



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و  
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس  
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،  
دانشگاه شیراز،  
شیراز، ایران.  
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷



## بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوپودرهای $Zn_2SnO_4$ با ناخالصی Mn

فاطمه رحیمی، مرتضی عاصمی، مجید قناعت‌شعار

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی

fate.rahimi@mail.sbu.ac.ir

Asemi.physics@gmail.com

m-ghanaat@sbu.ac.ir

چکیده-  $Zn_2SnO_4$  به عنوان یک نیم‌رسانای شفاف در ساخت قطعات الکترونیکی شفاف همچون سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، پودرهای  $Zn_2SnO_4$  با درصد‌های مختلفی از ناخالصی منگنز با استفاده از روش واکنش حالت جامد ساخته شدند. بررسی خواص ساختاری نشان می‌دهد که ماده تکفاز  $Zn_2SnO_4$  در مقادیر کمتر از ۴ درصد تشکیل می‌شود و با افزایش بیشتر ناخالصی، فازهای اضافی نظیر اکسیدهای منگنز ( $Mn_2O_3$  و  $Mn_3O_4$ ) در کنار فاز اصلی شکل می‌گیرند. در ادامه، اثر بازپخت در خلأ بر خواص فرومغناطیسی و اپتیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. گاف انرژی نمونه‌های ساخته شده، بالاتر از ۴ الکترون ولت بدست آمد. علاوه بر این، خاصیت فرومغناطیسی در نمونه‌های  $Zn_2SnO_4$  مورد تایید قرار گرفت.

کلید واژه- نانو پودرهای  $Zn_2SnO_4$ ، ناخالصی Mn، نیمه‌رساناهای مغناطیسی رقیق.

## Structural and optical properties of Mn-doped $Zn_2SnO_4$ nanopowders

Fatemeh Rahimi, Morteza Asemi, and Majid Ghanaatshoar

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Evin, 1983969411 Tehran, Iran

fate.rahimi@mail.sbu.ac.ir, Asemi.physics@gmail.com, m-ghanaat@sbu.ac.ir

**Abstract-**  $Zn_2SnO_4$  has attracted attention for fabrication of transparent electronic devices such as solar cells. In this paper,  $Zn_2SnO_4$  nanopowders with different values of Mn were synthesized by means of solid-state reaction method. The structural investigation revealed that the prepared powders at below 4% impurity had a single phase structure. At higher concentration of Mn, besides the  $Zn_2SnO_4$  phase, secondary phases formed, namely  $Mn_2O_3$  and  $Mn_3O_4$ . In the second step, the effect of vacuum annealing on the ferromagnetic properties of the prepared single-phase Mn-doped  $Zn_2SnO_4$  was investigated. The optical characterization revealed that the band gap of the vacuum-annealed samples was higher than 4 eV. Furthermore, the formation of diluted magnetic semiconductor by doping Mn in  $Zn_2SnO_4$  was verified.

**Keywords:**  $Zn_2SnO_4$  nanopowders, Mn dopant, Diluted magnetic semiconductor.

## مقدمه

$Zn_2SnO_4$  یک نیم رسانای اکسیدی نوع n خانواده استانتیت در سیستم  $SnO_2-ZnO$  است. از جمله خصوصیات  $Zn_2SnO_4$  می‌توان به غیرسمی بودن، شفافیت اپتیکی (گاف انرژی بالا در حدود  $3/6 eV$ )، تحرک الکترونی  $cm^2 v^{-1}s^{-1}$   $10-15$  و قیمت ارزان آن اشاره کرد. ویژگی‌های مطلوب  $Zn_2SnO_4$ ، آن را برای طیف گسترده‌ای از کاربردها از جمله فوتو الکتروود در سلول خورشیدی [۱]، دیودهای نور گسیل، ترانزیستورهای لایه نازک [۲]، سرامیک‌های میکروموج، ماده الکتروود منفی در باتری‌های لیتیومی مناسب می‌سازد. قراردادن یون‌های ناخالصی به ویژه عناصر گروه واسطه ( $Fe, Mn, Co, Ni$ ) در ساختار شبکه نیمه‌رسانا باعث ایجاد خواص جالب در ساختار نیمه-رسانا می‌شود. از اینرو تاکنون با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی، نانوساختارهای مختلفی از این ماده، به صورت خالص و یا وارد کردن ناخالصی مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال تعداد گروه‌هایی که رفتار مغناطیسی این ماده را بررسی کرده‌اند بسیار محدود بوده است. اولین گزارش در سال ۲۰۱۳ ارائه شد. این کار با وارد کردن ناخالصی منگنز به روش شیمیایی انجام شد [۳]. گروه سومیثرا رفتار مغناطیسی را با دو ناخالصی کبالت و آهن به دو روش هم‌رسوبی و هیدروترمال بررسی و رفتار فرو مغناطیس را مشاهده کردند [۴، ۵]. آخرین پژوهش صورت گرفته، رشد نانومیله‌های  $Zn_2SnO_4$  در سال ۲۰۱۸ است که در آن مغناطش اشباع در حدود  $21/55 emu/cm^3$  گزارش شد [۶].

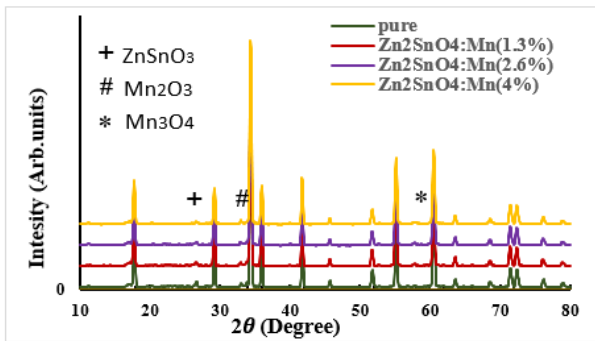
ساخت فیلم‌های نازک فرومغناطیسی شفاف به عنوان ماده مگنتو اپتیکی نیاز به یافتن و آزمودن مواد جدید به عنوان هسته حسگرها دارد. این مواد ضمن داشتن شفافیت مطلوب باید چرخش فارادی و خواص مغناطیسی قابل قبول نیز داشته باشند.

در این مقاله، به تهیه پودرهای آلییده  $Zn_2SnO_4$  برای ساخت لایه نازک، به عنوان ماده مگنتو اپتیکی که دارای حلقه پسماند کم باشد اقدام شده و ساختار اولیه، خواص مغناطیسی و اپتیکی پودرهای  $Zn_2SnO_4$  به صورت خالص و همراه با ناخالصی Mn مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## روش تهیه مقاله

در این تحقیق، پودرهای آلییده  $Zn_2SnO_4$  به صورت خالص و با ناخالصی Mn در درصدهای مولی ۱/۳، ۲/۶، ۴ و ۵/۳ به روش حالت جامدی تهیه شده است. در این روش سنتز، مقادیر مناسبی از مواد اولیه با خلوص بالا، شامل اکسید روی، اکسید قلع به همراه درصدهای مختلفی از اکسید منگنز، با استفاده از آسیاب سیاره‌ای در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت با یکدیگر ترکیب شدند. نسبت وزنی توپ به پودر و سرعت چرخش به ترتیب ۱:۱۰ و rpm ۴۰۰ تنظیم شد. سپس، پودرهای بدست آمده در کوره هوا در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت حرارت داده شدند. در ادامه به منظور بهبود خواص مغناطیسی، نمونه‌های سنتز شده در کوره خلأ در فشار حدود  $10^{-2}$  میلی بار، به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت فرآیند بازپخت ثانویه قرار گرفتند.

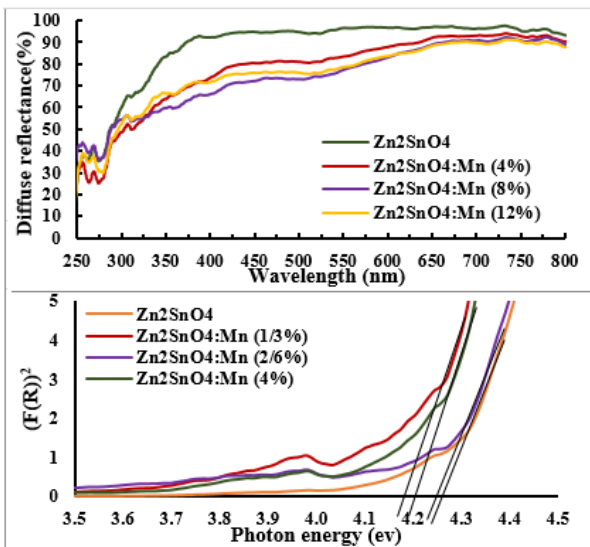
ساختار بلوری و آنالیز فازی با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه PANalytical بررسی شد. آند به کار رفته برای تولید پرتو ایکس از جنس  $K\alpha-Cu$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم است. برای اندازه‌گیری طیف بازتابی از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis) مدل Avaspect 2048 ساخت کشور آلمان استفاده شد. همچنین خواص مغناطیسی پودرها نیز به وسیله آنالیز مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان مورد بررسی قرار گرفت.



شکل (۲): پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده در خلأ.

تحت این شرایط ماده از ساختار تکفاز خارج شده و فازهای اضافی ( $ZnSnO_3$  و  $Mn_2O_3, Mn_3O_4$ ) در کنار فاز اصلی شکل می‌گیرند. با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، درصدهای منگنز اندازه‌گیری شده است. مقدار Mn در درصدهای کم با مقدار اسمی مطابقت داشته با این حال با افزایش درصد ناخالصی و شکل‌گیری فازهای اضافی، توزیع مقدار Mn یکنواخت نبود.

طیف بازتابی پودرهای  $Zn_2SnO_4:Mn$  بازپخت شده در خلأ، بر حسب طول موج در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. تمام پودرها، بازتاب بیشتر از ۷۵ درصد را از خود نشان داده‌اند، با استفاده از رابطه کوبلکا مانک ضریب

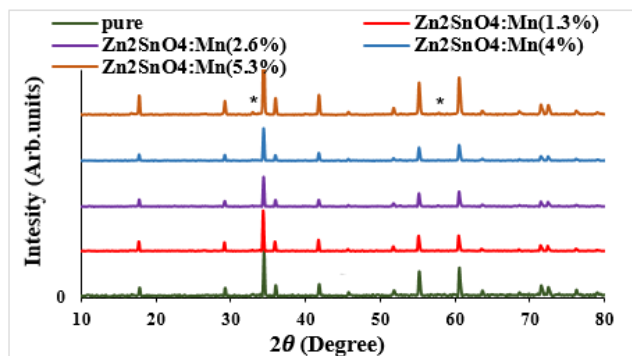


شکل (۳): (الف) طیف بازتاب نمونه‌ها، (ب) گاف انرژی مربوط به نمونه‌های پودری بازپخت شده در خلأ.

## نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای  $Zn_2SnO_4:Mn$  سنتز شده خالص و با ناخالصی ۱/۳، ۲/۶، ۴ و ۵/۳ درصد در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که از شکل دیده می‌شود، در درصدهای کمتر از ۴، ساختار تکفازی از ماده  $Zn_2SnO_4$  شکل گرفته است. با افزایش میزان ناخالصی Mn، اکثر یون‌های ناخالصی تمایل دارند نزدیک یا روی مرزدانه‌های بلوری قرار بگیرند. این یون‌ها مانع رشد بلور و با افزایش سطح انرژی ساختار باعث جدا شدن ناخالصی‌ها در مرزدانه و تشکیل فازهای اضافی ( $Mn_2O_3$  و  $Mn_3O_4$ ) می‌شوند [۷]. میانگین اندازه بلورک‌های سنتز شده با استفاده از فرمول دبای-شرر در راستای صفحه (۳۱۱) محاسبه شده است. اندازه بلورک‌ها برای پودرهای بدون ناخالصی ۲۶ و در درصدهای ۱/۳، ۲/۶، ۴ و ۵/۳ به ترتیب به مقدار ۳۵، ۲۶، ۲۶ و ۲۱ نانومتر می‌شود.

برای بررسی تاثیر فشار اتمسفر، نمونه‌های تکفاز  $Zn_2SnO_4:Mn$  در کوره خلأ در دمای ۵۵۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۵ ساعت تحت فرآیند بازپخت قرار گرفتند. در شکل (۲) پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان داده شده است. با توجه به شکل، پهنای پیک‌ها نسبت به حالت اولیه افزایش یافته و اندازه بلورک‌ها در حدود ۱۷ تا ۲۱ نانومتر متغیر است. این مورد نشان‌دهنده کاهش اندازه بلورک‌ها و افزایش مرزدانه در داخل شبکه بلوری است.



شکل (۱): پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های خالص و با ناخالصی ۱/۳، ۲/۶، ۴ و ۵/۳ درصد.

مغناطیسی از خود نشان دهند. بازپخت در خلا باعث رفتار مغناطیسی در نمونه‌های ۱/۳، ۲/۶ و ۴ درصد می‌شود که در شکل (۴) نشان داده شده‌است.

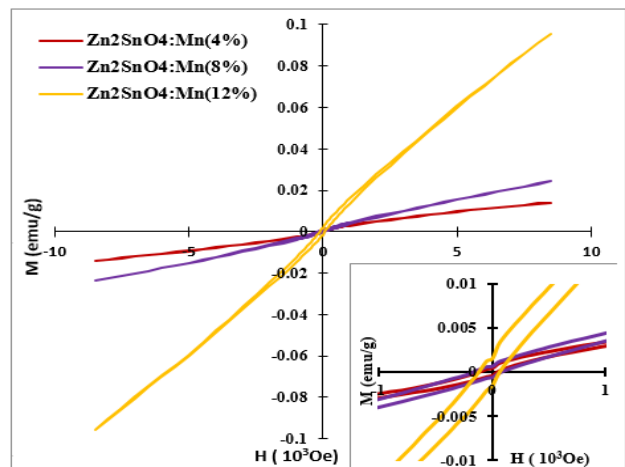
### نتیجه‌گیری

پودرهای  $Zn_2SnO_4$  به صورت خالص و با ناخالصی منگنز  $Zn_2SnO_4:Mn$  در درصدهای متفاوت به روش حالت جامدی تهیه شد. تا میزان ۴ درصد پودر به صورت تک ساختار بوده و هیچ رفتار مغناطیسی نداشته است. بازپخت مجدد تحت فشار  $10^{-2}$  باعث می‌شود علاوه بر رفتار مغناطیسی در کنار ساختار اصلی فازهای دوم شکل بگیرند که رفتار اپتیکی ماده را تحت تاثیر قرار دهند و پهنای گاف در بازه ۴/۱-۴/۲ الکترون ولت متغیر شود.

### مرجع‌ها

- [1] Q.J. Liu, "Effects of different concentration S-doping on the structural stability and electronic structures of delafossite  $CuAlO_2$ , Comput," *Mater. Sci*, vol. 101, pp. 152-155, 2015.
- [2] T. L. Villarreal, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Nanostructured Zinc Stannate as Semiconductor Working Electrodes for Dye-Sensitized," *J. Phys. Chem*, vol. 111, pp. 5549-5556, 2007.
- [3] L. Deng, H. Zhou, Wan and D.Y. Jiang, "Experimental and first-principles study of ferromagnetism in Mn-doped zinc stannate nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 114 033910, 2013.
- [4] S. Sumithra and N. Victor Jaya, "Band gap tuning and room temperature ferromagnetism in Co doped Zinc stannate nanostructures," *Physic*, vol. 493, pp. 35-42, 2016.
- [5] S. Sumithra and N. V. Jaya, "Enhanced Room Temperature Ferromagnetism in Fe-Doped Zinc Stannate Nanostructures Prepared by Facile Hydrothermal Method," *J. Super NM*, vol. 30, no. 7, pp. 1883-1892, 2017.
- [6] S. Sharma, H. Pandey, M. Kumar and S. Chhoker, "Room temperature ferromagnetism and electrical properties of Mn-doped  $Zn_2SnO_4$  nanorods," *Superlattice and Micro*, vol. 120, pp. 161-69, 2018.
- [7] M. G. McDowell, R. J. Sanderson and I. G. Hilla, "Combinatorial study of zinc tin oxide thin-film transistors," *Apply Physic*, vol. 92, p. 013502, 2008.
- [8] A. Kaminski and S. D. Sarma, *Phys. Rev*, vol. 88, p. 07521, 2002.

جذب و از رابطه تاک پهنای گاف محاسبه شده است. در واقع گاف انرژی از طریق رسم خط مماس بر نمودار و محل برخورد آن با محور انرژی در نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی محاسبه می‌شود. با توجه به شکل (۳-ب) پهنای گاف در حدود ۴/۲۸، ۴/۱۵، ۴/۱۷ و ۴/۲۴ الکترون ولت به ترتیب برای نمونه‌های خالص، ۱،۳، ۲،۶ و ۴ درصد اندازه‌گیری شده‌است. علت افزایش پهنای گاف در بازه ۴/۱-۴/۲ الکترون ولت به دلیل فازهای ظاهر شده در کنار فاز اصلی از جمله فاز  $ZnSnO_3$  است. بازپخت در خلا باعث ایجاد جای خالی اکسیژن و افزایش حامل‌های بار می‌شود که نتیجه آن برهم کنش تبدالی بین الکترون‌های گیرافتاده در جای خالی اکسیژن و تراز d یون‌های منگنز است. این همان مدل پولارون‌های مغناطیسی پیوندی (BMP) است [۸]. در اثر این برهم کنش میدان مغناطیسی داخلی ایجاد می‌شود که تراز d یون‌های مغناطیسی را شکافته و پهنای گاف را در نمونه ۱/۳ کاهش می‌دهد. در نمونه ۲/۶ و ۴ پهنای گاف مجدد افزایش یافته‌است. با افزایش درصد یون‌های مغناطیسی و همچنین اختلاف الکترون‌گاتیوی بیشتر Mn-O نسبت به اختلاف الکترون‌گاتیوی Zn-O و Sn-O جای خالی اکسیژن کمتری ایجاد می‌شود، از طرفی ممکن است یون‌های Mn در جایگاه‌های بینابینی و یا روی شبکه بلوری قرار بگیرند که باعث می‌شود رفتار اپتیکی



شکل(۴): حلقه پسماند پودرهای بازپخت‌شده در خلا نمونه‌های ۱/۳ و ۲/۶ درصد.