

مشخصه‌یابی ساختاری، نوری و الکتریکی لایه‌های نازک NiO آلاینده شده با قلع سنتز شده به

### روش افشانه گرمایی

کرار علی خالد الطریم<sup>۱</sup>، محمد رضا فدوی اسلام<sup>\*</sup>

۱- دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک

\*E-mail: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل آلاینده شده با قلع به روش افشانه گرمایی تهیه و اثر غلظت قلع بر ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه، بیانگر جایگزینی موفق یون‌های قلع در شبکه بلوری است. با افزایش آلاینش، اندازه نانوبلورک‌ها از حدود ۲۳ نانومتر به ۸-۱۰ نانومتر کاهش یافت. بررسی ریختار سطحی کاهش اندازه دانه‌ها و تغییر غیرخطی زبری سطح را تأیید کرد. نتایج اپتیکی نشان داد که عبوردهی مرئی با افزایش قلع کاهش یافته و گاف انرژی اپتیکی از حدود ۳/۵۴ به ۳/۴۳ الکترون‌ولت افت می‌کند که ناشی از افزایش نقص‌های ساختاری است.

کلیدواژه‌ها: اکسید نیکل، قلع، افشانه گرمایی

## Structural, Optical, and Electrical Characterization of Sn-Doped NiO Thin Films Synthesized via Spray Pyrolysis

Karrar Ali Khalid Al Tarem<sup>1, \*</sup>, Mohammad Reza Fadavieslam<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> School of physics, Damghan University

E-mail of corresponding author: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

### Abstract

In this study, tin-doped nickel oxide (NiO) thin films were prepared by the thermal spray method, and the effect of tin concentration on their structural and optical properties was investigated. X-ray diffraction (XRD) results showed that all samples exhibit a cubic NiO crystal structure, and the absence of any secondary phase indicates the successful substitution of Sn ions into the NiO lattice. With increasing dopant concentration, the nanocrystallite size decreased from approximately 23 nm to about 8–10 nm. Surface morphology analysis confirmed a reduction in grain size and a non-linear variation in surface roughness with tin doping. Optical measurements revealed that visible-light transmittance decreases with increasing tin content, while the optical band gap energy decreases from about 3.54 to 3.43 eV, which is attributed to the increased density of structural defects induced by tin incorporation.

**Keywords:** Nickel oxide, Tin, Spray pyrolysis

## ۱- مقدمه

لایه‌های نازک به دلیل امکان کنترل ضخامت، ریزساختار و خواص فیزیکی، جایگاه ویژه‌ای در توسعه ادوات الکترونیکی، اپتوالکترونیکی و حسگرها دارند [۲]. در این میان، لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی به سبب پایداری شیمیایی، هزینه ساخت پایین و گستره وسیع کاربردها، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۳]. اکسید نیکل (NiO) به‌عنوان یک نیمه‌رسانای نوع p با گاف انرژی پهن و شفافیت اپتیکی مناسب، در کاربردهایی نظیر حسگرهای گازی، ادوات الکتروکرومیک، الکترودهای شفاف و سلول‌های خورشیدی به‌کار گرفته شده است [۵]. با این حال، خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO به شدت به ریزساختار و نقص‌های شبکه‌ای وابسته بوده و از طریق آرایش قابل مهندسی است [۴]. آرایش قلع (Sn) می‌تواند با ایجاد تغییر در غلظت حامل‌ها و ساختار نواری، منجر به بهبود خواص الکتریکی و اپتیکی NiO شود [۷]. در این راستا، روش افشانه گرمایی به دلیل سادگی، هزینه کم، قابلیت کنترل ترکیب شیمیایی و یکنواختی مناسب لایه‌ها، روشی کارآمد برای تهیه لایه‌های نازک NiO آرایش‌شده محسوب می‌شود.

## ۲- مواد و روش تجربی

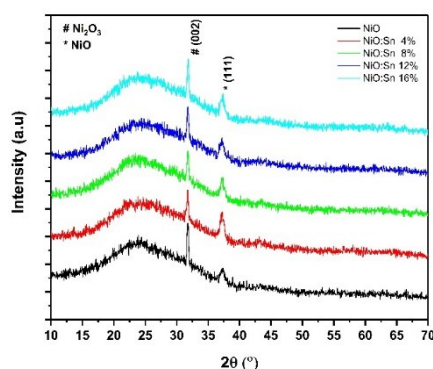
در این پژوهش لایه‌های نازک اکسید نیکل آرایش‌شده با قلع به روش افشانه گرمایی تهیه شدند. محلول اسپری از حل ۲/۳۷۶۹ گرم کلرید نیکل ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) در ۱۰۰ میلی لیتر آب دی‌یونیزه تهیه شد. مولاریته نیکل در محلول اسپری ۰/۱ مولار بود. سپس کلرید قلع پنج آبه ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) در محلول اسپری حل شد. نسبت اتمی قلع بر نیکل یا [قلع]/[نیکل] (بر حسب درصد) از ۰ به ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ در درصد تغییر کرد تا اثرات افزودن قلع بر روی ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل بررسی شود. محلول‌ها بر روی بستر شیشه‌ای تحت شرایط مشابه اسپری: فاصله بین نازل و بستر ۳۰ سانتی‌متری، سرعت چرخش صفحه داغ ۳۰ دور در دقیقه، فشار گاز حامل هوا ۳ اتمسفر، آهنگ اسپری ۲/۵ میلی لیتر در دقیقه و دمای بستر ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد درجه سانتیگراد اسپری شدند.

## ۳- بحث

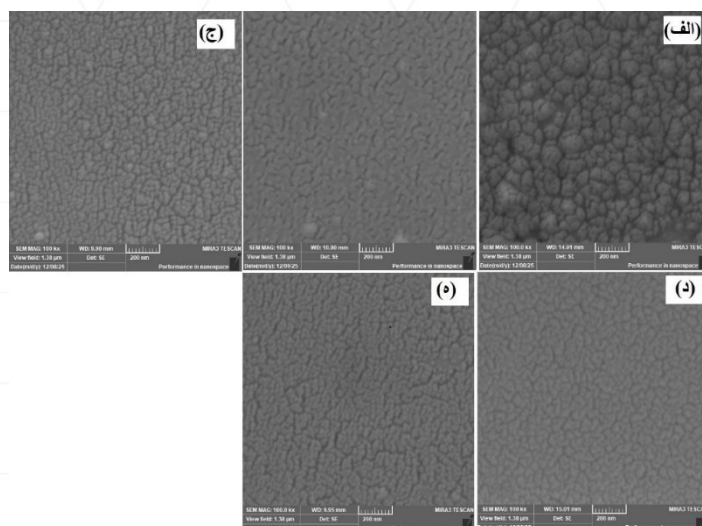
### ۳-۱ مشخصه‌یابی ساختاری

طیف‌های مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس لایه‌ها در شکل (۱) ارائه شده است. نتایج XRD نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها عمده‌تاً دارای ساختار مکعبی NiO بوده و در کنار آن، سهمی از فاز  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  نیز به‌دلیل شرایط نسبتاً اکسیدکننده فرایند و عملیات حرارتی مشاهده می‌شود. وجود برآمدگی پهن در الگوها به ساختار بی‌نظم زیرلایه شیشه‌ای و حضور نواحی با نظم کوتاه‌برد و نانوبلورک‌های بسیار ریز نسبت داده شد. با افزایش درصد آرایش قلع، تغییراتی در شدت و پهنای قله‌ها مشاهده گردید که بیانگر تأثیر قلع بر فرآیند تبلور و رشد دانه‌ها است. به‌ویژه در غلظت‌های میانی، افزایش شدت قله (۱۱۱)  $\text{NiO}$  حاکی از بهبود نسبی بلورینگی است. محاسبه اندازه نانوبلورک‌ها با رابطه شرر نشان داد که با افزایش آرایش قلع، اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد که به افزایش مراکز هسته‌زایی و ایجاد نقص‌های شبکه‌ای نسبت داده می‌شود [۶]. عدم جابه‌جایی قابل توجه قله‌ها نیز نشان می‌دهد که قلع به‌صورت محلول جامد رقیق وارد شبکه NiO شده و تغییر محسوسی در پارامتر شبکه ایجاد نمی‌کند.

مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) ارایه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی سطحی لایه‌های نازک NiO به شدت تحت تأثیر میزان آلودگی قرار دارد. لایه NiO خالص دارای سطحی نسبتاً یکنواخت، متراکم و پیوسته با ساختار دانه‌ای به هم پیوسته است. با افزودن ۴٪ قلع، ریختار کلی لایه تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد، هرچند نشانه‌هایی از زبری بیشتر سطح و جوانه‌زنی‌های جدید مشاهده می‌شود. در غلظت‌های میانی قلع (۸٪ و ۱۲٪)، بی‌نظمی سطحی افزایش یافته، اندازه دانه‌ها کاهش پیدا کرده و ناهمواری و تخلخل‌های ریز در سطح ظاهر می‌شود که بیانگر مهار رشد دانه‌ها در حضور Sn است. در بالاترین غلظت آلودگی (۱۶٪)، ساختار سطحی به شدت نامنظم شده و توزیع اندازه دانه‌ها بسیار گسترده و ناهمگن می‌گردد؛ به گونه‌ای که تجمع‌های درشت در کنار ذرات بسیار ریز مشاهده می‌شود. این تغییرات ریخت‌شناسی با کاهش چگالی و پیوستگی لایه همراه بوده و می‌تواند نقش مهمی در تغییر خواص فیزیکی، به ویژه خواص الکتریکی و نوری لایه‌های NiO:Sn ایفا کند.



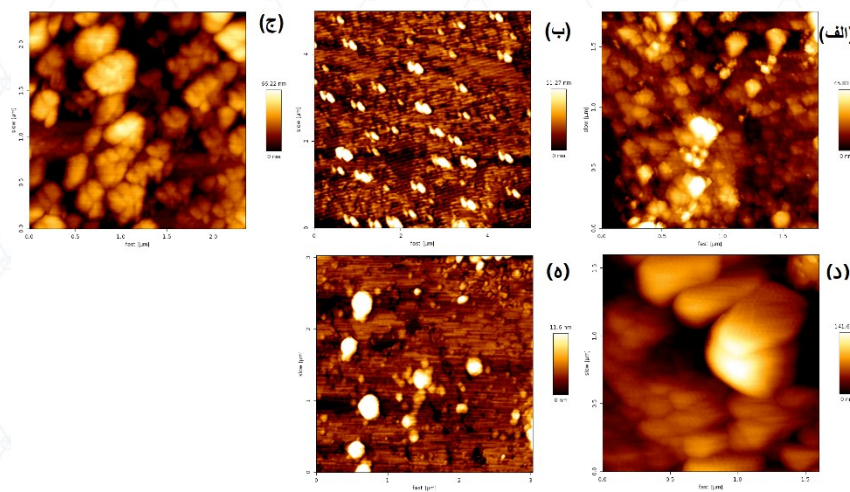
شکل ۱: طیفهای مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها



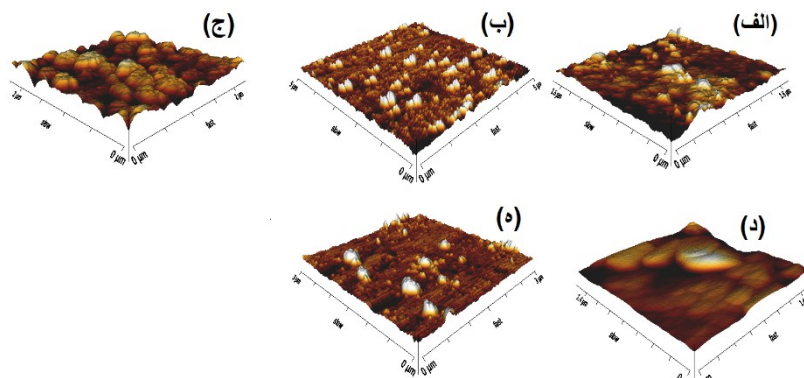
شکل ۲: تصاویر میکروسکپ SEM نمونه‌ها با مقیاس ۲۰۰ نانومتر برای نمونه‌های خالص و آلودگی شده با قلع، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪



تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که زبری و یکنواختی سطح به‌طور مستقیم تحت تأثیر غلظت آلاینش قلع قرار دارد. آلاینش قلع موجب تغییر قابل توجهی در ریختار سطحی لایه‌ها می‌شود و روندی غیرخطی در زبری سطح ایجاد می‌کند. با افزایش نسبت مولی قلع تا حدود ۰.۸٪، زبری متوسط سطح افزایش چشمگیری یافته که به تشکیل و تجمع خوشه‌های مرتبط با قلع یا اکسید قلع و ایجاد برجستگی‌های سطحی نسبت داده می‌شود. در نمونه با ۰.۴٪ قلع، سطح بسیار صاف و یکنواخت بوده و زبری متوسط در حد چند نانومتر است که نشان‌دهنده پخش یکنواخت ناخالصی و جلوگیری از رشد خوشه‌های بزرگ می‌باشد. در غلظت ۰.۸٪، کاهش همگنی سطح و افزایش برجستگی‌ها مشاهده شده و زبری به مقدار بیشینه می‌رسد. با افزایش بیشتر غلظت قلع به ۰.۱۲٪ و ۰.۱۶٪، زبری سطح مجدداً کاهش یافته و لایه‌ها هموارتر می‌شوند که بیانگر توزیع یکنواخت‌تر ناخالصی و مهار رشد خوشه‌ای در غلظت‌های بالاتر است. به‌طور کلی، ترکیب شیمیایی محلول اسپری نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل زبری و کیفیت سطح لایه‌های نازک NiO:Sn دارد [۶].



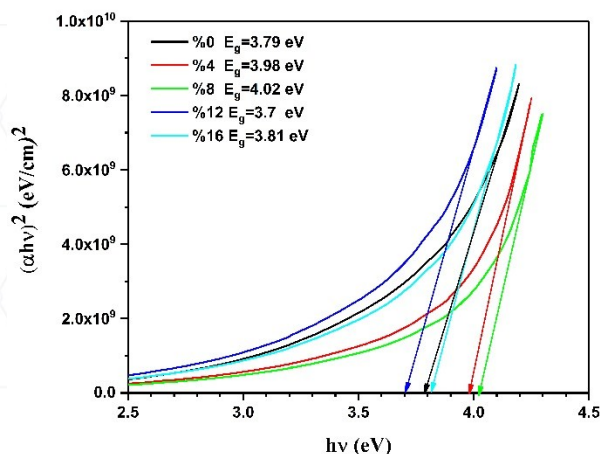
شکل ۳: تصاویر دو بعدی میکروسکوپ AFM نمونه‌های خالص و آلاینش شده با قلع، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۰.۴٪، (ج) ناخالصی ۰.۸٪، (د) ناخالصی ۰.۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۰.۱۶٪



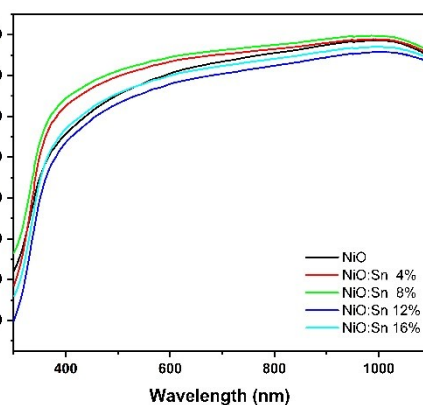
شکل ۴: تصاویر سه بعدی میکروسکوپ AFM نمونه‌های خالص و آلاینش شده با قلع، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۰.۴٪، (ج) ناخالصی ۰.۸٪، (د) ناخالصی ۰.۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۰.۱۶٪

طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها در شکلهای (۵-الف) ارایه شده است. مطالعه عبور اپتیکی نمونه ها نشان می دهد که تمامی نمونه ها پس از لبه جذب در ناحیه فرابنفش، شفافیت بالایی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک دارند. لایه NiO خالص بیشترین عبور اپتیکی را نشان می دهد، در حالی که با افزایش درصد آلیش قلع، میزان عبور در کل ناحیه مرئی و NIR به تدریج کاهش می یابد. این افت عبور به ایجاد نقص های ساختاری، افزایش پراکندگی نور، و جذب آزاد-حامل ناشی از آلیش Sn نسبت داده می شود. با وجود این کاهش، تمامی لایه ها همچنان شفافیت قابل قبولی را حفظ می کنند [۱].

گاف اپتیکی لایه های نازک اکسید نیکل خالص و آلیش شده با قلع با استفاده از رابط تاوک و با فرض گذار مستقیم محاسبه شد و نمودارهای مقایسه ای آنها در شکل (۵-ب) ارایه شده است. انرژی گاف اپتیکی لایه های نازک NiO خالص و آلیش شده با قلع در بازه حدود ۳/۷ تا ۴/۰۲ الکترون ولت محاسبه شد که نشان دهنده وابستگی غیر یکنواخت گاف انرژی به غلظت آلیش Sn است. در نمونه خالص، وجود نقص های ذاتی و بی نظمی بلوری موجب ایجاد حالت های موضعی نزدیک لبه نوارها و کاهش نسبی گاف انرژی شده است. با افزایش غلظت قلع به ۰.۴٪ و ۰.۸٪، گاف انرژی افزایش می یابد که این رفتار با نتایج XRD و FESEM همخوانی دارد و به بهبود نظم بلوری، کاهش اندازه دانه ها و کاهش حالت های نقص مؤثر اپتیکی نسبت داده می شود. در مقابل، در نمونه با ۱۲٪ قلع، ظهور فاز ثانویه  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  و افزایش ناهمگنی شیمیایی و ساختاری منجر به افزایش نقص ها و کاهش محسوس گاف انرژی می گردد. در آلیش ۱۶٪، گاف انرژی دوباره افزایش می یابد اما به دلیل تداوم بی نظمی و نقص های ساختاری، به مقدار بیشینه نمونه های با آلیش متوسط نمی رسد.



(ب)



(الف)

شکل ۵: (الف) طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها بر حسب طول موج و (ب) نمودارهای گاف اپتیکی نمونه ها

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل آلائش‌شده با قلع به روش افشانه گرمایی تهیه و اثر غلظت Sn بر ویژگی ساختاری و اپتیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه بیانگر ورود موفق یون‌های قلع به شبکه بلوری است. افزایش غلظت قلع موجب کاهش شدت و افزایش پهنای قله‌ها شده که به کاهش بلورینگی و کاهش اندازه نانوبلورک‌ها تا حدود ۱۰-۸ نانومتر منجر شد. تصاویر FESEM و AFM کاهش اندازه دانه‌ها و تغییر غیرخطی زبری سطح را با افزایش آلائش تأیید کردند. بررسی‌های اپتیکی نشان داد که عبوردهی نوری در ناحیه مرئی با افزایش قلع کاهش یافته و گاف انرژی اپتیکی از حدود ۳/۵۴ به ۳/۴۳ الکترون‌ولت افت می‌کند که ناشی از افزایش عیوب ساختاری و بی‌نظمی شبکه است. این نتایج بیانگر نقش مؤثر آلائش قلع در مهندسی خواص NiO برای کاربردهای حسگری می‌باشد.

#### مراجع

- 1- Averin S, Luzanov V, Zhitov V, Zakharov L Y, Kotov V, 2025. Optical Properties of Nanometer Epitaxial Nickel Oxide Films on LiNbO<sub>3</sub> Substrates. Transactions in Optics and Photonics 1, 81-92
- 2- Campbell S A, 2008. Fabrication engineering at the micro-and nanoscale. Oxford University Press
- 3- Epstein L I, 1952. The design of optical filters. Journal of the Optical Society of America 42, 806-10
- 4- Lu S, Hu X, Zheng H, Qiu J, Tian R, Quan W, Min X, Ji P, Hu Y, Cheng S, 2019. Highly selective, ppb-level xylene gas detection by Sn<sup>2+</sup>-doped NiO flower-like microspheres prepared by a one-step hydrothermal method. Sensors 19, 2958
- 5- Mokoena T P, Swart H C, Motaung D E, 2019. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. Journal of Alloys and Compounds 805, 267-94
- 6- Taeño M, Maestre D, Ramírez-Castellanos J, Li S, Lee P S, Cremades A, 2021. Towards control of the size, composition and surface area of NiO nanostructures by Sn doping. Nanomaterials 11, 444
- 7- Wang Z, Zhou H, Han D, Gu F, 2017. Electron compensation in p-type 3DOM NiO by Sn doping for enhanced formaldehyde sensing performance. Journal of Materials Chemistry C 5. 3254-63