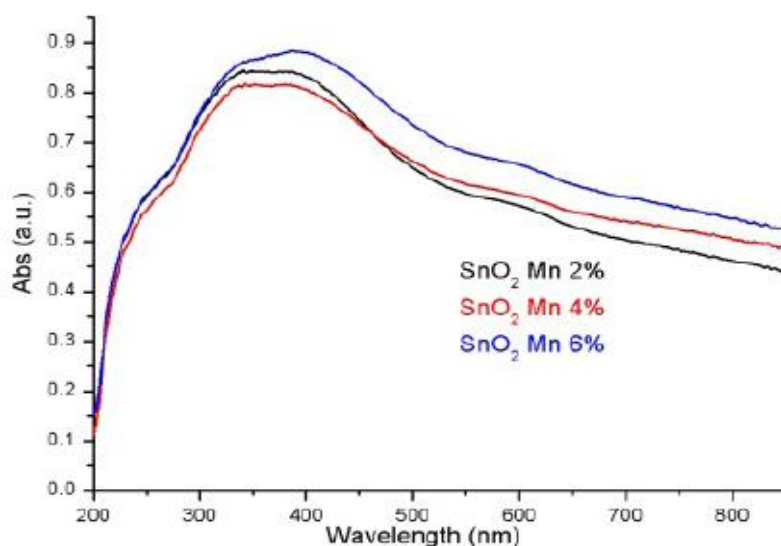
^۱Cheng



شکل (9-3) تغییرات گاف نواری برای نانو ذرات $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ تهیه شده به روش هم رسوبی که از برون یابی قسمت

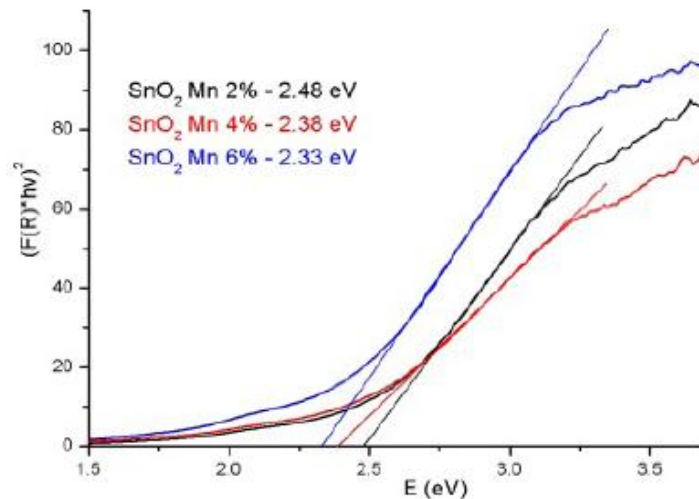
خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ بدست آمده اند [51].

شکل (10-3) طیف جذب اکسید قلع ($\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$) با درصدهای اتمی (x) مختلف ۲،۴ و ۶ منگنز سنتز شده به روش سل-ژل توسط گروه ماریا^۱ و همکاران با کمک دستگاه UV-VIS نشان داده شده است [52]. قوی ترین قله در طول موج ۳۸۰ نانومتر مشاهده می شود و قله ضعیف مشاهده شده در طول موج حدود ۶۰۰ نانومتر می تواند به منگنز نسبت داده شود.



شکل (10-3) طیف جذب برای نمونه های اکسید قلع آلائیده با ۲،۴،۶٪ اتمی منگنز [52].

در این تحقیق گاف نواری نمونه های اکسید قلع آلائیده با منگنز محاسبه شدند شکل (۳-۱۱). مقایسه نتایج نشان داد با افزایش مقدار آرایش ناخالصی منگنز گاف نواری نمونه ها کاهش می یابد که احتمالاً به دلیل ایجاد تراز های وابسته به ناخالصی در گاف نواری باشد.

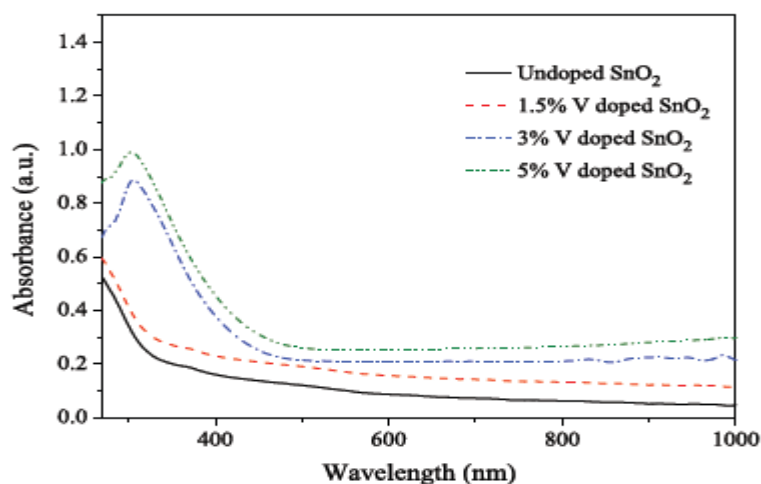


شکل (۳-۱۱) نمودار $(F(R) \cdot hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های اکسید قلع آلائیده با منگنز [۶۲].

گروه مظلوم^۲ و همکاران نانو ذرات اکسید قلع آلائیده با وانادیوم را با روش سل-ژل تهیه کردند. شکل (۳-۱۲) طیف جذب نانوذرات اکسید قلع خالص و آلائیده با وانادیوم نشان داده شده است، شدت طیف عبور برای اکسید قلع آرایش شده با وانادیوم در مقایسه با نمونه بدون آرایش کاهش یافته است که دلیل آن را به تهی جای اکسیژن و پراکندگی نور از مرزخانه ها نسبت داده اند. لبه جذب نانو ذرات اکسید قلع آلائیده در مقایسه با اکسید قلع خالص افزایش یافته است، که ممکن است به دلیل انتقال الکترون از نوار ظرفیت وانادیوم به نوار رسانش باشد [۵۳].

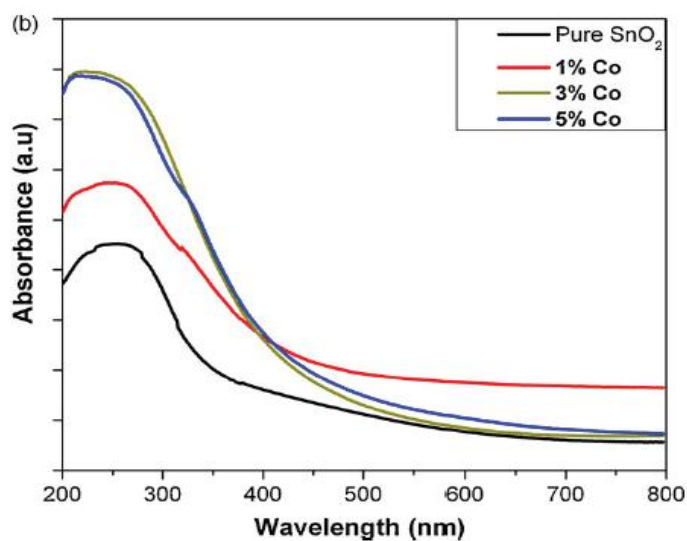
¹ Ana-Maria

² J. Mazloom



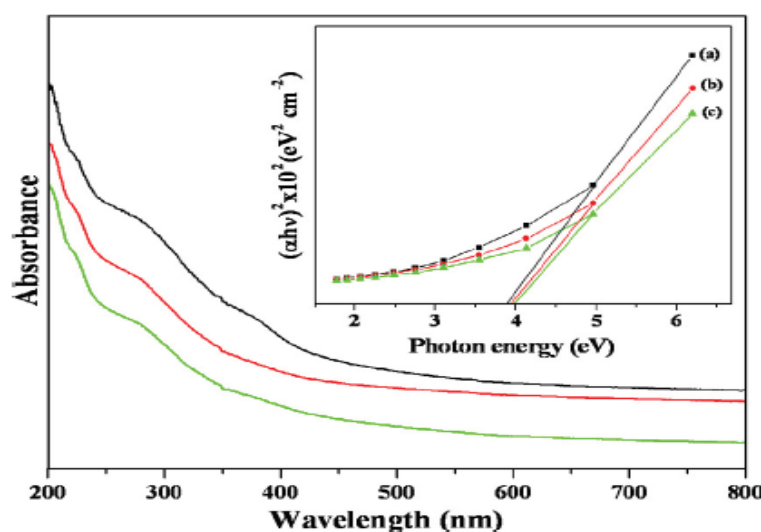
شکل (۳-۱۲) طیف جذب نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاینده شده با وانادیوم ۱ تا ۵ درصد [۵۳].

شکل (۳-۱۳) جذب اپتیکی نانو ذرات اکسید قلع آلاینده با کبالت که توسط ستیس لن و همکاران به روش شیمیایی تهیه شده اند را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود با افزایش درصد کبالت بیشینه جذب به سمت طول موج های کوتاهتر (انرژی بیشتر) جابجا شده است [۴۶] . بنابراین با افزایش ناخالصی مطابق رابطه برشتین-ماوس (۱-۱) گاف نواری افزایش می یابد.



شکل (۳-۱۳) طیف جذبی SnO2 آلاینده با درصدهای مختلف کبالت [۴۶]

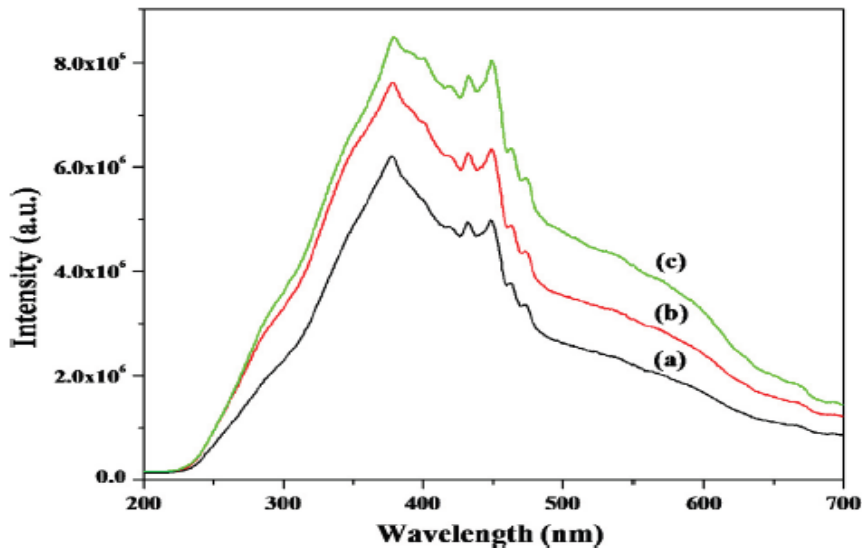
ویژگی های اپتیکی نانو ذرات اکسید قلع آرایش شده با درصدهای مولی مختلف منگنز (۱ تا ۳ درصد مولی) تهیه شده به روش هم رسوبی توسط آناندان^۱ و همکاران مطالعه شد. طیف های جذب و نمودار $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است [۵۴-۵۶]. طیف جذب با افزایش میزان ناخالصی افزایش می یابد و محققان این افزایش را به اثر حبس کوانتومی محدود نسبت داده اند [۵۴].



شکل (۳-۱۴) طیف های جذب برای اکسید قلع آلائیده با ۱ تا ۳ درصد مولی منگنز [۵۴]

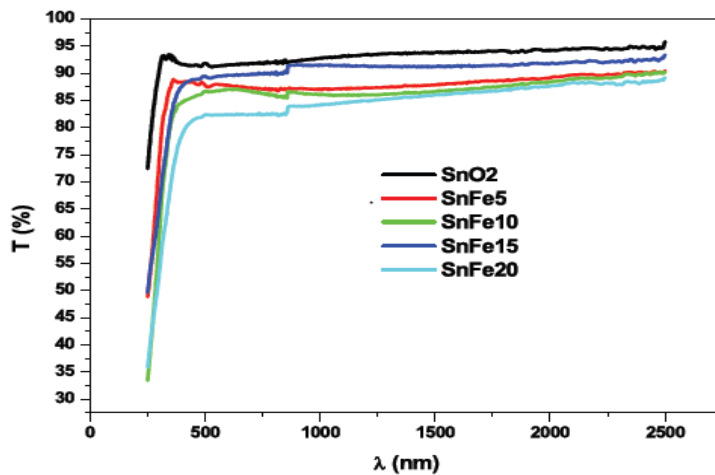
در شکل (۳-۱۵) طیف های فوتولومینسانس نانو ذرات اکسید قلع آلائیده در دمای اتاق نشان داده شده است که دارای دو قله نشر قوی در طول موج ۳۷۹ نانومتر و ۴۴۹ نانومتر و چندین قله ضعیف می باشد که مربوط به گذارهای لبه نواری و نواقص ساختاری مانند تهی جاهای اکسیژن می باشند [۵۶].

¹ K.Anandan



شکل (۳-۱۵) طیف های فتولومینسانس اکسید قلع آلئیده با درصدهای مولی متفاوت منگنز [۵۶]

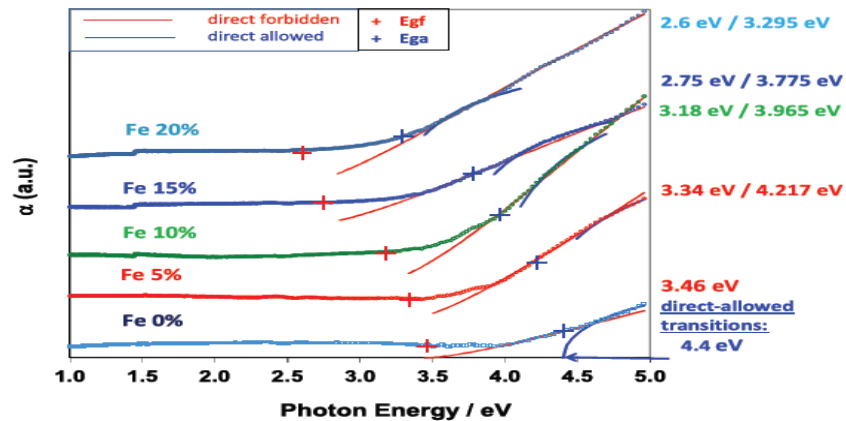
آلایش اکسید قلع با آهن نیز می تواند روی خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید قلع تاثیر داشته باشند. شکل (۳-۱۶) طیف عبور لایه های نازک اکسید قلع آلئیده با آهن توسط ولید بن حاج اومن^۱ و همکاران به روش سل-ژل تهیه شده اند را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش درصد آلایش آهن از ۱۰٪ به ۲۰٪ میانگین عبور اپتیکی لایه ها از ۹۳٪ به ۸۵٪ کاهش یافته است. این مسئله به تاثیر تهی جای اکسیژن و میزان پراکندگی نور از مرزدانه ها نسبت داده شده است [۵۷].



شکل (۳-۱۶) طیف های عبور برای اکسیدقلع آلایش شده با درصدهای مختلف آهن.

¹ Walid Ben Haj Othmen

همان طور که در شکل (۳-۱۷) مشاهده می شود با افزایش مقدار ناخالصی گاف نواری نمونه ها کاهش می یابد [۵۸-۵۹].



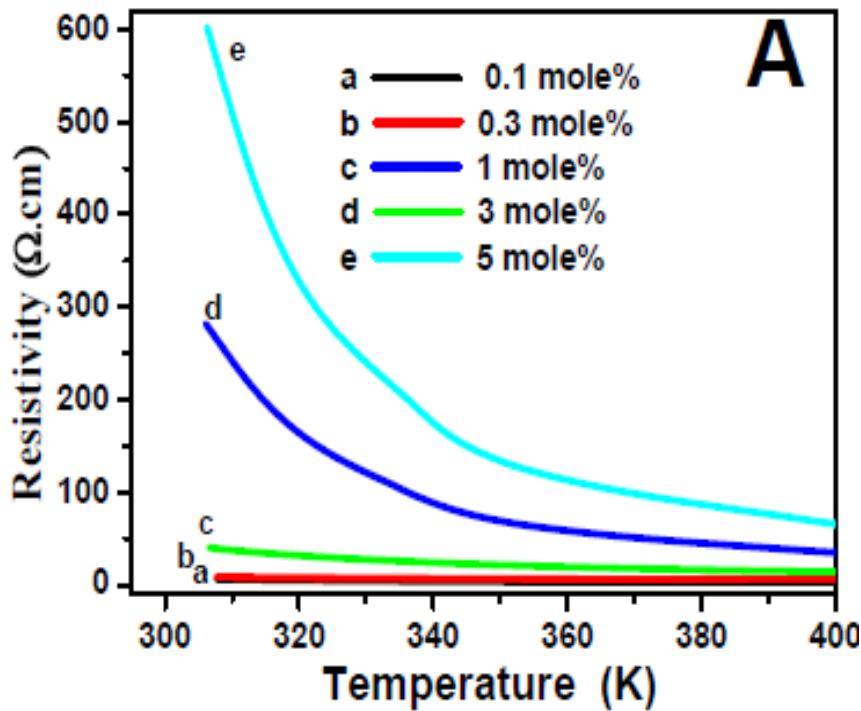
شکل (۳-۱۷) نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای اکسید قلع آلائیده با درصد های متفاوت آهن

۳-۶ خواص الکتریکی اکسید قلع آلائیده

نتایج بررسی اندازه گیری مقاومت بر حسب دما برای نمونه های اکسید قلع آلائش یافته با منگنز با روش میکروویو^۱ توسط گروه نیومن صلاح^۲ و همکاران در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است [۶۰]. این بررسی ها نشان داد که در یک دمای معین با افزایش غلظت منگنز مقاومت الکتریکی نمونه ها افزایش می یابد که شاید به دلیل تغییر در گاف نواری آنها باشد. همچنین با افزایش دما از ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه کلون مقدار مقاومت الکتریکی هر نمونه کاهش می یابد که این به دلیل ویژگی نیم رسانایی نمونه ها می باشد.

^۱ Microwave

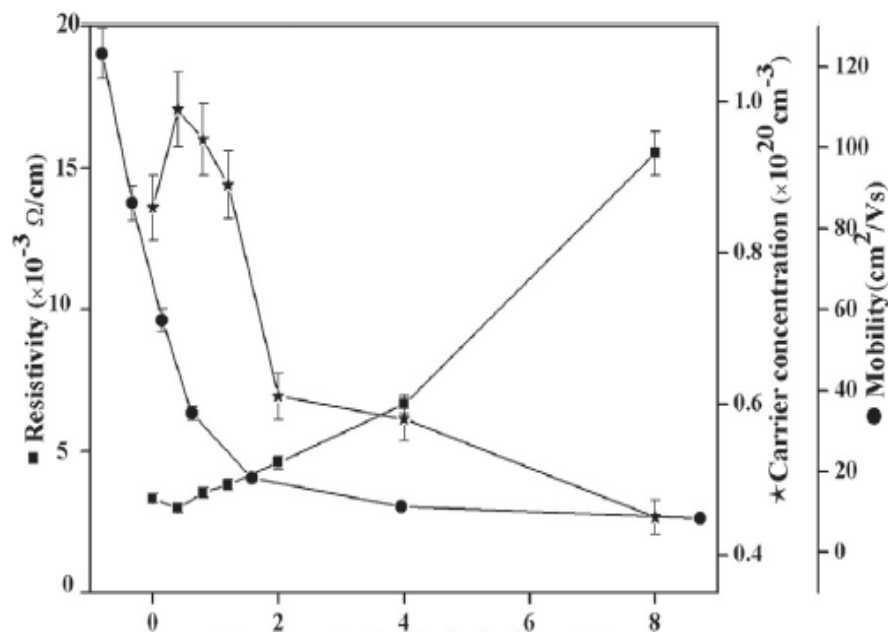
^۲ Numan Salah



شکل (۳-۱۸) نمودارهای مقاومت الکتریکی بر حسب دما برای نمونه های اکسید قلع آلائیده با نسبت های مولی مختلف

منگنز [۶۰].

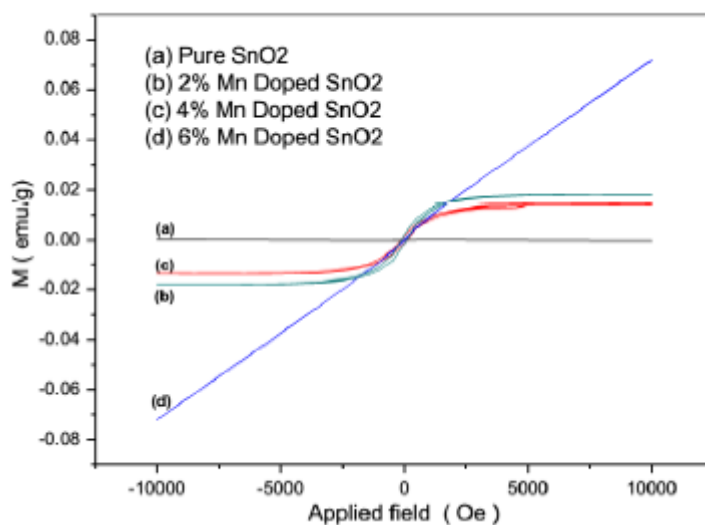
در شکل (۳-۱۹) نمودار تغییرات مقادیر مقاومت لایه های نازک اکسید قلع آلائیده بر حسب میزان غلظت منگنز که توسط گروه گاندهی و همکاران [۶۱] توسط آزمایش های بررسی شده نشان داده شده است. تغییرات تراکم حامل ها بر حسب غلظت منگنز نیز در این شکل نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان می دهد همانگونه که انتظار داریم با افزایش غلظت حامل ها مقاومت الکتریکی نمونه ها کاهش یابد. همچنین تحرک و در نتیجه رسانندگی لایه های نازک اکسید قلع آلائش شده با منگنز با افزایش مقدار غلظت منگنز به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی کاهش می یابد



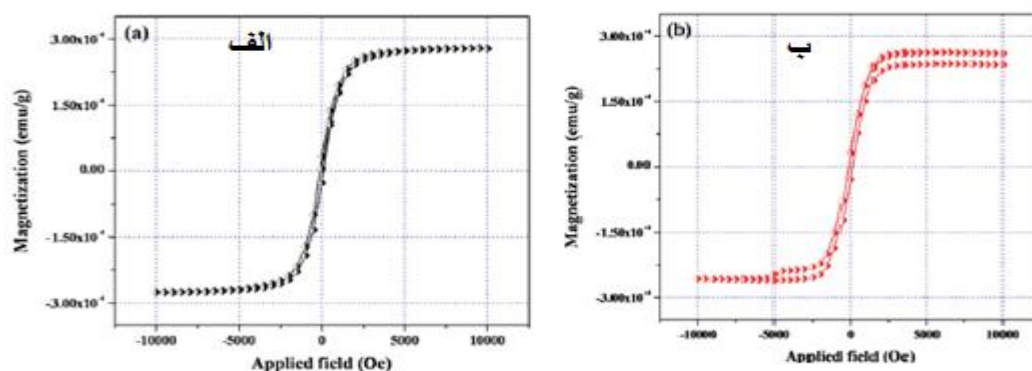
شکل (۳-۱۹) تغییرات مقاومت الکتریکی، تحرک و غلظت حامل ها برای نمونه های اکسید قلع آلئیده با درصدهای مختلف منگنز [۶۱].

۳-۷ خواص مغناطیسی اکسید قلع آلئیده

شکل (۳-۲۰) حلقه های پسماند نمونه های اکسید قلع آلئیده با منگنز را نشان می دهد که با روش هم رسوبی توسط گروه ساراواناکومار و همکاران سنتز شده است [۷۵]. این بررسی نشان داد که ذرات اکسید قلع خالص در دمای اتاق دیا مغناطیس بوده و پس از آرایش با منگنز خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان می دهند. البته خاصیت فرومغناطیسی با افزایش غلظت منگنز کاهش یافته است [۴۰، ۶۳-۶۲].

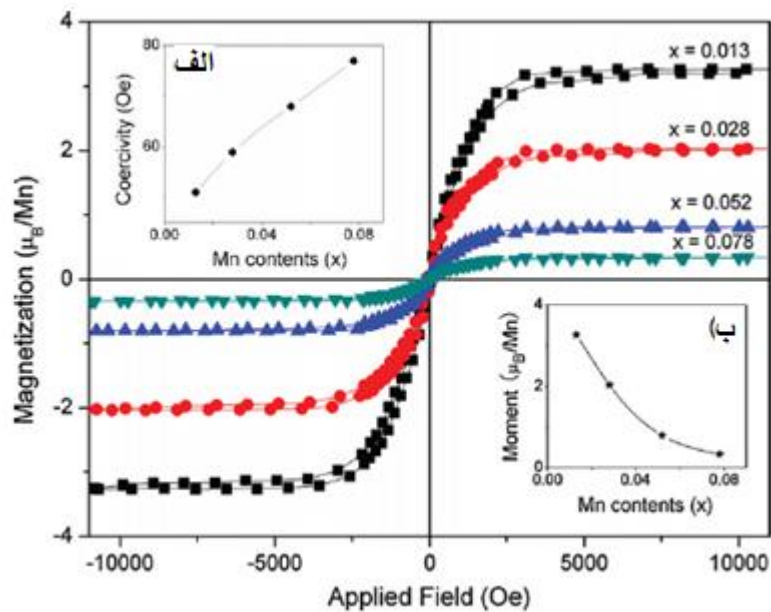


شکل (۲۰-۳) منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی برای اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای مختلف منگنز. حلقه های پسماند اکسید قلع آرایش شده با ۱ تا ۳ درصد مولی منگنز که توسط اناندان^۱ و همکاران بررسی شد در شکل (۲۱-۳) نشان داده شده است. با افزایش درصد آرایش منگنز و کاهش اندازه بلورک ها خاصیت فرومغناطیسی نمونه کاهش می یابد، دلیل کاهش خاصیت فرومغناطیسی به تهی جای اکسیژن یا کاهش فاصله بین یون های Mn^{3+} در نتیجه افزایش برهمکنش پاد فرومغناطیس بین یون های همسایه Mn^{3+} و O^{2-} نسبت داده شده است [۶۴-۶۵].



شکل (۲۱-۳) الف) حلقه های پسماند مغناطش اکسید قلع آلاییده با ۱ درصد مولی منگنز ب) حلقه پسماند مغناطش اکسید قلع آلاییده با ۲ درصد مولی منگنز در دمای اتاق.

شکل (۳-۲۲) منحنی مغناطش نمونه های اکسید قلع آلاییده با منگنز که توسط گروه شیائو^۱ و همکاران به روش سل-ژل تهیه شدند را نشان می دهد. در شکل (الف) ضمیمه این شکل وابستگی وادارندگی با افزایش غلظت منگنز نشان داده شده است. این کاهش به کاهش اندازه بلورک ها با افزایش درصد منگنز نسبت داده شده است. در شکل (ب) ضمیمه شکل (۳-۲۲) تغییر مغناطش با افزایش درصد منگنز در نمونه اکسید قلع نشان داده شده است. با افزایش درصد منگنز و در نتیجه کاهش فاصله بین یون های منگنز و به موجب آن افزایش برهمکنش آنتی فرومغناطیسی بین یون های همسایه منگنز و اکسیژن ، خاصیت فرومغناطیسی کاهش یافته است [۶۶-۷۱].



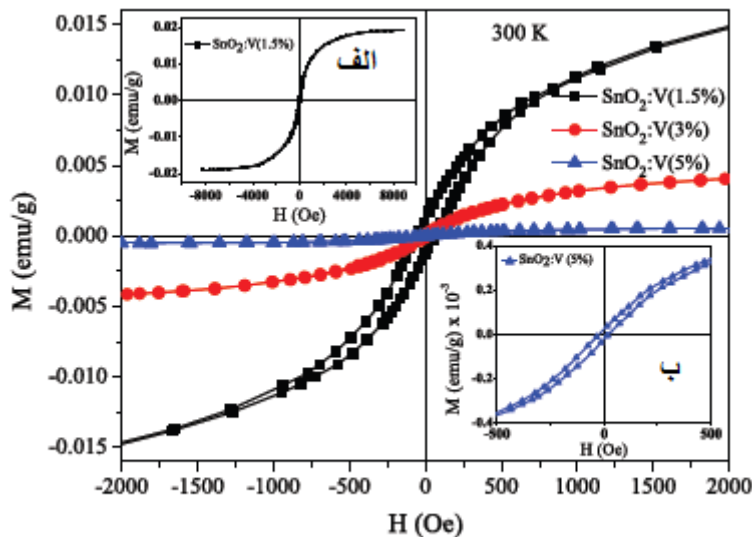
شکل (۳-۲۲) منحنی مغناطش لایه های نازک $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ بر حسب میدان اعمالی در دمای اتاق. قسمت های ضمیمه (الف) و (ب) تغییرات مغناطش و میدان وادارندگی را با تغییر غلظت منگنز نشان می دهد.

شکل (۳-۲۳) منحنی های مغناطش نانو ذرات اکسید قلع آلایش شده با درصدهای متفاوت وانادیوم توسط گروه مظلوم و همکاران را نشان می دهد که به روش سل-ژل تهیه شده اند. در

¹ Yuhua Xiao

دمای اتاق برای نمونه های اکسید قلع خالص خاصیت فرومغناطیسی مشاهده شده است و با

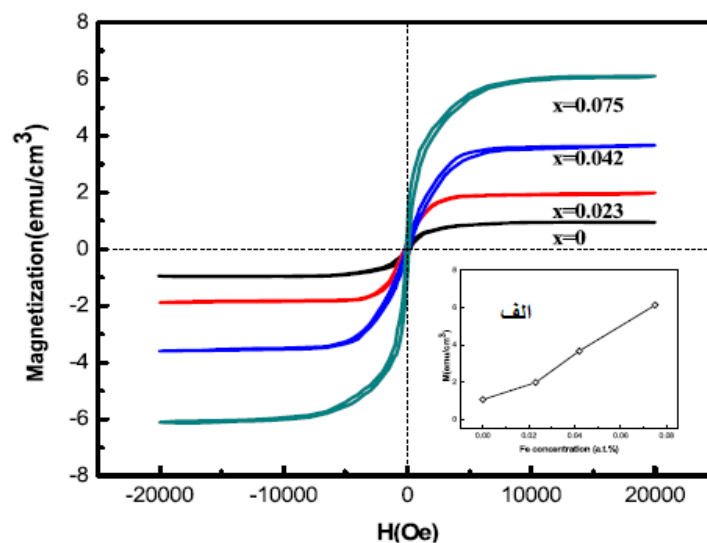
افزایش میزان ناخالصی رفتار فرومغناطیسی کاهش یافته است [۷۲].



شکل (۳-۲۳) حلقه های پسماند مغناطیسی اکسید قلع آلانید با درصد های مختلف وانادیوم در دمای اتاق. الف) حلقه پسماند اکسید قلع آلانید با وانادیوم ۱/۵٪ (ب) حلقه پسماند اکسید قلع آلانید با وانادیوم ۵٪.

در شکل (۳-۲۴) حلقه های پسماند ($x=0.23$ ، 0.42 ، 0.75) با درصد های مختلف آهن سنتز شده به روش اسپاترینگ در دمای 300 K توسط فو^۱ و همکاران نشان داده شده است. برای اکسید قلع خالص خاصیت دیامغناطیسی گزارش شده است. با افزودن ناخالصی آهن رفتار فرومغناطیسی ضعیفی گزارش شده است که دلیل آن به حضور حالت های وابسته به نقص بلوری مثل تهی جای اکسیژن نسبت داده شده است [۷۳]. نتایج بررسی ها نشان داد که خاصیت فرومغناطیسی همه لایه ها وابستگی شدیدی به میزان آلایش آهن داشته است [۷۴]. با افزایش آلایش آهن غلظت حامل ها کاهش یافته است، و همچنین میزان مغناطش اشباع افزایش یافته است که در تصویر ضمیمه (الف) مشهود می باشد [۷۴].

¹ Yuting Fu



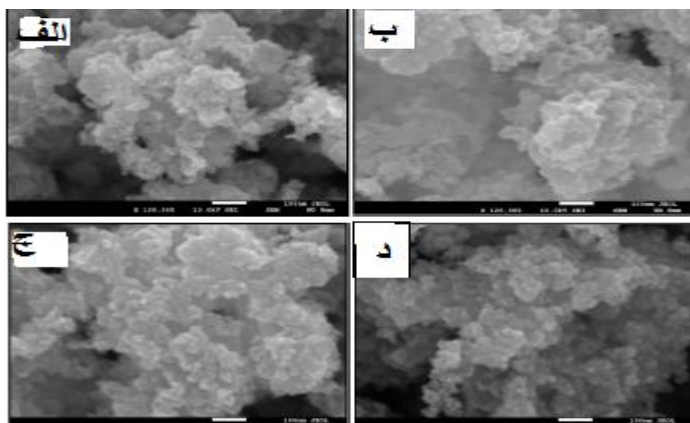
شکل (۳-۲۴) منحنی مغناطش برحسب میدان اعمالی لایه های $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0.023, 0.042, 0.075$) در دمای 300K .

شکل ضمیمه (الف) تغییرات مغناطش اشباع با درصدهای مختلف آلیش آهن.

۳-۸ مورفولوژی سطح اکسید قلع آلاییده

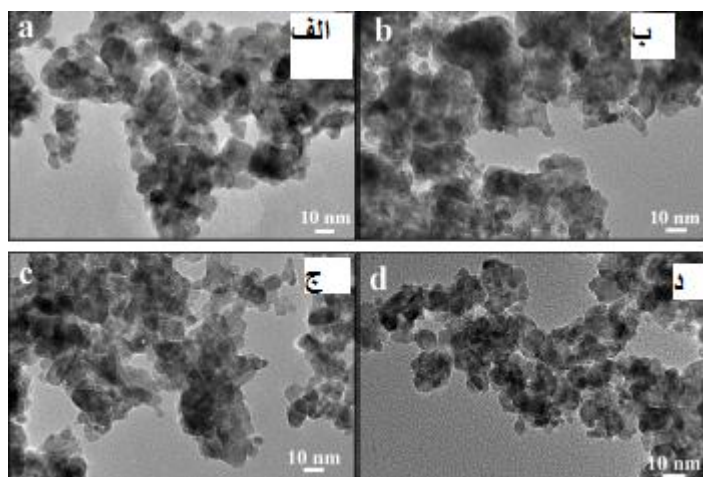
شکل (۳-۲۵) تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های اکسید قلع آلیش شده با منگنز به روش میکروویو توسط گروه نیومان صالح^۱ و همکاران تهیه شدند نشان داده شده است. مقایسه تصاویر نشان می دهد که با افزایش غلظت منگنز از ۰ تا ۵ درصد مولی اندازه دانه ها کاهش یافته است [۴۳-۴۴]. شکل (۳-۲۶) تصاویر TEM مربوط به نانوذرات اکسید قلع آلاییده را نشان می دهد. کاهش اندازه دانه ها با افزایش میزان ناخالصی منگنز در این تصاویر نیز دیده می شود

[۷۵,۴۵].



شکل (۳-۲۵) تصویرهای SEM نانوذرات اکسید قلع آلانیده با درصدهای مختلف منگنز الف) ۳/۰٪ مول منگنز

ب) ۱/۰٪ مول منگنز ج) ۳/۰٪ مول منگنز د) ۵/۰٪ مول منگنز.



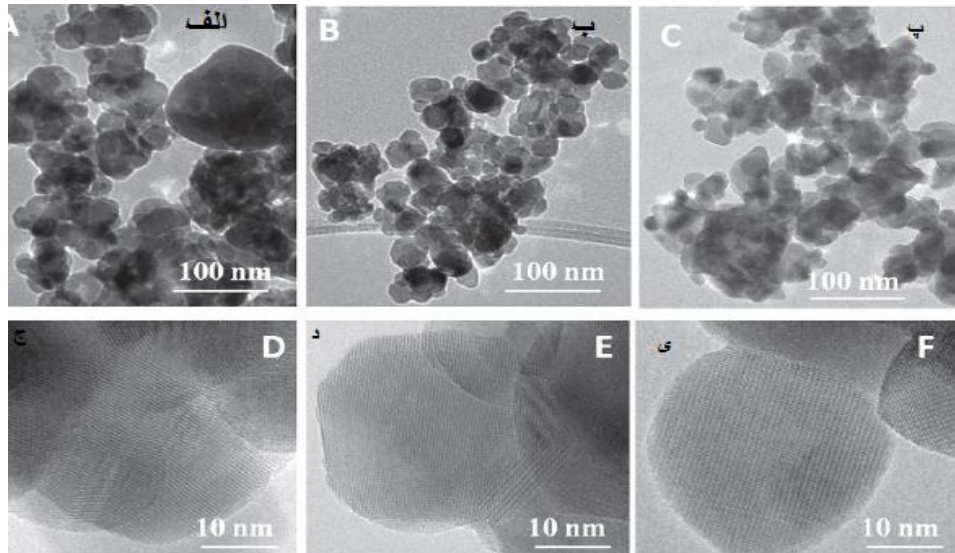
شکل (۳-۲۶) تصویرهای TEM نانوذرات اکسید قلع آلانیده با درهای مختلف منگنز الف) ۳/۰٪ مول منگنز

ب) ۱/۰٪ مول منگنز ج) ۳/۰٪ مول منگنز د) ۵/۰٪ مول منگنز.

در شکل (۳-۲۷) تصویر TEM نانوذرات اکسید قلع آلایش شده با مقادیر مختلف منگنز توسط گروه لاوانیا^۱ و همکاران نشان داده شده است. این تصاویر نشان داد که ساختار ذرات شامل دانه

^۱ N. lavanya

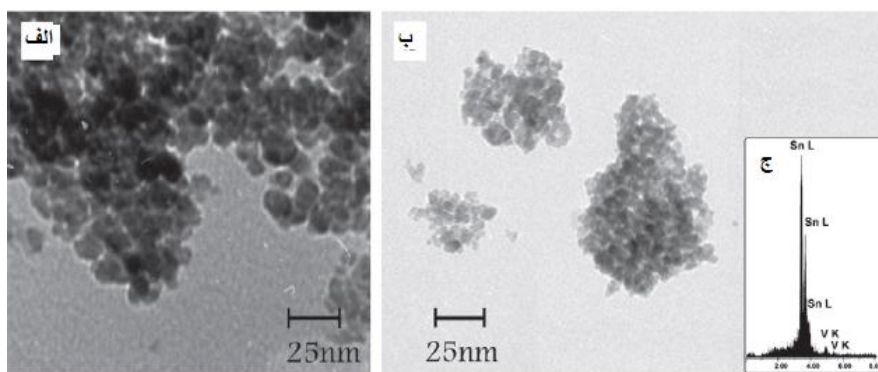
های تقریبا کروی شکل بوده که با افزایش مقدار ناخالصی منگنز اندازه این دانه ها کاهش یافته و بهم چسبیده تر شده اند [۷۶].



شکل (۳-۲۷) تصویر TEM اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای مختلف منگنز.

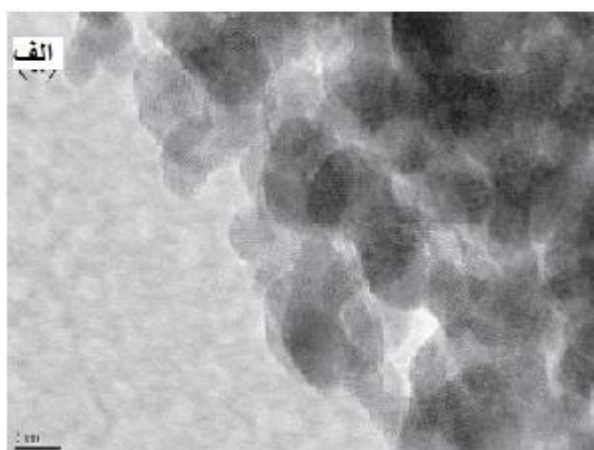
تصاویر TEM نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با وانادیوم توسط گروه مظلوم و همکاران در شکل (۳-۲۸) نشان داده شده است [۵۳]. این تصاویر نشان داد که ساختار نانو ذرات اکسید قلع دارای دانه های کروی شکل بوده که آلایش وانادیوم مانع رشد اکسید قلع شده است. شکل ضمیمه بررسی طیف ایدکس (EDX)^۱ اکسید قلع آلاییده با وانادیوم را نشان می دهد که نتایج بررسی ها نشان داده است وانادیوم به آرامی در شبکه بلوری اکسید قلع جایگزین شده است.

^۱ Energy-Dispersive-X-ray

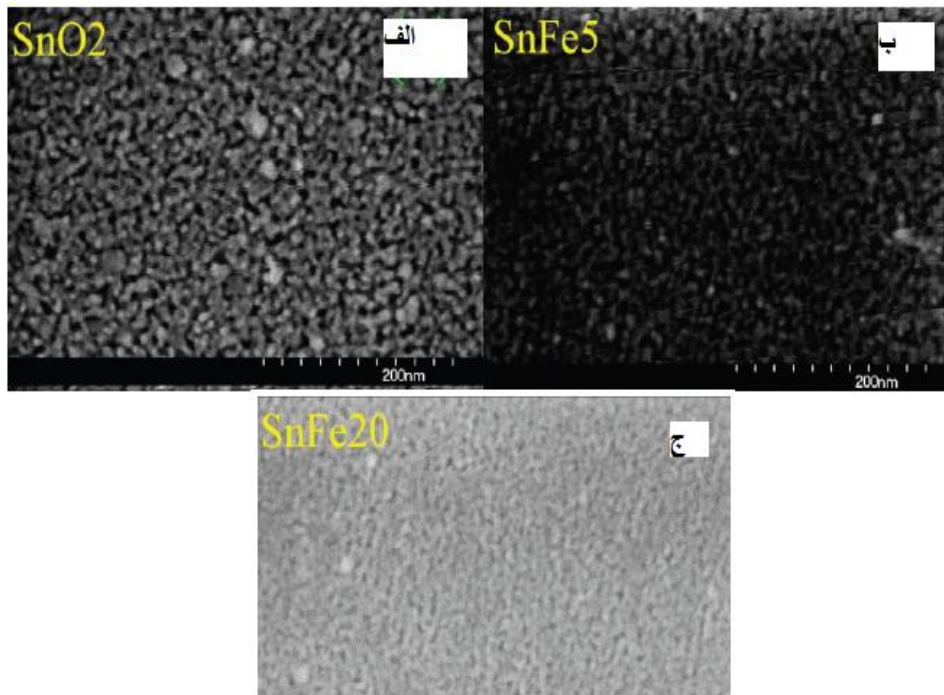


شکل (۳-۲۸) تصویرهای TEM نانو ذرات اکسید قلع آلائیده با وانادیوم (الف) اکسید قلع خالص (ب) اکسید قلع آلائیده با ۵٪ وانادیوم (ج) تصویر ضمیمه طیف EDX اکسید قلع آلائیده با ۵٪ وانادیوم.

در شکل (۳-۲۹) و (۳-۳۰) تصاویر TEM و SEM اکسید قلع خالص و آلائیده با مقادیر مختلف آهن به روش سل-ژل نشان داده شده است. نتایج بررسی های TEM نشان می دهد ساختار نمونه ها دانه ای بوده و عدم حضور فازهای دیگر اکسید قلع و جایگزینی یون Fe بجای Sn^{4+} اثبات شده است. بررسی تصاویر SEM نیز نشان داده است دانه ها ابعاد نانویی دارند و با افزایش درصد ناخالصی آهن اندازه دانه ها کوچکتر شده است [۷۷].



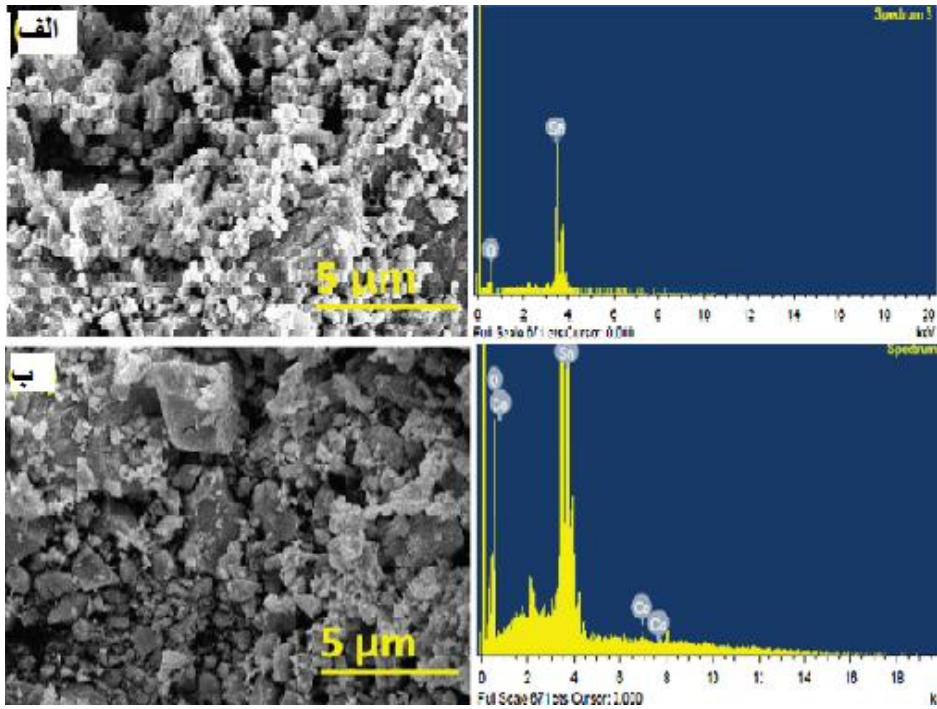
شکل (۳-۲۹) تصویر TEM اکسید قلع آلائیده با آهن.



شکل (۳-۳۰) تصویر های SEM اکسید قلع خالص و آلاییده با درصد های مختلف آهن [۷۷]. الف) تصویر SEM اکسید

قلع خالص ب) تصویر SEM اکسید قلع آلاییده با ۵٪ آهن ج) تصویر SEM اکسید قلع آلاییده با ۲۰٪ آهن.

تصاویر SEM و نمودار های EDX نانوذرات اکسید قلع آلاییده با کبالت به روش هم رسوبی توسط نصیر^۱ و همکاران در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است [۷۸]. نتایج بررسی ها نشان داده است که شکل کلی نانو ذرات اکسید قلع کلوخه مانند می باشند. با آرایش کبالت اندازه دانه ها کاهش یافته است که دلیل آن به برهم کنش بین یون های اکسید قلع و کبالت نسبت داده شده است.



شکل (۳-۳) تصویر SEM و EDX نانوذرات اکسید قلع خالص و آلایده با کبالت. الف) اکسید قلع خالص

ب) اکسید قلع الایده با کبالت ($x=0.05$) $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

فصل چهارم

سنتز نمونه‌ها، بحث و نتیجه‌گیری

۴-۱ مقدمه

روش بکار گرفته شده برای رشد لایه ها می تواند نقش قابل توجهی در خواص ساختاری و اپتیکی آن ها داشته باشد. هر روشی پارامتر های مخصوص به خود را دارد که می توان با تغییر دادن آن ها لایه های با خواص متفاوت بدست آورد. از میان مهمترین پارامتر های مشترک حائز اهمیت می توان به دمای محیط رشد و نوع زیرلایه اشاره کرد. در سنتز لایه های نازک $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ به روش اسپری پاپرولیز، میزان خلوص نمونه های تهیه شده از نظر کاربردی از اهمیت بالایی برخوردار است. غلظت محلول مورد استفاده جهت لایه نشانی سهم عمده ای در تهیه یک لایه ی خوب با ضخامت و ساختار مناسب بر عهده دارد. در این پایان نامه اثر آرایش منگنز (Mn) را روی خواص ساختاری، اپتیکی، مورفولوژی و الکتریکی نمونه های نازک اکسید قلع مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها از دستگاه پراش پرتو X مدل (Bruker AXS) با طول موج ($\lambda=1/5406\text{\AA}$) و طیف های رامان اندازه گیری شده با دستگاه رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. از این داده ها، نوع ساختار و راستاهای بلوری و ثابت های شبکه محاسبه شدند. برای بررسی مورفولوژی سطح لایه ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد. با کمک یک دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) درصد عناصر موجود در نمونه ها، بررسی شد. برای اندازه گیری خواص اپتیکی نمونه ها از یک دستگاه طیف سنج ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Shimadzu UV-1800 استفاده شد. داده های حاصل از اندازه گیری های اپتیکی برای محاسبه گاف نواری و ثوابت اپتیکی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین برای بررسی خواص الکتریکی نمونه ها از یک دستگاه اندازه گیری اثر هول استفاده شد.

۴-۲ آماده‌سازی زیرلایه‌ها

زیرلایه به عنوان یک بستر مناسب برای تهیه لایه نازک عمل می‌کند، بنابراین باید به گونه‌ای انتخاب شود که از استقامت مکانیکی خوبی برخوردار باشد. همچنین زیرلایه باید عاری از هرگونه آلودگی و ناخالصی باشد. در این کار از زیرلایه‌های شیشه‌ای برای تهیه لایه‌های نازک $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ استفاده شد. برای تمیز کردن زیرلایه‌ها، ابتدا آن‌ها را با آب مقطر و مایع ظرفشویی شسته و سپس در مخلوطی از آب مقطر، اتانول و استون غوطه ور شدند. ظرف حاوی زیرلایه‌ها بر روی شعله قرار داده شد تا مخلوط به جوش آید. در مرحله بعد، مجدداً زیرلایه‌ها درون مخلوطی از آب مقطر، اتانول و استون در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 50°C قرار داده شدند. زیرلایه‌ها مجدداً پس از خروج از دستگاه التراسونیک، با آب مقطر و اتانول شسته و توسط جریان هوا خشک شدند.

۴-۳ تهیه محلول و روش سنتز

مواد مورد استفاده برای تهیه محلول لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز در جدول (۴-۱) گزارش شده است. از ترکیب کلرید قلع دو آبه، هیدروکلریک اسید، متانول و منگنز استات (تتراهیدرات) با نسبت‌های مشخص برای تهیه محلول استفاده شد. محلول شفاف به دست آمده جهت اسپری به مخزن دستگاه منتقل گردید. زیرلایه‌ها ابتدا در دستگاه تحت حرارت مورد نظر قرار گرفتند. دمای زیرلایه‌ها حین فرآیند بدون تغییر باقی ماند. برخی از پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی در جدول ۴-۲ گزارش شده است.

جدول ۴-۱: نام و مشخصات مواد بکار گرفته شده در تهیه محلول ها به روش اسپری پایرولیزیز.

فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص	جرم مولی (g/mol)	ماده
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merk	٪۹۸	۲۲۵/۶۳	کلرید قلع دو آبه
HCl	Neutron	٪۳۷	۳۶/۴۶	هیدروکلریک اسید
CH_3OH	Neutron	٪۹۹/۵	۳۲/۰۴	متانول
$((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	Merk	٪۹۹	۲۴۵/۰۹	منگنزاستات. تتراهیدرات

جدول ۴-۲: برخی پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی لایه های نازک $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ به روش اسپری

پایرولیزیز.

فشار	۲/۵ bar
دمای زیرلایه	۴۰۰ °C
آهنگ اسپری	۲ ml/min
ارتفاع نازل تا زیرلایه	۳۰ cm

الف) تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی SnO_2 خالص

برای آماده سازی محلول اولیه مورد استفاده برای تهیه لایه های نازک خالص SnO_2 ابتدا ۱۱ گرم کلرید قلع دو آبه را در ۵ میلی لیتر HCl حل کرده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۹۰ °C روی همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول حاصل به رنگ سبز کم رنگ درآمده و کاملاً شفاف شد. بعد از اینکه محلول

به دمای اتاق رسید با استفاده از متانول حجم محلول به ۵۰ میلی لیتر رسانیده شد و به عنوان محلول واکنش ، برای لایه نشانی اکسید قلع خالص روی زیر لایه های شیشه ای از آن استفاده گردید.

ب) تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی SnO_2 آلاییده با درصد های اتمی مختلف منگنز

در ابتدا همان طور که در قسمت الف اشاره شد از حل ۱۱ گرم کلرید قلع دو آبه در ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید و هم زدن این محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 90°C ، با به حجم رساندن آن به کمک متانول، پیش محلول مورد استفاده تهیه شد. محلول حاصل کاملاً شفاف بود. در ادامه برای آلایش منگنز مقدارهای مورد نظر از این ناخالصی، ۰/۴ ، ۱/۲ ، ۲ ، ۴ ، ۸ درصد اتمی منگنز، در پیش محلول تهیه شده ترکیب شد. مقدار ناخالصی منگنز مورد استفاده بر حسب گرم در جدول (۳-۴) گزارش شده است. پس از هربار اضافه شدن مقدار مورد نظر از ناخالصی منگنز، محلول حاصل برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد تا برای لایه نشانی آماده شود. مقدار گرم مورد نظر از ناخالصی منگنز (به عنوان مثال ۰/۴ اتمی) به روش زیر محاسبه گردید:

$$11 \text{ gr } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times 1 \text{ mol} / 225 / 63 \text{ gr } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0 / 0487 \text{ mol } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$0 / 4 / 100 \times 0 / 0487 \text{ mol } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0 / 0001948 \text{ mol } ((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$0 / 0001948 \text{ mol } ((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \times 245 / 09 \text{ gr} / \text{mol} ((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0 / 04774 \text{ gr}$$

جدول (۳-۴) مقادیر مختلف ناخالصی منگنز موجود در محلول ها

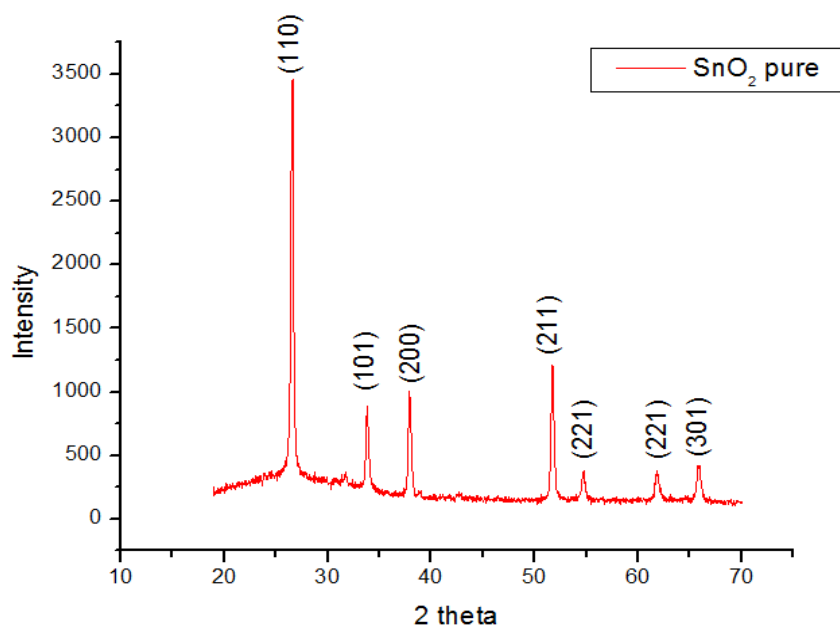
مقادیر مختلف ناخالصی منگنز (درصد اتمی)	مقادیر مختلف ناخالصی منگنز (گرم)
۰/۴٪	۰/۰۴۷۷
۰/۱/۲٪	۰/۱۴۳۲
۰/۲٪	۰/۲۳۸۷
۰/۴٪	۰/۴۷۷۴
۰/۸٪	۰/۹۵۴۸

۴-۴ بررسی خواص ساختاری، مورفولوژی سطح، خواص اپتیکی و الکتریکی لایه

های نازک SnO_2 خالص

۴-۴-۱ بررسی ساختار بلوری

مطالعه ساختار بلوری و جهت یابی صفحات بلوری لایه های نازک اکسید قلع با استفاده از اندازه گیری الگوی پراش پرتو ایکس آنها انجام شد. شکل (۴-۱) طیف XRD لایه نازک اکسید قلع را نشان می دهد. حضور قله های پراش قوی از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) به ترتیب در موقعیت های زاویه ای $26/56^\circ$ ، $33/82^\circ$ ، $37/91^\circ$ ، $51/72^\circ$ مطابق با کارت استاندارد ۴۱-۱۴۴۵ JCPDS، ماهیت بس بلوری نمونه های آماده شده و تشکیل ساختار چهار گوشه روتایل اکسید قلع را تایید می کند.



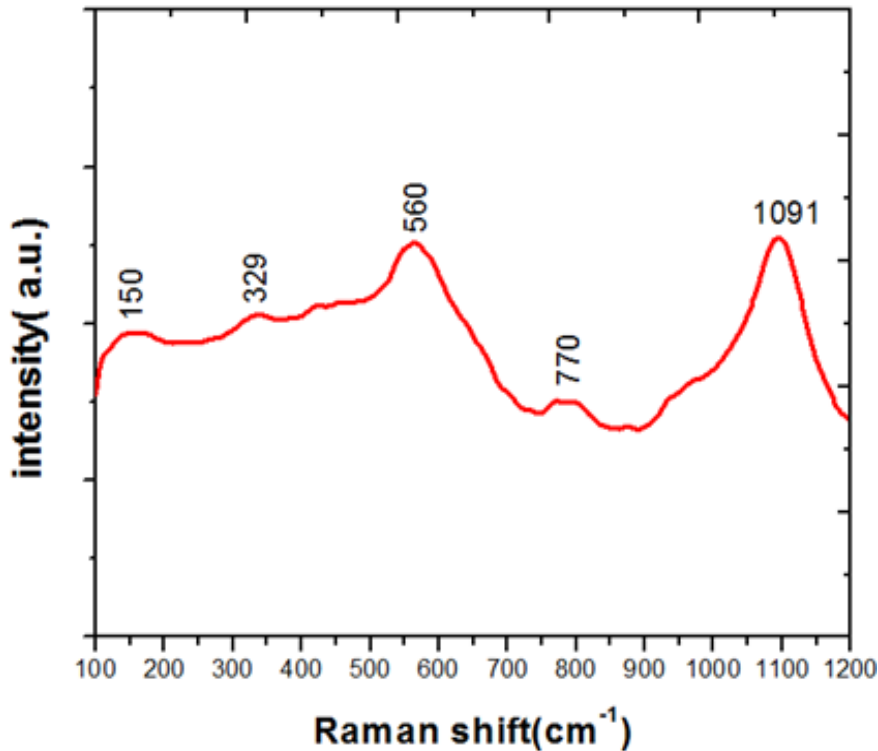
شکل (۴-۱) طیف XRD لایه های اکسید قلع خالص.

پارامترهای شبکه a و c ساختار بلوری SnO_2 با استفاده از روابط (۲-۳) و (۲-۴) محاسبه شدند. نتایج بدست آمده برای پارامترهای a , c به ترتیب برابر $4/728$ و $3/184$ آنگستروم می باشد که با مقادیر گزارش شده تطابق خوبی دارد [۶۱]. برای محاسبه اندازه متوسط بلورک ها از رابطه (۲-۵) استفاده شد که با استفاده از قله های پراش (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۲۱۱) میانگین اندازه بلورک ها برابر $31/73 \text{ nm}$ بدست آمد.

۴-۴-۲ بررسی طیف رامان

شکل (۴-۲) طیف رامان اندازه گیری شده برای لایه نازک اکسید قلع خالص را که در آن از منبع لیزر با طول موج 532 nm استفاده شد را نشان می دهد. این طیف در دمای اتاق در محدوده $100-1200 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. همان طور که قبلا اشاره شده است در طیف سنجی رامان بر هم کنش باریکه تابش با یک فونون شبکه بلوری به صورت قله ها و دره هایی در طیف خروجی ظاهر می گردد. این روش طیف سنجی راه مناسبی برای شناسایی ساختار مولکولی به شمار می رود. حضور قله های مشخص شده در طیف رامان

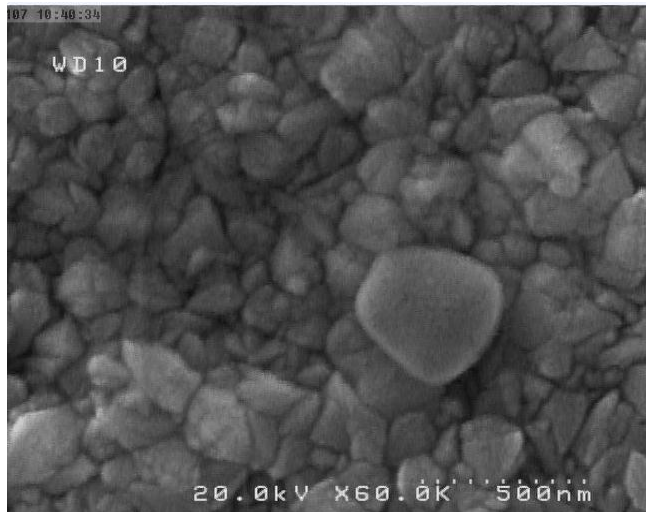
وابسته به ارتعاشات پیوندهای Sn-O تشکیل ساختار روتایل اکسید قلع خالص را تایید می کند که در توافق با گزارش گروه های تحقیقاتی دیگر است [۷۹-۸۱].



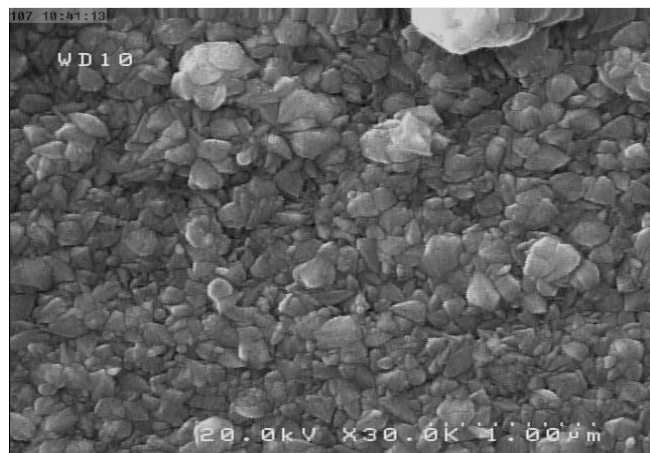
شکل (۲-۴) طیف رامان لایه نازک اکسید قلع خالص.

۳-۴-۴ بررسی مورفولوژی سطح لایه ها

به منظور مطالعه بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FE-SEM از سطح لایه اکسید قلع خالص ثبت شد. نمونه ای از تصاویر ثبت شده در مقیاس های $1 \mu\text{m}$ و 500 nm در شکل های (۳-۴) و (۴-۴) نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهد سطح لایه با انبوهی از دانه های بهم چسبیده و متراکم و تقریباً به طور یکنواخت پوشیده شده است.



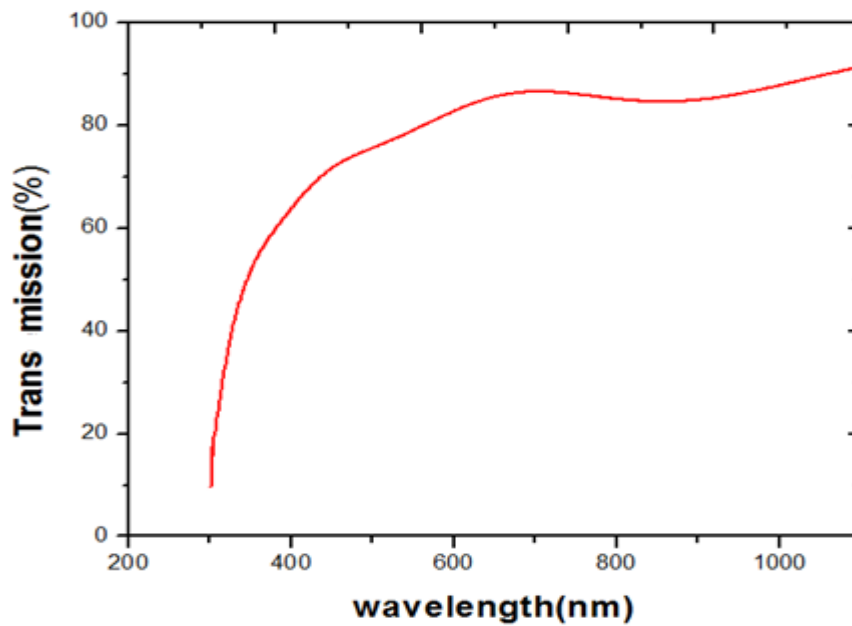
شکل (۴-۳) تصویر ثبت شده از SnO_2 خالص در مقیاس 500 nm



شکل (۴-۴) تصویر ثبت شده SnO_2 خالص در مقیاس $1\ \mu\text{m}$.

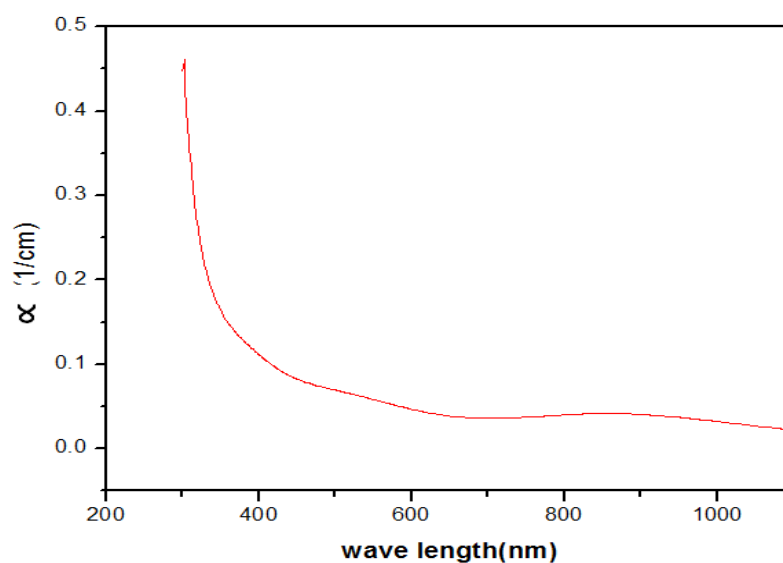
۴-۴-۴ بررسی خواص اپتیکی

جهت بررسی خواص اپتیکی لایه ها طیف تراگسیل آن با دستگاه اسپکتروفوتومتر ناحیه UV-vis اندازه گیری شد. شکل (۴-۵) طیف عبور بر حسب طول موج را برای لایه نازک اکسید قلع خالص نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه در ناحیه طول موج مرئی حدود 80% می باشد. همچنین افزایش شدید عبور در نزدیکی لبه جذب لایه نازک SnO_2 در این شکل مشهود است.



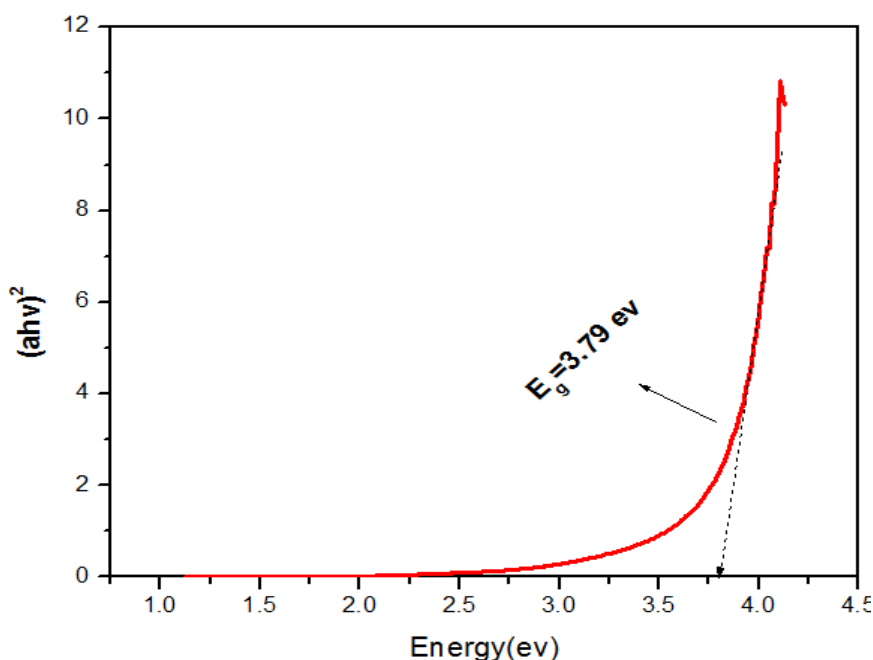
شکل (۴-۵) طیف عبور لایه نازک اکسید قلع.

برای محاسبه ضریب جذب (α) لایه اکسید قلع از رابطه (۲-۸) استفاده شد. ضخامت نمونه ها با استفاده از تصاویر FESEM ثبت شده از سطح مقطع لایه ها حدود 400 nm اندازه گیری شد. در شکل (۴-۶) تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج فرودی نشان داده شده است. افزایش شدید ضریب جذب در نزدیکی لبه جذب ذاتی لایه نازک اکسید قلع خالص در این شکل نیز دیده می شود.



شکل (۴-۶) تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای نمونه اکسید قلع خالص.

در ادامه با استفاده از رابطه (۲-۹) گاف نواری این نمونه محاسبه شد. در شکل (۴-۷) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) نشان داده شده است. با استفاده از برون یابی قسمت خطی این منحنی با محور انرژی گاف نواری نمونه بدست آمد. مقدار گاف نواری با این روش برابر (3.79eV) بدست آمد که در توافق با گزارش دیگران است [۳۹، ۶۱].



شکل (۴-۷) تغییرات نمودار $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ برای اکسید قلع خالص.

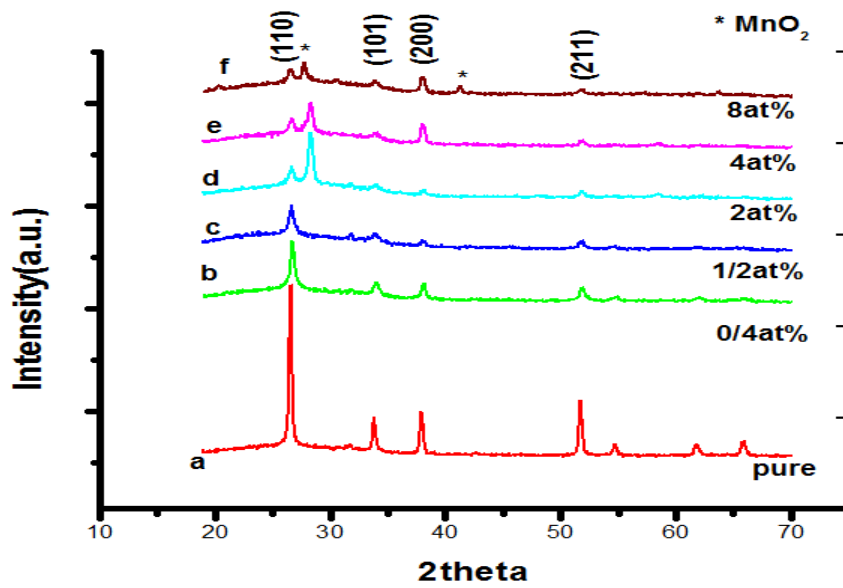
۴-۵ بررسی خواص الکتریکی

همان طور که قبلا اشاره شد مقاومت الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع در خلا کمتر از هواست و در هوای معمولی مقاومت الکتریکی در اثر افزایش دما به علت جذب اکسیژن و پر شدن برخی تهی جاهای اکسیژن و در نتیجه کاهش تعداد ناکاملی ها افزایش می یابد [۳۸]. خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید قلع با استفاده از دستگاه اثر هال در دمای اتاق بررسی شد. این بررسی نشان داد که لایه نازک اکسید قلع تهیه شده از نوع n است. مقدار متوسط مقاومت صفحه ای (Ω/\square) $28/7$ ، مقدار متوسط رسانش $(1/\Omega \cdot \text{cm})$ $19/23$ ، مقاومت لایه ها حدود $(\Omega \cdot \text{cm})$ 0.52 و تحرک نیز برابر $(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ $7/46$ بدست آمد.

۴-۵ خواص ساختاری اکسید قلع آرایش یافته با ناخالصی منگنز ($\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$)

۴-۵-۱ بررسی خواص ساختاری

شکل (۴-۸) الگوهای XRD لایه های نازک SnO_2 خالص و آلاییده با Mn (۰ تا ۸ درصد اتمی) را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشان می دهند که لایه ها بس بلوری بوده و دارای ساختار چهارگوش روتایل با شماره کارت استاندارد (JCPDS ۱۴۴۵-۴۱) هستند. قله های پراش از صفحات (۱۱۰) و (۱۰۱) و (۲۰۰) و (۲۱۱) در الگوی XRD نمونه ها دیده می شود. همچنین حضور فاز ناخالصی MnO_2 با افزایش غلظت منگنز (۲ at% به بالا) در تصاویر XRD مشاهده می شود. با افزایش غلظت منگنز (۴ تا ۸ درصد) شدت قله های پراش از صفحات (۲۰۰) نیز اندکی افزایش می یابد. اندازه متوسط بلورک ها و ثابت های شبکه لایه های نازک $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ از روابط (۲-۵)، (۲-۳) محاسبه و در جدول (۴-۴) گزارش شده است. ثابت های شبکه بلوری (a و c) با افزایش غلظت Mn در لایه نازک SnO_2 اندکی کاهش یافته اند. دلیل آن ممکن است اختلاف شعاع یونی Mn (0.65 \AA) و Sn (0.69 \AA) باشد لذا جایگزینی یون های منگنز به جای قلع می تواند منجر به کوچکتر شدن ثابت شبکه ساختار بلوری شود. مقدار کرنش (ϵ) و چگالی دررفتگی (δ) نمونه ها نیز با روابط (۲-۶) و (۲-۷) محاسبه و در جدول (۴-۵) گزارش شده است. برای SnO_2 خالص و SnO_2 آلاییده با Mn ثابت های شبکه a و c به ترتیب 4.728 \AA و 3.184 \AA هستند که در توافق با مقادیر گزارش شده هستند [۶۱]. جدول (۴-۴) و شکل (۴-۹) تغییرات سیستماتیک در اندازه بلورک ها در SnO_2 آلاییده با Mn نشان داده شده است.



شکل (۴-۸): الگوی XRD نمونه های SnO_2 خالص و آلیاژ شده با درصد های مختلف Mn.

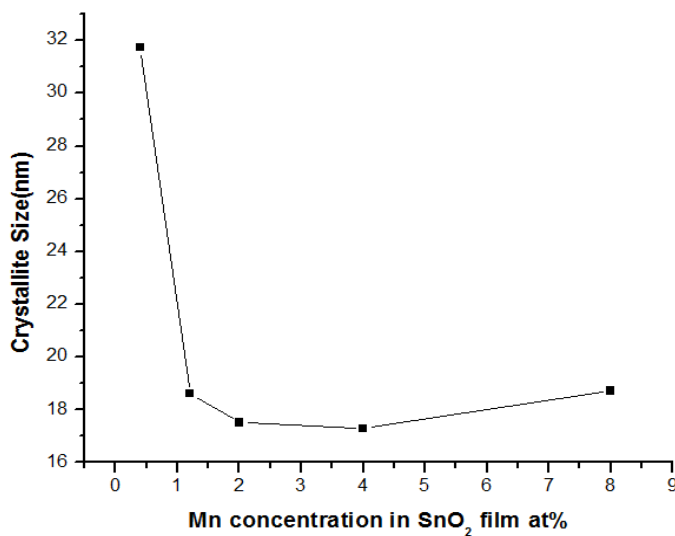
بررسی این شکل نشان می دهد که با آلیاژ شدن نمونه اندازه متوسط بلورک ها به طور قابل توجهی کاهش می یابد.

جدول (۴-۴): پارامترهای ساختاری اکسید قلع آلیاژ شده با منگنز

غلظت منگنز (at%)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه a=b (A°)	ثابت شبکه c (A°)
۰	۳۱/۷۳	۴/۷۲۸	۳/۱۸۴
۰/۴	۱۸/۶۲	۴/۷۲۷	۳/۱۸۰
۱/۲	۱۶/۳۲	۴/۷۲۳	۳/۱۷۶
۲	۱۷/۵۲	۴/۷۲۰	۳/۱۷۶
۴	۱۷/۳۹	۴/۷۱۳	۳/۱۷۳
۸	۱۸/۷۲	۴/۷۰۲	۳/۱۶۹

جدول (۴-۵) مقادیر کرنش و چگالی دررفتگی برای نمونه ها.

غلظت ناخالصی منگنز (at%)	۰	۰/۴	۱/۲	۲	۴	۸
کرنش (ϵ) (10^{-3})	۱/۱۷	۱/۹۵	۲/۸۵	۲/۱۷	۲/۰۸	۲/۰۷
چگالی دررفتگی (δ) (10^{-3}) (nm^{-2})	۰/۹۹۳	۲/۸۸	۳/۷۵	۳/۲۵	۳/۳۴	۲/۸۵

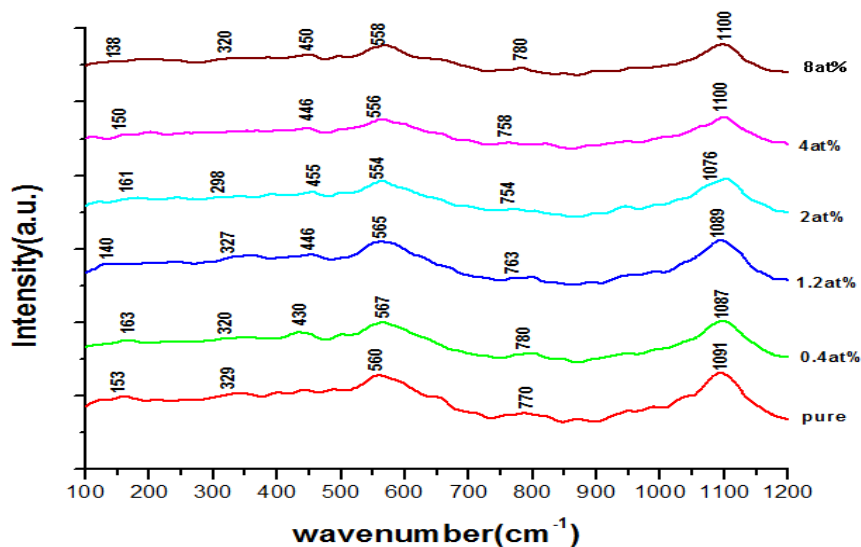


شکل (۴-۹): تغییرات اندازه بلورک ها بر اساس میزان آرایش ناخالصی منگنز در اکسید قلع.

۴-۵-۲ طیف رامان اکسید قلع خالص و آلائیده

شکل (۴-۱۰) طیف های رامان لایه نازک اکسید قلع خالص و آلائیده با درصدهای اتمی مختلف منگنز را در محدوده $1200 - 100 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد. اکسید قلع دارای ساختار بلوری روتایل با گروه فضایی $P4_2/mnm$ و شامل ۶ اتم در سلول واحد که مجموعاً ۱۸ شاخه برای مدهای ارتعاشی در منطقه اول بریلوئن است می باشد. مدهای ارتعاشی مشخص شده در مرکز منطقه بریلوئن با رابطه $\tau = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$ که A_{1g} , B_{1g} , E_g و B_{2g} مدهای فعال طیف رامان برای SnO_2 هستند و E_u و A_{2u} مد فعال IR و A_{2g} و B_{1u} مدهای غیر فعال برای هر دو طیف رامان و IR هستند. یکی از مدهای A_{2u} و دوتا از مدهای E_u آکوستیکی هستند.

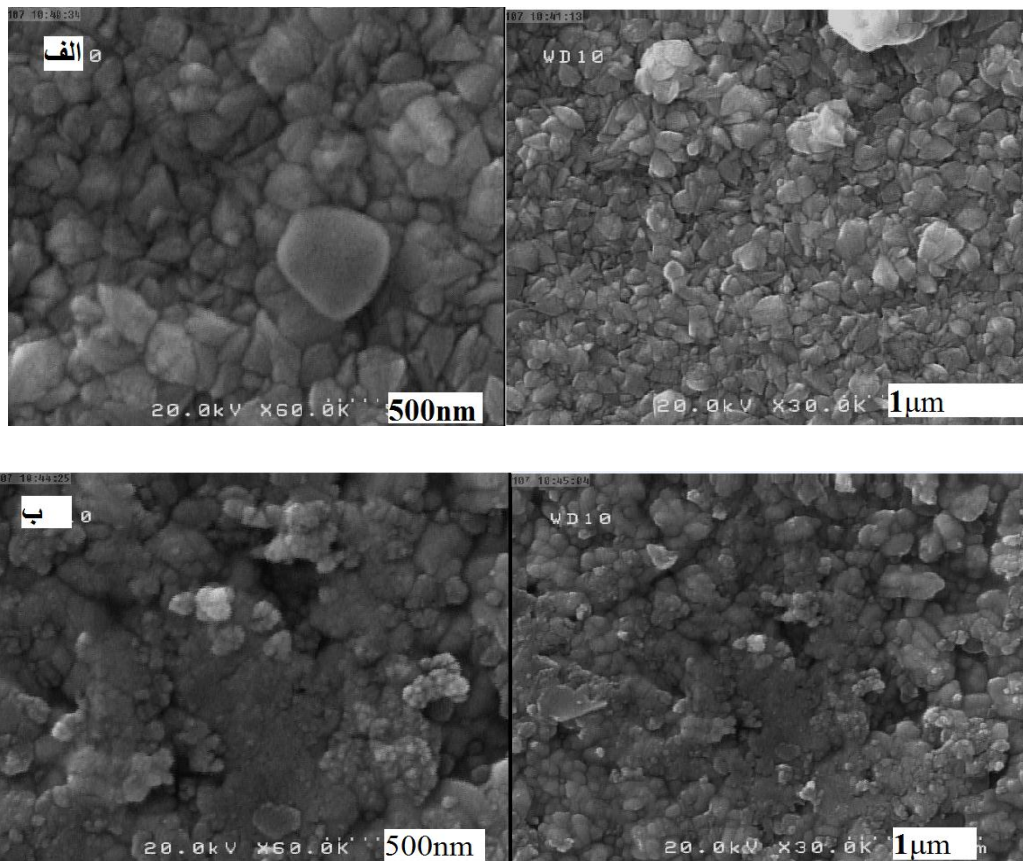
در مدهای رامان فعال Sn ساکن است در حالی که O فعال می باشد. نوار مربوط به فاز روتایل اکسید قلع خالص در تمام محدوده های مختلف طیف رامان مشاهده می شود. نوار پهن و ضعیف محدوده (cm^{-1}) ۴۳۰-۴۵۰ برای همه نمونه ها مربوط به نوار E_g است. نوار ارتعاشی در بازه (cm^{-1}) ۵۵۴-۵۸۰ مد اساسی ارتعاشی فاز روتایل SnO_2 بوده و مربوط به نوار A_{1g} می باشد. سومین مد اصلی ارتعاشات مربوط به نمونه بدون آلاینش و آلاینش شده با ۰.۴ اتمی در محدوده (cm^{-1}) ۷۵۴-۷۸۰ است که مربوط به نوار B_{2g} می باشد. مدهای A_{1g} و B_{2g} غیر تبهگن هستند و ممکن است مربوط به مدهای ارتعاشی انبساطی و تراکمی نوارهای Sn-O باشند. در صورتی که مد E_g احتمالاً مربوط به ارتعاشات اکسیژن در صفحه اکسیژن است. ارتعاشات مدهای B_{2g} و A_{1g} در صفحه عمود بر محور C است، در صورتی که ارتعاشات مد E_g همیشه در راستای محور C است. تغییر تدریجی با آلاینش منگنز در این طیف ها احتمالاً به دلیل بر هم کنش الکترون-فونون در این سیستم است. نوارهای رامان جدید در محدوده (cm^{-1}) ۱۶۸-۱۳۸ که دارای شدت کمی هستند در بعضی از نمونه ها قابل مشاهده است که مربوط به مدهای سطحی نانوساختار SnO_2 است. قله های اضافه در (cm^{-1}) ۱۱۰۰-۱۰۷۶ که در همه نمونه ها مشاهده می شود به حضور نواقص بلوری در نانو ساختار اکسید قلع نسبت داده شده است [۷۹-۸۱].

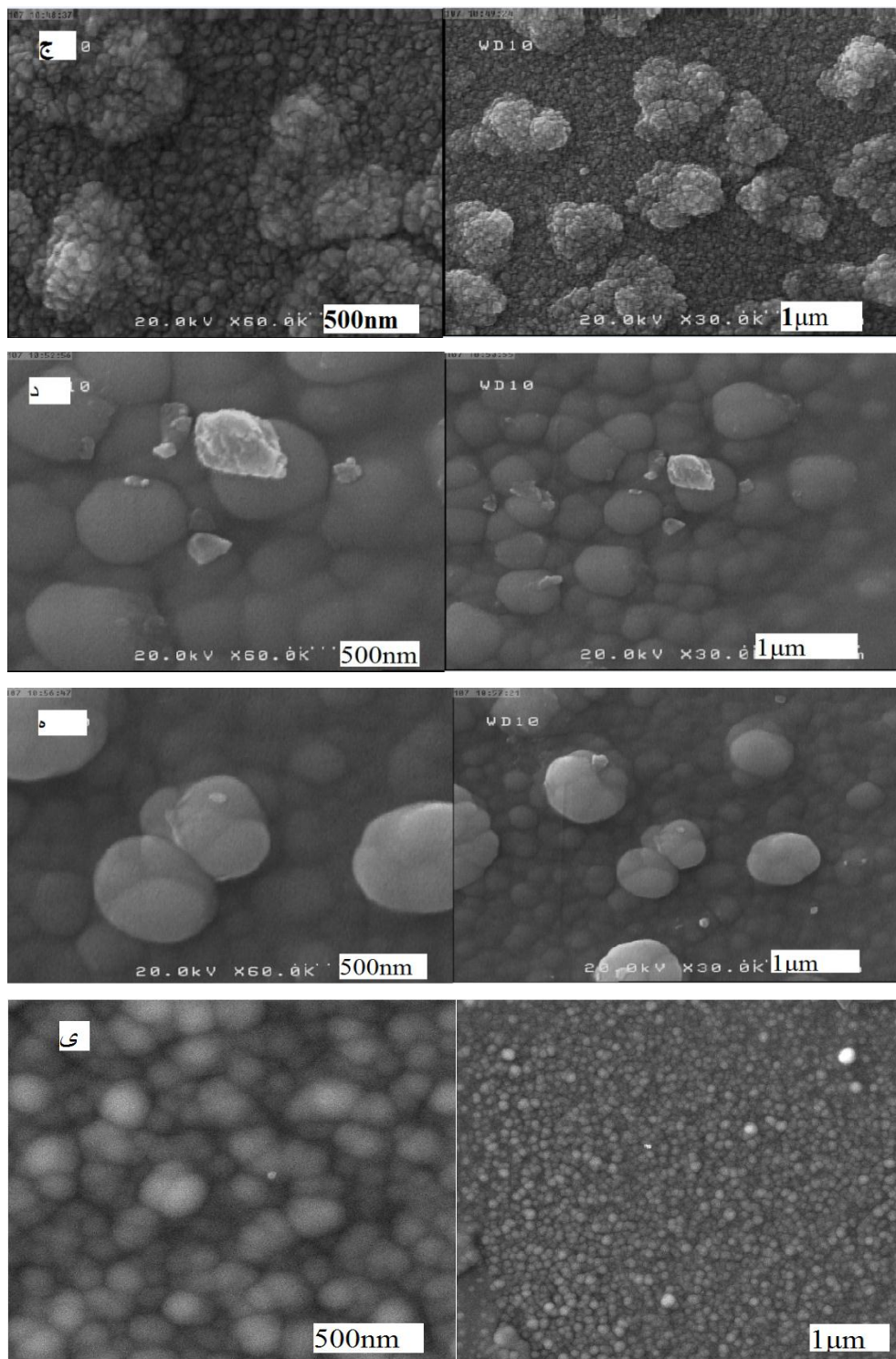


شکل (۴-۱۰): طیف های رامان اکسید قلع خالص و آلاینده با درصد های اتمی مختلف ناخالصی منگنز.

۳-۵-۴ مورفولوژی سطح اکسید قلع آلاینده

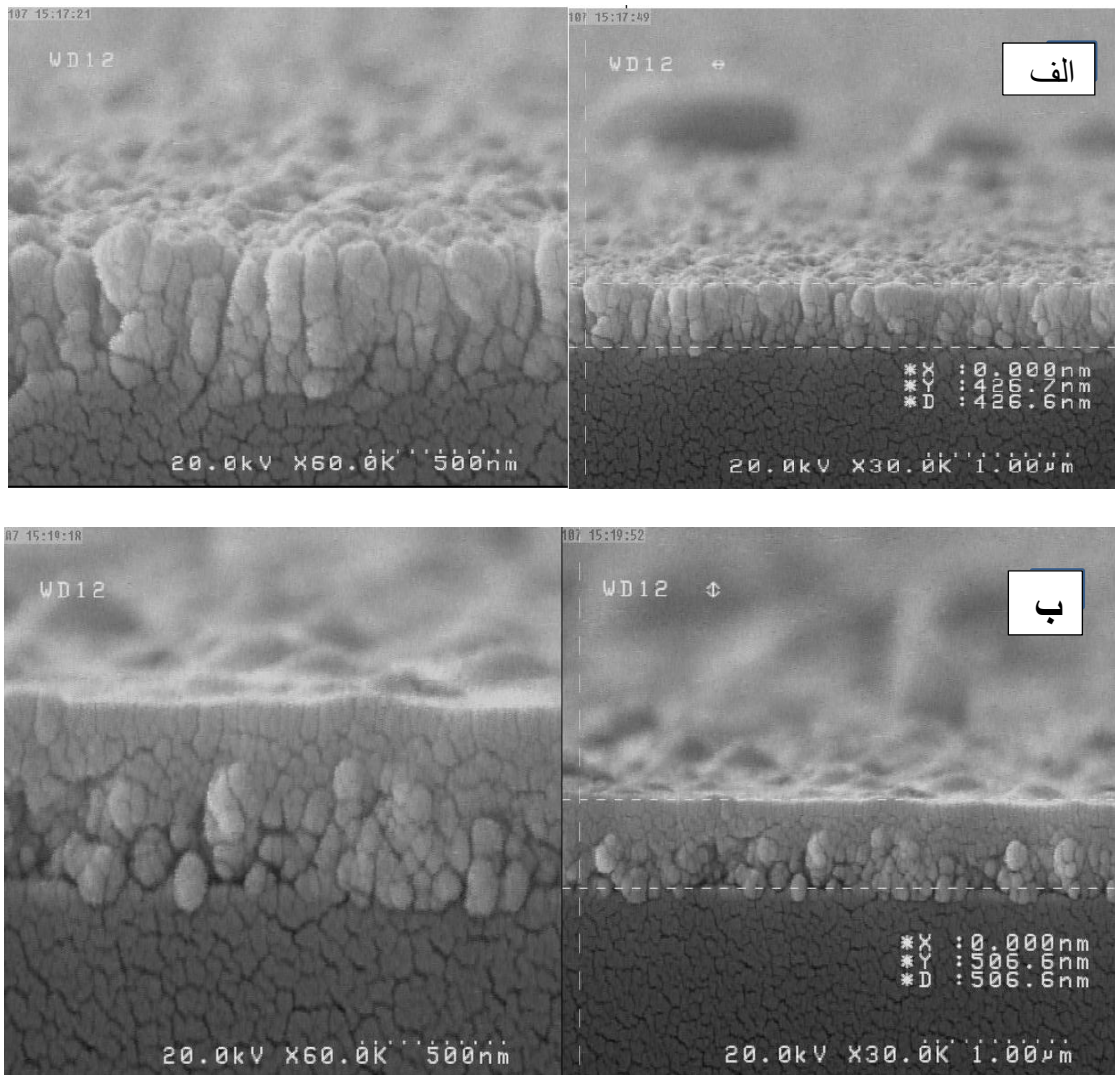
برای بررسی بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FESEM از سطح نمونه ها ثبت شدند. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها با دو مقیاس ۲ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. تصاویر الف تا ی به ترتیب برای نمونه های خالص، آلاینش های ۰/۴٪ تا ۰/۸٪ اتمی منگنز می باشند. همانگونه که در این تصاویر دیده می شود سطح نمونه های آلاینده شده با منگنز از خوشه هایی که شامل دانه های نسبتاً کروی شکلی هستند پوشانیده شده است. مقایسه تصاویر نشان می دهد که با افزایش غلظت منگنز اندازه این دانه ها کوچکتر و یکنواخت تر شده است. همچنین با افزایش غلظت ناخالصی خلل و فرج در سطح لایه ها کمتر و دانه ها متراکم تر شده اند. نتایج این بررسی نشان می دهد به طور کلی آلاینش منگنز و افزایش آن تاثیر قابل توجهی در مورفولوژی لایه ها دارد. نمونه با آلاینش ۰/۸٪ دارای دانه بندی یکنواخت تر، کروی تر و کوچکتر در حدود ۲۰۰nm می باشد.





شکل (۴-۱۱): تصاویر FESEM ثبت شده از سطح لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای مختلف منگنز: (الف) اکسید قلع خالص. (ب) اکسید قلع آلاییده با ۰/۴ اتمی منگنز. (ج) اکسید قلع آلاییده با ۱/۲ اتمی منگنز. (د) اکسید قلع آلاییده با ۲/۴ اتمی منگنز. (ه) اکسید قلع آلاییده با ۴/۴ اتمی منگنز. (ی) اکسید قلع آلاییده با ۸/۸ اتمی منگنز.

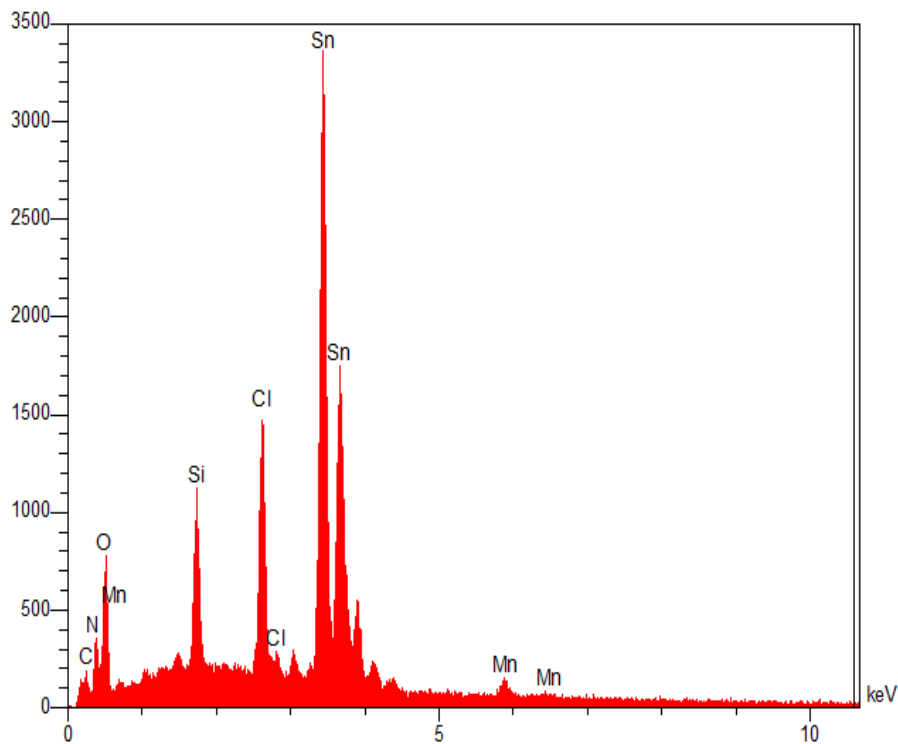
برای بررسی ضخامت لایه ها تصاویر FESEM از سطح مقطع آنها ثبت شد و تصاویر نوعی برای لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلاییده با ۰/۴ اتمی منگنز در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است. مقدار متوسط ضخامت لایه برای این دو نمونه به ترتیب مقادیر ۴۲۶nm (نمونه خالص) و ۵۰۶nm (نمونه آلاییده) بدست آمد.



شکل(۴-۱۲): تصاویر ثبت شده الف) اکسید قلع خالص ب) اکسید قلع آلاییده با ۰/۴ اتمی منگنز در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر.

۴-۵-۴ آنالیز EDX

برای بررسی عناصر و درصد آنها در نمونه ها آنالیز EDX انجام شد. در شکل (۴-۱۳) طیف EDX نوعی اکسید قلع آلائیده با ۸ درصد اتمی ناخالصی منگنز نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری وجود عناصر Sn، O، Mn را در لایه نازک تایید می کند. همچنین برای این نمونه همانگونه که مقادیر درصد اتمی Sn و Mn نشان می دهند نسبت درصد اندازه گیری شده با درصد محاسبه شده برای تهیه نمونه قابل مقایسه می باشد. حضور عناصر دیگر غیر از Mn، Sn و O مربوط به حضور ناخالصی ها در مواد اولیه استفاده شده در مراحل سنتز لایه ها و همچنین به دلیل زیر لایه می باشد.



شکل(۴-۱۳): نمودار EDX اکسید قلع آلائیده با ۸٪ اتمی منگنز.

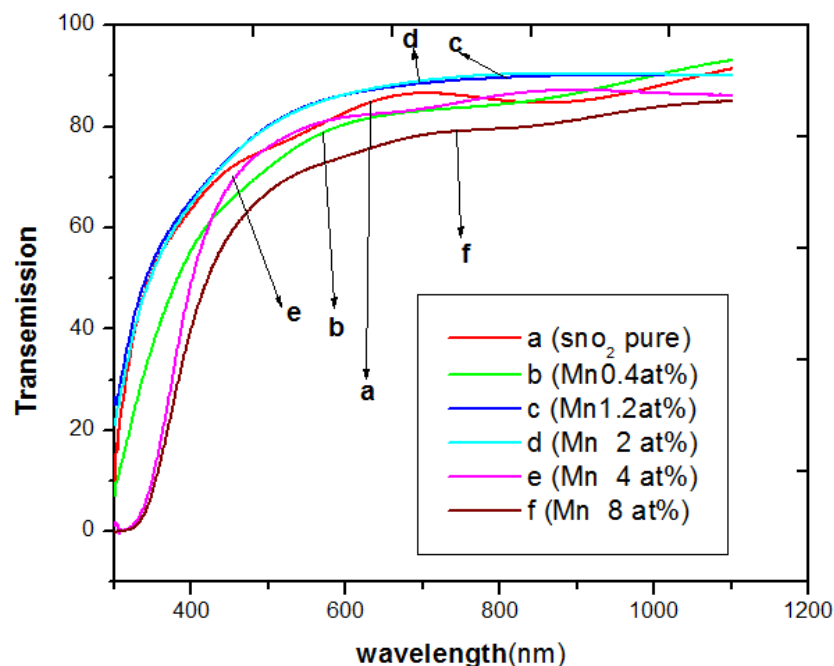
جدول (۴-۶): درصد عناصر موجود در لایه نازک اکسید قلع آلاییده با ۸٪ اتمی منگنز .

	O	Mn	Sn
% W	۲۰/۰۹	۱/۴۱	۵۲/۸۱
% A	۳۸/۸۷	۰/۷۹	۱۳/۷۷

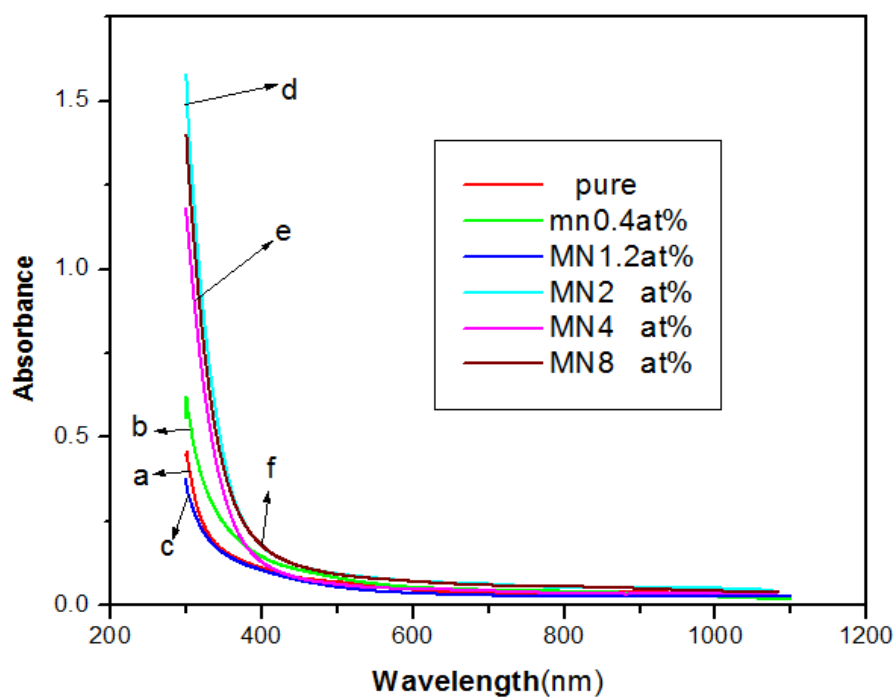
۴-۵-۵ بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های عبور و جذب آن ها با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-VIS) در بازه طول موجی nm ۱۱۰۰ - ۳۰۰ اندازه گیری شدند. در شکل (۴-۱۴) طیف های عبور لایه های نازک SnO₂ خالص و آلاییده با درصد های مختلف منگنز و در شکل (۴-۱۵) تغییرات میزان ضریب جذب در لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده با ناخالصی منگنز که با استفاده از رابطه (۲-۹) محاسبه شدند، نشان داده شده است. طیف های عبور نشان می دهد که میزان عبور متوسط نمونه بدون آلایش حدود ۸۰٪ است که حضور ناخالصی منگنز باعث تغییرات اندکی در طیف عبور نمونه ها شده است. میزان عبور با افزایش میزان ناخالصی به میزان ۰/۴ درصد اتمی منگنز اندکی کاهش و با افزایش میزان ناخالصی منگنز به میزان ۱/۲ و ۲ درصد اتمی منگنز مجدداً اندکی افزایش می یابد. بررسی طیف های عبور نشان داد که با افزایش بیشتر میزان ناخالصی به ۴ و ۸ درصد اتمی میزان عبور از لایه ها کاهش یافته است. این رفتار طیف عبور برای لایه های SnO₂ آلاییده که با روش های مختلفی تهیه شده اند در توافق است. به طور کلی با آلایش منگنز به دلیل کاهش ابعاد بلورک ها پراکندگی از مرز دانه ها افزایش یافته و در نتیجه انتظار داریم عبور از لایه ها کاهش یابد. این کاهش در میزان عبور به تهی جای اکسیژن نیز نسبت داده شده است [۵۸-۵۹]. همچنین تغییر در ضخامت لایه ها و نیز نوع دانه بندی در لایه ها نیز می تواند میزان عبور را تغییر دهد. بنابراین کاهش عبور در نمونه آلاییده با ۰/۴ اتمی منگنز ممکن است در نتیجه افزایش خلل و فرج ایجاد شده در ساختار این نمونه باشد. این مطلب از مقایسه تصاویر FESEM این نمونه در

مقایسه با نمونه خالص SnO_2 قابل درک است. از سوی دیگر کاهش در میزان عبور در نمونه های با آلاینش بیشتر منگنز همانگونه که در تصاویر FESEM این نمونه ها نیز دیده می شود ممکن است به دلیل بازتاب بیشتر از سطح آنها به دلیل صیقلی شدن سطح آنها روی داده باشد. مقایسه لبه جذب نمونه ها در شکل (۴-۱۵) حکایت از جابجایی آنها به دلیل تغییر گاف نواری دارد. این جابجایی با افزایش درصد آلاینش به سمت انرژی های کمتر است که نشان دهنده کاهش گاف نواری است. شکل (۴-۱۶) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت محاسبه انرژی نمونه های آلاینده با مقادیر مختلف ناخالصی منگنز را نشان می دهد. گاف انرژی نمونه ها با محاسبه ضریب جذب آنها و سپس با استفاده از رابطه (۲-۱۰)، محاسبه شدند. در شکل (۴-۱۷) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ همه نمونه ها جهت مقایسه نشان داده شده است و مقادیر مربوط به آنها در جدول (۴-۷) گزارش شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که با آلاینش و افزایش درصد منگنز، گاف نواری از مقدار 3.79 eV برای نمونه خالص به مقدار 3.60 eV برای نمونه به ازای بیشترین مقدار منگنز به دلیل جابجایی قرمز لبه جذب کاهش یافته است.



شکل(۴-۱۴): طیف عبور لایه های نازک SnO_2 خالص و آلاینده با منگنز.

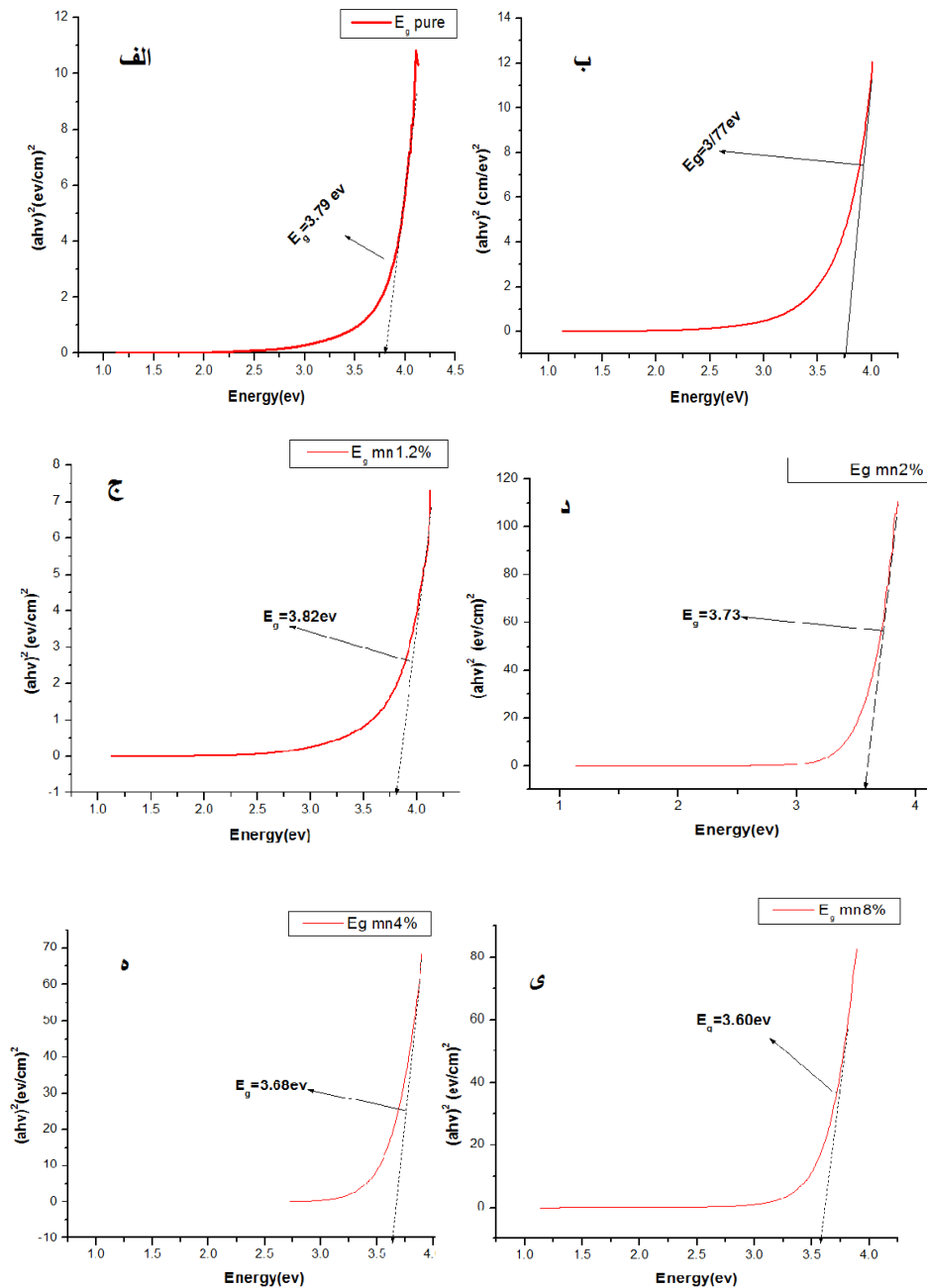


شکل (۴-۱۵): طیف های جذب اکسید قلع خالص و آلائیده با درصدهای مختلف منگنز.

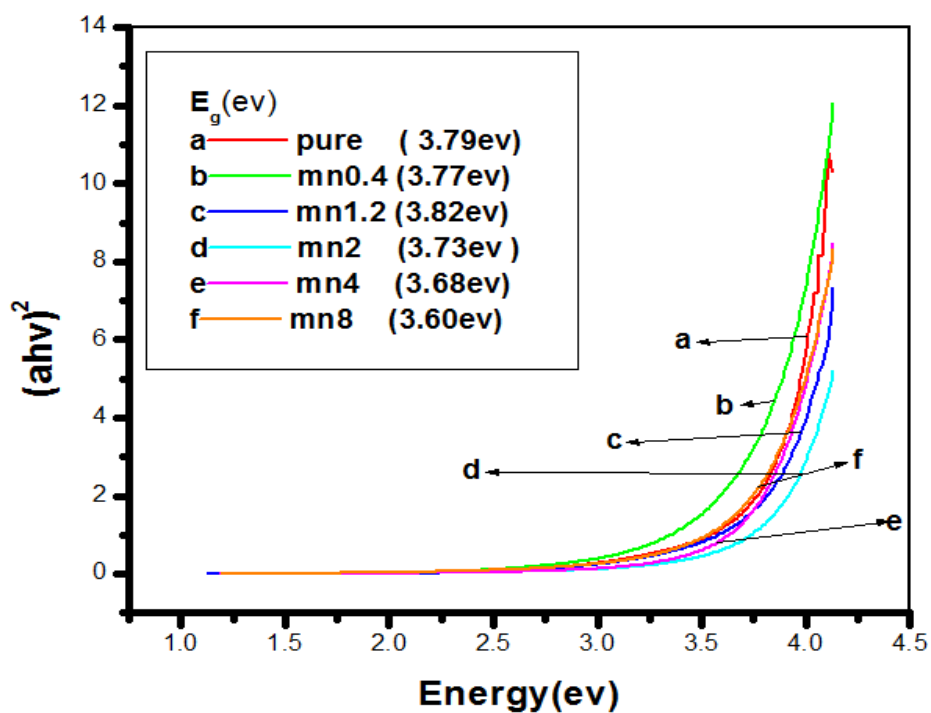
جدول (۴-۷): مقدار گاف نواری برای اکسید قلع خالص و آلائیده با درصدهای اتمی مختلف منگنز

غلظت های مختلف ناخالصی منگنز (at.%)	گاف نواری (eV)
۰	۳/۷۹
۰/۴	۳/۷۷
۱/۲	۳/۸۲
۲	۳/۷۲
۴	۳/۶۸
۸	۳/۶۰

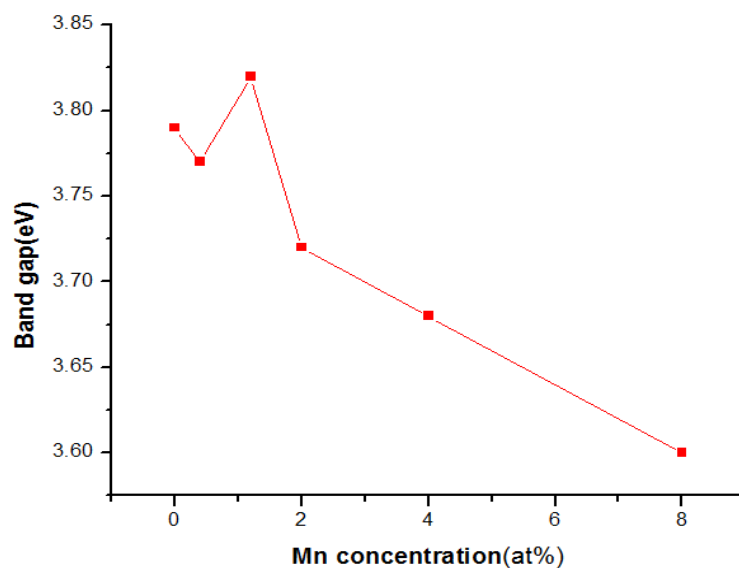
در شکل (۴-۱۸) تغییر گاف نواری بر حسب تغییرات غلظت منگنز نشان داده شده است. این بررسی نشان می‌دهد که به طور کلی گاف نواری با افزایش غلظت منگنز (به جز برای نمونه با ۱/۲ اتمی منگنز) کاهش یافته است. این بررسی با گزارش گاندهی و همکاران مطابقت دارد [۶۱].



شکل (۴-۱۶): نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ اکسید قلع خالص و آلائیده با درصدهای متفاوت ناخالصی منگنز.

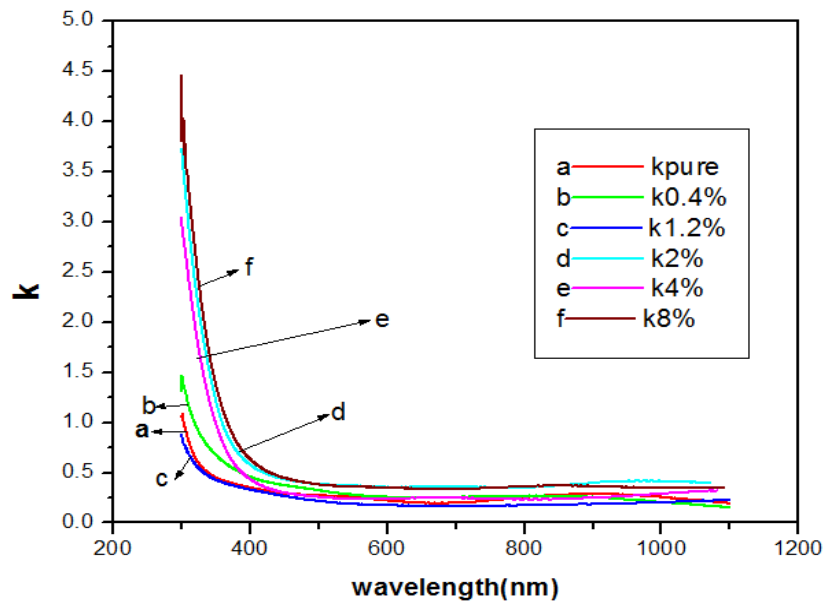


شکل (۴-۱۷): نمودارهای $(\alpha hv)^2 - hv$ برای لایه های نازک SnO_2 خالص و آلتیپده با درصدهای مختلف Mn.

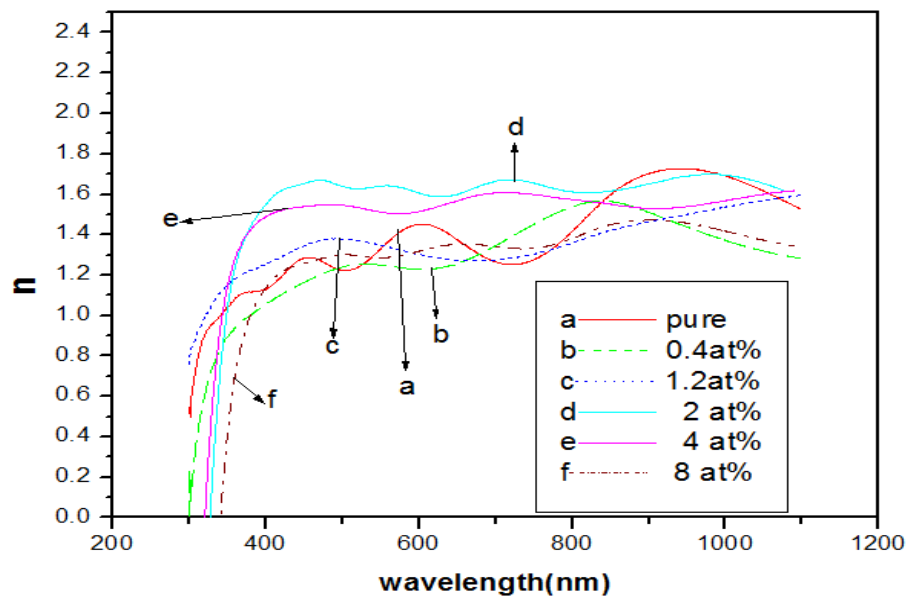


شکل (۴-۱۸): تغییرات گاف نواری بر حسب درصد اتمی ناخالصی منگنز برای نمونه ها.

با استفاده از داده های طیف های تراگسیل و روابط (۲-۱۰) و (۲-۱۱) ضریب خاموشی و شکست نمونه های خالص و آلائیده با درصدهای مختلف منگنز محاسبه شدند. نمودارهای ضریب خاموشی و شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی به ترتیب در شکل (۴-۱۹) و (۴-۲۰) نشان داده شده است. ضریب خاموشی معرف جذب امواج الکترومغناطیس در ماده است.



شکل (۴-۱۹) نمودار ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای اکسید منگنز خالص و آلائیده با درصدهای مختلف منگنز.



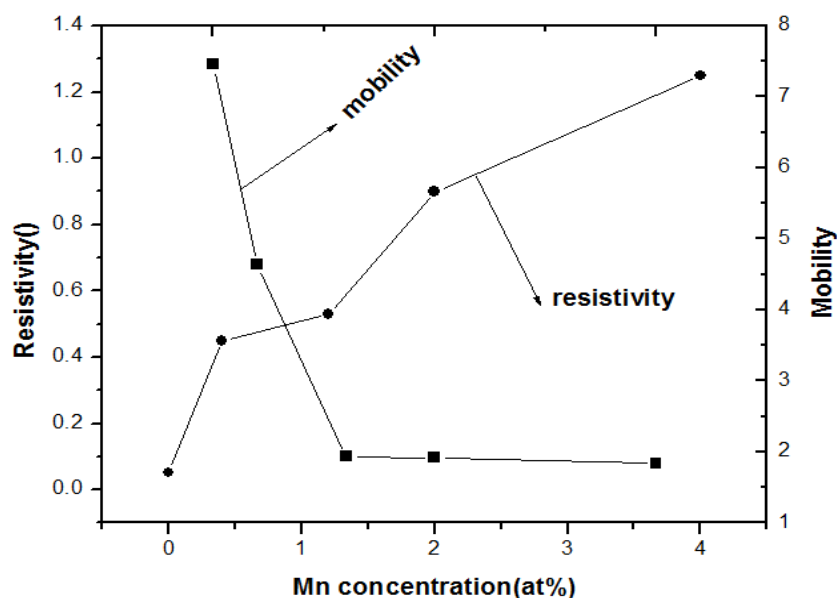
شکل (۴-۲۰) نمودار ضریب شکست برای نمونه های آلائیده با (۸،۴،۲) درصد اتمی منگنز.

۴-۵-۶ خواص الکتریکی

برای لایه های نازک اکسید قلع آرایش یافته با درصدهای اتمی مختلف منگنز مقاومت سطحی، غلظت حامل ها، مقاومت الکتریکی، رسانایی، تحرک و مقاومت الکتریکی توسط اندازه گیری اثر هال در دمای اتاق برای نمونه ها اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول (۴-۸) گزارش شده است. علامت منفی در ضریب هال نشان داد که نمونه ها نیم رسانای نوع n هستند. مقایسه نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت ناخالصی منگنز مقاومت الکتریکی نمونه ها افزایش یافته است که دلیل آن می تواند کاهش اندازه بلورک ها و یا در نتیجه افزایش پراکندگی حامل های بار از مرزخانه ها باشد. میزان تحرک و رسانندگی نیز با افزایش غلظت منگنز، کاهش یافته است. در شکل (۴-۲۱) تغییرات مقاومت الکتریکی و تحرک بر اساس تغییر غلظت ناخالصی منگنز نشان داده شده است.

جدول (۴-۸): پارامترهای الکتریکی اکسید قلع خالص و آلائیده با ناخالصی منگنز بر حسب تغییر غلظت ناخالصی.

غلظت ناخالصی منگنز (at%)	مقاومت صفحه ای (Ω / \square)	مقاومت الکتریکی ($\Omega \cdot \text{cm}$)	رسانندگی ($1 / \Omega \cdot \text{cm}$)	تحرک ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
۰	۲۸/۷	۰/۰۵۲	۱۹/۲۳	۷/۴۶
۰/۴	۲۶/۱	۰/۴۸۰	۲/۲۲	۴/۶۴
۱/۲	۴۶/۸	۰/۵۱۹	۱/۸۹	۱/۹۴
۲	۴۷/۲	۰/۹۲۰	۱/۱۱	۱/۹۲
۴	۶۸	۱/۴۵	۰/۸	۱/۸۴
۸	۶۹	۱/۶۰	۰/۶	۱/۷۲



شکل (۴-۲۱): تغییرات مقاومت الکتریکی و تحرک برای نمونه های اکسید قلع خالص و آلائیده با درصدهای مختلف

منگنز.

۴-۶ نتیجه گیری

در این پایان نامه لایه های نازک اکسید قلع خالص و آلائش یافته با درصدهای مختلف منگنز بر روی زیرلایه شیشه ای از طریق فرآیند اسپری پیرولیز انباشت شدند. در تهیه لایه های نازک اکسید قلع از پیش ماده کلرید قلع دو آبه و حلال اسید هیدروکلریک استفاده شد و با متانول به حجم مورد نظر رسید. همچنین برای آلائش نمونه ها با ناخالصی منگنز از استات منگنز چهار آبه استفاده شد. برای مشخصه یابی از اندازه گیری های طیف پراش اشعه ایکس، دستگاه رامان، طیف عبور و جذب و بازتاب حاصل از اندازه گیری با دستگاه UV-VIS در محدوده ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر و تصاویر FESEM و EDX و داده های حاصل از اندازه گیری با اثر هال استفاده شد. داده های XRD نمونه های خالص و آلائیده با ناخالصی منگنز نشان داد همه نمونه ها دارای ساختار چهارگوشی روتایل و بس بلوری هستند. با افزایش غلظت ناخالصی منگنز شدت قله ها در جهت صفحه (۲۰۰) افزایش یافته است که

دلیلی بر ترکیب منگنز در شبکه اکسید قلع می باشد. ثابت های شبکه نمونه های آلاینش یافته نسبت به نمونه خالص اندکی کاهش می یابد که می تواند به دلیل جایگزینی یون Mn در موقعیت یون Sn در شبکه SnO_2 باشد. با توجه به اینکه شعاع یونی Mn^{+3} با مقدار (0.65\AA) و اندکی کوچکتر از شعاع یونی Sn^{+4} با مقدار (0.69\AA) است، احتمالاً Mn^{+3} جایگزین Sn^{+4} در شبکه اکسید قلع شده است. حضور یون Mn در ساختار SnO_2 با توجه به مشخصه یابی و آنالیز توسط EDX تایید شده است و بررسی نتایج حاصل از EDX حضور یون های Mn و Sn و O را نشان داده است. محاسبه اندازه بلورک ها با کمک فرمول دبای-شرر نشان داد که با آلاینش اندازه بلورک ها اندکی کاهش می یابد. بررسی مدهای ارتعاشی طیف رامان لایه های اکسید قلع خالص و آلاییده ساختار چهارگوشی روتایل نمونه ها را تایید کرد. خواص اپتیکی لایه های نازک با بررسی طیف های عبور و جذب و اندازه گیری گاف نواری با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در بازه طول موجی $100\text{nm}-300\text{nm}$ انجام شده است. عبور متوسط نمونه بدون آلاینش حدود 80% است که حضور ناخالصی باعث تغییرات اندکی در طیف عبور شده است و با افزایش ناخالصی طیف عبور کاهش یافته است که احتمالاً دلیل آن کاهش ابعاد بلورک ها و افزایش پراکندگی از مرزدانه ها است. لبه جذب نمونه های آلاییده با منگنز نیز اندکی تغییر کرده است. گاف نواری نمونه های آلاینش یافته نیز با کاهش اندازه بلورک ها کاهش یافته است که احتمالاً به دلیل اثر محدود کوانتومی یا ایجاد ترازهای وابسته به ناخالصی منگنز در گاف نواری می باشد. خواص الکتریکی نمونه ها با دستگاه اثر هول اندازگی اندازه گیری شده است. بررسی نتایج حاصل از اندازه گیری ها نشان می دهد، لایه های نازک اکسید قلع همگی نوع n هستند. با افزایش آلاینش منگنز مقاومت الکتریکی نمونه ها افزایش می یابد. تحرک و در نتیجه رسانندگی لایه های نازک آلاییده با منگنز با افزایش ناخالصی و افزایش مقاومت الکتریکی کاهش می یابد. مورفولوژی سطح نمونه ها با تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که سطح نمونه های خالص و آلاییده با ناخالصی منگنز با دانه های نسبتاً کروی شکل پوشانده شده است و با افزایش ناخالصی اندازه دانه ها کوچکتر شده است و دانه ها متراکم تر شده اند.

منابع

- [۱] رازقی زاده ع، (۱۳۸۹) " فیزیک لایه های نازک " انتشارات دانشگاه پیام نور تهران.
- [2] H.Wang, Y. Yan, Y.SH.Mohammad,K.Li, H.Jin,(2009), **J.of Magnetism And Magnetic Material**, 321,337-342
- [3] A. Wagendristel, Y. Wang, (1994), "**An introduction of physics and technology of thin films**". World Scientific Pub Co Inc .
- [4] Dainius Peredins, Ludwig J. Gauckler, (2005) , **journal of Electroceramics** 14, 103, pp 111.
- [5] M.Batzill, U. Diebold,(2005), **J.Surface Science**, 79, pp47-154.
- [6] L. Gracia, A. Beltra'n, J. Andre, (2007), **J.phys.Chem. B**,111,pp6479-6485
- [7] بیارام،ع،(۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد: " بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانومتر و میکرومتری"، دانشکده فیزیک،دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [8] Elton N. Kaufmann, (2003), **Characterization of Materials**, John Wiley & Sons, Inc.
- [9] B. Fultz and J. M. Howe,(2012.) **Transmission electron microscopy and diffractometry of materials**: Springer Science & Business Media,
- [10] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, and Y. Xia,(2002), "**Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium**," *Advanced Functional Materials*, vol. 12, p. 219.
- [11] S. Dabbous, T. B. Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk, and S. Belgacem, (2009), "Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)," **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 487, pp. 286-292.
- [12] A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, M. A. Mostafa, and A. Hosny,(2010), "**Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films**," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 3412-3420.
- [13] U. Alver, T. Kılınç , E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, (2007) **Thin Solid Films**. 515 ,pp 3448.
- [14] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, (2009), **Applied Surface Science**. 255, 4579–4584.
- [15] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, (2006), **Applied Surface**

Science. 252, 7844–7848.

[16] N.H.Hong,(2006), **Jornal of Magnetism and Magnetic** , 303,pp 338-343.

[۱۷] لودمیلا اکراتو ،(۱۳۸۳)، "فیزیک لایه های نازک و سطح" ،جلد اول، ترجمه ی دکتر هادی ساوالانی، مرکز نشر دانشگاهی.

[۱۸] T. Serin ,N. Serin , N. Tugloulglu, (2006), *J.of Non-Crystalline Solids*, 352,pp 209-215

[19] Arivazhagan.V , Rajesh.S,(2010), *Journal of Ovonic research*, Vol.6,No.5 ,221-226.

[20]. Yoo ,j.b Fahrenbruch,A.L Bube,R.H.,(2010), **Appl Phys J.** **68**, 4694

[21] R. S. Rusu, G. I. Russia, *J. Optoelectron.*(2005), **Adv. Mater**, **7**(2), 823

[22] M. Penza, S. Cozzi, M. A. Tagliente, A. Quirini,(1999), **Thin Solid Films**, **71**, 349

[23] S. Ishibashi, Y. Higuchi, K. Nakamura,(1998), **J. Vac. Sci. Technol.**,A8,1403

[24] J. Joseph, V, K. E. Abraham,(2007), **Chinese Journal of Physics**, **45**, No.1, 84

[26] E. Elangovan, K. Ramamurthi,(2003), **Cryst. Res. Technol.**, **38**(9), 779.

[27] Datazoglov O.(1997), **Thin Solid Films**, Vol.302, 204-213.

[28] Fantini M. and Torriani I,(2003), **Thin Solid Films**, Vol.138, 255-265

[29] Garcia F.J., Muci J. and Tomar M.S, **Thin Solid Films**, Vol.97

[30] Z. C. Jin, J. Hamberg, C. G. Granqvist, **J Appl Phys.**64, 5117

[31] Advani G.N et al,(1947), **Thin Solid Films**, 361 367.

[32] B. Sathyaseelan , K. Senthilanthan, R. Jayavel, (2010), **Materials Chemistry and physics**, 124, 1046-1050.

[33] S.A.Ahmed , (2010), **Solid State Communications**, 150,2190-2193.

[34] C.Xu, J. Tamaki, N.Miura, N.Yamazoe,(1991),**Sensors ActuatorsB**,66,199

[35] Dainius perdins , Ludwing J. Gauckler, (2005), **Journal of Electroceramic** , 14 103.

- [36] R.Lotfi , M. magholi , (2016),Optical Characterization of SnO₂ nano Structure thin films, annealed at different temperature, **Jornal of Optik**,127, 263-266
- [37] K. Vadivel, V.Arivazhangan, s.Rajesh, (2011), Mn Doped SnO₂ Semiconducting Magnetic Thin films Prepared by Spray Pyrolysis Method, **International Journal of Scientific &Engineering Research**.
- [38] S.S . Sherma, K.Nomura, Y. Ujihara, (1991), **J. Mater. Sci.**, 26,4104
- [39] H.S. Nalwa,(2002), **Handbook of Thin Film Materials: Deposition and processing of thinfilms**, Academic Press, London.
- [40] F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, Y.X. Qi, G.J. Zhou,D. Xu, D.R. Yuan,(2003), **Inorg.chem.commun**,6, 882.
- [41] K. Gopinadhan, Subhash C. Kashyap, Dinesh K. Pandya, and Sujeet Chaudharya,(2007), **Journal ofApplied Physics** 102, 113513.
- [42] J.Sakuma, K,Nomura, M.Takeda, (2007), **Thin Solid Films**, 515,pp8653-8655.
- [43] V Subramanian, W Burke, H Zhu, B J Wei, (2008),Novel microwave synthesis of nanocrystalline SnO₂ and its electrochemical properties. Phys. Chem. C 112:4550-4556.
- [44] A .Srivastava, S. T Lakshmikumar, A. K Srivastava, K.Jain, (2007), Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ prepared in solvent media using a microwave assisted technique. Sensors Actuators B126:583-587.
- [45] P Rajeshwaran, A Sivarajan, (2015), Influence of Mn doping on structural, optical and acetone gas sensing properties of SnO₂ nanoparticles by a novel microwave technique. **J. Mater. Sci: Mater Electron** 26:539-546.
- [46] B.Sathyaseelan, K. Senthilnathan , T.Alagesan,et al.(2010), A study on structural and optical properties of Mn-and Co –doped SnO₂ nanocrystallites, **Material Chemistry and Physics**,1046-1050.
- [47] T. Kasuya, (1970),**Solid State Commun.** 8, 1635 .
- [48] N.H. Hong, J. Sakai,(2005), **Physica B** .

- [49] N.H. Hong, J. Sakai, N.T. Huong, N. Poirot, A. Ruyter, (2005), **Phys. Rev. B** 72, 045336
- [50] N.H. Hong, A. Ruyter, W. Prellier, J. Sakai, N.T. Huong, (2005), **J. Phys. Condens. Matter** 17, 6533.
- [51] S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban, S.E. Lo and, S.R. Shinde, S.N. Kale, V.N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N.D. Browning, S. Das Sarma, H.D. Drew, R.L. Greene, T. Venkatesan, (2003), **Phys. Rev. Lett.** 91, 077205 .
- [52] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vanu, (1996), **Phys. Status Solidi**, p. 627 .
- [53] J. Mazloom, F.E. Ghodsi, H. Golmohjedeh, (2015), Synthesis and Characterization of vanadium doped SnO₂ diluted magnetic Semiconductor nanoparticles with enhanced photocatalytic activities, **Journal of Alloys and Compounds**. 393-399.
- [54] X.G. Chen, W.W. Li, J.D. Wu, J. Sun, K. Jiang, Z.G. Hu, J.H. Chu, (2012), Temperature dependence of electronic band transition in Mn-doped SnO₂ nanocrystalline films determined by ultraviolet-near-infrared transmittance spectra, **Mater. Res. Bull** 111–116.
- [55] L.M. Fang, X.T. Zu, Z.J. Li, S. Zhu, C.M. Liu, L.M. Wang, F. Gao, (2008), Microstructure and luminescence properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal method, **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** 868–874.
- [56] F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yuan, (2004), Photoluminescence properties of SnO₂ nano particles synthesised by sol–gel method, **J. Phys. Chem. B** 8119–8123.
- [57] Dong Tao Jiang, Amiya K. Mukherjee, (2011), **Scripta Mater.** 1095-1097.
- [58] H.-X. Deng, S.-S. Li, J. Li, S.-H. Wei, (2011), **Phys. Rev. B** , 195382.
- [59] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, (2011), **Science** , 746-750.
- [60] Numan Salah, S. Habib, A. Azam, M. Ansari, M. Alshawafi, (2016), Formation of Mn-doped SnO₂ Nanoparticles Via the Microwave Technique: Structural, Optical and Electrical Properties, **Nanomaterials and Nanotechnology**. 6-17.

- [61] T.Indira Gandhi, R.Ramesh Babu,M.Arivanandhan,(2016), Effect of Mn doping on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films deposited by chemical Spray pyrolysis technique,**Thin Solid Films**,195-203.
- [62] S. Sharma, S. Chaudhary, S.C. Kashyap, V.K. Malik,(2011), **J. Alloys Comp.** 509.
- [63] Z.M. Tian, S.L. Yuan, Y.Q. Wang, J.H. He, S.Y. Yin,K.L. Liu, S.J. Yuan, L. Liu,(2008), **J. Phys. D Appl. Phys.**41.
- [64] Y. Xiao, S. Ge, L. Xi, Y. Zuo, X. Zhou, L. Zhang, G. Wang, X. Han, Z. Wen,(2009), Structure, optical, and magnetic properties of rutile Sn_{1-x}Mn_xO₂ thin films, **Appl. Surf. Sci.** 7981–7984.
- [65] J.M.D. Coey, (1971),Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites, **Phys. Rev. Lett.** 1140–1142.
- [66] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 177206.
- [67] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai,(2001), **Solid State Commun.** , 439.
- [68] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring,(2003), **Nat. Mater.**673.
- [69] D.B. Buchholz, R.P.H. Chang, J.H. Song, J.B. Ketterson,(2005), **Appl. Phys. Lett.** 87
- [70] S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban, S.E. Lofland, S.R. Shinde, S.N. Kale, V.N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N.D. Browning, S. Das Sarma, H.D. Drew, R.L. Greene, T. Venkatesan,(2003), **Phys. Rev. Lett.** 91-105
- [71] J.M.D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan,(2004), **Appl. Phys. Lett.** 84.
- [72] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi,(1990), **Phys. Rev. B**, 41 .
- [73] M. Gaidi, A. Hajjaji, R. Smirani, B. Bessais, M.A. El Khakani,(2010), Structure and photoluminescence of ultrathin films of SnO₂ nanoparticles synthesized by

means of pulsed laser deposition, **J. Appl. Phys.** ,063537e063537-5

[74] S. Mehraj, M.S. Ansari, Alimuddin, Structural,(2015), electrical and magnetic properties of (Fe, Co) Co-doped SnO₂ diluted magnetic semiconductor nanostructures,

Phys. E low Dimensional Syst. Nanostructures ,84e92.

[75] J Kaur, V Gupta, R K Kotnala, K C Verma, (2012), Size dependent dielectric properties of Co and Fe doped SnO₂ nanoparticles and their nanorods by Ce codoping.Ind. **J. Pure Appl. Phys.** 50:57-63.

[76] N.Lavanya, E.Fazio, F. Neri, A.Bonavita,S.Leonardi, G.Neri, C.Sekar,(2016),Electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and folic acid based on Mn-Sno₂ nanoparticles modified glassy carbon lectrode,**Journal of Electroanalytical Chemistry**,23-32.

[77] H.L. Ma, X.T. Hao, J. Ma, Y.G. Yang, J. Huang, D.H. Zhang, X.G. Xu,(2002), **Appl. Surf. Sci.**313-318.

[78] Z.Nasir, M.Shakir, R. Wahab,M.Shoeb,P.Alam, R.H.Khan,M.Mobin,(2017),Co-Precipitation and Characterization of Co doped SnO₂ NPs,HAS interaction via various spectroscopic techniques and their anitimicrobial and photocatalytic activities,**International Jornal of biological Macromolecules**,554-565.

[79] S. Ghosh, G.G. Khan, K. Mandal,(2012), **ACS Appl. Mater. Interfaces** 4,2048.

[80] A. Dieguez, A.R. Rodriguez, A. Vila,(2001), J.R. Morante, **J. Appl.Phys.** 90.

[81] J. Yu, L. Cui, H. He, S. Yan, Y. Hu, H. Wu,(2014), **J. Rare Earths** 32, 1

Abstract

In this thesis, first pure and Mn doped- SnO_2 Thin films were prepared by spray pyrolysis method. Then structural, optical and electrical properties of the layers were investigated. study of the X-ray diffraction spectra of the samples showed that the layers are poly crystalline and have a quadrilateral rutile phase. The analysis of XRD data showed that the average crystalline size is larger in the pure sample and decreases with the increase of manganese concentration. The surface morphology of the layers showed that they are composed of a dense packing of spherical particles. More over, the thickness of the layers measured from cross-section SEM images was around 400nm. Investigation of the optical properties of the layers showed that Mn-doped- SnO_2 layers have still a good transparency in the wavelength range of 300 to 1100 nm. The band gap of the pure SnO_2 was about 3.79 eV, which adding of 8 atomic percent of Mn it decreases to 3.60 eV. More over, The crystalline quality of the Mn doped- layers showed a slight decrease compare with the pure layers. The study of the electrical properties of the samples showed that, with increasing of Mn content, the electrical resistance of the layers increases, and the mobility and conductivity decrease.

Keywords: Manganese doped- tin oxide, Spray Pyrolysis, X-ray diffraction, Optical properties, Electrical properties



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Growth of Mn- doped SnO₂ Nano Structures and Study of
Their Properties**

By: Somaye Hadiloo

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

February 2018

