



دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک
پایان نامه دکتری فیزیک حالت جامد

ZnO:Mn

نگارش :

مجید ابراهیمی زاده ابریشمی

اساتید راهنما :

دکتر سید محمد حسینی ، دکتر ابراهیم عطّاران کاخکی

استاد مشاور:

دکتر احمد کمپانی

بهمن ماه ۱۳۸۸

چکیده

در این پایان نامه، نانوپودر ZnO:Mn با درصدهای منگنز (۰/۱۵ و ۰/۱۰، ۰/۰۶، ۰/۰۲، ۰/۰۰) به روش سل ژل پلیمری سنتز گردید. با استفاده از تصاویر TEM، اندازه‌ی نانوذرات ۳۵ nm تخمین زده شد. طرح پراش پرتوی X نشان دهنده‌ی تشکیل فاز ورتسایت در دمای تکلیس °C ۴۰۰ بود. تک فاز بودن نمونه‌ها، بر افزایش حلالیت منگنز در ساختار ZnO دلالت داشت. ثابتهای شبکه با افزایش درصد منگنز رشد کردند ولی در نانوپودر $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ ، به شدت حجم یاخته‌ی بسیط کاهش یافت. در دو ناحیه‌ی فروسرخ میانی و فرابنفش ثابتهای نوری تعیین شدند. در ناحیه‌ی فروسرخ میانی، با استفاده از طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) عبوری، نشان داده شد که با کوچک شدن ابعاد ذره در مقیاس نانو، علاوه بر قله‌ی جذبی مربوط به پیوند فلز-اکسیژن، یک شانه‌ی جذب نیز ظاهر شد. تأثیر ناخالصی منگنز، دمای تکلیس و فازهای ثانویه بر روی طیف عبوری FTIR بررسی شد و به این نتیجه رسیدیم که طیف FTIR می‌تواند نتایج حاصل از XRD را به خوبی تأیید نماید. شاخصهای نوری در محدوده‌ی فروسرخ با استفاده از روابط کرامرز-کرونیگ به دست آمد و رفتار پارامترهای نوری نانوپودر $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ نشان داد که منگنز می‌تواند با درجه‌های اکسیداسیون متفاوت در ساختار ظاهر شود. در ناحیه‌ی فرابنفش نیز، گاف نوری با استفاده از طیف جذب محاسبه شد که شاهد کاهش گاف نوری با افزایش درصد منگنز از ۳/۲۲ eV به ۳/۱۲ eV به ترتیب برای نمونه‌های با درصد منگنز ۰/۱۰ و ۰/۰۰ بودیم. با استفاده از نانوپودرهای سنتز شده، نانو‌سرامیک ساخته شد و بررسی ویژگیهای وریستوری نشان داد که ضرایب غیرخطی نسبت به سرامیک سنتز شده از حالت کپه، بهبود یافته است. همچنین، اثر دمای تفجوشی و درصد افزودنی منگنز بر روی ویژگیهای وریستوری و میکروساختار نشان داد که با تغییر این دو پارامتر می‌توان به ویژگیهای یک وریستور خوب با ضریب غیرخطی بالا دست یافت. همچنین، نفوذپذیری مغناطیسی نمونه‌های تفجوش شده، رسم گردید و دمای کوری برای نمونه‌ی $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ ، ۱۶۰ K تعیین شد.

لایه‌های نازک ZnO:Mn نیز به روش اسپری پایرولیز سنتز گردیدند که تشکیل فاز ورتسایت را به خوبی شاهد بودیم تا جاییکه برای نمونه‌ی خالص ZnO، درصد شدت نسبی صفحه‌ی پراشی [۰۰۲] تا ۹۲٪ افزایش یافت. تصاویر SEM گرفته شده از لایه‌ها، نشان دهنده‌ی یکنواختی مورفولوژی سطح و مناسب بودن دانه‌بندی لایه‌ها بود. تأثیر درصد منگنز و بازپخت بر ضریب شکست تحقیق شد. گاف نوری نیز با سه مدل متفاوت محاسبه شد که همگی آنها نشان دادند که با افزایش درصد منگنز، گاف نوری افزایش می‌یابد. در نهایت، اثر منگنز بر ویژگی مغناطونوری لایه‌های حاوی منگنز نشان داد که لایه‌ها در دمای اتاق، فرومغناطیس هستند.

فهرست:

فصل اول: آشنایی با ویژگیهای ZnO، ZnO:Mn و کاربردهای آن

مقدمه

- ۱-۱ نانوسرامیک..... ۲
- ۱-۲ وریستورها..... ۳
- ۱-۲-۱ مشخصه‌های الکتریکی وریستور ۳
- ۲-۲-۱ میکروساختارهای وریستور ۵
- ۳-۲-۱ مدار معادل وریستور ۷
- ۴-۲-۱ مکانیسم رفتار وریستور ۸
- ۳-۱ نیمرسانای مغناطیسی رقیق ۹
- ۴-۱ ویژگیهای ZnO با ناخالصی Mn ۱۰
- ۱-۴-۱ ویژگیهای ساختاری ۱۱
- ۲-۴-۱ ویژگیهای الکتریکی ۱۲
- ۳-۴-۱ ویژگیهای مغناطیسی ۱۳
- ۵-۱ کاربردهای ZnO ۱۵
- ۱-۵-۱ الکترونیک ۱۵
- ۲-۵-۱ حسگرها ۱۶
- ۳-۵-۱ اسپینترونیک ۱۶

فصل دوم: روشهای ساخت ZnO:Mn و اندازه‌گیری پارامترهای آن

مقدمه

- ۱-۲ سنتز نانوذرات ZnO:Mn و روشهای اندازه‌گیری ۲۰
- ۱-۱-۲ روش‌های سنتز ذرات ZnO:Mn ۲۰
- ۱-۱-۱-۲ روش واکنش حالت جامد ۲۱
- ۲-۱-۱-۲ روش هم‌رسوبی ۲۱
- ۳-۱-۱-۲ سنتز احتراقی ۲۱
- ۴-۱-۱-۲ روش سل-ژل ۲۲
- ۵-۱-۱-۲ روش احتراق ژل ۲۲

۲۳	۲-۱-۲ فرایندهای روش سل ژل
۲۴	۳-۱-۲ تولید قرص از نانوپودرها و تهیهی سرامیک ZnO:Mn
۲۴	۱-۳-۱-۲ فرایند تکلیس
۲۵	۲-۳-۱-۲ قالب زدن و تهیه قرص
۲۵	۳-۳-۱-۲ فرآیند تفجوشی
۲۶	۴-۳-۱-۲ صیقل دادن (پالیش کردن)
۲۶	۵-۳-۱-۲ الکتروود گذاری
۲۷	۴-۱-۲ روش‌های اندازه‌گیری پارامترهای سرامیک ZnO:Mn
۲۷	۱-۴-۱-۲ اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک
۲۸	۲-۴-۱-۲ اندازه‌گیری نفوذپذیری مغناطیسی
۳۰	۵-۱-۲ بررسی ریزساختار سرامیک‌های ورستور
۳۱	۲-۲ ساخت لایه نازک ZnO:Mn و روشهای اندازه‌گیری
۳۲	۱-۲-۲ لایه نشانی فیزیکی
۳۲	۱-۱-۲-۲ روش پالس لیزری
۳۳	۲-۱-۲-۲ کند و پاش
۳۳	۳-۱-۲-۲ تبخیر گرمایی
۳۴	۲-۲-۲ لایه‌نشانی شیمیایی
۳۴	۱-۲-۲-۲ نشانیدن لایه به روش بخار شیمیایی
۳۴	۲-۲-۲-۲ نشانیدن محلول شیمیایی
۳۵	۳-۲-۲ لایه‌نشانی افشانه گرمایی
۳۶	۴-۲-۲ روشهای اندازه‌گیری پارامترهای لایه‌نازک ZnO:Mn
۳۶	۱-۴-۲-۲ اندازه‌گیری چرخش فارادی و کر

فصل سوم: کارهای آزمایشگاهی، بخش اول: سنتز نانو پودر و لایه نازک ZnO:Mn

مقدمه

۴۰	۱-۳ ساخت نانوپودر و نانو سرامیک ZnO:Mn
۴۰	۱-۱-۳ تهیه نانوذرات ZnO:Mn به روش سل ژل
۴۵	۲-۱-۳ روش‌های شکل‌دهی و قالب زدن
۴۶	۳-۱-۳ فرآیند تفجوشی
۴۷	۴-۱-۳ صیقل دادن (پالیش کردن)
۴۸	۵-۱-۳ سونش سرامیک
۴۸	۶-۱-۳ الکتروودگذاری

۴۹.....	۲-۳ ساخت لایه نازک ZnO:Mn
۴۹.....	۱-۲-۳ تهیهی محلول اولیه
۴۹.....	۲-۲-۳ تهیهی لایه نازک ZnO:Mn بر اساس تغییر درصد منگنز

فصل چهارم: نتایج اندازه گیری و مشخصه یابی نانوپودر و نانوسرامیک ZnO:Mn

مقدمه

۵۳.....	۱-۴ مشخصه یابی و مطالعهی خواص ساختاری نانوپودرهای ZnO:Mn
۵۴.....	۱-۱-۴ مشخصه یابی طیف پراش پرتوی X
۶۰.....	۲-۱-۴ مشخصه یابی ترکیبی نانوپودرها
۶۱.....	۳-۱-۴ مشخصه یابی و مطالعهی خواص میکروسکوپی نانوپودرها
۶۲.....	۲-۴ مشخصه یابی و مطالعهی خواص نوری نانوپودرهای ZnO:Mn
۶۲.....	۱-۲-۴ ویژگیهای نوری در ناحیه فرسرخ میانی
۶۲.....	۱-۱-۲-۴ طیف تراگسیلی FTIR
۶۵.....	۲-۱-۲-۴ طیف بازتاب FTIR
۶۶.....	۳-۱-۲-۴ محاسبه پارامترهای اپتیکی به روش کرامرز- کرونیگ
۶۹.....	۲-۲-۴ ویژگیهای نوری در ناحیهی UV
۷۱.....	۳-۴ مشخصه یابی و مطالعهی خواص الکتریکی سرامیک ZnO:Mn
۷۱.....	۱-۳-۴ بررسی ریزساختار
۷۴.....	۲-۳-۴ چگالی
۷۴.....	۳-۳-۴ اندازه گیری ثابت دی الکتریک
۷۶.....	۴-۳-۴ مشخصه یابی J-E
۸۲.....	۴-۴ اندازه گیری دمای کوری مغناطیسی

فصل پنجم: نتایج اندازه گیری و مشخصه یابی لایه های نازک ZnO:Mn

مقدمه

۸۵.....	۱-۵ مشخصه یابی و مطالعهی خواص ساختاری
۸۵.....	۱-۱-۵ مشخصه یابی طیف پراش اشعه X
۸۷.....	۲-۱-۵ مشخصه یابی ترکیبی
۸۹.....	۳-۱-۵ بررسی دانه بندی نمونه ها با تصاویر SEM
۹۰.....	۲-۵ مشخصه یابی اپتیکی لایه های ZnO:Mn
۹۰.....	۱-۲-۵ ضریب شکست و ضخامت لایه
۹۵.....	۲-۲-۵ ضریب خاموشی و گاف انرژی

۳-۵ ویژگیهای مغناطونوری ۹۹

فصل ششم: جمع‌بندی

مقدمه

۱-۶ جمع‌بندی روشهای سنتز نانو ساختارهای ZnO:Mn ۱۰۳

۲-۶ جمع‌بندی خواص ساختاری ۱۰۴

۳-۶ جمع‌بندی خواص نوری ۱۰۵

۴-۶ جمع‌بندی خواص الکتریکی ۱۰۷

۵-۶ جمع‌بندی خواص مغناطیسی ۱۰۸

۶-۶ پیشنهاد برای ادامه‌ی پروژه ۱۰۸

مراجع ۱۰۹

ZnO

ZnO:Mn

مقدمه

نانوتکنولوژی، علم مطالعه‌ی کنترل رفتار مواد در مقیاس اتمی و مولکولی است. عموماً، نانوتکنولوژی با ساختارهایی رو به روست که حداقل در یک بعد، دارای ابعادی کمتر از ۱۰۰nm باشد و همچنین بهینه کردن پارامترهای مواد و قطعات در این اندازه در دستور کار این علم نوپاست. ایده‌ی ابتدایی تفاوت رفتاری مقیاسهای نانو، اولین بار در دهه‌ی ۶۰ میلادی توسط فاینمن^۱ مطرح گردید. ولی لغت نانوتکنولوژی در ژاپن و توسط پروفیسور نوریو تانیگوچی^۲ (در مقاله‌ی ای که در سال ۱۹۷۴ ارائه گردید) پیشنهاد شد. در دهه‌ی ۸۰ میلادی، دکتر اریک درکسلر^۳ ایده‌های ابتدایی آن را به عرصه‌ی ساخت قطعه‌ها وارد کرد، تا اینکه بالاخره نانوसرامیک‌ها در دهه‌ی ۹۰ میلادی ظهور کردند. در این زمان بود که با توجه به خواص بسیار مطلوب پودرهای نانوसرامیکی، توجهاتی به سمت آن‌ها جلب شد، اما روش‌های فرآوری آن‌ها چندان آسان و مقرون به صرفه نبود. با پیدایش نانوتکنولوژی، نانوसرامیک‌ها هر چه بیشتر اهمیت خود را نشان دادند. در حقیقت نانوتکنولوژی با دیدگاهی که ارائه می‌کند، تحلیل بهتر پدیده‌ها و دست‌یافت به روش‌های بهتری برای تولید مواد را امکان‌پذیر می‌سازد. شکل‌گرفتن علم مهندسی نانو، منجر به درک بی‌سابقه‌ی اجزای اولیه پایه‌ی تمام اجسام فیزیکی و کنترل آن‌ها شده‌است و این پدیده بزودی روشی را که اغلب اجسام توسط آن‌ها طراحی و ساخته می‌شده‌اند، دگرگون می‌سازد. همیشه با استفاده از رفتارهای مشاهده شده در اندازه‌های بزرگ، نمی‌توان رفتارهای جدید در مقیاس نانو را پیش‌بینی کرد و تغییرات مهم رفتاری صرفاً به خاطر کاهش درجه‌ی بزرگی اتفاق نمی‌افتد، بلکه به دلیل پدیده‌های ذاتی و جدید آن‌ها و تسلط یافتن در مقیاس نانو بر محدودیت‌هایی نظیر اندازه، پدیده‌های واسطه‌ای و مکانیک کوانتومی هستند.

۱-۱ نانوसرامیک

نانوसرامیک‌ها، آن‌هایی هستند که در ساخت آن‌ها از اجزای اولیه در مقیاس نانو (مانند نانوذرات، نانوتیوپ‌ها و نانولایه‌ها) استفاده شده باشد، که هر کدام از این اجزای اولیه، خود از اتم‌ها و مولکول‌ها بدست آمده‌اند. بنابراین

¹ Feynman

² Norio Taniguchi

³ Eric Drexler

مسیر تکامل نانوسرامیک‌ها را می‌توان در سه مرحله خلاصه کرد که عبارتند از: مرحله ۱: سنتز اجرای اولیه مرحله ۲: تهیه نانو پودرها با استفاده از این اجزاء و کنترل و بررسی خواص آن‌ها مرحله ۳: ساخت محصول نهایی. ویژگی‌ها- ویژگی‌های نانوسرامیک‌ها در مقایسه با اندازه میکروسرامیک را می‌توان از دو دیدگاه بررسی کرد. یکی ویژگی نانوساختارهای سرامیکی، و دیگری خواص محصولات بدست‌آمده است. ویژگی‌های نانوساختارهای سرامیکی: کوچک، سبک، دارای خواص جدید در مقایسه با سیستم سنتی، چند منظوره، امکان استفاده در دستگاه‌های هوشمند و دارای سازماندهی مرتبه‌ای. خواص محصولات نانوسرامیکی: خواص مکانیکی بهتر: سختی و استحکام بالاتر و انعطاف‌پذیری که ویژگی منحصربه‌فردی برای سرامیک‌هاست. داشتن نسبت سطح به حجم بالا که باعث کنترل دقیق بر سطح می‌شود. دمای تفجوشی پایین‌تر که باعث تولید اقتصادی، کاهش هزینه‌ها می‌گردد و به علاوه از فرار عناصر با دماهای ذوب پایین جلوگیری می‌کند. دارای خواص الکتریکی، مغناطیسی و نوری مطلوب‌تر در مقایسه با نوع سنتی می‌باشند. به علت چگالی بالا قابلیت عبور نوری بهتری دارند.

۱-۲ وریستورها^۴

وریستورهای اکسید فلزی نسل جدید، قطعات نیم‌رسانای سرامیکی بر پایه ZnO هستند که همانند دو دیود زنر^۵ پشت به پشت عمل می‌کنند و مشخصه ولتاژ-جریان آنها غیرخطی است. مطالعه و استفاده از این مواد، به سرعت به عرصه پیشرفت در فن‌آوریهای الکترونیکی سرامیکهای اکسیدی تبدیل شده است. وریستورها، با فرآیند تفجوشی^۶ سرامیکی ساخته می‌شوند. ساختار آنها متشکل از دانه‌های^۷ رسانای ZnO است که در مرزانه‌ها به وسیله سدهای باریک و نارسانا احاطه شده‌اند. وریستورهای ZnO به طور برجسته‌ای در نگهداری از مدارهای الکترونیکی در برابر ولتاژهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. در ابتدا، وریستورهای ZnO به عنوان یک قطعه‌ی محافظی، در ژاپن توسعه یافت و از سال ۱۹۷۲ در آمریکا تحت عنوان تجاری GE-MOV در دسترس قرار گرفت. وریستورها، رفتار ویژه‌ای در مدار دارند. به همین علت، توصیف مختصر اثر بسامد و ولتاژ بر امپدانس وریستور، مهم جلوه می‌کند.

⁴ Varistor

⁵ Zener diode

⁶ Sintering

⁷ Grain

۱-۲-۱ مشخصه‌های الکتریکی وریستور

همانطور که ذکر گردید، مشخصه‌ی ولتاژ-جریان وریستورها؛ همانند دو دیود زنر پشت به پشت، شدیداً غیرخطی است، با این تفاوت که توانایی ما در کنترل رفتار ولتاژ و جریان وریستورها بیشتر است. این قطعه تا یک میدان مشخص که به آن میدان شکست^۸ E_{BR} می‌گویند، رفتاری نارساناگونه دارد. در حالیکه در میدانهای بالاتر از آن، همانند رساناها عمل می‌کند. بررسی رفتار جریان و ولتاژ در مقیاس لگاریتمی، کاملترین آزمایش برای وریستورها به حساب می‌آید. شکل (۱-۱) نشان دهنده‌ی تغییرات چگالی جریان J بر حسب میدانهای اعمالی E در دماهایی بین ۷۷ K تا ۳۹۸ K است. همانطور که در این شکل آشکار است، در حالیکه میدان اعمالی در حدود ۳ مرتبه زیاد می‌شود، شدت جریان در حدود 10^{11} مرتبه تغییر می‌کند. علاوه بر آن، در محدوده‌ی وسیعی از چگالی جریان، رابطه‌ی لگاریتمی $V-I$ تقریباً خطی است. در این صورت می‌توانیم بنویسیم [۲]

$$\frac{E_2}{E_1} = \left(\frac{J_2}{J_1} \right)^\alpha \quad (1-1)$$

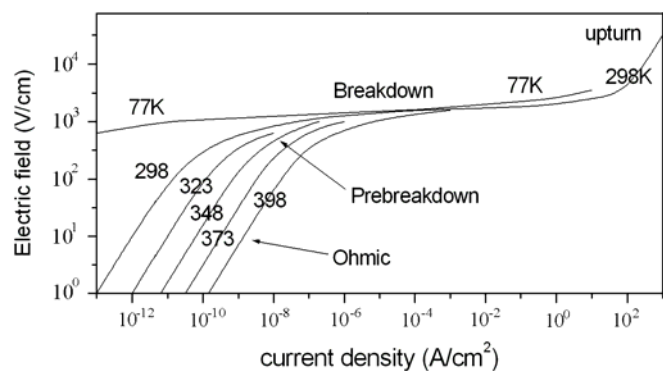
که α ضریب غیرخطی وریستور است. برای یک قطعه‌ی اهمی $\alpha = 1$ است و در صورتی وریستور بهتری داریم که $\alpha \rightarrow \infty$ باشد (یعنی با مقدار کمی تغییر در میدان الکتریکی اعمالی، شدت جریان به صورت نامحدودی زیاد می‌شود). ضریب غیرخطی یک وریستور خوب پایه‌ی ZnO، در حدود ۲۵ تا ۵۰ و یا حتی بیشتر از آنهاست. در شدت جریانهای بسیار بالا و بسیار پایین، رابطه‌ی (۱-۱) توصیف مناسبی از مشخصه‌ی وریستوری به ما نمی‌دهد. در ناحیه‌ی شدت جریانهای پایین که به نام پیش‌شکست^۹ شناخته می‌شود، بر انتقال شدت جریانهای بسیار کوچک در ولتاژهایی کوچکتر از ولتاژ شکست، دلالت می‌کند. انحراف از قانون رابطه‌ی (۱-۱) در شدت جریانهای بالا، نتیجه‌ای قطعی از مجموعه مقاومت‌های سری متشکل از دانه‌های ZnO در وریستور است. این منطقه در شکل (۱-۱)، ناحیه‌ی مطلوب^{۱۰} نام دارد. استفاده از وریستورهای ZnO برای محافظت قطعات حساس از ولتاژهای زودگذر بالا، دارای اصولی بسیار ساده است. کفایت وریستور موازی با قطعه‌ی محافظت شده متصل شود. برای نگهداری از مدار، وریستوری انتخاب می‌شود که ولتاژ شکست آن کمی بیشتر از ولتاژ طراحی شده برای مدار باشد. در حالت عملیاتی مدار، یک وریستور نارساناست (ناحیه‌ی پیش‌شکست). اگر یک میدان زودگذر به اندازه‌ای بیشتر از ولتاژ

⁸ Breakdown field

⁹ Prebreakdown

¹⁰ Upturn

شکست و ریستور اعمال گردد، شدت جریان عبوری از ریستور به سرعت افزایش می‌یابد. در این حالت، منحنی ولتاژ - جریان حاکی از رسانا بودن ریستور در مقابل یک ولتاژ زودگذر است.



شکل (۱-۱): مشخصه‌ی شدت جریان - ولتاژ برای یک ریستور ZnO در دماهای بین ۷۷ K تا ۳۹۸ K [۲].

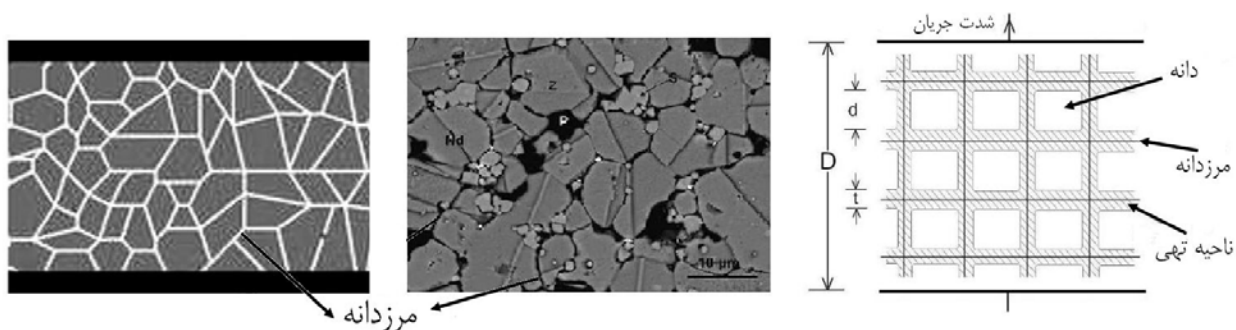
۲-۲-۱ میکروساختارهای ریستور

وریستورهای ZnO از جمله سرامیکهای اکسیدی چند مؤلفه‌ای و بسیار پیچیده هستند. رفتار الکتریکی این وریستورها، هم به میکروساختار قطعات و هم به جزئیات فرآیندهای مرزدانه‌های ZnO بستگی دارد. وریستورها، عمدتاً از ZnO ساخته می‌شوند (۸۰ درصد مولی یا بیشتر). علاوه بر ZnO، مقداری از اکسیدهای فلزی به عنوان افزودنی به وریستور اضافه می‌شوند. به عنوان مثال، ماتسواکا [۳] یک ترکیب پیشنهاد داد که شامل ۹۷٪ مولی ZnO، ۱٪ Sb_2O_3 و ۰/۵٪ مولی برای Bi_2O_3 ، CoO ، MnO و Cr_2O_3 بود. استفاده از این درصدها مبتنی بر دسترسی به یک وریستور با بیشینه‌ی ویژگیهاست. به طور مثال، اگر ضریب غیرخطی α ، تنها متغیر مهم قطعه باشد، مقادیر پایین شدت جریان پیش شکست در سیستمهای وریستوری قابل دسترس است [۴]. با این همه، ملاحظات دیگری همچون پایداری، یکنواختی رسانایی، اتلاف انرژی، توانایی جذب انرژی و مقاومت دانه‌ها بایستی بهینه شوند. نکته‌ی حائز اهمیت این است که بهینه‌سازی قطعه، علاوه بر انتخاب افزودنی، به طراحی حرارت‌دهی نیز بستگی دارد.

میکروساختار یک وریستور در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. وریستور، از دانه‌های رسانا به اندازه‌ی d ، محاط با لایه‌های باریک، تشکیل شده است. شدت جریان بین الکترودها، در شکل نشان داده شده. اندازه‌ی دانه‌ها به صورت معمول $10\ \mu m$ و مقاومت دانه‌ها $\rho \leq 1\ \Omega cm$ است [۵]. البته میکروساختار واقعی وریستور ZnO بسیار پیچیده‌تر است. در شکل (۳-۱)، تصویر یک وریستور نمونه که سطح آن پولیش و نهایتاً سونش^{۱۱} شده، به

^{۱۱} Etch

نمایش درآمده است. در این تصویر، دانه‌های سه‌فازی، ناحیه‌ی بین‌دانه‌ای^{۱۲} و ذرات^{۱۳} مشهود هستند. کارایی یک وریستور، به وسیله‌ی کنترل رفتار لایه‌های بین دانه‌های ZnO در سطح مشترک دانه - دانه میسر می‌شود.



شکل (۱-۴): مدل بلوکه برای بررسی

شکل (۱-۳): تصویر واقعی

شکل (۱-۲): تصویر ایده‌آل ترسیم

میکروساختاری سرامیکها [۶].

میکروساختار یک وریستور ZnO [۶].

شده‌ی میکروساختار وریستور ZnO

[۷].

برای تجزیه و تحلیل رفتار وریستور، می‌توان از مدل بلوکه^{۱۴} (شکل (۱-۴)) برای میکروساختار بهره گرفت. این مدل فرض می‌کند که قطعه از بلوکه‌های رسانای ZnO با ابعاد d تشکیل شده است که با سدهای نارسانا به ضخامت t از یکدیگر جدا شده‌اند. بهتر است تاکید شود که این سدهای نارسانا یک فاز جداگانه نیست، بلکه نمایشگر لایه‌های تهی پشت به پشت در مرزدانه‌هاست. برای این وریستور، میانگین ماکروسکوپیکی میدان شکست E_{BR} در چگالی جریان 1 mA/cm^2 در حدود 130 V/mm است. در نتیجه، ولتاژ شکست برای هر سد بین‌دانه‌ای V_g ، برابرست با

$$V_g = E_{BR} d = 2/6 V \quad (2-1)$$

البته، ما انتظار داریم که این مقدار، کوچکتر از ولتاژ شکست حقیقی بازای هر دانه باشد، زیرا شدت جریان همیشه به دنبال راهیست که کمترین سد را بین الکترودها پیش رو داشته باشد. پس تعداد دانه‌های موجود در مسیر شدت جریان، کمتر از تعداد میانگین دانه‌های بین الکترودهاست. به عبارتی، برای تخمین صحیحتر V_g ، بایستی مقدار d بیشتر باشد. در حقیقت، طبق داده‌های میکروسکوپیکی، رفتار وریستوری اتصالات دانه‌های منفرد، مقدار $V_g = 3/2 V$ برای هر دانه به دست می‌آید. برای طیف وسیعی از وریستورهای ZnO، ولتاژهای ماکروسکوپیکی بین ۲۷ تا ۳۷ برای هر سد اندازه‌گیری می‌شوند و همچنین مشخصه‌های الکتریکی بین تمامی مرزدانه‌های ZnO دارای

¹² Intergranular

¹³ Particle

¹⁴ Block model

یک سهم هستند. در نتیجه، ولتاژ شکست قطعه به نحوه‌ی ساخت و ریستور و تعداد مناسب دانه بین الکترودها n بستگی دارد. بنابراین، برای دستیابی به یک ولتاژ شکست مناسب، می‌توان ضخامت و ریستور را تغییر داد (برای دانه‌هایی با اندازه‌ی ثابت) و یا می‌توان اندازه‌ی دانه‌ها را افزایش داد (با ثابت نگهداشتن ضخامت و ریستور). در این صورت

$$V_{BR} = n \times v_g = \frac{Dv_g}{d} \quad (3-1)$$

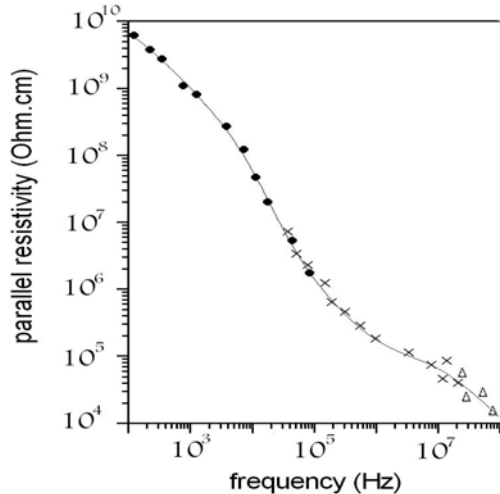
که D فاصله‌ی بین دو الکترودها و d اندازه‌ی دانه‌های ZnO است. برای یک ریستور متداول، $V_{BR}=200V$ ، $d=20\mu m$ ، $D=1/6 mm$ و $n=80$ است.

۳-۲-۱ مدار معادل ریستور

اندازه‌گیری تابع دی‌الکتریک ϵ و ریستورهای ZnO، مقادیری در حدود ۱۰۰۰ را نشان می‌دهد [۶]. این مقدار بالا با در نظر گرفتن مدل بلوکه قابل فهم است. به این علت که $d \gg t$ ، حجم بین الکترودها اکثراً با دانه‌های رسنای ZnO اشغال شده. در حقیقت، ضخامت دی‌الکتریکی که بین الکترودها قرار دارد، D نیست بلکه $D \times t/d$ است. بنابراین اگر ϵ_g ثابت دی‌الکتریک لایه‌ی تهی باشد، انتظار داریم که ظرفیت و ریستور C با رابطه‌ی

$$C = \frac{d}{t} \epsilon_g \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4-1)$$

داده شود. به عبارت دیگر، ثابت دی‌الکتریک موثر با عامل d/t افزایش می‌یابد. مقادیر اندازه‌گیری شده برای ZnO عبارتند از: $\epsilon \cong 1000$ ، $d/t \cong 100$ و $\epsilon_g \cong 10$. این ناحیه‌ی تهی، به صورت موثری ظرفیت و ولتاژهای پایین را کنترل می‌کند. یعنی اگر $d = 10 \mu m$ باشد [۷]، ضخامت در حدود $100 nm$ می‌شود. ضخامت ناحیه‌ی تهی برای سرامیک‌هایی غیر از ZnO به مراتب کوچکتر است [۵]. مناسبتر است که برای توصیف سدهای بین دانه‌ای از مفاهیم ظرفیت و مقاومت موازی (C_p و R_p) استفاده کرد. این مقادیر به بسامد و دما بستگی دارند. در شکل‌های (۵-۱) و (۶-۱)، ثابت دی‌الکتریک اندازه‌گیری شده ϵ و مقاومت ویژه موازی ρ_p برای یک ریستور GE-MOV آورده شده است. ثابت دی‌الکتریک موثر در بازه‌ی $10^5 - 30$ Hz کاهش می‌یابد و این روند با شدت بیشتری در $10^5 - 10^7$ Hz ادامه می‌یابد.



شکل (۵-۱): تغییرات مقاومت موازی یک وریستور ZnO نسبت به فرکانس در دمای اتاق [V].

۴-۲-۱ مکانیسم رفتار وریستور

هرگونه نظریه‌ی الکتریکی وریستورهای ZnO بایستی جنبه‌های ویژه‌ای را در نظر بگیرد. از جمله‌ی آنها می‌توان میکروساختارها، سد بین‌دانه‌ای^{۱۵} و ماده‌ی بین‌دانه‌ای را ذکر کرد. مدل ساده‌سازی بلوکه، ثابت کرده که برای مطالعه‌ی میکروساختار سرامیک کافی است. با این همه، برای بررسی پیوندگاه‌های سد بین‌دانه‌ای اصلاً کامل نیست. البته به علت عدم وجود اطلاعات شیمیایی و فیزیکی کافی در فصل مشترک دانه‌ها، این فهم ناقص غیر قابل انتظار نیست.

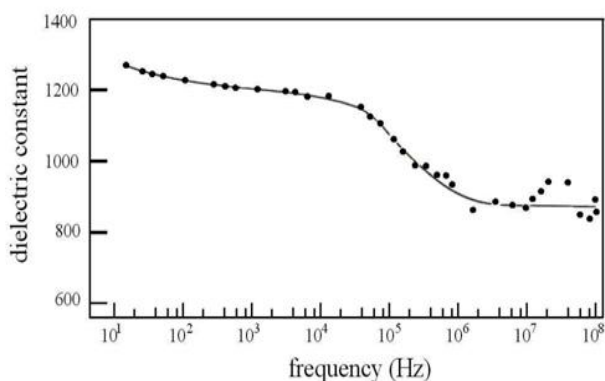
هم اکنون به بررسی بیشتر شکل (۱-۱) می‌پردازیم. سه منطقه در این منحنی قابل تشخیص است. در ناحیه‌ی شکست، منحنی به دما بستگی ندارد. در عوض، شدیداً به ولتاژ وابسته است و با رابطه‌ی تجربی (۱-۱) توصیف می‌شود (α در بازه‌ی پیرامون 10^{-3} A/cm^2 محاسبه می‌شود). در شدت جریانهای بزرگ، یک تغییر شدید در منحنی دیده می‌شود که ویژگی مکانیسم شکست نیست، بلکه مربوط به مقاومت دانه‌های ZnO تعبیر می‌شود. در ناحیه‌ی پیش‌شکست یا نشی^{۱۶} در ولتاژهای پایین، مشخصه‌ی I-V خطی است. تعدادی مدل‌های نظری درباره‌ی پدیده‌های وریستوری و رسانایی دانه-دانه با اعتبارهای مناسب ارائه شده. این مدل‌ها، بر پایه‌ی فرض نواحی تهی در نزدیکی پیوندگاه‌های دانه‌ها استوار است. در این مدل‌ها، لایه‌های بین‌دانه‌ای که حضورشان منوط به فرآیند شکل-گیری وریستوری هستند، بررسی نمی‌شوند. به طور مثال، در یک مدل پدیده شناختی^[۸]، چگالی حالات سطحی و ناخالصیها، از داده‌های I-V و C-V استخراج می‌شوند. از طرفی، مدل ماهان^[۹] به وجود ناخالصی و چگالی

¹⁵ Intergranular barrier

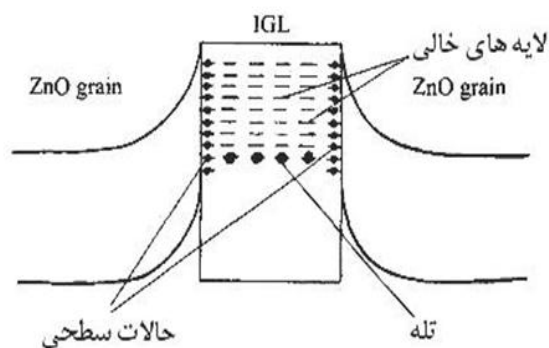
¹⁶ Leakage

¹⁷ Mahan

حالات سطحی نیازی ندارد. این مدل مبتنی بر رسانش غیرخطی، همراه با فرآیند تونل زنی حاصل از خلق حفره است (شکل (۷-۱)). حفره‌ها، حاملهای ذاتی سدهای لایه‌های تهی ZnO، در هنگامیکه ولتاژ از یک مقدار بحرانی بیشتر می‌شود، هستند. این نظریه با داده‌های تجربی، همخوانی خوبی دارد، ولی از قدرت پیش‌بینی محدودی در قبال افزودنیهای شیمیایی جهت کنترل سدهای دانه - دانه برخوردار است. نظریه‌ی خلق حفره بعنوان منشأ رسانش غیرخطی در ورستورهای ZnO با مشاهدات گاف نواری الکترو لومینسانس تأیید می‌شود [۱۰]. شدت لومینسانس متناسب با مجذور شدت جریان است، به گونه‌ای که شامل خلق حفره با موج یونیده‌ی فرودی در نزدیکی مرزدانه‌ای ZnO محسوب می‌شود.



شکل (۶-۱): تغییرات ثابت دی‌الکتریک یک ورستور ZnO نسبت به فرکانس در دمای اتاق [۷].



شکل (۷-۱): ساختار نیم رسانا-نارسانا-نیم رسانا. ناحیه‌ی بین دانه‌ای به عنوان یک سد نارسانا [۵].

۳-۱ نیمرسانای مغناطیسی رقیق (DMS)^{۱۸}

نیمرساناهای مغناطیسی رقیق، قطعاتی هستند که یونهای مغناطیسی در برخی از جایگاههای کاتیونهای شبکه به صورت تصادفی قرار می‌گیرند. بسیاری از این مواد، دارای پتانسیل مناسبی برای به کارگیری در قطعات اسپینترونیک^{۱۹} هستند. در این قطعات، اسپینهای مواد مغناطیسی همراه با الکترونهای نیمرسانا در مکانیسم رسانش شرکت دارند. با توجه به این نکته که قسمتی از حالات d فلزات واسطه و حالات f عناصر خاکی نادر خالیست، این عناصر می‌توانند گزینه‌های خوبی برای ساخت DMS ها باشند. الکترونهای غیرجایگزیده نوار رسانش و حفره‌های نوار ظرفیت، با ممانهای مغناطیسی جایگزیده مربوط به اتمهای مغناطیسی، برهمکنش می‌کنند. عموماً،

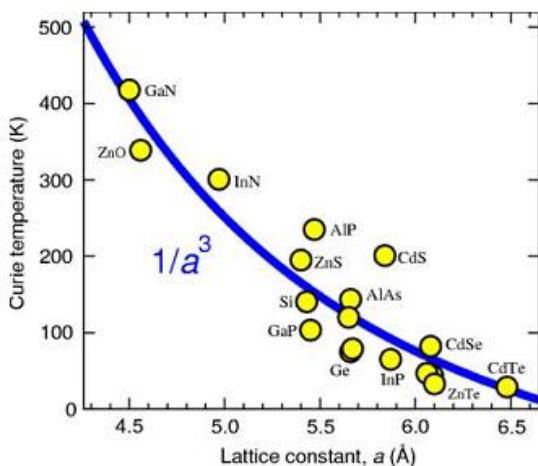
¹⁸ Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)

¹⁹ Spintronics

زمانیکه تراز $3d$ یونهای فلزات واسطه، با کاتیونهای میزبان جایگزین می‌شوند، ساختار الکترونیکی تحت تأثیر هیبرید شدن اریبتالهای $3d$ یونهای مغناطیسی و اوریبتالهای p آنیونها قرار می‌گیرند [۱۱]. در این راستا، GaN و ZnO بیشترین توجهات را برای ساخت DMS ها با دمای کوری بالا به خود جذب کرده‌اند.

جدول (۱-۱): حالت‌های گوناگون یونیزه شدن برخی از فلزات واسطه برای ساختار ZnO

$3d^6$	$3d^5$	$3d^4$	$3d^3$	ZnO
Mn^{2+}	Cr^{3+}			پذیرنده
Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{2+}		خشتی
	Fe^{3+}	Mn^{3+}	Cr^{3+}	دهنده
		Fe^{3+}	Mn^{4+}	دهنده دوگانه



شکل (۸-۱): دمای کوری پیش بینی شده بعنوان تابعی از ثابت شبکه‌ی a . موادی دمای کوری بالایی دارند که دارای هیبرید $p-d$ و برهمکنش کوچک اسپین - مدار باشند [۱۵].

دیتل^{۲۰} و همکارانش [۱۲] پیش بینی کرده بودند که DMS های نوع p بر پایه‌ی ZnO و GaN با درصدی از ناخالصی مغناطیسی مانند Mn (۵٪ یا بیشتر) در دمای بالای اتاق فرومغناطیس هستند. در نیمرساناهای مغناطیسی رقیق، نسبت محدودی از اتمهای ساختار به صورت تصادفی با عناصر فلزات واسطه جایگزین می‌شوند. حضور این یونهای مغناطیسی، بر برهمکنش تبادل $sp-d$ ممانهای مغناطیسی جایگزیده و اسپینهای حاملها، اثر می‌گذارد [۱۱]. عناصر واسطه، دارای الکترونهای ظرفیت $4s$ و ترازهای نیمه پر $3d$ هستند ($(Mn : [Ar] 3d^5 4s^2)$). ZnO دارای ساختار ورتسایت^{۲۱}، تشکیل شده از پیوندهای تتراهدرال sp^3 است. فلز واسطه مانند Mn، الکترونهای $4s^2$ خود را در پیوندهای $s-p^3$ شرکت می‌دهد. جدول (۱-۱) حالت‌های گوناگون اکسیداسیون ناخالصیهای مغناطیسی مرسوم در ساختار ZnO را نشان می‌دهد. نوارهای d فلزات واسطه با نوارهای ظرفیت ($O-p$) هیبرید می‌شوند. این

²⁰ Dietl

²¹ Wurtzite

هیبرید شدن، موجب برهمکنش تبادلی بین اسپینهای جایگزیده d^3 و حاملهای نوار ظرفیت می شود. در این تصویر ساده، نوار s رسانش با نوارهای d فلزات واسطه مخلوط نمی شود. با این همه، ساتو²² و همکارانش [۱۳] تأکید می کنند که حالت فرومغناطیس ZnO:Mn، با هیبرید s-d نیز پایدار است. علیرغم اینکه برهمکنش تبادلی p-d پادفرومغناطیس است، مطالعات تجربی حالت فرومغناطیس در ZnMnO نوع n را نیز نشان می دهند [۱۴]. شکل (۸-۱) نشان می دهد که نیمرساناها با گاف بزرگ و ثابتهای شبکه‌ی کوچک، هیبرید بزرگ p-d و برهمکنش کوچک اسپین-مدار، دارای دمای کوری بالا هستند [۱۵].

۴-۱ ویژگیهای ZnO با ناخالصی Mn

در علم مواد، ZnO یک نیمرسانای II-VI خوانده می شود و دارای ویژگیهای جالبی است؛ از جمله: شفافیت بالا، تحرک خوب الکترون، گاف انرژی پهن، جذب لومونسانس قوی و ... این ویژگیهای بی همتا موجب شده است که ZnO کاربرد وسیعی در الکترودهای شفاف در نمایشگرهای LCD، پنجره‌های حافظ گرما، ترانزیستورها، دیودهای نوری و ... پیدا کند.

۱-۴-۱ ویژگیهای ساختاری

فرآیند تبلور اکسید روی در سه شکل ممکن ورتسایت²³ (هگزاگونال)، زینک بلند²⁴ و راکسالت²⁵ انجام می گیرد. در شرایط معمول، ساختار ورتسایت دارای پایداری بیشتری است. ساختار زینک بلند فقط از نشانیدن بر روی بستر با ساختار مکعبی و ساختار راکسالت فقط تحت فشارهای خیلی بالا (در حدود ۱۰ GPa) تشکیل می شود [۱۶]. ساختار هگزاگونال و زینک بلند تقارن معکوس ندارند، در نتیجه ZnO در این دو ساختار دارای ویژگی پیزوالکتریسیته و در ساختار هگزاگونال یک پیروالکتریک است. ساختار هگزاگونال آن دارای گروه نقطه ای 6mm و گروه فضایی $P6_3mc$ ، ثابتهای شبکه $a=3.25 \text{ \AA}$ و $c=5.2 \text{ \AA}$ و نسبت c/a آن $\sim 1/60$ (بسیار نزدیک به مقدار ایده آل ۱/۶۳۳) است [۱۷]. به علت اینکه پیوندهای Zn-O قطبی است، صفحات شامل Zn و O، در بردارنده‌ی بار الکتریکی (به ترتیب مثبت و منفی) هستند. بنابراین برای اینکه خستگی بودن الکتریکی حفظ شود، غالباً این صفحات در سطح اتمی بازساخت می شوند. ولی این مسأله برای اکسیدروی صدق نمی کند. در این

²² Sato

²³ Wurtzite

²⁴ Zinblend

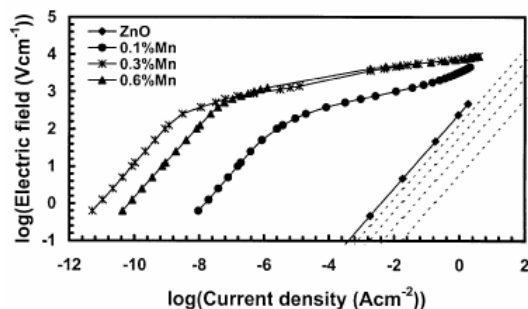
²⁵ Racksalt

صورت، سطح آن از نظر اتمی بسیار صاف و پایدارست. این رفتار خلاف قاعده‌ی ZnO هنوز به طور کامل مورد کنکاش قرار نگرفته است [۱۸].

حلالیت Mn^{2+} در ساختار ZnO تا حد تعادل ۱۳٪ است، در صورتیکه این میزان تا ۳۵٪ بعنوان محصول فرآیند غیرتعادلی لایه‌نشانی با لیزر پالسی افزایش می‌یابد [۱۹]. با افزایش درصد منگنز، ثابتهای شبکه‌ی ساختار ورتسایت (a و c) به علت بزرگتر بودن شعاع Mn^{2+} (۰/۶۶ Å) نسبت به Zn^{2+} (۰/۶۰ Å) افزایش می‌یابد [۲۴-۲۰]. حلالیت پایین منگنز در ساختار، موجب می‌شود که بنا به روشهای گوناگون ساخت، فازهای ثانویه‌ای ظاهر گردند. دو فاز ناخالصی مربوط به $ZnMn_2O_4$ و $ZnMnO_3$ هستند که اولی دارای ساختار تتراگونال (گروه فضایی $I4_1/amd$) و دومی با تقارن مکعبی و گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ تعیین شده است. یک توزیع غیریکنواخت یونهای Mn در ساختار ZnO در چندین مطالعه مشاهده شده [۲۵،۲۶].

۲-۴-۱ ویژگیهای الکتریکی

ZnO یک نیمرسانای با گاف نواری نسبتاً بزرگ eV ۳/۳ در دمای اتاق است [۱۶]. بنابراین اکسید روی خالص، بی‌رنگ و شفاف است. فواید مؤثر این گاف نواری پهن را می‌توان در چهار مورد ولتاژهای شکست بالاتر، مقاومت در مقابل میدانهای الکتریکی بالا، نویز الکترونیکی کمتر و فرآیندهای عملیاتی توان و دمای بالا خلاصه کرد. همچنین، نوار گاف آن را می‌توان با افزودنی‌هایی نظیر منیزیم و کادمیم بین eV ۳ تا eV ۴ تنظیم کرد [۱۶]. اکسید روی یک نیمرسانای نوع n است و می‌توان آن را با جایگزینی Zn با عناصر گروه III نظیر Al، Ga و In و یا جایگزینی اکسیژن با عناصر گروه VII مانند کلر و ید کنترل کرد [۲۷]. ولی ساخت اکسید روی نوع p دشوار است، به این علت که حلالیت ناخالصیهای پذیرنده در ساختار بسیار کم است. همچنین، اندازه‌گیریهای نوع p موادی که به صورت ذاتی نوع n هستند، به علت ناهمگنی نمونه‌ها مانع دیگر پیش روی محققان است [۲۸]. تحرک الکترون در ZnO به شدت تابعی از دماست ولی در دمای ۸۰ K بیشترین مقدار خود یعنی $2000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ را داراست [۲۹].



شکل (۹-۱): مشخصه‌ی چگالی شدت جریان-ولتاژ
سرامیکهای ZnO و ZnO:Mn که در دمای
۱۲۰۰°C به مدت ۲h تفجوش شده‌اند [۴۲].

در سرامیکهای بر پایه‌ی ZnO، دو نوع افزودنی کاربرد دارد. اول کاتیونهای با شعاع یونی بزرگ که حلالیت کمی در ساختار دارند، همانند Bi، Pr، Ba، Sr و یا Ca. این ناخالصیها که گاهی به آن " شکل دهنده‌های وریستور"^{۲۷} هم می‌گویند، برای کنترل رفتار دانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۰-۳۳]. دسته‌ی دوم ناخالصیها که شامل Mn و Co می‌شود، برای بهبود ویژگیهای غیراهمی قطعه کاربری دارد [۳۷-۳۴]. به علت اینکه ترکیب و میکروساختارهای این قطعات پیچیده هستند، نمی‌توان اثر هریک از ناخالصیها را بررسی کرد [۳۸-۴۱]. هدف از تحقیقات اخیر، تعیین ویژگیهای وریستورهای دوتایی است، از جمله اثر منگنز بر خواص الکتریکی ZnO. مانتاس^{۲۸} و همکارانش [۴۲] به این نتیجه رسیده بودند که منگنز در دمای اتاق بعنوان یک ناخالصی دهنده عمل می‌کند و از تمرکز دهنده‌های ذاتی Zn در لبه‌های دانه‌ها در حین تفجوشی می‌کاهد. منگنز منجر به افزایش مقاومت ZnO در دمای اتاق می‌شود. زمانیکه درصد منگنز بالا می‌رود، با اینکه ناخالصی منگنز اثر مستقیمی بر روی هدایت الکتریکی ZnO ندارد، چگالی حاملهای ذاتی را در سطح مشترک دررفتگیها کنترل می‌کند. همچنین، تحلیل مشابهی دال بر به وجود آمدن مراکز پذیرنده‌ای در مرز دانه‌ها صورت گرفته است [۴۳]. به عنوان نمونه، نتیجه به دست آمده از تأثیر منگنز بر مشخصه‌ی ولتاژ-جریان در شکل (۹-۱) آورده شده است [۴۴].

۳-۴-۱ ویژگیهای مغناطیسی

مکانیسم رفتار مغناطیسی ZnO:Mn بسیار پیچیده است و به عوامل گوناگونی از جمله فاصله‌ی بین یونهای Mn با یکدیگر، نوع و چگالی حاملها و ... بستگی دارد. این عوامل بر ساختار الکترونی که شدیداً در خاصیت مغناطیسی مؤثر است، تأثیر می‌گذارد. به همین علت، بسته به روش ساخت ماده، یکی از این عوامل بر دیگر پارامترها ارجحیت پیدا می‌کند و در نتیجه رفتار مغناطیسی ZnO:Mn تغییر می‌کند. دو گونه زیرمجموعه‌ی اسپینی، بیان کننده‌ی این ویژگیهای متفاوت است. در اولین مدل اسپینی، یونهای Mn هیچ همسایه‌ی مغناطیسی ندارند، به

²⁷ Varistor former

²⁸ Mantas

همین علت به صورت آزادانه جهت گیری می کنند. ولی با بالا رفتن درصد Mn، برهمکنشهای پادفرومغناطیسی بنا به برهمکنش میدان میانگین بین یونهای همسایه (خوشه های اسپینی) افزایش و در نتیجه مغناطش کل کاهش می یابد. لاوز^{۲۹} و همکارانش [۴۵]، اثر این خوشه های اسپینی را در توده ی ZnO:Mn بررسی کردند و هیچ گذار از فرومغناطیس را بالای دمای ۲K مشاهده نکردند. در این پژوهش، پذیرفتاری مغناطیسی پس از یک انحناء در دماهای پایین، در دماهای بالا به صورت خطی ادامه پیدا می کند [۴۶]. در تأیید آن دسته از نظریه های تئوری، که فرومغناطیس در نمونه های نوع p را پیش بینی می کردند، فرومغناطیس در نانوکریستال ZnO:Mn نوع p در دمای ۳۵۰K گزارش شد [۴۷]. همچنین، شارما و همکارانش [۴۸] فرومغناطیس دمای اتاق را در نمونه های قرص و تفجوش شده در دمای پایین مشاهده کردند. دمای تفجوش پایین (۵۰۰°C) از آن جهت مورد استفاده قرار گرفت که هیچ فاز ثانویه ای تشکیل نگردد. در جدول (۱-۲) ویژگیهای مغناطیسی این فازهای ناخالصی آورده شده است. از طرفی، کولز نیک^{۳۰} [۴۹] علت فرومغناطیس بودن نمونه های شارما را وجود فازهای Mn_۲O_۳ و MnO_۲ در پیش ماده دانست. بعلاوه، فرومغناطیس در دمای اتاق برای نمونه های (x = ۰/۰۲ و ۰/۰۵) سنتز شده با روشهای سل-ژل و واکنش حالت جامد نیز گزارش شده است [۵۰]. البته، بررسیهای ویژگیهای مغناطیسی در ساختارهای تک فاز ZnO:Mn، فرومغناطیس در دماهای بالا و پایین اتاق را تأیید می کند [۵۱-۵۶]. در جدول (۱-۳)، برخی از پژوهشهای مغناطیسی در لایه ی نازک ZnO:Mn و همچنین شرایط سنتز آنها فهرست شده است. در شکل (۱-۱۰)، مغناطش ZnO:Co برحسب دما آورده شده است که به تخمین دمای کوری نیز کمک می کند.

جدول (۱-۲): فازهای ثانویه ZnO:Mn و ویژگیهای مغناطیسی آنها.

فاز	حالت مغناطیسی	دمای کوری یا نیل (K)
MnO	پادفرومغناطیس	۱۱۶
MnO _۲	پادفرومغناطیس	۹۲
Mn _۲ O _۳	پادفرومغناطیس	۷۶
Mn _۳ O _۴	فرومغناطیس	۴۳
ZnMn _۲ O _۴	فرومغناطیس	۴۰
ZnMnO _۳	اسپین گلاس	—

²⁹ Lawes³⁰ Kolesnic