مطالعه اثر ناخالصی کبالت بر خواص ساختاری و الکتریکی نیمرسانای $SrCu_2O_2$ ساخته شده به روش سل ـ ژل

سارا آل‌شیخ، ناصر تجبر، محمدرضا علی‌نژاد

مشهد، پردیس دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه

چکیده:
برای نخستین بار نیمرسانای $SrCu_2O_2$ به روش سل ـ ژل ساخته شد. اثر ناخالصی کبالت بر خواص ساختاری و الکتریکی ترکیب با فرمول عمومی $SrCu_{2-x}Co_xO_2$ (۰/۲ و ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲، ۰ = x) مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل طرح پراش پرتو X نمونه‌ها نمایانگر جایگزینی کبالت به جای مس در ترکیب است و کبالت فاز مجزایی را تشکیل نمی‌دهد. مشخصه‌یابی‌های الکتریکی افزایش رسانندگی و تحرک حامل‌ها را با افزایش میزان ناخالصی کبالت، نشان می‌دهند. مثبت بودن علامت ضریب هال بیانگر این است که حامل‌های اکثریت در همه نمونه‌ها حفره هستند.
واژه‌های کلیدی: سل ـ ژل، طرح پراش پرتو X ، تحرک حامل، ضریب هال.

Study the effect of cobalt dopant on the structural and electrical properties of bulk $SrCu_2O_2$ prepared by sol-gel technique

Abstract:
For the first time bulk samples of $SrCu_2O_2$ were prepared by sol-gel technique. The effect of cobalt dopant were studied on the structural and electrical properties of the samples. X-ray diffraction patterns illustrate that cobalt atoms penetrate in the crystal structure of $SrCu_2O_2$. Electrical measurements showed that by increasing the cobalt concentration, conductivity and mobility of the samples increases. Hall coefficient measurements indicate that all the samples are p-type.
Keywords: sol-gel, dopant, X-ray diffraction, mobility, Hall coefficient.

مقدمه

$SrCu_2O_2$ یک اکسید نیمرسانا است که در صنایع الکترونیک، فوتونیک و سنسورها کاربرد دارد [۱ تا ۴]. SCO دارای ساختار بلوری چارگوشی درون مرکزدار و گروه فضایی، $I4_1/amd$ است [۵ تا ۷]. پارامترهای شبکه آن $a = b = 5/469$ Å، $c = 9/826$ Å، نسبت $c/a = 1/8$ [۸] و حجم یاخته یکه $V = 259$ Å^3 است. این بلور ساختاری دمبلی شکل به صورت O-Cu-O، مشابه Cu_2O دارد (شکل ۱). واحدهای ساختاری دمبلی شکل با زاویه °۹۶/۲۵ به یکدیگر متصل می‌شوند و زنجیره‌های یك بعدی زیگزاگی شکلی می‌سازند که در امتداد راستاهای [۱۰۰] و [۰۱۰] قرار می‌گیرند. محاسبات ساختار نواری برای $SrCu_2O_2$ نشان می‌دهد که این ماده گاف نوار مستقیم دارد که لبه نوار آن در مرکز منطقه (Γ) قرار گرفته است. گاف نوار ۳/۳ eV به روش تجربی برای این ماده اندازه‌گیری شده است [۶، ۷]. ساختار نواری آن مشابه Cu_2O است و تنها تفاوت آنها در پهنای گاف نوار است (گاف نوار Cu_2O، ۲/۱۷ eV است).
$SrCu_2O_2$ نیمرسانای نوع p است، رسانندگی آن را با افزودن ناخالصی می‌توان افزایش داد. در این پژوهش اثر افزودن ناخالصی کبالت روی خواص ساختاری و الکتریکی $SrCu_2O_2$ بررسی شد.

شرح آزمایش

الف) ساخت نمونه‌های سرامیکی به روش سل ـ ژل
نمونه‌های سرامیکی با فرمول عمومی $SrCu_{2-x}Co_xO_2$ (۰/۲ و ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲، ۰ = x)، به روش سل ـ ژل ساخته شدند. از آنجا که تا کنون گزارشی مبنی بر ساخت نمونه سرامیکی $SrCu_2O_2$ با این روش ارائه نشده است، در آغاز کار شرایط بهینه برای ساخت نمونه با ساخت چند نمونه ازمایشی به دست آمد.
برای تهیه محلول سل ـ ژل از نیترات مس ($Cu(NO_3)_2,3H_2O$) ، نیترات استرانسیم ($Sr(NO_3)_2$)، اسید سیتریک ($C_6H_8O_7.H_2O$) و اتیلن گلیکول ($C_2H_4(OH)_2$) استفاده شد. پودر حاصل از خشک کردن ژل، به مدت دو روز در دمای °C ۹۰۰ و در حضور گاز ازت، تکلیس شد. به این ترتیب که بعد از یک روز تکلیس کوره خاموش شد و پودر پس از سرد شدن با استفاده از هاون آگات آسیا شد و سپس برای تکلیس به

مدت یک روز دیگر در کوره قرار گرفت. پودر حاصل از مرحله تکلیس پس از آسیاکاری به شکل قرص فشرده شده و به مدت سه روز در دمای °C ۹۵۰ تفجوشی شد. این مرحله نیز در حضور گاز ازت انجام گرفت.

ب) اندازه‌گیری‌های ساختاری

بررسی ترکیب فازی و ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو X با تابش $Cu\text{-}K_\alpha$ (λ = ۰/۱۵٤۱۸ nm) انجام گرفت. برای تعیین پارامترهای شبکه بلوری و مقایسه آنها با ساختارهای بلوری شناخته شده، از نرم‌افزار celref استفاده شد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از الگوهای پراش پرتو X و با استفاده از رابطه شرر ($D=\frac{k\lambda}{W\cos\theta}$) و روش ترسیمی Williamson-Hall محاسبه شد.

پ) اندازه‌گیری‌های الکتریکی

مقاومت ویژه الکتریکی، تراکم و تحرک حامل‌های بار، ضریب هال و نوع حامل‌ها با استفاده از روش وندرپو تعیین شدند. انرژی فعال‌سازی نمونه‌های آلاییده و غیرآلاییده با استفاده از روش اتصال دو نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. برای این منظور تغییرات مقاومت نمونه با دما در گستره دمایی ۲۰۰- تا ۸۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. اندازه‌گیری تغییرات دمایی با استفاده از ترموکوپل مس ـ کنستانتان و ترمومتری با گستره کاری °C ±۲۵۰ ، با دقت °C ۱ انجام گرفت.

بحث

برای بررسی اثر ناخالصی کبالت روی خواص ساختاری نمونه‌ها، به صورت انتخابی نمونه‌های $SrCu_{2-x}Co_xO_2$ با (۰/۲ و ۰/۰۵ ،۰ = x) تحت بررسی پراش پرتو X قرار گرفتند. مقایسه طرح‌های پراش نمونه‌ها تفاوتی را نشان نمی‌دهد (شکل ۲). این نتیجه با توجه به میزان کم ناخالصی کبالت عجیب نیست. در واقع این میزان ناخالصی در ترکیب، فاز مجزایی را تشکیل نداده و اتم‌های کبالت همانطور که مورد انتظار بود جایگزین مس در شبکه بلوری شده‌اند. در طرح‌های پراش بر چسب میلر قله‌ها برای فاز $SrCu_2O_3$ بر اساس گروه فضایی Immm از ساختار اورتورومبیک، برای فاز $SrCu_2O_2$ براساس گروه فضایی $I4_1/amd$ از ساختار چارگوشی، برای فاز CuO بر اساس گروه فضایی C2/c از ساختار مونوکلینیک و برای فاز $SrCu_{1/71}O_{2/93}$ براساس گروه فضایی Fmmm از ساختار اورتورومبیک مشخص شده‌اند. ثابت‌های شبکه برای فاز $SrCu_2O_3$ ، a = ۱۱/۴۶۹Å ، b = ۱۳/۲۶۴Å و c = ۳/۹۴۲Å، برای فاز $SrCu_2O_2$، a = b = ۵/۴۶۹ Å و c = ۹/۸۲۶Å، برای فاز CuO، a = ۴/۶۸۴Å، b = ۱/۲۶۴Å و c = ۳/۹۴۲ Å و برای فاز $SrCu_{1/71}O_{2/93}$، a =۱۱/۴۶۶Å، b = ۱۳/۳۸۹Å و c = ۳/۹۱۸Å هستند. بررسی دو فاز ناخالصی CuO و $SrCu_{1/71}O_{2/93}$ نشان می‌دهد که این دو فاز از تجزیه $SrCu_2O_3$ حاصل می‌شوند بنابراین حضور آنها دور از انتظار نیست. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد. همانطور که قبلاً هم اشاره شد حضور ناخالصی کبالت باعث تغییر انرژی بلوری و در نتیجه منجر به وارد شدن تنش می‌شود. مقادیر میانگین تنش و اندازه بلورک‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی در جدول ۲ ارائه شده‌اند. ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان ناخالصی مقاومت ویژه و تراکم حامل‌ها کاهش می‌یابد در حالیکه تحرک حامل‌ها افزایش می‌یابد. ضریب هال برای همه نمونه‌ها مثبت بود که این نمایانگر مثبت بودن حامل‌های بار اکثریت برای همه نمونه‌هاست. انرژی فعال‌سازی[1] همه نمونه‌ها اندازه‌گیری شد که وابستگی دمایی لگاریتم رسانندگی الکتریکی آنها با دما در شکل ۳ نشان داده شده است. از مقایسه این منحنی‌ها با رابطه ۱، انرژی فعال‌سازی هر یک از نمونه‌ها محاسبه شد که مقدار آن در جدول ۳ ارائه شده است.

$$\sigma = \sigma_\circ e^{-E_g/2K_BT} \qquad (۱)$$

نتایج

با وجود اینکه مواد اولیه با توجه به تناسب عنصری ترکیب $SrCu_2O_2$ توزین شدند، طرح پراش پرتو X نمایانگر فاز $SrCu_2O_3$ به عنوان فاز غالب است. تشکیل این فاز عجیب نیست زیرا اکسیژن می‌تواند در مرحله تصفیه به علت عدم استفاده از گاز بی‌اثر یا در هر یک از مراحل تکلیس و تفجوشی به دلیل خلوص

[1] **انرژی فعال‌سازی: کمینه انرژی لازم برای انتقال حامل‌ها از تراز بخشنده به نوار ظرفیت.**

پایین، وارد ترکیب شود. از آنجا که مراحل تکلیس و تفجوشی در حضور گاز بی‌اثر انجام گرفتند، بنابراین به نظر می‌رسد که اگر مرحله تصفیه نیز در حضور گاز بی‌اثر انجام گیرد، امکان تشکیل این فاز کاهش می‌یابد.
اثر ناخالصی کبالت روی خواص ساختاری و الکتریکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه اندازه بلورک‌ها با استفاده از نتایج تحلیل XRD نمونه‌ها و رابطه شرر و روش ترسیمی Williamson-Hall، نمایانگر افزایش اندازه بلورک‌ها با افزایش میزان ناخالصی کبالت در نمونه است. همچنین این نتایج بیانگر افزایش اندازه بلورک‌ها با کاهش میکروتنش‌هاست. مقایسه طرح‌های پراش نمونه‌های آلاییده با نمونه بدون آلاینده تفاوتی را نشان نمی‌دهد. این نتیجه با توجه به میزان کم ناخالصی کبالت عجیب نیست. در واقع این میزان ناخالصی در ترکیب فاز مجزایی را تشکیل نداده و اتم‌های کبالت جایگزین مس در شبکه بلوری می‌شوند.
اندازه‌گیری‌های الکتریکی نمایانگر کاهش مقاومت با افزایش میزان ناخالصی کبالت هستند که این را می‌توان به افزایش تحرک حامل‌ها در اثر افزایش آلاینده نسبت داد. مثبت بودن ضریب هال همه نمونه‌ها بیانگر این مطلب است که حامل‌ها حفره هستند، که این نتیجه با توجه به این نکته که $SrCu_2O_2$ نیمرسانای نوع p است دور از انتظار نیست. انرژی فعال‌سازی با افزایش میزان آلاینده کبالت کاهش می‌یابد که این را می‌توان به ترازهای جدیدی که در اثر حضور کبالت در نمونه‌ها تشکیل می‌شوند، نسبت داد.

مراجع

[1] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, I. Yagi, K. Ueda, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 91, 3074, (2002).
[2] H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, K. Ueda, M. Hirano, *Vac. Surf. Eng. Surf. Instrum. Vac. Technol.*, 66, 419, (2002).
[3] H. Kawazoe, H. Yanagi, A. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.*, 25, 28, (2000).
[4] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe*, Appl. Phys. Lett.*,73, 220, (1998).
[5] H. Hosono, H. Ohta, K. Hayashi, M. Orita, M. Hirano, *Journal of Crystal Growth*, 237–239, 496–502, (2002).
[6] X. Nie, S.H. Wei, S.B. Zhang, *PHYSICAL REVIEW B*, volume 65, 075111.
[7] J. Robertson, P.W. Peacock, M.D. Towler, R. Needs, *Thin Solid Films*, 411, 96–100, (2002).
[8] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, I. Yagi, K. Ueda, H. Hosono, *Journal of Applied Physics*, 91, 5, (2002).

جدول‌ها و شکل‌ها

جدول ۱ مقایسه اندازه بلورک‌های محاسبه شده از رابطه Williamson-Hall با مقادیر حاصل از رابطه Scherrer برای نمونه‌های با فرمول عمومی $SrCu_{2-x}Co_xO_2$ برای مقادیر مختلف ناخالصی کبالت.

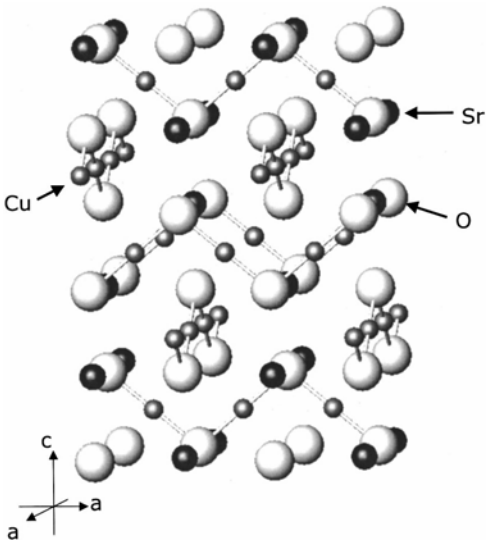
میزان ناخالصی کبالت	Williamson-Hall		Scherrer
	D/(nm)	$-\varepsilon_s$	D/(nm)
x=۰	۰/۷۷۸۳	۰/۰۲۵۴	۱/۰۵۷۴
x=۰/۰۵	۰/۸۳۶۶	۰/۰۲۳۷	۱/۱۳۸۳
x=۰/۲	۰/۹۱۵۰	۰/۰۲۱۹	۱/۲۴۷۹

جدول ۲ نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی.

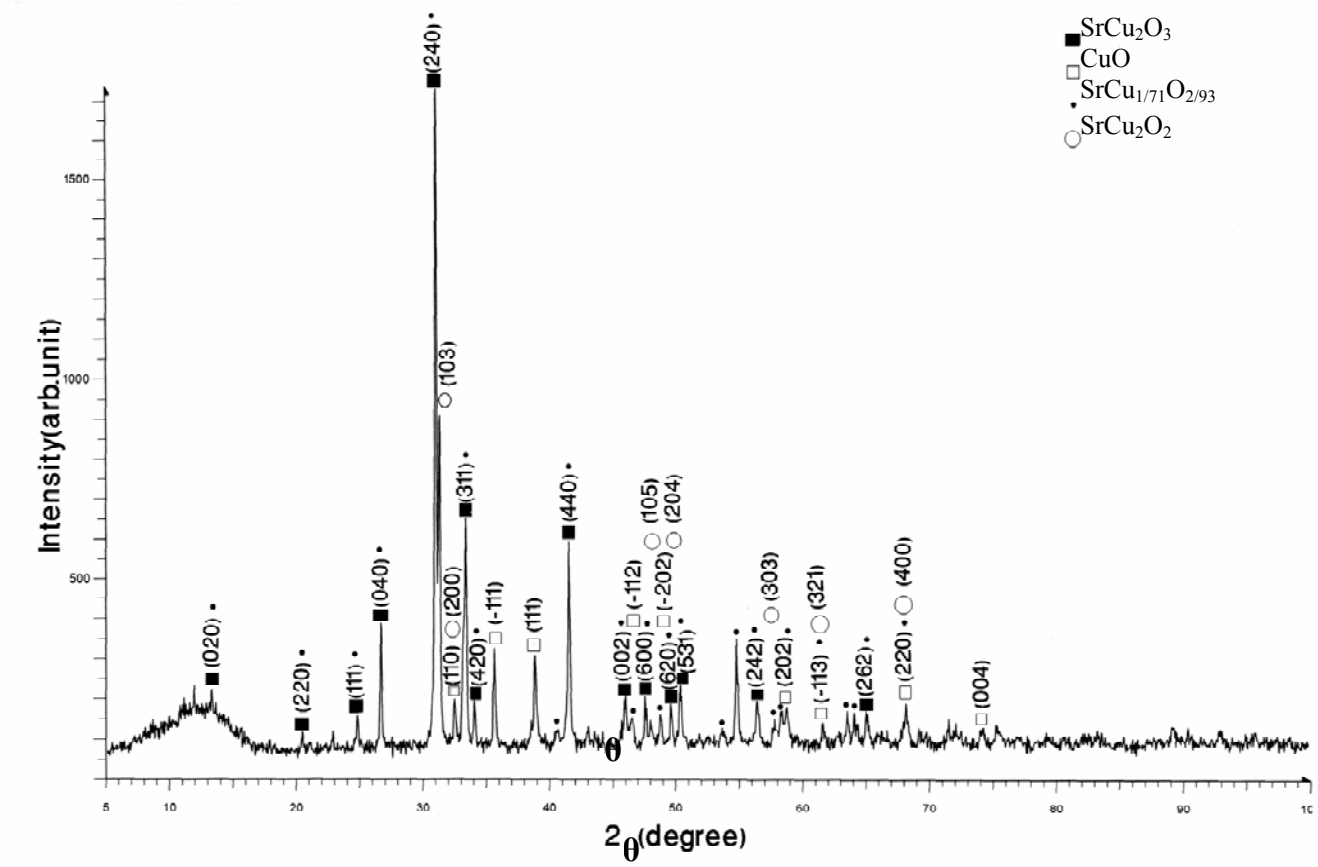
نوع حامل	تحرک ($cm^2/V.s$)	تراکم حامل‌ها (cm^{-3})	ضریب هال ($cm^3/coulomb$)	مقاومت ویژه ($\Omega.cm$)	میزان ناخالصی کبالت
p	۵٫۳۱۹	۳٫۰۶۷۹*۱۰^{۱۸}	۲٫۰۳۷۲۵	۰٫۳۸۳	x=۰
p	۱۸٫۲۴۲	۹٫۶۵۱۰*۱۰^{۱۷}	۶٫۴۷۶	۰٫۳۵۵	x=۰٫۰۲
p	۲۹٫۹۷۸	۹٫۰۴۶۴۵*۱۰^{۱۷}	۶٫۸۹۵	۰٫۲۳۰	x=۰٫۰۵
p	۲۷۱٫۵۷۹	۲٫۰۱۸۷۳*۱۰^{۱۷}	۳۰٫۹۶	۰٫۱۱۴	x=۰٫۱
p	۳۰۰٫۱۸۴	۱٫۹۱۰۱*۱۰^{۱۷}	۳۲٫۷۲	۰/۱۰۹	x=۰٫۲

جدول ۳ نتایج اندازه‌گیری انرژی فعال‌سازی.

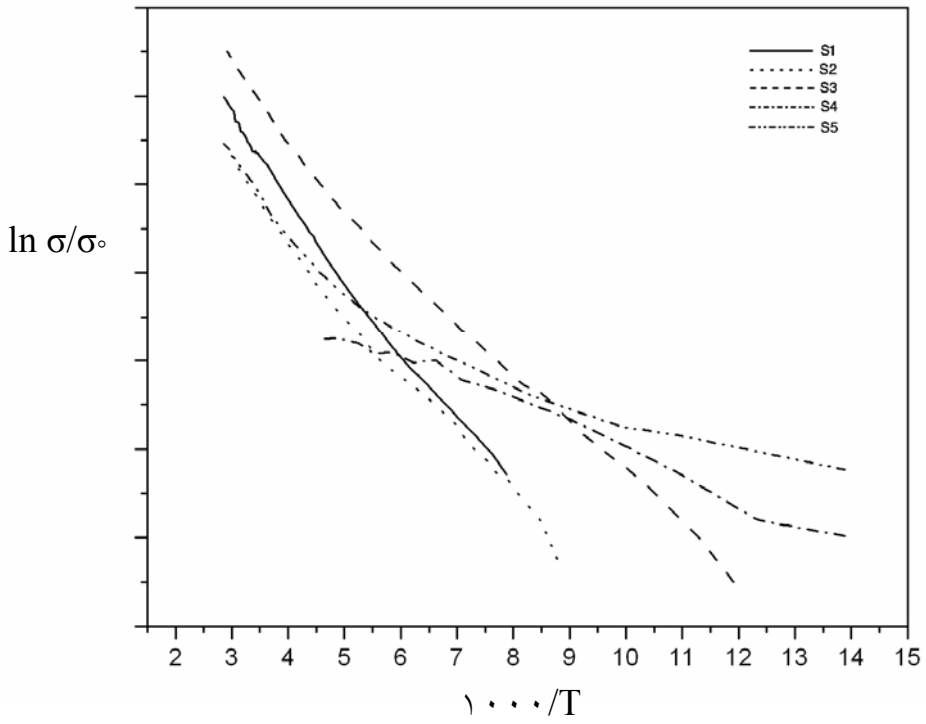
انرژی فعال‌سازی (eV)	میزان ناخالصی کبالت
۰٫۲۹۲۴	x=۰
۰٫۲۵۲۳	x=۰٫۰۲
۰٫۲۲۴۲	x=۰٫۰۵
۰٫۱۸۹	x=۰٫۱
۰٫۱۲۳۳	x=۰٫۲



شکل ۱ ساختار بلوری $SrCu_2O_2$.



شکل ۲ طرح پراش پرتوX (λ_{Cu} = ۱/۵۴۱۸۴ Å) نمونه‌ها بعد از تفجوشی.



شکل ۳ رفتار دمایی رسانندگی الکتریکی.