

## بررسی اثر غلظت بر خواص ساختاری و اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید منگنز به دست آمده از دو سل اسیدی و بازی

سارا پیشدادیان<sup>۱\*</sup> و فرهاد اسمعیلی قدسی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فیزیک، شاهرود، ایران

۲- گروه فیزیک دانشگاه گیلان، رشت

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۶/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۸/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۲/۱۷

### چکیده

در این پژوهش فیلم‌های نازک اکسید منگنز به کمک روش سل-ژل و با تکنیک غوطه‌وری تهیه شدند و تاثیر تغییر غلظت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید منگنز که به کمک IR خشک شده بودند، مورد بررسی قرار گرفت. این نمونه‌ها از دو نوع سل اسیدی و بازی و با پیش ماده‌های اصلی استیل استونات منگنز و استات منگنز ۴ آبه تهیه شدند. لایه‌های به دست آمده از سل بازی، به دلیل ویسکوزیته بالایشان، ضخامت بیشتری داشتند. خواص ساختاری و مورفولوژی فیلم‌های نازک اکسید منگنز به کمک نمودارهای XRD و تصاویر AFM مورد بررسی قرار گرفتند. خواص اپتیکی این فیلم‌ها با استفاده از طیف تراگسیل آنها تعیین شد. ثوابت اپتیکی و گاف انرژی نیز به کمک مینیمم‌سازی طیف تراگسیل تولید شده نسبت به داده‌های تجربی محاسبه گردید.

**واژه‌های کلیدی:** سل-ژل، فیلم‌های نازک، اکسید منگنز، ثوابت اپتیکی، خواص ساختاری.

### ۱- مقدمه

اکسیدی این ماده بوده و در واقع سایر اکسیدهای منگنز از انجام عملیات حرارتی بر روی این اکسید به دست می‌آیند. در میان اکسیدهای متنوع منگنز تنها  $Mn_2O_7$  به دلیل نقطه ذوب پایین و قابلیت انفجار بالای آن به صورت فیلم نازک قابل تولید نمی‌باشد. این فیلم‌ها به دلیل خواص

اکسید منگنز یک اکسید چند گانه است و در پنج فرم اکسیدی  $MnO_2$ ،  $Mn_2O_3$ ،  $MnO$ ،  $Mn_3O_4$ ،  $MnO$ ،  $Mn_2O_7$  یافت می‌شود. از میان این اکسیدها،  $MnO_2$  پایدارترین حالت

\* عهده‌دار مکاتبات: سارا پیشدادیان

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۵۳۰-۲، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۵۴۸، پست الکترونیکی: [spishdadian@iau-shahrood.ac.ir](mailto:spishdadian@iau-shahrood.ac.ir)

به مدت ۲ h هم زده می‌شد. پس از ۲۴ ساعت ایجینگ و انجام عملیات فیلترسازی، سلی به رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد. به کمک انجام عملیات بهینه سازی گام به گام، نسبت  $1 = \text{MEA}/\text{AcMn}$  و غلظت  $0.5 \text{ M}$  به عنوان بهترین نسبت جهت تولید لایه‌هایی با کیفیت خوب انتخاب شد. سل اسیدی هم از ترکیب استیل استونات منگنز به عنوان پیش ماده اصلی و ۱- بوتانول به عنوان حلال و اسید استیک به عنوان کاتالیزور تشکیل شده بود. ترکیب این مواد بدون حضور آب و حرارت به مدت حداقل ۵ h هم زده می‌شد. پس از انجام عملیات فیلترسازی، سلی به رنگ قهوه‌ای تیره به دست می‌آمد. این سل احتیاج به ایجینگ خاصی نداشت.

بهترین نسبت به دست آمده در این سل نیز عبارت بودند از نسبت: ۳ به ۱ = اسید استیک/۱-بوتانول و غلظت  $0.3 \text{ M}$ . به منظور بررسی اثر تغییر غلظت بر خواص اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید منگنز، نمونه‌ها با ثابت نگه داشتن نسبت  $1 = \text{MEA}/\text{AcMn}$  و تغییر غلظت استات منگنز در سل بازی، با نسبت غلظت  $0.3 \text{ M}$ ،  $0.4 \text{ M}$ ،  $0.5 \text{ M}$ ،  $0.6 \text{ M}$  و  $0.75 \text{ M}$  تولید شد. به دلیل کیفیت نامناسب سل‌های تولیدی در غلظت‌های کمتر از  $0.3 \text{ M}$  و بیشتر از  $0.75 \text{ M}$ ، از بررسی آنها صرف نظر شد. به منظور بررسی اثر غلظت در سل‌های اسیدی نیز با ثابت نگه داشتن نسبت ۱- بوتانول به اسید استیک برابر ۳ به ۱ و تغییر غلظت استیل استونات منگنز سل‌های متفاوتی را تهیه کردیم.

این سل‌ها در غلظت‌های مختلفی از جمله  $0.3 \text{ M}$ ،  $0.5 \text{ M}$  و  $0.6 \text{ M}$  تهیه شدند. لازم به ذکر است که سل‌های با غلظت کمتر از  $0.3 \text{ M}$  و بالاتر از  $0.6 \text{ M}$  از کیفیت خوبی برخوردار نبودند. جهت بررسی اثر تغییر غلظت در هر دو سل، نمونه‌هایی با تعداد ۹ بار لایه نشانی با سرعت  $11 \text{ cm/min}$  از هر دو نوع سل تهیه شدند. لازم به ذکر است که کلیه نمونه‌ها پس از هر بار لایه‌نشانی توسط لامپ IR متصل شده بر روی دستگاه غوطه وری- چرخشی واقع در آزمایشگاه سل-ژل دانشکده علوم دانشگاه گیلان به مدت  $20 \text{ min}$  خشک می‌شدند و در نهایت کلیه نمونه‌ها در دمای  $300^\circ \text{C}$  به مدت یک ساعت باز پخت (annealing) می‌شدند.

بسیار جالب الکتروکرومیک، مغناطیسی و سنسوری در طی سال‌های اخیر مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. خواص جالب این ماده سبب ایجاد کاربردهای متنوعی برای این ماده شده است که در این میان می‌توان به باتری‌های قابل شارژ، پیل‌های الکتروشیمیایی، سنسورهای شیمیایی و رطوبتی، شبه خازن‌های اکسایشی، فیلترهای اپتیکی فعال، ذخیره‌ساز داده‌های کامپیوتر و نمایشگرها، پنجره‌ها و آینه‌های زیبا اشاره کرد.

روش‌های مختلفی جهت تولید لایه‌های نازک اکسید منگنز وجود دارد که از مهمترین آنها می‌توان به روش اسپری [۱]، تبخیر حرارتی [۲]، ALD [۳]، روش آندی [۴]، الکتروشیمیایی [۵] و روش سل-ژل [۶،۷] اشاره کرد. در میان تمامی این روش‌ها، علی‌رغم کیفیت بالای لایه‌های تولید شده به روش سل-ژل و قیمت مناسب آن جهت تولیدات صنعتی، تهیه و بررسی خواص اپتیکی این ماده به کمک روش سل-ژل به ندرت انجام گرفته است. همچنین با وجود خواص جالب اپتیکی این ماده نظیر پوشش‌های الکتروکرومیک، خواص اپتیکی این ماده در حالت کلی نیز به صورت گسترده مورد بررسی قرار نگرفته است. فیلم‌های نازک اکسید منگنز تهیه شده به روش سل-ژل دارای سطح یکنواخت و با تخلخل نسبتاً بالایی می‌باشند.

در این تحقیق ضخامت و ثوابت اپتیکی (ضریب شکست و خاموشی) و گاف انرژی اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید منگنز تهیه شده با روش سل-ژل محاسبه گردیدند. این ثوابت اپتیکی به کمک طیف تراکسیل نمونه‌ها و بر مبنای تئوری بهینه‌سازی نامقید و نرم افزار PUMA مورد محاسبه قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- تهیه فیلم‌های نازک $\text{MnO}_2$

در این پژوهش، فیلم‌های نازک اکسید منگنز از دو نوع سل اسیدی و بازی تهیه شد. سل بازی از ترکیب استات منگنز ۴ آبه به عنوان پیش ماده اصلی و ترکیبی از ۲-متوکسی اتانول به عنوان حلال و مونواتانول آمین (MEA) به دست آمد. ترکیب این مواد در دمای  $120^\circ \text{C}$

مربوط به  $i$  امین طول موج است [۸]. روش کار ما در این پروژه بدین صورت است که پس از به دست آوردن طیف تراگیسل و مقدار عبور در هر طول موجی، مقادیر ضرایب شکست ( $1.5 \leq n \leq 2.5$ ) و خاموشی ( $0 \leq k \leq 1$ ) در یک محدوده خاصی اختیار می‌شوند. با در نظر گرفتن یک ضخامت تقریبی، مقدار عبور را محاسبه کرده و نمودار آن را رسم می‌کنیم. دو منحنی تراگیسل تجربی و تئوری به دست آمده را با استفاده از مدل کوشی برازش کرده و با در نظر گرفتن حداقل خطا، مقدار دقیق ضخامت و سایر ثوابت اپتیکی در هر طول موج خاصی به دست می‌آید.



شکل ۱: دستگاه پوشش دهنده غوطه‌وری - چرخشی واقع در دانشگاه گیلان.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی فیلم‌های نازک $MnO_2$

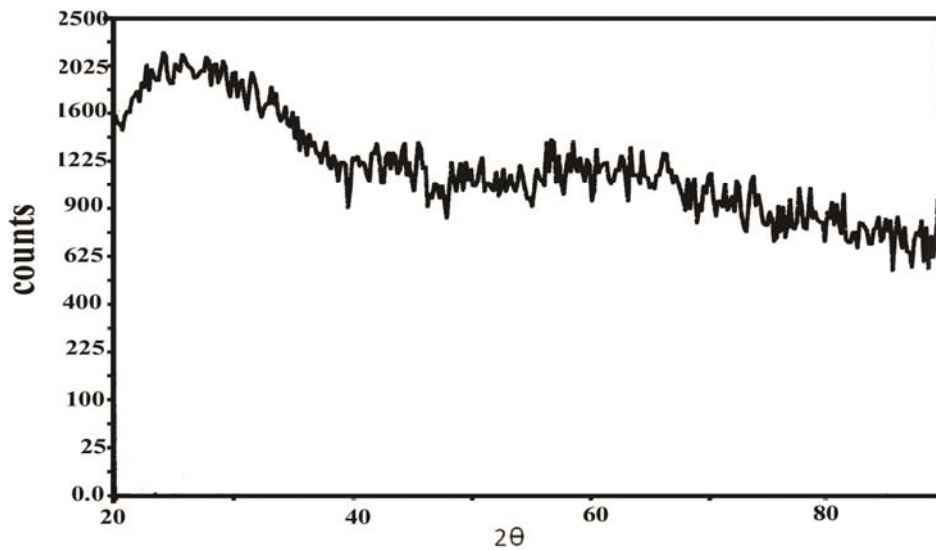
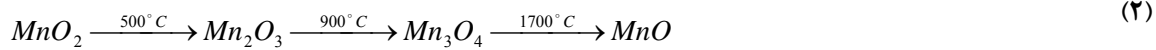
حالت اکسیدی پایه در میان اکسیدهای مختلف منگنز، دی اکسید منگنز می‌باشد. سایر اکسیدهای منگنز از اثر عملیات حرارتی بر روی این اکسید و تحت دماهای مختلف به دست می‌آیند. به طور تقریبی این رابطه دمایی را می‌توان به صورت رابطه ۲ نمایش داد. شکل ۲ نمودار XRD فیلم های  $MnO_2$  به دست آمده از سل اسیدی را نشان می‌دهد. این فیلم‌ها دارای ساختار آمورف بودند. این نمونه‌ها تحت دمای  $300^\circ C$  و به مدت ۱ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. از آنجایی که در این پروژه از زیر لایه‌های شیشه‌ای استفاده شده بود و این زیرلایه‌ها تحمل دماهای بالاتر از  $500^\circ C$  را ندارد، لذا جهت تهیه و بررسی سایر اکسیدهای منگنز به ساخت پودر و انجام عملیات حرارتی بر روی آنها اقدام شد. به منظور تهیه این پودرها، سل اسیدی به مدت ۵ ساعت تحت دمای  $80^\circ C$  هم زده شد تا ژل یکنواختی به دست آمد. سپس این ژل‌ها در دماهای  $1000^\circ C$  و  $800-600^\circ C$  به مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و پودر قهوه‌ای روشن  $Mn_2O_3$  و قهوه‌ای سوخته  $Mn_3O_4$  به دست آمد در شکل ۳ ساختارهای کریستالی به دست آمده در تطابق کامل با سایر گزارشات ارائه شده بود [۱،۶،۹،۱۰]. به کمک طیف‌های XRD به دست آمده از پودرهای تولیدی شکل ۵، ۶ و ۷ و به کمک قانون شرر، اندازه‌ی دانه‌ها به ترتیب ۲۵، ۱۸ و ۴۷ نانومتر برای نمونه‌های به دست آمده در دماهای  $600^\circ C$ ،  $800^\circ C$  و  $1000^\circ C$  محاسبه شد.

#### ۲-۲- محاسبات

در این تحقیق از آنالیز XRD جهت بررسی ساختار کریستالی فیلم‌های نازک اکسید منگنز استفاده گردید. بررسی مورفولوژی سطح این لایه‌ها نیز در حالت کلی به کمک آنالیز AFM انجام شد. طیف تراگیسل این نمونه‌ها نیز توسط دستگاه UV-vis (CARY 100 Scan) به دست آمد. ثوابت اپتیکی این نمونه‌ها نیز با استفاده از بهینه‌سازی نامقید و به کمک نرم افزار پوما انجام گرفت. از جمله مدل‌هایی که می‌توان در صورت عدم وجود نقاط اکسترمم در طیف تراگیسل فیلم، به منظور استخراج ثوابت اپتیکی یک فیلم نازک، مورد استفاده قرار داد روش بهینه‌سازی است که توسط چامبولیرون و همکارانش، با در نظر گرفتن برخی محدودیت‌های فیزیکی که در مورد نیمه هادی‌ها و عایق‌ها در ناحیه پراکندگی معتبر است، ارائه شده است. اساس این روش بر این پایه است که با توجه به محدوده تغییراتی که برای ثوابت اپتیکی  $n$ ،  $k$  و  $d$  وجود دارد، در هر طول موج خاص با استفاده از معادله ۱ جوابی به صورت  $T(\lambda_i, n_i, s, d)$  به دست می‌آید.

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (1)$$

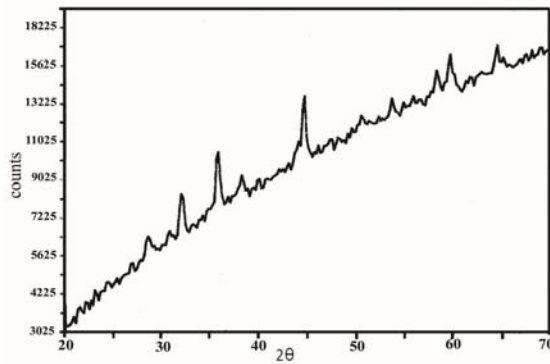
سپس با در نظر گرفتن برخی از مدل‌های برازشی همانند کوشی مجموعه جواب‌هایی را که به ازای آنها، عبارت  $\sum_{i=1}^N [T_i - T(\lambda_i, n_i, s, d)]^2$  کمترین مقدار را داشته باشد انتخاب می‌شوند. در این عبارت  $T_i$  مقدار تجربی تراگیسل



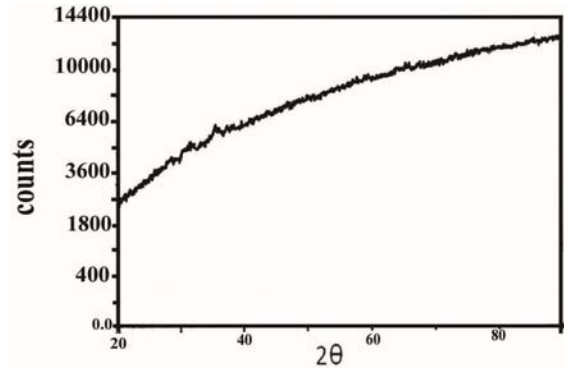
شکل ۲: نمودار XRD مربوط به فیلم‌های بازیخت شده در دمای ۳۰۰°C.



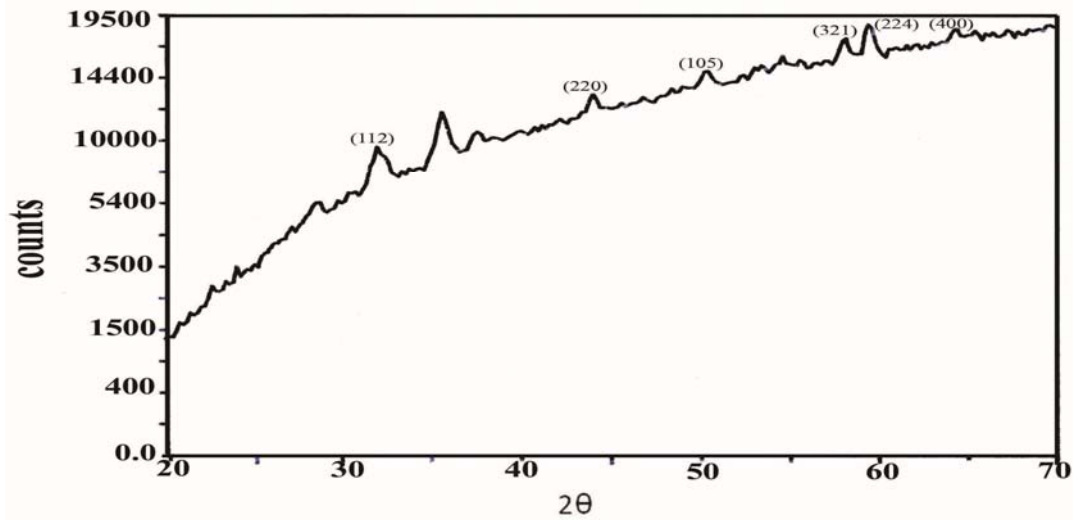
شکل ۳: تصاویری از پودرهای تهیه شده، الف) ۳۰۰ °C (MnO<sub>2</sub>)، ب) ۶۰۰ °C (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، ج) ۸۰۰ °C (ترکیبی از دو فاز Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و د) ۱۰۰۰ °C (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



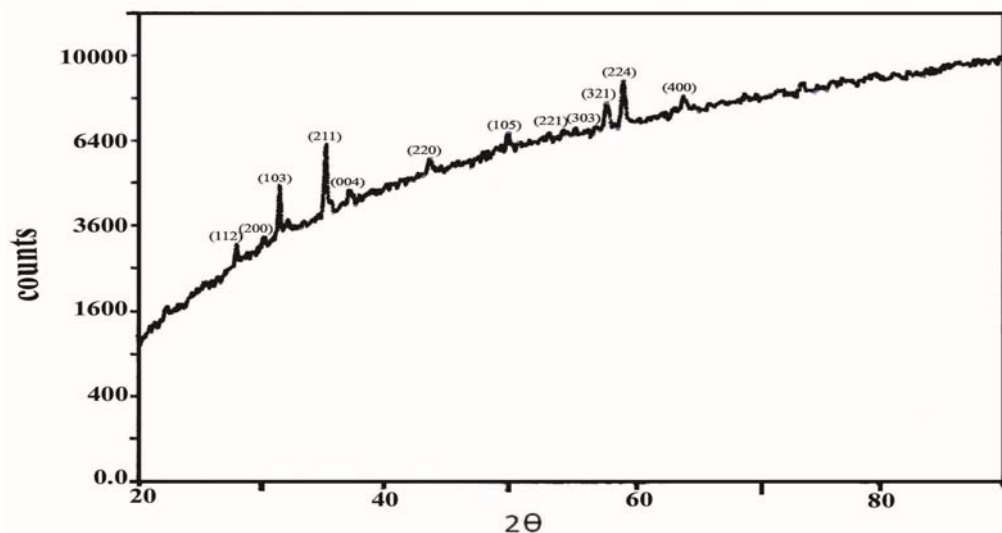
شکل ۵: نمودار XRD پودرهای تهیه شده در  $600^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ).



شکل ۴: نمودار XRD پودرهای تهیه شده در  $300^{\circ}\text{C}$  ( $\text{MnO}_2$ ).



شکل ۶: نمودار XRD پودرهای تهیه شده در  $800^{\circ}\text{C}$  (ترکیبی از دو فاز  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) صفحات کریستالی مشخص شده مربوط به ساختار  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  است.



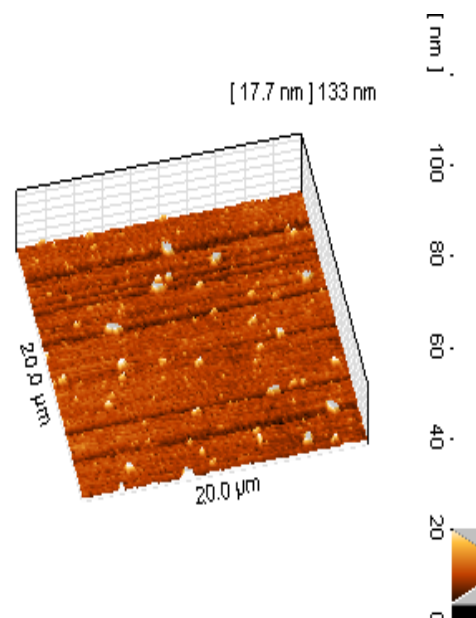
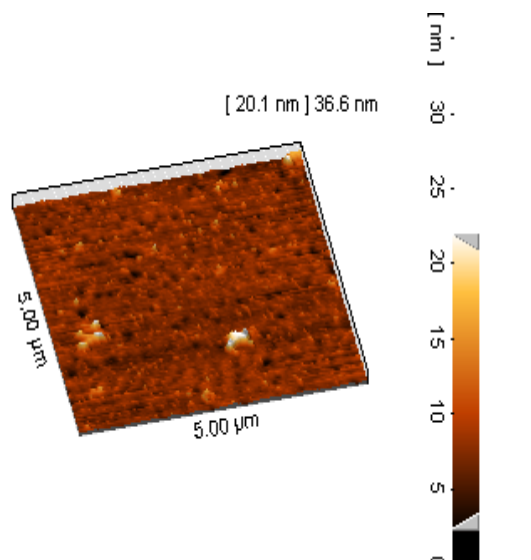
شکل ۷: نمودار XRD پودرهای تهیه شده در  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

تکنیک خاص و یا کوره مجهز به محفظه خلاء و یا حضور گازهای دیگری به منظور جلوگیری از ورود هوا و از بین رفتن ژل مورد نظر داشت.

در حالت کلی فیلم‌های نازک اکسید منگنز دارای ساختار متخلخلی می‌باشند. تصاویر میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) به دست آمده از نمونه‌ها به خوبی گویای این مطلب می‌باشد (شکل ۸). با توجه به این تصاویر کاملاً مشخص است که نمونه‌های به دست آمده دارای ساختاری یکنواخت و متخلخل می‌باشند. همانگونه که مشاهده می‌شود نمونه‌های به دست آمده از کیفیت بسیار خوبی برخوردار بودند. این مساله به این معنی است که سطح نمونه‌ها کاملاً یکنواخت، بدون ترک، خش و ناخالصی تهیه شده است.

### ۳-۲- تغییر غلظت در فیلم‌های نازک $MnO_2$

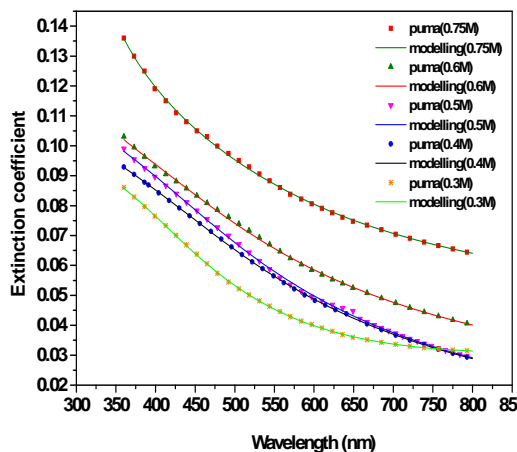
به منظور بررسی اثر تغییر غلظت بر خواص اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید منگنز، نمونه‌ها با ثابت نگه داشتن نسبت  $MEA/AcMn = r = 1$  و تغییر غلظت استات منگنز در سل، با نسبت غلظت  $0.3 M$ ،  $0.4 M$ ،  $0.5 M$ ،  $0.6 M$  و  $0.75 M$  تولید شد. به دلیل کیفیت نامناسب سل‌های تولیدی در غلظت‌های کمتر از  $0.3 M$  و بیشتر از  $0.75 M$ ، از بررسی آنها صرف‌نظر شد. ساختار پلیمری سل‌ها به علاوه تغییر غلظت، در افزایش گرانیوی بسیار موثر است؛ با افزایش غلظت طول زنجیره‌های پلیمری بلندتر شده و در نتیجه گرانیوی نیز افزایش می‌یابد. اگرچه با افزایش غلظت پیش ماده اصلی، محصولات جانبی نیز به اندازه محصولات نهایی افزایش می‌یابند اما در واقع نتیجه مطلوب از رشد زنجیره‌های پلیمری حاصل می‌شود. شکل ۹ تغییرات طیف تراگسیل عمودی نمونه‌ها را با تغییر غلظت نشان می‌دهد. افزایش غلظت منجر به تولید فیلم‌هایی با ضخامت بالاتر شد که این افزایش ضخامت سبب کاهش عبور در فیلم‌ها گردید. شکل ۱۰ و ۱۱ تغییرات ضریب شکست و خاموشی را در نمونه‌های به دست آمده از سل بازی را تحت تغییر پارامتر غلظت نشان می‌دهد. با افزایش غلظت، شاهد افزایش ضخامت و کاهش تخلخل هستیم. علاوه بر افزایش ضخامت، رشد شاخه‌های پلیمری نیز در کاهش هر چه بیشتر تخلخل موثر بوده و



شکل ۸: تصاویر توپوگرافی در حالت سه بعدی الف) در ابعاد  $5 \times 5$  میکرومتر و ب) در ابعاد  $20 \times 20$  میکرومتر.

برای تهیه پودر از سل بازی هم اقدام به تهیه ژل از سل مورد نظر کردیم. به منظور تهیه پودر، ابتدا سل مورد نظر را به مدت ۳۳ ساعت در دمای  $100^\circ C$  همزدیم تا ژل یک دست و مناسبی به دست آمد. اما متأسفانه شرایط تهیه پودر مناسب از این سل فراهم نبود. از این ژل به دلیل واکنش سریع آن با اکسیژن هوا و در نتیجه سوختن آن، نتوانستیم پودری تهیه کنیم. تهیه این پودر احتیاج به

می‌دهد و در نتیجه تغییری اندک در میزان گاف انرژی را به دنبال دارد، همچنین این تغییر اندک، به کمک روابط حاکم در ناحیه جذب قوی نیز قابل توجیه است. در ناحیه جذب قوی با توجه به رابطه  $x = \exp(-\alpha d)$  برای محاسبه پارامتر  $\alpha$  نیازمند به محاسبه پارامتر  $x$  می‌باشیم. این پارامتر نیز به صورت  $x \approx \frac{(n+1)^3(n+s)}{16n^2s} T_0$  تعریف می‌شود. واضح است که این رابطه به مجذور ضریب شکست و تغییرات تراکسیل در ناحیه جذب قوی وابسته است. در واقع اگر در ناحیه جذب قوی عدم رویه هم افتادگی در طیف‌های تراکسیل نمونه‌ها و تغییرات عمده ضریب شکست را داشته باشیم، تغییر پارامتر  $x$  و در نتیجه پارامتر  $\alpha$  کاملاً بدیهی است که این مساله سبب تغییر در میزان گاف انرژی اپتیکی نمونه‌ها خواهد شد. این مساله در کنار سایر مطالب ذکر شده توضیح دهنده نحوه تغییرات گاف انرژی نمونه‌های به دست آمده می‌باشد. این مقادیر با سایر گزارشات همخوانی داشت [۹،۱۰]. جدول ۱ مقایسه خواص اپتیکی فیلم‌های نازک  $MnO_2$  را با تغییر غلظت در سل‌های بازی نشان می‌دهد.



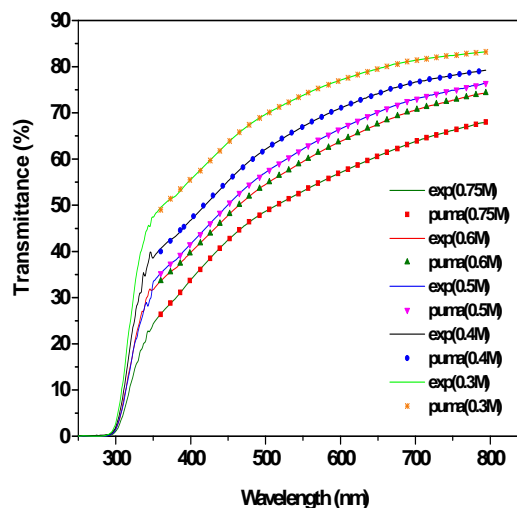
شکل ۱۱: تغییرات ضریب خاموشی در نمونه‌های به دست آمده از سل بازی با تغییر غلظت.

### ۳-۳- تغییر غلظت در سل اسیدی و بررسی اثر آن

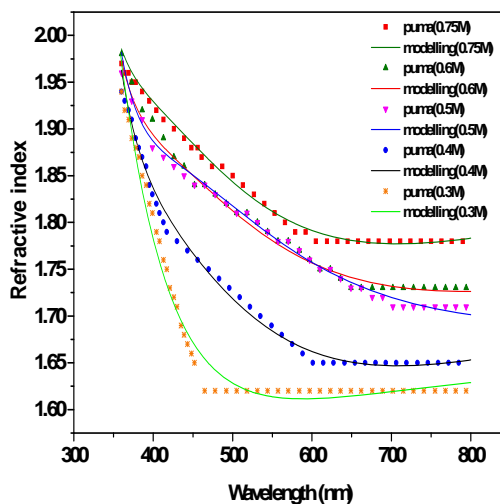
#### بر خواص اپتیکی فیلم‌های نازک $MnO_2$

سل استفاده شده در این قسمت از سه پیش ماده اصلی استیل استونات منگنز، اسید استیک و ۱- بوتانول تشکیل شده بود.

لذا ضرایب خاموشی و شکست نیز افزایش می‌یابند. اکسید منگنز دارای گاف انرژی غیر مستقیم می‌باشد که مقادیر آن از برون‌بایی منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون به دست می‌آید.

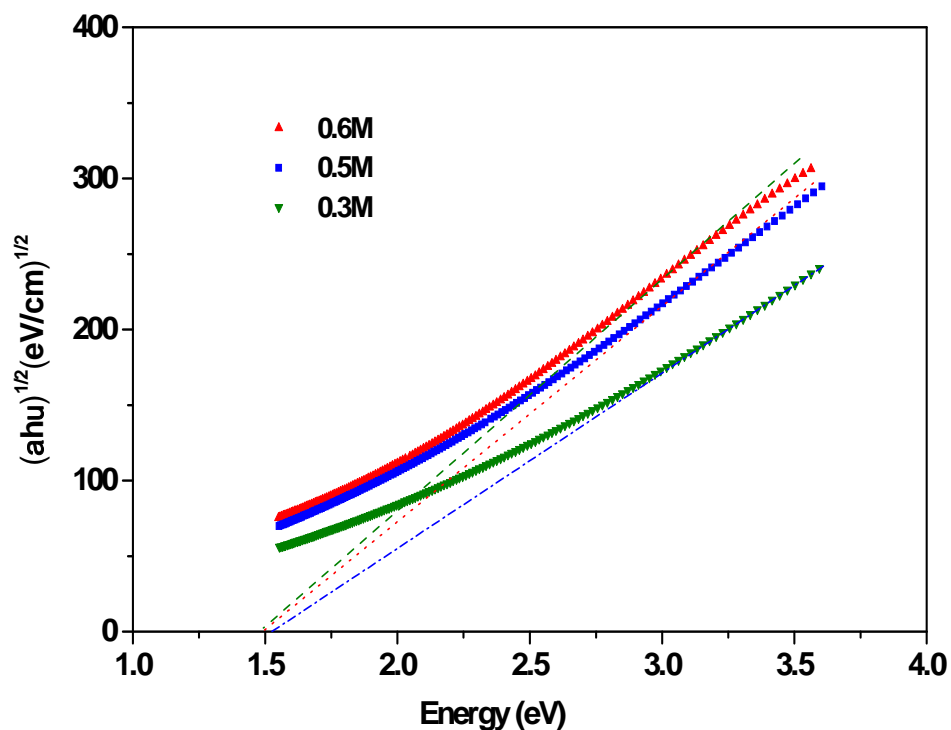


شکل ۹: تغییرات طیف تراکسیل عمودی نمونه‌های به دست آمده از سل بازی با تغییر غلظت.



شکل ۱۰: تغییرات ضریب شکست در نمونه‌های به دست آمده از سل بازی با تغییر غلظت.

شکل ۱۲ نمودار تغییرات گاف انرژی اپتیکی نمونه‌های به دست آمده را نشان می‌دهد. تغییرات غلظت از جمله تغییرات شیمیایی است که ساختار ماده را تحت تأثیر قرار



شکل ۱۲: تغییرات گاف انرژی اپتیکی در نمونه‌های به دست آمده از سل بازی با تغییر غلظت.

جدول ۱: مقایسه مقادیر به دست آمده با افزایش غلظت در ۵۵۰ nm.

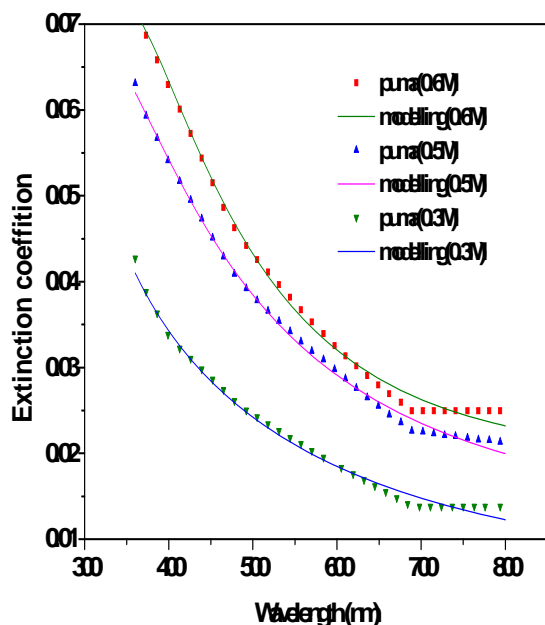
غلظت	سرعت غوطه‌وری (cm/min)	تعداد غوطه‌وری	دمای بازپخت °C	n	k	d(nm)	Band gap (eV)
۰/۳M	۱۱	۹	۳۰۰	۱/۶۶	۰/۰۲۱	۱۶۱	۱/۵۳
۰/۵M	۱۱	۹	۳۰۰	۱/۶۸	۰/۰۳۳	۱۶۵	۱/۴۹
۰/۶M	۱۱	۹	۳۰۰	۱/۶۹	۰/۰۳۷	۱۶۶	۱/۴۸

لازم به ذکر است که سل‌های با غلظت کمتر از ۰/۳ M کیفیت خوبی داشتند اگر چه این سل‌ها از ویسکوزیته بالایی برخوردار نبودند، اما تأثیر این عامل به عنوان یکی از عوامل موثر در افزایش ضخامت شایان ذکر می‌باشد. شکل ۱۳ تغییرات طیف تراگسیل عمودی نمونه‌های به دست آمده از سل اسیدی را با تغییر غلظت نشان می‌دهد.

به منظور بررسی اثر غلظت در سل‌های اسیدی با ثابت نگه داشتن نسبت ۱- بوتانول به اسید استیک برابر ۳ به ۱ و تغییر غلظت استیل استونات منگنز سل‌های متفاوتی را تهیه کردیم. این سل‌ها در غلظت‌های مختلفی از جمله ۰/۳ M، ۰/۵ M و ۰/۶ M تهیه شدند.



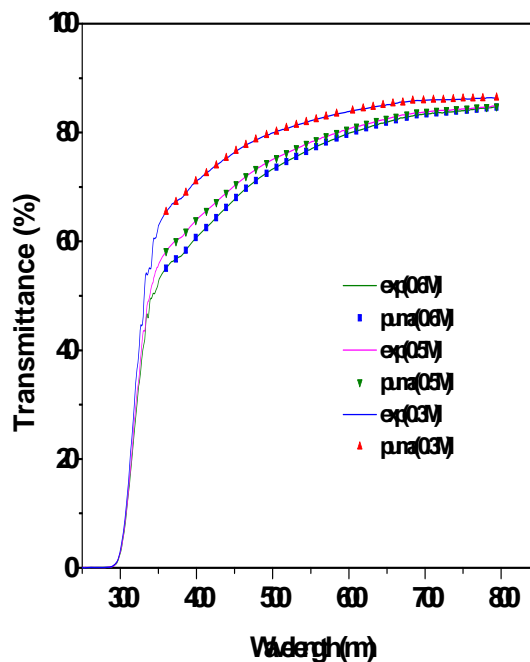
شکل ۱۴ و ۱۵ تغییرات ضریب شکست و خاموشی را در نمونه‌های به دست آمده از سل اسیدی را تحت تاثیر پارامتر غلظت نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت و به تبع آن افزایش ضخامت، کاهش تخلخل را در فیلم‌ها خواهیم داشت. علی‌رغم افزایش ضخامت، رشد ذرات کلونیدی نیز در کاهش هر چه بیشتر تخلخل موثر بوده و لذا ضرایب خاموشی و شکست نیز افزایش خواهند یافت. تغییرات گاف انرژی این نمونه‌ها در شکل ۱۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ذکر شد به دلیل تغییر پارامتر شیمیایی غلظت، تغییر در گاف نواری امری بدیهی به نظر می‌رسد.



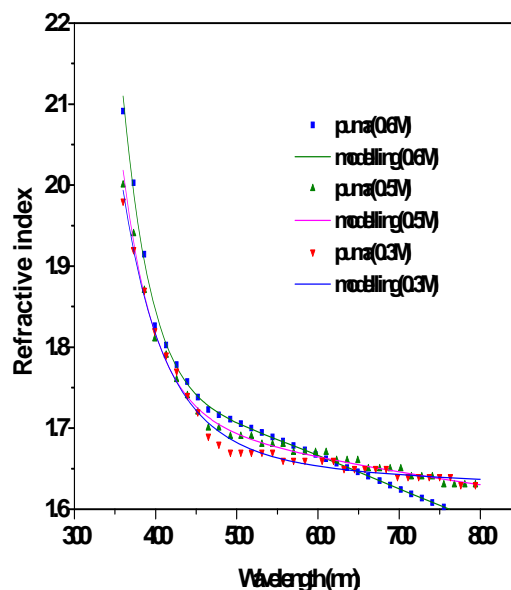
شکل ۱۵: تغییرات ضریب خاموشی در نمونه‌های به دست آمده از سل اسیدی با تغییر غلظت.

این مسأله به خوبی توسط عدم روی هم افتادگی طیف تراگسیل نمونه‌ها در ناحیه جذب قوی نیز قابل توضیح می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود تغییرات گاف انرژی در این نمونه‌ها زیاد نیست. همچنین این مقادیر به دلیل تغییر در نوع سل با مقادیر به دست آمده در بخش قبل متفاوت می‌باشند. جدول ۲ مقایسه خواص اپتیکی فیلم‌های نازک  $MnO_2$  را با تغییر غلظت در سل‌های اسیدی نشان می‌دهد.

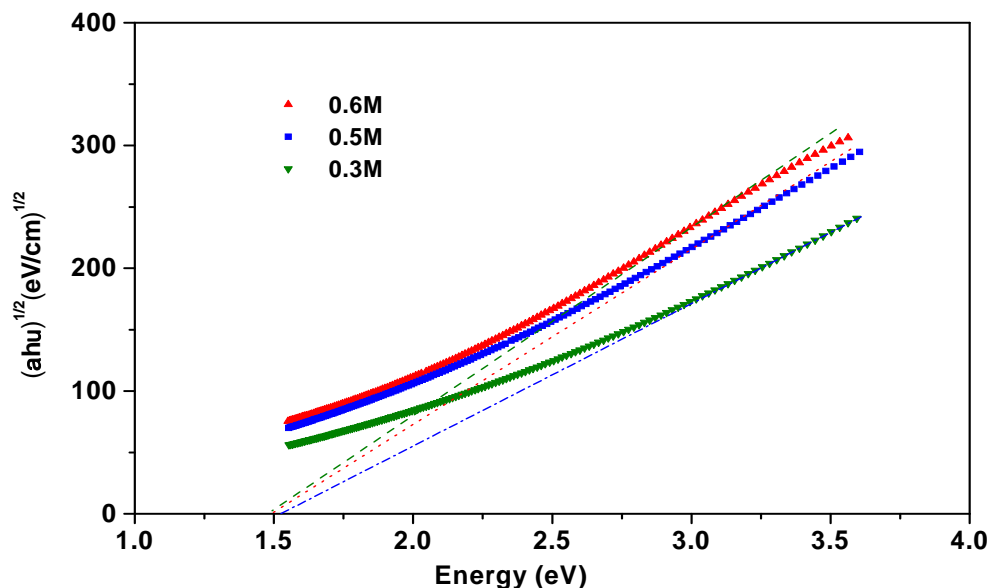
همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش ضخامت از میزان عبور فیلم‌ها کاسته شده است.



شکل ۱۳: تغییرات طیف تراگسیل عمودی نمونه‌های به دست آمده از سل اسیدی با تغییر غلظت.



شکل ۱۴: تغییرات ضریب شکست در نمونه‌های به دست آمده از سل اسیدی با تغییر غلظت.



شکل ۱۶: تغییرات گاف انرژی اپتیکی در نمونه‌های به دست آمده از سل اسیدی با تغییر غلظت.

جدول ۲: مقایسه مقادیر به دست آمده با افزایش غلظت در ۵۵۰ nm.

غلظت	سرعت غوطه وری (cm/min)	تعداد غوطه وری	دمای باز پخت °C	n	k	d(nm)	Band gap (eV)
۰/۳M	۱۱	۹	۳۰۰	۱/۶۶	۰/۰۲۱	۱۶۱	۱/۵۳
۰/۵M	۱۱	۹	۳۰۰	۱/۶۸	۰/۰۳۳	۱۶۵	۱/۴۹
۰/۶M	۱۱	۹	۳۰۰	۱/۶۹	۰/۰۳۷	۱۶۶	۱/۴۸

به کمک این اطلاعات به درستی می‌توان نحوه تغییر ضرایب اپتیکی را با تغییر ضخامت و سایر پارامترهای متغیر دیگر توضیح داد.

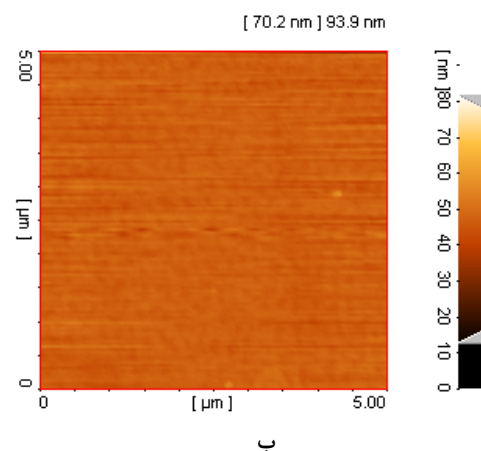
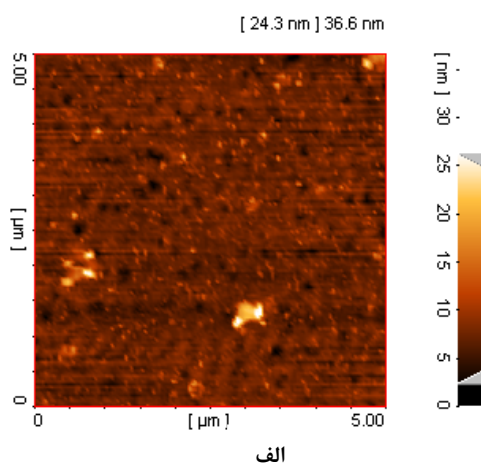
شکل ۱۹ تصاویر فاز را در مقیاس ۵×۵ میکرومتر در هر دو نمونه نشان می‌دهد. این تصاویر با استفاده از تغییرات ولتاژی که بین مولکول‌های موجود در سطح نمونه و نوک پروب میکروسکوپ نیروی اتمی به وجود آمده تهیه شده است.

### ۳-۴- تغییر غلظت در سل اسیدی و بررسی اثر آن

#### بر خواص ساختاری فیلم‌های نازک $MnO_2$

به منظور بررسی خواص ساختاری این لایه‌ها به بررسی تصاویر AFM به دست آمده از این نمونه‌ها می‌پردازیم. به کمک تصاویر AFM می‌توان جزئیات بیشتری را از نحوه چینش دانه‌ها، اندازه دانه‌ها، حفره‌ها، شیارها و جزئیات کاربردی فراوان دیگری به دست آورد. این تصاویر اطلاعاتی از فاکتورهای زبری را در اختیار ما قرار می‌دهد.

و شیارهای بیشتری می‌باشد. افزایش نقاط تیره با کاهش غلظت در این مقیاس نشانگر افزایش چگالی شیارهای موجود در ساختار لایه می‌باشد. لازم بذکر است که مقیاس‌های تنظیم شده در هر قسمت برای هر دو تصویر ثابت می‌باشد. جدول ۳ مقایسه‌ای از پارامترهای زبری محاسبه شده در این مقیاس می‌باشد. شکل ۱۸ نیز تصاویر توپوگرافی در حالت سه بعدی در ابعاد  $5 \times 5$  میکرومتر را در هر دو نمونه  $0.3 M$  و  $0.5 M$  نشان می‌دهد. به کمک این تصاویر به راحتی می‌توان سطح فیلم‌ها را مورد آنالیز قرار داد. رشد دانه‌ها و یکنواختی سطح به خوبی با افزایش غلظت در تصاویر مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت سطح فیلم‌ها یکنواخت‌تر شده و ترک‌ها و شیارها نیز کمتر شده‌اند. کاهش حفره در سطح نیز با افزایش غلظت به خوبی مشاهده می‌شود.



شکل ۱۷: تصاویر توپوگرافی در ابعاد  $5 \times 5$  میکرومتر (الف)  $0.3 M$  و (ب)  $0.5 M$ .

همچنین به کمک فاکتورهای زبری می‌توان کاهش و یا افزایش ضخامت را در سطح توضیح داد. تجربه نشان داده است که نمی‌توان رابطه‌ای کلی برای تغییرات ضریب شکست فیلم‌های نازک بر حسب تغییرات ضخامت فیلم‌ها پیدا کرد. در واقع می‌توان ضریب شکست را به طور قطع تابعی از تخلخل فیلم‌ها دانست. این رابطه به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{درصد تخلخل} = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d - 1}\right) \times 100 \quad (3)$$

که در آن  $n_d$  ضریب شکست یک فیلم بدون حفره است. این مقادیر در یک طول موج خاص ثبت می‌شوند. به ازای افزایش تخلخل، ضریب شکست کاهش می‌یابد و بالعکس. حال اگر با افزایش ضخامت فیلم به میزان تخلخل آن افزوده شود، ضریب شکست کاهش و اگر تخلخل کاهش یابد، ضریب شکست افزایش می‌یابد. بنابراین در توضیح دقیق‌تر آنالیزهای به دست آمده مبنی بر افزایش یا کاهش ضرایب اپتیکی با ضخامت، دانستن فاکتورهای زبری و به تبع آن اطلاع از میزان تخلخل لایه‌های به دست آمده بسیار مهم می‌باشد. پارامترهای زبری مورد بررسی قرار گرفته عبارتند از:

$S_a$ : انحراف میانگین حسابی که از میانگین گیری بر روی ۱۰ نقطه از سطح محاسبه می‌شود (۵ مینیمم و ۵ ماکزیمم).

$S_q$ : انحراف ریشه مربعی میانگین

$S_v$ : حجم خالی شیارها

$S_c$ : حجم خالی مغز درونی

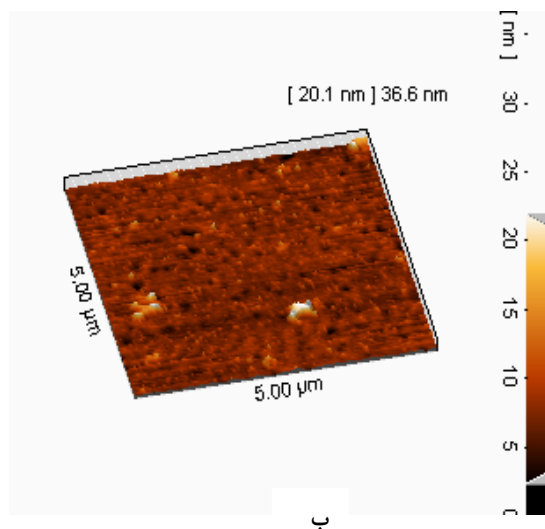
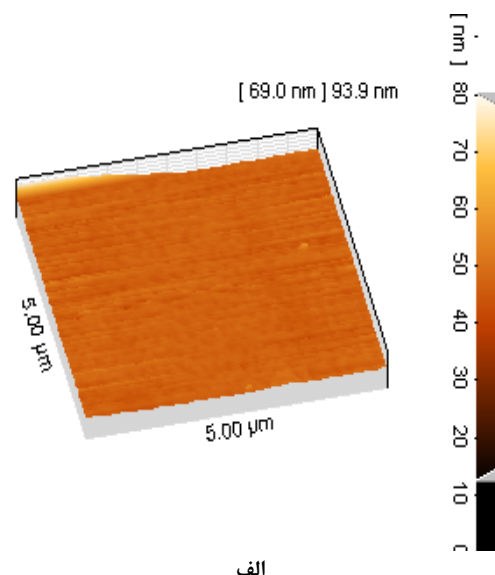
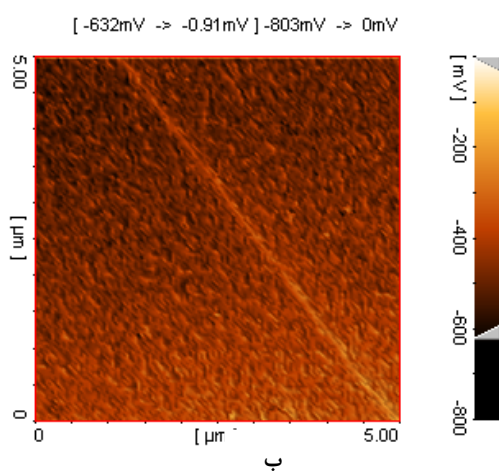
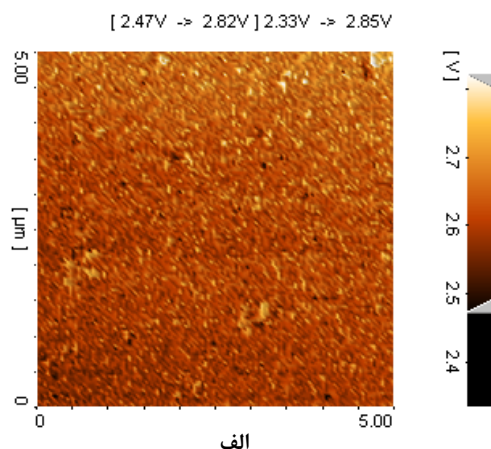
$S_m$ : حجم ماده قله

همانطور که در بخش قبل ملاحظه شد با افزایش غلظت سل، ضخامت افزایش یافت و همچنین افزایش ضرایب شکست و خاموشی نیز مشاهده گردید. به نظر می‌آید که این افزایش به دلیل کاهش تخلخل و افزایش پکیدگی در فیلم‌ها است. این مساله به خوبی توسط تصاویر AFM و پارامترهای زبری محاسبه شده تایید شد. شکل ۱۷ تصاویر توپوگرافی در ابعاد  $5 \times 5$  میکرومتر را در هر دو نمونه  $0.3 M$  و  $0.5 M$  نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود نمونه به دست آمده از سل  $0.3 M$  دارای یکنواختی کمتر

جدول ۳: مقایسه‌ای از پارامترهای زبری محاسبه شده در این مقیاس ۵×۵ میکرومتر.

غلظت	$S_a$ (nm)	$S_q$ (nm)	$S_v$ (nm)	$S_c$ (pm)	$S_m$ (pm)
۰/۳ M	۱/۰۹	۱/۶۰	۶/۱۸	۲۵/۳	۵/۹۸
۰/۵ M	۱/۰۲	۱/۳۱	۱/۸۱	۹/۲۶	۴/۵۴

همچنین به کمک این تصاویر می‌توان پروفیل میانگین نقاط عمود بر خط مقطع طولی را نیز رسم کرد شکل ۲۰. به کمک این نمودارها می‌توان نحوه تغییرات پستی و بلندی‌های سطح را تشخیص داده و معیاری از یکنواختی سطح داشت. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت، سطح یکنواخت‌تر شده و بنابراین پستی و بلندی‌های نمودار به صورت منظم‌تری ادامه می‌یابند. این حالت در نمودار به دست آمده از نمونه‌ی ۰/۳ M کمتر دیده می‌شود. همچنین به کمک این تصاویر می‌توان فاصله تقریبی میان قله‌ها و حفره‌ها و همچنین ارتفاع قله‌ها را نیز اندازه گرفت. همچنین در صورت وجود شکاف‌های عریض، این نمودارها اندازه‌گیری عرض و عمق شکاف‌ها را نیز ممکن می‌سازند.



شکل ۱۸: تصاویر توپوگرافی در حالت سه بعدی در ابعاد ۵×۵ میکرومتر (الف) و ۰/۳ M و ۰/۵ M (ب)

شکل ۱۹: تصاویر فاز در ابعاد ۵×۵ میکرومتر (الف) و ۰/۳ M و ۰/۵ M (ب)

می‌یافت. اگر چه روند تغییر ضرایب اپتیکی در تمام نمونه‌های به دست آمده از هر دو سل یکی بود، اما مقادیر به دست آمده با توجه به نوع سل‌ها تفاوت آشکاری داشت. تصاویر AFM به دست آمده نیز حاکی از این امر بود که با افزایش غلظت سطح فیلم‌ها یکنواخت تر شده و ترک و شیارها نیز کمتر شده‌اند. کاهش حفره‌ها در سطح نیز با افزایش غلظت به خوبی مشاهده می‌شود. این مشاهدات به خوبی نتایج اپتیکی به دست آمده را نیز تایید می‌کند. این ماده علی‌رغم ویژگی‌های منحصر به فردش به دلیل قیمت مناسب پیش ماده‌های مورد استفاده، ماده‌ای صنعتی و مهم به شمار می‌آید و در این میان تکنیک سل-ژل یکی از با صرفه‌ترین تکنیک‌ها جهت تولید این نمونه‌ها می‌باشد.

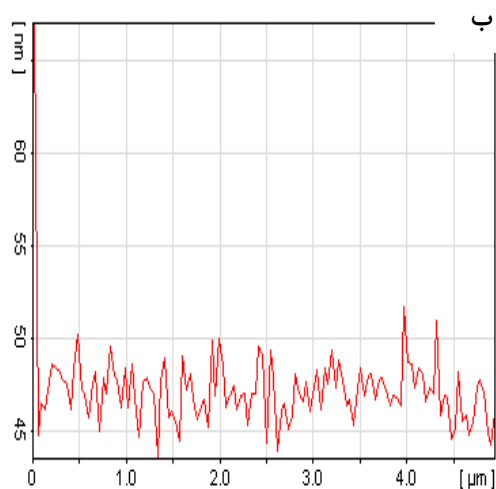
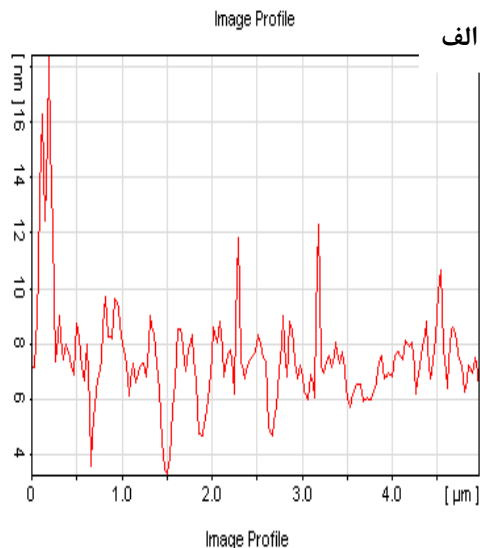
تنظیم غلظت نقش موثری را در ایجاد خواص اپتیکی بهینه در این فیلم‌ها بازی می‌کند. به کمک تغییر غلظت در نمونه‌ها می‌توان فیلم‌هایی با ضخامت‌های دلخواه و بدون تکرار در دفعات لایه‌نشانی که کار بسیار دشواری است به دست آورد. همچنین علی‌رغم افزایش ضخامت در نمونه‌ها می‌توان با افزایش غلظت سطحی یکنواخت‌تر و در نتیجه با ضرایب اپتیکی مناسب‌تری تهیه کرد. بنابراین مطالعه تغییرات غلظت در این ماده یکی از بهترین روش‌ها در تهیه این فیلم‌ها با خواص اپتیکی بهینه می‌باشد.

### سپاسگزاری

از استاد محترم جناب آقای مهندس شریعتی جهت راهنمایی‌شان سپاسگزاری می‌نمایم.

### مراجع

- [1] F. Islam, R. Islam, K. A. Ahan, Y. Yamamoto, *Journal of Renewable Energy*, **32**, 2007, 235.
- [2] A. A. Dakhel, *Journal of thin solid films*, **496**, 2006, 353.
- [3] O. Nilsen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Journal of thin solid films*, **444**, 2003, 44.
- [4] J. Kuei chang, Yi.Lun chen, Wen-Ta. Tasi, *Journal of power source*, **135**, 2004, 344.
- [5] Q. Huang, X. Wang, J. Li, *Journal of Electrochemical*, **147**, 2006, 11.
- [6] W.J. Kim, Y.R. Park, *Journal of Crystal Growth*, **270**, 2004, 162.
- [7] Y. J. Park, J. G. Kim, H. T. Chung, H. G. Kim, *Journal of Solid State Ionics*, **130**, 2000, 203.
- [8] I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti, M. Mulato, *Journal of Applied physics*, **36**, 1997, 8238.



شکل ۲۰: پروفیل میانگین نقاط عمود بر خط مقطع طولی (الف) ۰/۳ M و (ب) ۰/۵ M.

### ۴- نتیجه‌گیری

فیلم‌های نازک اکسید منگنز به کمک روش سل-ژل و استفاده از دو سل اسیدی و بازی بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای و با تکنیک غوطه‌وری لایه‌نشانی شدند. تاثیر افزایش غلظت بر فیلم‌های نازک اکسید منگنز به دست آمده از هر دو سل مورد بررسی قرار گرفت. در هر دو سل با افزایش غلظت، گرانبوی سل‌ها افزایش یافت و در نتیجه فیلم‌هایی با ضخامت بالاتر به دست آمد. این افزایش ضخامت سبب کاهش عبور در فیلم‌ها گردید. ضرایب اپتیکی با افزایش ضخامت و کاهش تخلخل، افزایش

[10] F. Islam, R. Islam, K. A. Ahan, *Journal of Renewable Energy*, **30**, 2005, 2289.

[9] M.F. Kuhaili, *Journal of vacuum science & Technology*, **24**, 2006, 1746.