فصلنامه سرامیک ایران

سنتز به روش میکروامولسیون و مطالعه نانوذرات اکسید روی حاوی دو آلاییده از یون مس و یون‌های منیزیم، کلسیم و کبالت

نجمه خدابنده شهرکی، ابراهیم شریفی*، حسن شریفی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران



نویسنده مسئول:
دکتر ابراهیم شریفی
دانشگاه شهرکرد
ibrahim.sharifi@outlook.com

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۳۴ تا ۴۳
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی: www.JICERS.ir
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۱۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۲۸
DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0

چکیده: *در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسید روی- مس به‌صورت آلایش هم‌زمان $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$ با یون‌های Ca^{2+}، Mg^{2+} و Co^{2+} با استفاده از روش میکروامولسیون سنتز شدند. به‌منظور شناسایی فاز، بلورینگی و تعیین اندازه‌ی بلورک‌های محصولات از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد و تشکیل فاز موردنظر توسط این آزمون تأیید گردید. همچنین طیف مادون‌قرمز (Far-FTIR) استفاده شده باتوجه‌به موقعیت باندهای موجود در محدوده بین $420\ cm^{-1}$ و $250\ cm^{-1}$ وجود ساختار اکسید روی را تأیید کرد. به‌منظور تشخیص خواص مغناطیسی از آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد که بیانگر وجود خاصیت مغناطیسی در نمونه‌های تولیدی بود. مورفولوژی و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به دست آمد. نمونه‌های کروی اکسید روی در محدوده نانومتری $15\pm3\ nm$ بودند. تجزیه‌وتحلیل DRS برای بررسی خواص الکتریکی و اندازه‌گیری انرژی شکاف باند استفاده شد. گاف انرژی در اکسید روی- مس ۲/۷ الکترون‌ولت بود. با آلایش ماده توسط آلاینده ثانویه مقدار گاف انرژی کاهش یافت. در اکسید روی آلاییده شده با مس و کلسیم این مقدار به کمترین حالت یعنی ۲/۳ الکترون‌ولت رسید. همچنین گاف انرژی در نمونه حاوی کبالت به ۲/۵ الکترون‌ولت رسید؛ لذا نمونه حاوی کبالت می‌تواند باتوجه‌به تقویت خواص مغناطیسی و همچنین دارابودن ساختاری بدون پیک ناخالصی در XRD نمونه بهینه باشد.*

کلمات کلیدی: *نانوذرات، نیمه‌رسانای مغناطیسی، اکسید روی، میکروامولسیون، آلایش.*

۱- مقدمه

نیمه‌هادی‌های مغناطیسی رقیق شده (DMS)، معمولاً مواد نیمه‌هادی معمولی هستند که توسط یون‌های فلزات انتقالی با حالت d کاملاً پر و یا یون‌های مواد کمیاب خاکی که دارای مکان‌های f کاملاً پر آلاییده شده‌اند [۳-۱]. در بین این مواد اکسید روی یکی از کاندیداهای مهم می‌تواند باشد. این ماده دارای ویژگی‌های نوری، شیمیایی، نیمه رسانا، هدایت الکتریکی و پیزوالکتریک است. ZnO دارای شکاف باند مستقیم (۳,۳۷ eV) در طیف نزدیک به اشعه ماوراء بنفش و انرژی اکسایتون قوی (۶۰ meV) در دمای اتاق و هدایت الکتریکی از نوع n است [۴، ۵]. هرچند که در اکسید روی آلاییده شده با منیزیم نیمه‌هادی بودن از نوع p نیز از نظر تئوری پیش بینی شده است [۶]. یکی از پایدارترین فازهای اکسید روی وورتزیت است [۷].

نانو ذرات اکسید روی به دلیل خصوصیات منحصر به فرد نیمه‌هادی، نوری و پیزو الکتریک دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌ی تبدیل فتو الکتریک، سنسورهای گازی، دستگاه‌های انتشار میدان، وریستورهای نانومتری و دستگاه‌های نانو الکتریکی می‌باشند. روش‌های مختلف شیمیایی برای سنتز نانو ساختاراکسید روی گزارش شده است.

بیشتر این روش‌ها به طور خاص برای کنترل اندازه ذرات و یکنواختی اندازه نانو ذرات، پیچیده و پرهزینه هستند [۸]. رویکردهای

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]

مختلفی از جمله روش هیدروترمال، تابش اولتراسونیک مبتنی برحلال، میکروامولسیون، سل‌ژل یا روش‌های سبز برای تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌های اکسید روی با مورفولوژی‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. میکروامولسیون مجموعه‌ای غیر قابل اختلاط از حلال آبی، حلال آلی است که به وسیله سورفاکتانت و ماده کمکی سورفکتانت پایدار می‌شوند [۱۰]. با توجه به مطالعات انجام شده و با در نظر گرفتن مزایای روش میکروامولسیون نسبت به سایر روش‌ها، روش میکروامولسیون به عنوان یک روش کارآمد در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. آلاییده شدن نانوذرات‌اکسید روی با فلزات انتقالی همچون مس، کبالت، آهن و ... یک روش موثر برای اصلاح ویژگی‌های عملکردی نانو ذرات اکسید روی است [۱۱،۱۲]. مس به عنوان عنصر آلاینده دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با Zn است که می‌تواند ریزساختار و خواص الکتریکی و نوری نانو مواد ZnO را با ایجاد ناخالصی‌های موضعی تغییر دهد [۱۳]. یکی از کاربردهای اکسید روی آلاییده شده با مس استفاده به عنوان سنسور است. به عنوان مثال در سنسورهای اتانول اگر ۲٪ مس در اکسید روی آلاییده شود باعث افزایش قدرت تفکیک پذیری آن می‌گردد [۱۴]. در این پژوهش، نانو ذرات اکسید روی-مس به صورت آلایش همزمان $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$ با یون‌های Ca^{2+}، Mg^{2+} و Co^{2+} با استفاده از روش میکروامولسیون سنتز می‌شوند. در ادامه به بررسی ساختاری، مغناطیسی و همچنین تاثیر آلاینده‌ها بر روی گاف انرژی پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

کلیه مواد شیمیایی مورداستفاده در این پژوهش مربوط به شرکت سامچون[1] هستند و هیچ‌گونه فرآوری بر روی آنها انجام نشده است. در همه‌ی مراحل آزمایش از آب دو بار تقطیر استفاده شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های اکسید روی، ابتدا محلول‌های آبی برای نسبت‌های مناسب از مواد اولیه از نیترات روی و سدیم هیدروکسید تهیه می‌شود. به‌منظور تهیه‌ی محلول اول مقدار ۵۲۴/. گرم سورفکتانت توین ۸۰[2] در چند قطره اتانول با خلوص ۹۸٪ حل شده و به محلول ۲۰ میلی‌مولار نیترات روی آماده شده اضافه گردید. محلول به‌دست‌آمده به مدت ۳ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد و سپس با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت به طور یکنواخت در دمای ثابت $70^{\circ}c$ هم زده شد.

در مرحله‌ی بعد، محلول ۵۰ میلی‌مولار از سدیم هیدروکسید تهیه شده و به مدت ۳ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. پس از طی زمان ۱ ساعت، محلول سدیم هیدروکسید به‌صورت قطره‌ای و با سرعت متوسط به محلول نیترات روی اضافه شده و با کنترل لحظه‌ای pH محلول، زمانی که pH محیط به ۱۰ رسید اضافه‌شدن سدیم هیدروکسید متوقف شد. محلول به‌دست‌آمده به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد. ذرات کلوئیدی حاصل شده را سانتریفیوژ کرده و فرآورده‌ی نهایی با آب دو بار تقطیر و اتانول برای حذف هرگونه ناخالصی، چند مرتبه شستشو داده شد. رسوبات باقی‌مانده را به مدت ۳ ساعت در دمای $70^{\circ}c$ خشک نموده و در ادامه به‌منظور جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات، پودر آماده شده را در دمای $250^{\circ}c$ به مدت ۲ ساعت در کوره قرار دادیم.

در مرحله‌ی دوم از پژوهش، عنصر Cu^{2+} با درصد انتخابی ۲٪ به‌عنوان آلاینده پایه برای سنتز نانوذرات انتخاب شد. به‌منظور سنتز نانوذرات $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$ ، مس به محلول نیترات روی اضافه شده و کلیه‌ی مراحل آزمایش مشابه با سنتز نانوذرات اکسید روی خالص ادامه یافت. در مرحله‌ی آخر، هریک از عناصر Mg^{2+}، Ce^{2+}، Co^{2+} و Ca^{2+} به‌عنوان آلاینده دوم با مقدار ۲٪ به‌منظور آلاییده شدن با نانوذرات تهیه شده در مرحله‌ی قبل در نظر گرفته شدند. مراحل آلاییده شدن عناصر دوتایی با نانوذرات‌اکسید روی مشابه با روند ذکر شده انجام گردید. در جدول ۱ مقادیر مورداستفاده در هر ترکیب بیان شده است.

[1] Samchun
[2] Tween-80

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

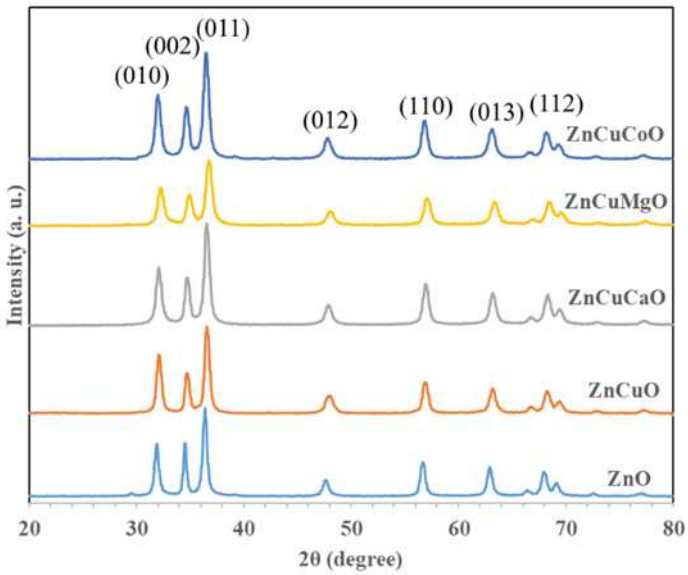
جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌های اکسید روی آلاییده شده

کد ترکیب	فرمول شیمیایی	نیترات روی (گرم)	هیدروکسید سدیم (گرم)	توین ۸۰ (گرم)	نیترات مس (گرم)	نیترات منیزیم (گرم)	نیترات کبالت (گرم)	نیترات کلسیم (گرم)
ZnO	ZnO	۱/۷۸۲	۱/۲	۰/۷۸۶	_	_	_	_
ZnCuO	$Zn_{0.98}Cu_{0.02}O_2$	۱/۷۴۹	۱/۲	۰/۷۸۶	۰/۰۳	_	_	_
ZnCuMgO	$Zn_{0.96}Cu_{0.02}Mg_{0.02}O_2$	۱/۷۱۳۴	۱/۲	۰/۷۸۶	۰/۰۳	۰/۰۳	_	_
ZnCuCoO	$Zn_{0.96}Cu_{0.02}Co_{0.02}O_2$.	۱/۷۱۳۴	۱/۲	۰/۷۸۶	۰/۰۳	_	۰/۰۳	_
ZnCuCaO	$Zn_{0.96}Cu_{0.02}Ca_{0.02}O_2$	۱/۷۱۳۴	۱/۲	۰/۷۸۶	۰/۰۳	_	_	۰/۰۳

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آنالیز XRD نانوذرات آلاییده شده

در شکل ۱ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های اکسید روی آلاییده شده با مس و اکسید روی آلاییده شده با کاتیون‌های فلزی به کار برده شده را نشان می‌دهد. قله‌های پراش الگوی XRD به‌وضوح ماهیت کریستالی را با صفحات مشخص شده در نمودار نشان می‌دهد. قله‌های پراش استاندارد ساختار بلوری نانو پودر ZnCu و دیگر نانوذرات تهیه شده به روش میکروامولسیون دارای ساختار وورتزیت هگزاگونال با گروه نقطه‌ای $P6_{3mc}$ هستند [۱۵،۱۶]. با توجه به پیک‌های شکل ۱، آلاییده شدن اکسید روی آلایش یافته بامس و کاتیون‌های فلزی Mg، Co و Ca منجر به تشکیل پیک اضافی دیگر و همچنین فازهای واکنشی دیگر در ساختار وورتزیت اکسید روی درگستره حساسیت XRD نگردیده است، که ممکن است به قرارگیری یون مس در موقعیت‌های شبکه Zn بیشتر ازآنکه به صورت بین‌نشین قرارگیرد نسبت داده شود [۱۶].



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نانوذرات اکسید روی با آلاینده‌های مختلف

با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده از XRD، محاسبه‌ی اندازه کریستالایت و پارامترشبکه، از طریق برنامه اکسپرت های اسکور[1] و متریالز استودیو[2] و روش تحلیل طیفی ریتولد محاسبه گردید. اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های تهیه شده در جدول ۲ گزارش شده است. مدل ساختاری اولیه با توجه به ساختار مکعبی تک فاز برای ZnO (شش ضلعی وورتزیت) ساخته شده است. به

[1] Expert High Score
[2] Materials studio

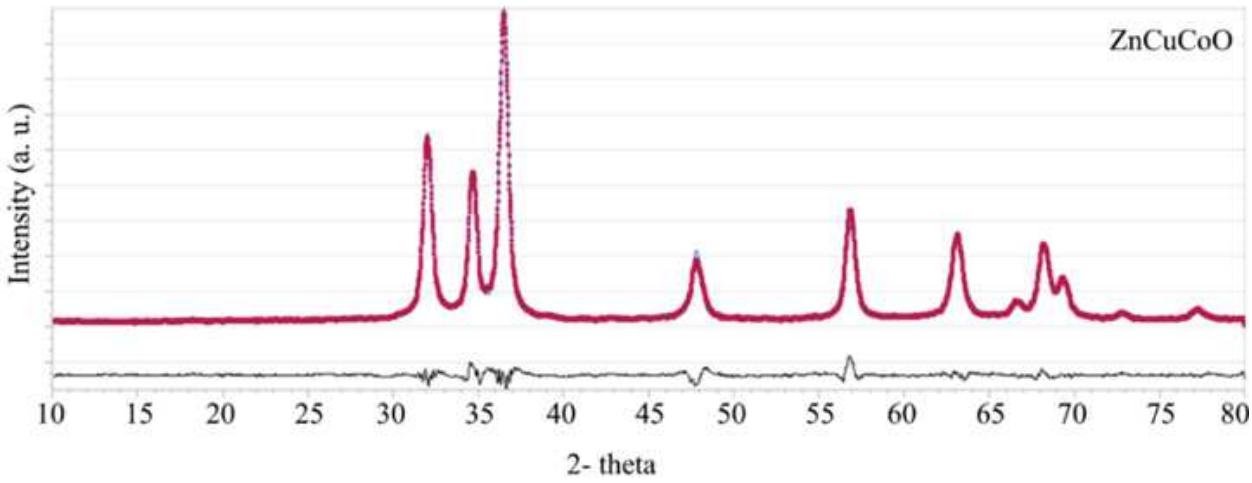
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]

منظور بدست آوردن پارامترهای مورد نیاز ابتدا فایل اطلاعات کریستالوگرافی (CIF) هر نمونه توسط نرم افزار اکسپرت‌های اسکور ساخته شده و در ادامه با استفاده از نرم‌افزار متریالز استودیو الگوی پراش شبیه سازی شده و الگوی پراش حقیقی با یکدیگر منطبق شدند. به عنوان نمونه در شکل ۲، آنالیز ریتولد مربوط به نمونه حاوی مس و کبالت نشان داده شده‌است که انطباق مطلوبی بین دو الگوی پراش و شبیه سازی شده مشاهده می‌شود. در این آنالیز به عنوان معیار در مورد انطباق دو الگو از پارامترهای R_{wp} وR_p و χ^2 استفاده می‌شود. پارامترهای ساختاری، اندازه بلورک و درجه بلورینگی در جدول ۲ ذکر شده است [۱۷].

جدول ۲. ویژگی‌های ساختاری برآورد شده از الگوی پراش به کمک تحلیل طیفی ریتولد.

نمونه	پارامتر شبکه (Å) a=b	پارامتر شبکه (Å)c	اندازه بلورک (nm)	درجه بلورینگی (٪)	R_{wp}(%)	R_P(%)	χ^2
ZnO	۳/۲۴۵	۵/۲۰۴	۱±۱۶	۵۶/۵	۱۰/۵۳	۶/۲۳	۱/۶۹
ZnCuO	۳/۲۲۱	۵/۱۶۴	۱±۱۵	۴۲/۳	۱۴/۱۱	۶/۵۷	۲/۷۵
ZnCuCaO	۳/۲۲۳	۵/۱۶۵	۱±۱۸	۵۱/۳۵	۹/۰۸	۷/۰۰	۱/۲۹
ZnCuMgO	۳/۲۵۹	۵/۲۱۹	۱±۱۶	۴۹/۹۲	۱۰/۸۴	۸/۶۴	۱/۲۵
ZnCuCoO	۳/۲۳۲	۵/۱۷۷	۱±۱۷	۵۰/۹۶	۹/۱۴	۷/۰۹	۱/۲۸

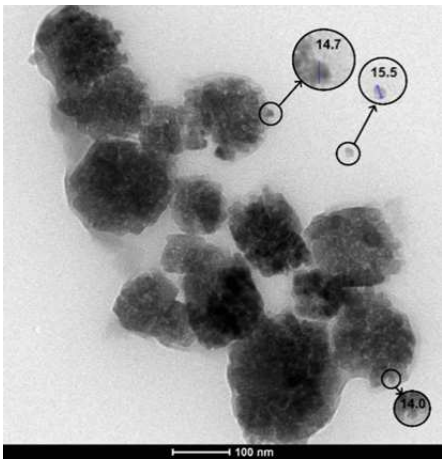


شکل ۲. روش تحلیل طیفی ریتولد برای الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات ZnCuCoO

۳-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM)

برای مطالعه توپوگرافی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM) استفاده شده است. باتوجه‌به یکسان بودن روش ساخت و مقدار جزئی عامل آلاینده در ترکیبات و عدم شناسایی ماده ثانویه در ترکیبات فقط از یکی از نمونه‌ها تصویر میکروسکوپی گرفته شد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپی نمونه حاوی مس و کلسیم را نشان می‌دهد. در بررسی تصاویر TEM ،که مربوط به قبل از قراردهی ماده در دمای ۲۵۰°C است، مشاهده می‌شود که اکثر نانوذرات، کروی شکل بوده و دارای سطح صاف هستند. همچنین ذرات به‌صورت اگلومره در کنار یکدیگر با ابعادی در حدود ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر قرار گرفته‌اند. البته اگلومره‌های ایجاد شده می‌تواند به علت وجود سورفکتانت در روش میکرو امولسیون باشد. اندازه ذرات در این نمونه در حدود ۳±۱۵ نانومتر می‌باشد که این نتیجه نزدیک به‌اندازه بلورک XRD است.

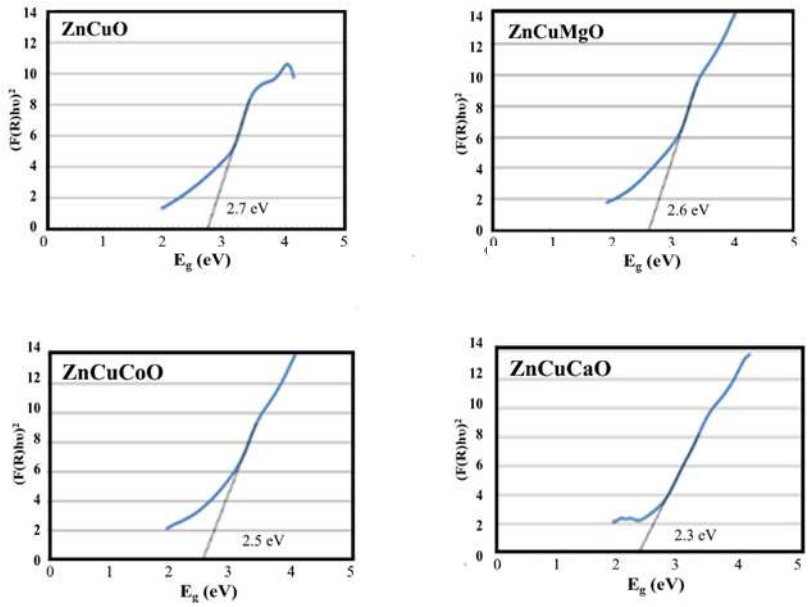
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی نمونه حاوی مس و کلسیم اکسید روی

۳-۳- آنالیز DRS

جهت اندازه‌گیری شکاف باند نمونه‌های اکسید روی آلاییده شده با مس و همچنین عناصر فلزی به کار برده شده به‌صورت آلایش هم‌زمان، از آنالیز طیف‌سنجی انعکاسی مرئی – فرابنفش (DRS) استفاده شده است. بر اساس برون‌یابی ناحیه خطی نمودار $(\alpha hv)^2$ در محور قائم و انرژی فوتون (hv) در محور افق، مقدار گاف نواری نوری (E_g) را به دست می‌دهد [۱۶]. لذا شکل ۴ بر اساس تغییرات گاف انرژی برحسب ناخالصی‌ها رسم شده و مقادیر گاف نواری برای هر یک از نمونه‌های ZnCuO، ZnCuMgO، ZnCuCoO و ZnCuCaO، به ترتیب ۲/۷، ۲/۶، ۲/۵ و ۲/۳ الکترون ولت با خطای ۰/۱ الکترون ولت محاسبه شده است. دراین پژوهش یون مس در غلظت ثابت ۰/۰۲ به درون ساختارZnO وارد شد و براساس رابطه‌ی تاک [1] انرژی شکاف باند آن مقدار ۲/۷ eV محاسبه گردید که در مقایسه آن با اکسید روی خالص روند کاهشی را نشان می‌دهد. البته به دلیل کاهش اندازه ذرات از حالت میکرو به نانو، مقداری عیوب در ساختار ایجاد می‌شود که منجر به تغییر در گاف انرژی ماده می‌شود.



شکل ۴. برآورد انرژی شکاف باند نانوذرات با آلاینده‌های مختلف

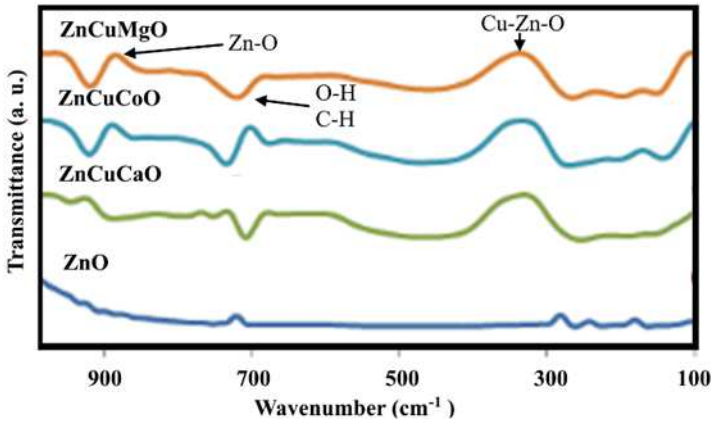
[1] Tauc

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]

به طوری که در پژوهش دیویس و همکارانش [۱۸] مقدار گاف انرژی بین ۳/۳۷ eV تا ۳/۱۰ با توجه به اندازه و شکل ذرات در خصوص اکسید روی خالص متغیر بود. بر اساس مطالعات انجام شده، تغییرات انرژی شکاف باند اکسید روی با افزایش غلظت آلاینده مس روند ثابتی را نشان نمی‌دهد. به‌عنوان‌مثال در غلظت‌های پائین مس ابتدا گاف انرژی افزایش‌یافته و به‌تدریج با افزایش غلظت آلاینده مقدار آن روند کاهشی پیدا کرده است. باریک شدن مشابه شکاف باند توسط لی و همکاران [۱۹] مشاهده شد که می‌توان آن را با اثر تعامل تبادل اسپین p–d بین الکترون‌های باند و الکترون‌های موضعی d از یون فلزی Cu^{2+} جایگزین شده، توضیح داد. کاهش شکاف باند توسط آلاییده کردن یون مس نیز ناشی از اختلاط قوی p–d از O و Cu است. در واقع کاهش انرژی پهنای باند را می‌توان به تعامل بین پوسته Cu(3d)، Zn(3d) و O(2p) نسبت داد. انتقال قرمز در شکاف باند توسط تئوری بلیسما و همکاران [۲۰] با استفاده از تعامل تبادل اسپین s–d و p–d و نظریه‌ی اختلال مرتبه ی دوم توضیح داده شده است. انتقال قرمز شکاف باند، تعویض یکنواخت یون‌های مس را درون شبکه‌ی ZnO تائید می‌کند. آلاییده کردن یون‌های مس در شبکه‌ی ZnO نقص‌هایی مانند جای خالی اکسیژن و بینابینی اکسیژن را در شکاف باند ZnO ایجاد می‌کند. علاوه براین، باریک شدن شکاف باند به دلیل اثرات جرمی بر روی باند هدایت و ظرفیت است که می‌تواند شکاف باند را کوچک کند که از تعامل الکترون و پراکندگی ناخالصی سرچشمه می‌گیرد. در واقع باند ناخالصی با باند هدایت ادغام شده و بدین ترتیب شکاف باند کاهش می‌یابد [۲۱]. این تغییر ممکن است با پارامترهای مختلفی از جمله پارامترهای ساختاری، غلظت‌های حامل و حضور مقدار بسیار کمی ناخالصی مرتبط باشد که توسط XRD وSEM/EDX قابل ردیابی نبودند.

۳–۴– آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز FTIR

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) بر اساس جذب، تابش و بررسی جهت‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. اطلاعات حاصل از جذب مادون‌قرمز جذب (A) که با پایش طول موج (λ) تابشی از منبع تغییر می‌کند، به‌صورت یک طیف به نمایش گذاشته می‌شود [۲۲]. قله‌های برجسته‌ی به نمایش گذاشته شده توسط FTIR برای نانو ذرات اکسید روی آلاییده شده با مس و دیگر عناصر آلاینده با آن در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. طیف مادون‌قرمز نانوذرات به همراه آلاینده

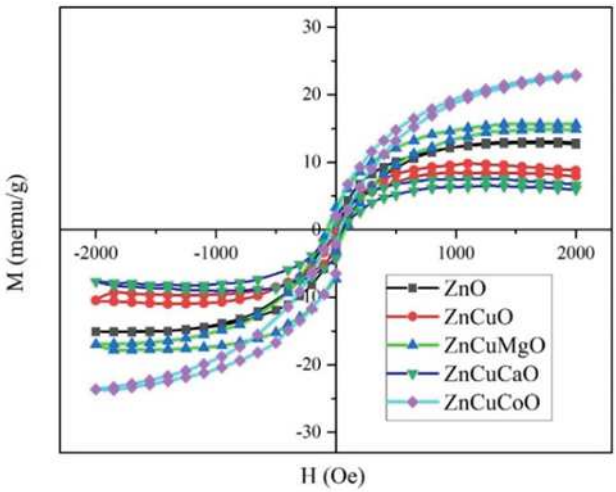
باتوجه به این شکل تغییر فرکانس به سمت بالا، در نتیجه جایگزینی یون Cu^{2+} را به شبکه‌ی Zn–O نشان می‌دهد. قله‌ی جذب گسترده در محدوده ۴۲۰ cm^{-1} تا ۲۵۰ cm^{-1} به لرزش کششی پلیمری نرمال O–H از H_2O در شبکه‌ی Cu–Zn–O نسبت داده می‌شود که ممکن است به دلیل رطوبت موجود در محلول و جو مربوط گردد. به طور کلی، هیدروژن موجود در بلورهای اکسید از نظر شیمیایی ترجیح می‌دهد باندهای OH قوی با شبکه‌ی اکسیژن تشکیل دهد. در ZnO، هیدروژن معمولا پیوندهای محکمی با شبکه‌ی O ایجاد می‌کند و حالت‌های کشش ارتعاشی پیوندهای OH عهده‌دار قله‌های جذب مادون قرمز مشاهده شده، هستند. دراین مطالعه، یک باند گسترده در منطقه‌ی ۷۳۰–۶۸۰cm^{-1} مشاهده شد که می‌تواند به تداخل حالت‌های کششی O–H و C–H نسبت داده شود. دراین مواد، حالت‌های ارتعاش موضعی به حالت‌های کششی متقارن و غیر متقارن C–H اختصاص داده می‌شود

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[۱۰]. در cm^{-1} ۸۷۵ پیک مربوط به تشکیل تتراهدرال Zn دیده می‌شود. باندهای مربوط به ارتعاشات کششی نانوذرات ZnO نیز در محدوده cm^{-1} ۷۳۰ تا cm^{-1} ۶۰۰ دیده می‌شوند [۲۳].

۳-۵- اندازه‌گیری خواص مغناطیسی (VSM)

در مواد مغناطیسی کاهش اندازه ذرات باعث می‌شود که رفتار مغناطیسی ماده تغییر یابد. به‌طوری‌که اگر اندازه ذرات یک ماده فرومغناطیس کاهش یابد ابتدا ماده تبدیل به یک ماده تک حوزه مغناطیسی شده و با کاهش بیشتر اندازه ذرات به دلیل ایجاد حالت آمورف اسپین‌ها ماده رفتاری مشابه با مواد پارامغناطیس پیدا می‌کند که اصطلاحاً سوپرپارامغناطیس نامیده می‌شود؛ لذا رفتار مغناطیسی مواد در حالت نانو و میکرو می‌تواند متفاوت باشد [۲۴،۲۵]. منحنی هیسترزیس مغناطیسی(M–H) برای نانو ذرات آلاییده شده در شکل ۶ نشان داده شده است. خواص مغناطیسی نمونه‌های آماده شده در دمای اتاق با استفاده از VSM در محدوده‌ی میدان اعمالی از ۲۰۰۰- تا ۲۰۰۰+ اورستد (Oe) مشخص گردید. که به ترتیب برای نمونه‌های فوق memu/g ۱۳، memu/g ۹، memu/g ۲۳، memu/g ۱۶ و memu/g ۷ می‌باشد. با توجه به شکل می‌توان یک رفتار فرومغناطیسی را در دمای اتاق برای همه نمونه‌ها مشاهده کرد. در نمونه‌های حاوی تک آلاینده مس و نمونه مس-کلسیم خاصیت مغناطیسی کاهش می‌یابد اما در نمونه‌های کو-آلاینده مس-منیزیم و مس-کبالت خاصیت مغناطیسی تقویت می‌شود. در نیمه هادی‌های اکسید فلزی هنوز منشا دقیق و اصلی خاصیت فرومغناطیسی مشخص نشده است هر چند که پارامترهایی چون روش ساخت، دمای سنتز، اندازه دانه، غلظت یون آلاینده، توزیع یون‌ها، دمای آنیلینگ، نوع n یا p آلاینده و توزیع یون‌های آلاینده بین موقعیت‌های تتراهدرال و اکتاهدرال شبکه می‌تواند تاثیر گذار باشد [۲۶،۲۷].



شکل ۶ - منحنی هیسترزیس مغناطیسی (M–H) برای نانوذرات اکسید روی خالص و آلاییده شده

کاتیون‌های مغناطیسی، حامل‌های بار و عیوب باعث ایجاد دوقطبی‌های مغناطیسی پیوندی می‌شوند. همچنین گزارش شده است که در نیمه‌هادی‌های رقیق مغناطیسی خاصیت مغناطیسی می‌تواند به دلیل عیوب جای خالی اکسیژن باشد. لذا تغییر در ساختار باند اکسید اصلی (اکسید روی) به علت توزیع جای خالی اکسیژنی و تمایل به ایجاد فرومغناطیس است. دوقطبی‌های مغناطیسی پیوندی توسط الکترونهای درگیر با جای خالی اکسیژن شکل می‌گیرند. اوربیتال‌های الکترونی درگیر با لایه‌های d مربوط به آلاینده‌های ایجاد کننده خواص مغناطیسی مثل کبالت در داخل شبکه نیز می‌تواند مسئول خواص مغناطیسی باشد. در حالتی که کبالت وارد سیستم می‌شود یون روی می‌تواند به صورت بین نشین یا جانشین قرار گیرد، همچنین ممکن است در کنار این عیوب عیوب جانشینی اکسیژن به جای روی یا حتی بین نشینی اکسیژن نیز صورت پذیرد که همه این موارد منجر به تغییر در ممان مغناطیسی سیستم می‌گردد [۲۸]. همچنین پاتانیک و همکارانش [۲۹] نشان دادند که اثر افزودن مس به خاطر تقویت اثر دیا مغناطیس ماده و رفتار آمورف ماده خواص مغناطیسی کاهش می‌یابد. در اینجا نیز می‌توان کاهش مغناطش ماده در اثر اضافه کردن یون مس را به این پدیده مرتبط کرد. هرچند که در اثر استفاده همزمان دو آلاینده در ماده با یون‌های منیزیم و کبالت

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]

خواص مغناطیسی جبران شده و افزایش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش سنتز نانوذرات اکسید روی به‌صورت آلایش با یون‌های مس، و همچنین آلایش با یکی از عناصر کبالت، کلسیم و منیزیم علاوه بر مس از طریق روش میکروامولسیون با موفقیت انجام شد. ایجاد فاز ورتزیت باتوجه‌به نتایج XRD و FTIR تأیید شد و مشخص گردید اندازه بلورک‌ها با تقریب خوبی در محدوده اندازه ذرات به‌دست‌آمده از تصاویر میکروسکوپی قرار دارد. در این پژوهش می‌توان این‌طور در نظر گرفت که افزودن یون‌های ناخالصی به ترکیب اکسید روی منجر به کاهش گاف انرژی شده است به‌طوری‌که مقدار گاف انرژی در نمونه حاوی کلسیم و مس به حدود ۲/۳ eV می‌رسد. دلیل این موضوع را می‌توان به ایجاد عیوب و جای خالی اکسیژن در نتیجه آلاینده‌ها ذکر کرد. اما، افزودن کلسیم به همراه یون مس که هر دو غیرمغناطیسی هستند تأثیر چندانی بر روی خاصیت مغناطیسی اکسید روی نمی‌گذارد و حتی منجر به کاهش خاصیت مغناطیسی اکسید روی از ۱۲ memu/g به ۷ memu/g می‌گردد. بیشترین تأثیر بر خواص مغناطیسی نیز ناشی از افزودن یون کبالت می‌باشد و در نتیجه آن خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق مشاهده می‌شود و مغناطش اشباع ماده به ۲۳ memu/g می‌رسد. باتوجه‌به اینکه نمونه حاوی کبالت و مس دارای مقدار گاف انرژی ۲/۵ eV است و مقدار گاف انرژی نسبت به نمونه حاوی تک آلاینده مس کاهش‌یافته است و درعین‌حال دارای رفتار نسبتاً خوب نیمه‌هادی مغناطیسی می‌باشد، می‌تواند به‌عنوان نمونه مناسب در کاربردهایی چون اسپینترونیک، اپتوالکترونیک و فتوکاتالیتیک انتخاب گردد.

مراجع

[1] B. Parveen, Mahmood-ul-Hassan, Z. Khalid, S. Riaz, S. Naseem, Room-temperature ferromagnetism in Ni-doped TiO_2 diluted magnetic semiconductor thin films, J. Appl. Res. Technol. 15 (2017) 132–139.

[2] J. El Ghoul, F.F. Al-Harbi, Synthesis, structural, opticaland magnetic properties of Gd co-doped ZnO:V nanoparticles, Solid State Commun. 314–315 (2020) 113916.

[3] K. Habanjar, M. Almoussawi, A.M. Abdallah, R. Awad, Magneto-optical effect of (Sm, Co) co-doping in ZnO semiconductor, Phys. B Condens. Matter. 598 (2020) 412444.

[4] A. Chanda, S. Gupta, M. Vasundhara, S.R. Joshi, G.R. Mutta, J. Singh, Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods, RSC Adv. 7 (2017) 50527–50536.

[5] B. Yahmadi, O. Kamoun, B. Alhalaili, S. Alleg, R. Vidu, N.K. Turki, Physical investigations of (Co, Mn) Co-doped ZnO nanocrystalline films, Nanomaterials. 10 (2020) 1–13.

[6] H.W. Zhang, Z.R. Wei, Z.Q. Li, G.Y. Dong, Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped, Fe- and Cu-codoped ZnO diluted magnetic semiconductor, Mater. Lett. 61 (2007) 3605–3607.

[7] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism, Adv. Colloid Interface Sci. 249 (2017) 37–52.

[8] J.C. Fan, K.M. Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K. V. Rao, P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices, Prog. Mater. Sci. 58 (2013) 874–985.

[9] R.Y. Hong, J.H. Li, L.L. Chen, D.Q. Liu, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, Powder Technol. 189 (2009) 426–432.

[10] R. Saleh, N.F. Djaja,The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the coprecipitation method, J. Alloys Compd. 546 (2013) 48–56.

[11] S. Brahma, Y.-W. Yeh, J.-L. Huang, C.-P. Liu, Cu-doped p-type ZnO nanostructures as unique acetone sensor at room temperature (~25 °C), Appl. Surf. Sci. 564 (2021) 150351.

[12] Y. Liu, Q. Hou, S. Sha, Z. Xu, Electronic structure, optical and ferromagnetic properties of ZnO co-doped with Ag and Co according to first-principles calculations, Vacuum. 173 (2020) 109127.

[13] A. Rahman, A.L. Tan, M.H. Harunsani, N. Ahmad, M. Hojamberdiev, M.M. Khan, Visible light induced antibacterial and antioxidant studies of ZnO and Cu-doped ZnO fabricated using aqueous leaf extract of Ziziphus mauritiana Lam, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105481.

[14] O. Alev, İ. Ergün, O. Özdemir, L.Ç. Arslan, S. Büyükköse, Z.Z. Öztürk, Enhanced ethanol sensing performance of Cu-doped ZnO nanorods, Mater. Sci. Semicond. Process. 136 (2021) 106149.

[15] S. Xu, Z.L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties, Nano Res. 4 (2011) 1013–1098.

[16] M. Sajjad, I. Ullah, M.I. Khan, J. Khan, M.Y. Khan, M.T. Qureshi, Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles, Results Phys. 9 (2018) 1301–1309.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]

[17] J.A. Mary, J.J. Vijaya, M. Bououdina, L.J. Kennedy, J.H. Dai, Y. Song, Effect of Ce and Cu co-doping on the structural, morphological, and optical properties of ZnO nanocrystals and first principle investigation of their stability and magnetic properties, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. 66 (2015) 209–220.

[18] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth, RSC Adv. 9 (2019) 14638–14648.

[19] S. Lee, H.S. Lee, S.J. Hwang, Y. Shon, D.Y. Kim, E.K. Kim, Effects of oxygen partial pressure during sputtering growth on physical properties of $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$ thin films, J. Cryst. Growth. 286 (2006) 223–227.

[20] R.B. Bylsma, W.M. Becker, J. Kossut, U. Debska, D. Yoder-Short, Dependence of energy gap on x and T in $Zn_{1-x}Mn_xSe$: The role of exchange interaction, Phys. Rev. B. 33 (1986) 8207–8215.

[21] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, Opt. Mater. (Amst). 34 (2012) 1946–1953.

[22] R. Kumari, A. Sahai, N. Goswami, Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 25 (2015) 300–309.

[23] N. Jayarambabu, K. Venkateswara Rao, Y. Taraka Prabhu, beneficial role of zinc oxide nanoparticles on green crop production, int. j. mlt. lin. adv. res. trends. (2015) 273-282.

[24] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 903–915.

[25] I. Sharifi, A. Zamanian, A. Behnamghader, Synthesis and characterization of $Fe_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ ferrite magnetic nanoclusters using simple thermal decomposition method, J. Magn. Magn. Mater. 412 (2016) 107–113.

[26] R. Khan, Zulfiqar, S. Fashu, Z.U. Rehman, A. Khan, Structure and magnetic properties of (Co, Mn) co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor nanoparticles, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 32–37.

[27] G.H. Mhlongo, K. Shingange, Z.P. Tshabalala, B.P. Dhonge, F.A. Mahmoud, B.W. Mwakikunga, D.E. Motaung, Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping, Appl. Surf. Sci. 390 (2016) 804–815.

[28] S. Fabbiyola, L.J. Kennedy, U. Aruldoss, M. Bououdina, A. Dakhel, Synthesis of Co-doped ZnO nano-particles via co-precipitation: Structural, optical and magnetic properties, Powder Technol. 286 (2015) 757–765.

[29] S. Pattanaik, J. Mohapatra, D.K. Mishra, P. Kumar, D. Kanjilal, Low energy argon ion irradiation effect on magnetic behavior of polycrystalline Cu substituted ZnO, Mater. Today Proc. 35 (2021) 79–81.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]

Synthesis and Study of Co-Doped Zinc Oxide Nanoparticles with Copper, Magnesium, Calcium and Cobalt Ions by Microemulsion Method

N. khodabande shahraki, I. Sharifi*, H. Sharifi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

* ibrahim.sharifi@outlook.com

Abstract: In the present study, zinc oxide nanoparticles were synthesized by simultaneous doping of $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$ with Ca^{2+}, Mg^{2+}, and Co^{2+} ions using the microemulsion method. The phase, crystallization, and particle size of samples were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis. The formation of the desired phase was confirmed by, X-ray diffraction. Also, the infrared spectrum (Far-FTIR) was confirmed the existence of the wurtzite structure, according to the position of the bands in the range between 420 cm^{-1} to 250 cm^{-1}. The vibrating sample magnetometer (VSM) was used to investigate the magnetic properties, which the presence of magnetic properties was indicated in the produced samples. Morphological and particle size was obtained by Transmission electron microscopy (TEM). The particle size of spherical zinc oxide samples was found in the nano range (15 ± 3 nm). Differential reflectance spectroscopy (DRS) analysis was used to investigate the electrical properties and measure the bandgap energy. The bandgap of the Cu-ZnO sample was 2.7 eV. The bandgap energy was reduced by the substitution of dopants in zinc oxide samples. Co-doped Ca-Cu-ZnO has the lowest bandgap energy among samples, and, the bandgap of the Co-Cu-ZnO sample was around 2.5 eV, so that, this sample can be optimum concerning higher magnetic properties and haven't any impurity in the XRD pattern.

Keywords: Nanoparticles, Diluted magnetic semiconductor, Zinc oxide, Microemulsion, dopant.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.1.0]