

## مقاومت الکتریکی نانو ترکیب های $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

اجارودی، پریسا<sup>۱</sup>؛ خواجه نژاد، آنا<sup>۲</sup>

<sup>۱,۲</sup> ایران، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، مرکز تحقیقات فیزیک

### چکیده

به منظور بررسی اثر دی اکسید قلع بر مقاومت الکتریکی دی اکسید تیتانیم، محلولهای کلوئیدی  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبتهای مولی متفاوت به روش سل ژل ساخته شدند و به روش غوطه وری بر روی لام لایه نشانی شدند و تحت عملیات باز پخت در دمای  $500^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. آنالیز  $\text{XRD}$  نشان داد که اندازه نانو ذراتی که در فاز آناتاز هستند،  $32$  نانومتر می باشد. آنالیز  $\text{AFM}$  تایید کننده این مطلب است که افزودن  $\text{SnO}_2$  سبب صافی و یکنواختی بیشتر سطح می شود. همچنین، آنالیز  $\text{FE-SEM}$  کوچک تر شدن اندازه نانو ذرات را برای  $10.5$  مول از  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  نشان داد. بررسی مقاومت الکتریکی با استفاده از دستگاه  $\text{Two Point Probe}$  نشان داد که بهینه نسبت مولی  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  که باعث افزایش رسانندگی  $\text{TiO}_2$  می شود، برابر  $10.5$  است.

## The Electrical Resistivity Of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Nanocompounds

Ojaroodi, Parisa<sup>1</sup>; Khajehnezhad, Ana<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Department of Physics, Islami University of Olom Tahghighat, Tehran, Iran

### Abstract

*In order to investigation of the effect of  $\text{SnO}_2$  on the electrical resistivity of  $\text{TiO}_2$ , The colloidal solution of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  with different molar ratios were synthesized by sol gel method and were deposited on soda –lime glass by dip coating method. Then samples were annealed at  $500^\circ\text{C}$ . The X-ray diffraction analysis (XRD) shows that the size of nanoparticles which are in anatase phase are  $32$  nm. Atomic force microscopy analysis (AFM) shows that the surface with addition of  $\text{SnO}_2$  is more smooth and uniform. Moreover  $\text{FE\_SEM}$  analysis confirms that the size of nanoparticles for  $10.5$  molar ratio of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  is smaller. Electrical resistivity measurements by Two Point Probe shows that the best molar ratio of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  that increase the conductivity of  $\text{TiO}_2$  is  $10.5$ .*

PACS No. 73

[۴]. از بین این اکسید ها، دی اکسید قلع و دی اکسید تیتانیم ساختار کریستالی و باند شیمیایی یکسانی دارند اما از لحاظ الکتریکی و اپتیکی با هم متفاوت هستند.  $\text{SnO}_2$  شفافیت نوری و هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به  $\text{TiO}_2$  دارد [۵]. بنابراین ترکیب این دو نیمه هادی می تواند روی انتقال بارهای حامل تاثیر گذار باشد زیرا به دلیل بالاتر بودن نوارهای رسانش و ظرفیت در اکسید

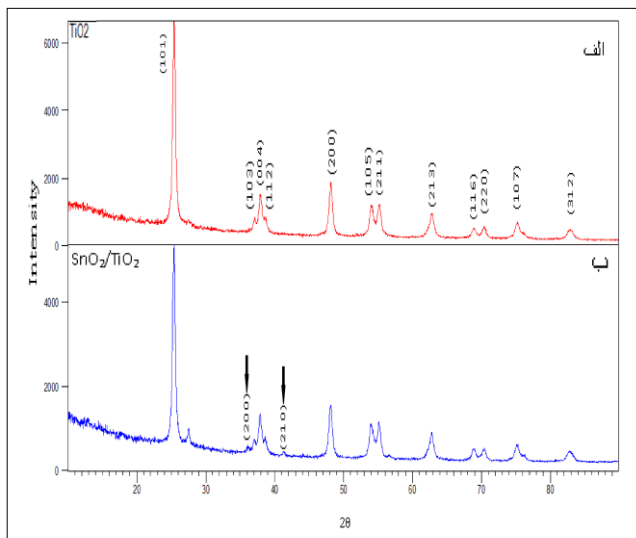
### مقدمه

لایه های نازک اکسید تیتانیم، دارای اهمیت بالایی در ساخت پیلهای خورشیدی و حسگرهای گازی هستند [۱]. این اکسید که در اثر عملیات گرمایی و در دمای بالای  $400^\circ\text{C}$  از حالت آمورف به آناتاز گذار فاز می دهد [۲]، دارای سه فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکایت می باشد [۳]. می توان به منظور بهبود خواص فیزیکی اکسید تیتانیم آن را با اکسید های نیمه رسانای دیگری ترکیب کرد

مدل KEITHLEY K361 استفاده شد. محدوده اندازه گیری ولتاژ از صفر تا ۵۰ ولت انتخاب گردید. خطای این دستگاه ۰.۵٪ می باشد.

## نتایج و بحث

جهت بررسی ساختار بلوری و تخمین ابعاد دانه های ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  از آنالیز پراش پرتوی ایکس استفاده شد. شکل ۱ این آنالیز را به ترتیب برای  $\text{TiO}_2$  و ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰.۵ که در دمای  $500^\circ\text{C}$  تحت عملیات پخت قرار گرفته اند نشان می دهد. طرح پراش نمونه  $\text{TiO}_2$  نشان می دهد که این نمونه در فاز آاناتاز تشکیل شده است و جهت گیری بلوری با کارت استاندارد JPDS به شماره ۰۱-۰۸۹-۴۹۲۱ که همگی مربوط به فازهای بلوری  $\text{TiO}_2$  می باشند، مطابقت دارد. طرح پراش  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  حضور پیک های (۲۰۰) و (۲۱۰) را که مربوط به ترکیب  $\text{SnO}_2$  می باشد، نشان می دهد. اندازه میانگین نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ، با استفاده از رابطه دبای شرر، به ترتیب ۴۲ و ۳۲ نانومتر بدست آمدند. این امر نشان می دهد که حضور نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  باعث کاهش اندازه نانو ذرات شده است.



شکل ۱: نقش پراش مربوط به الف)  $\text{TiO}_2$  و ب) ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰.۵

تیتانیم نسبت به اکسید قلع، انتقال الکترون های آزاد از اکسید تیتانیم به اکسید قلع بهتر انجام می شود [۶].

روش های مختلفی مانند کندوپاش [۷]، تبخیر در خلا [۸] باریکه الکترونی [۹] و سل ژل [۱۰] برای تهیه نانو ترکیب های اکسید فلزی  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  به کار می روند. در این پژوهش از روش سل-ژل استفاده شده است.

هدف این تحقیق بررسی اثر مقادیر مختلف  $\text{SnO}_2$  در ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  بر مقاومت الکتریکی، مورفولوژی سطح و اندازه نانو ذرات می باشد.

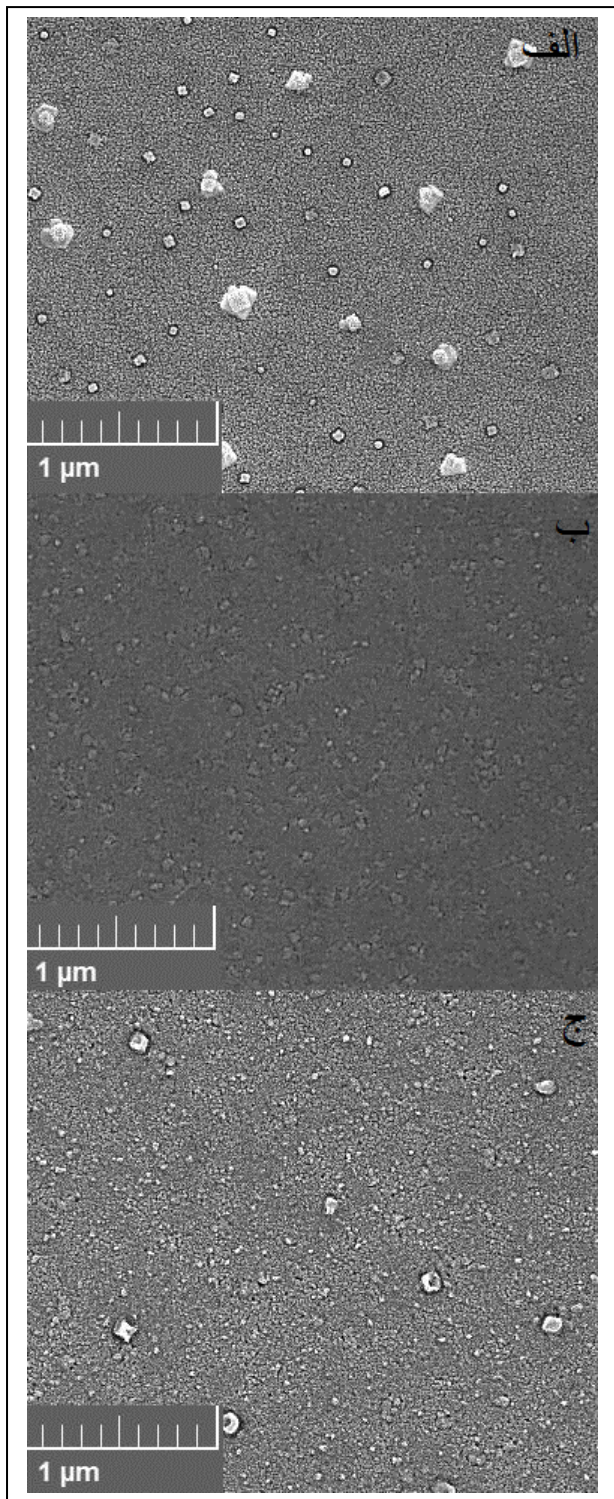
## روش انجام آزمایش

محللول سل  $\text{TiO}_2$  با استفاده از مواد اولیه شامل تترا n بوتیل تیتانات، اتانول و آب به نسبت مولی به ترتیب ۱:۸۲:۳ تهیه شد. به این ترتیب که تترا n بوتیل تیتانات، به محللول اتانول اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس، به منظور تنظیم  $\text{PH}=3.5$ ، ۲ میلی لیتر اسید نیتریک به ۲۰ میلی لیتر آب افزوده شد و مخلوط آنها به مواد اولیه اضافه شد و به مدت ۴ ساعت توسط همزن مخلوط شد. محللول سل  $\text{SnO}_2$  با استفاده از مواد اولیه، کلرید قلع ۵ آب و اتانول به نسبت مولی ۱:۶۶ تهیه شد.

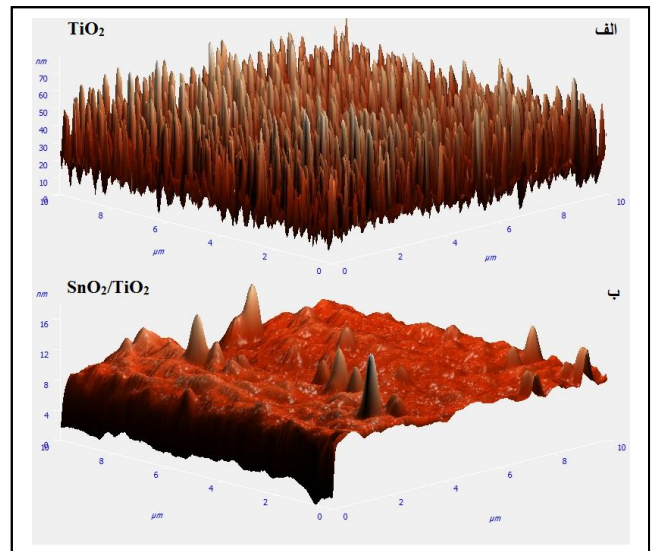
به این ترتیب که پس از تهیه محللول مذکور، از سیستم ریفلاکس در دمای  $80^\circ\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت استفاده شد. سپس محللول به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مخلوط شد. ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  از مخلوط کردن سل های  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت های مولی ۰، ۱۰.۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ تهیه شد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مخلوط شد. به منظور لایه نشانی ترکیب حاصل بر روی شیشه، از روش

غوطه وری استفاده شد. این فرآیند برای هر زیر لایه ۲ بار تکرار شد. پس از آن نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دمای  $500^\circ\text{C}$  تحت عملیات پخت قرار گرفتند. آنالیز XRD به وسیله دستگاه مدل

XPRT PRO MPD با طول موج ۱.۵۴ آنگستروم و ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی آمپر انجام شد. آنالیز AFM توسط دستگاه NT-MDT NOVS انجام شد. مطالعات FE-SEM توسط دستگاه MIRA 3 در ولتاژ 7KV انجام شد و به منظور بررسی مقاومت الکتریکی از دستگاه Two Point Probe



مورفولوژی سطح مربوط به  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  توسط AFM بررسی شد. شکل ۲ به ترتیب تصویر سه بعدی از نمونه های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰.۵ که تحت عملیات پخت در دمای  $500^\circ\text{C}$  قرار گرفته اند را نشان می دهد. بررسی ناصافی سطح با استفاده از نرم افزار NOVA نشان می دهد که ناصافی  $\text{TiO}_2$  بیشتر از ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  می باشد. این امر بیانگر این



شکل ۲: تصویر ۳ بعدی مربوط به الف)  $\text{TiO}_2$  و ب) ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  بانسبت مولی ۱۰.۵  
مطلب است که حضور نانو ذرات دی اکسید قلع باعث صافی سطح شده است.

جهت مشاهده سطح، مورفولوژی و نحوه دانه بندی لایه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FE-SEM استفاده شد. شکل ۳ تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه های به ترتیب  $\text{TiO}_2$ ، ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبتهای مولی ۱۰.۵ و ۱۰۰ می باشد که تحت دمای باز پخت  $500^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. مشاهده می شود که دانه های نانو ذرات دی اکسید تیتانیم بر اثر گرما دهی به یکدیگر پیوسته اند و اندازه آنها بزرگ شده است. در حالیکه، در ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰.۵، اندازه نانو ذرات نسبتا یکسان بوده و کوچکتر از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  می باشد. همچنین در این نمونه فاصله میانگین ذرات نسبت به نمونه  $\text{TiO}_2$  کم شده است. مجددا در ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰۰ این نانو ذرات به هم پیوسته اند و فاصله میانگین آنها افزایش یافته

است. در توجیه رفتار مقاومت الکتریکی از نتایج AFM و FE-SEM بهره می بریم.

شکل ۳: تصویر FE-SEM مربوط به الف)  $\text{TiO}_2$  و ب) ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  بانسبت مولی ۱۰.۵ و ج) ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰۰

مقاومت الکتریکی ترکیبهای  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبتهای مولی

متفاوت در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مقاومت الکتریکی ترکیبهای  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبتهای مولی متفاوت

نسبت مولی $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	۰	۱۰.۵	۲۸	۵۰	۱۰۰
مقاومت الکتریکی ( $\times 10^{-4} \Omega$ )	۲.۳۲	۱.۲۶	۱.۹۶	۲.۵۱	۲.۲۷

## مرجع‌ها

- [1] Q. Wang, J. Shang, H. Song, and S. He, *Materials Science in Semiconductor processing* **16**, (2013) 480-484.
- [2] N. Negishi, K. Takeuchi, *Journal of Material letters* **38**, (1999) 150-153.
- [3] Y. Sun, A. Li, M. Qi, L. Zhang, and X. Yao, *Materials and Science Engineering* **B86**, (2001) 185.
- [4] T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa, *Applications and Materials Science* **207**, (2010) 1529-1537.
- [5] M. Dou, C. Persson, *Journal of applied physics* **113**, (2013) 083703.
- [6] A. Marzec, M. Radecka, W. Marziarz, A. Kusior, and Z. Pedzich, *Journal of the European ceramic society* (2016) In Press.
- [7] M. J. Zhou, Z. O. Zeng, and L. Zhong, *Materials and Corrosion* **60**, (2009) 324.
- [8] A. Tricoli, M. Righettoni, and S. E. Pratsinis, *Nanotechnology* **20**, (2009).
- [9] M. C. Carotta, M. Ferrini, D. Gnani, M. Merli, G. Martinelli, M. C. Casale, and M. Notaro, *Sensor and Actuators* **B58**, (1999) 310.
- [10] A. Mehrizad, P. Gharbani, S. Motameni Tabatabaiee, *Iranian Chemical Research* **2**, (2009) 145-149.
- [11] V. Timoshevskii, Y. Ke, H. Guo, and D. Gall, *Applied Physics* **103**, (2008) 113705.

طبق آنالیز AFM، ناصافی نمونه  $\text{TiO}_2$  بیشتر از ترکیب

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  می باشد. ناصافی سطح نقش مهمی در کاهش

رسانندگی ایفا می کند. از آنجا که حتی یک ناصافی کوچک، شامل چند اتم، در روی سطح، باعث کاهش رسانندگی می شود [۱۱]،

بنابراین در  $\text{TiO}_2$  که سطح ناصافتر است، مقاومت الکتریکی نسبت به ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰.۵ بزرگتر است و طبق آنالیز FE-SEM وقتی نسبت مولی ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  از صفر

تا ۱۰.۵ افزایش می یابد، جدایی نانو ذرات، باعث کاهش مقاومت الکتریکی می شود و با افزایش این نسبت تا ۱۰۰، از آنجا که ذرات مجدداً به هم می پیوندند و فاصله میانگین بین آنها افزایش می یابد، در نتیجه مقاومت الکتریکی نیز مجدداً افزایش یافته است.

## نتیجه گیری

الگوی پراش پرتوی ایکس ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  در مقایسه با  $\text{TiO}_2$ ، حضور پیکهای مربوط به  $\text{SnO}_2$  را نشان داد. میانگین اندازه دانه ها طبق فرمول دبای-شرر برابر ۴۲ و ۳۲ نانومتر به ترتیب برای  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  محاسبه گردید. ناصافی سطح در آنالیز AFM موجب تغییرات مقاومت سطحی گردید. وابستگی مقاومت سطحی به فاصله میانگین نانو ذرات، طبق نتایج FE-SEM مشاهده شد. بررسی مقاومت الکتریکی نشان داد که کمترین مقاومت الکتریکی سطحی برای ترکیب  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۱۰.۵ می باشد و در بالاتر از آن افزایش فاصله میانگین نانو ذرات باعث افزایش مقاومت الکتریکی سطحی شد.