

سنتز و بررسی خواص نوری و مغناطیسی اثر آلاینده همزمان بر نانوذرات اکسید روی

پژوهش
سرامیک ایران

شکوفه احمدپور^۱, ابراهیم شریفی^{۲*}, محمدرضا نیلفروشان^۳

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران

^۲استادیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران

^۳دانشیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران

چکیده: در این پژوهش به بررسی اثر آلاینده همزمان یون کبالت به همراه یون های منیزیم، کلسیم و مس با استفاده از روش سل-ژل بر روی خواص ماده پرداخته شد. خواص ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی نانوذرات سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف سنجی فروسرخ (FTIR) و طیف سنجی DRS مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل به روش ریتولد الگوهای XRD ساختار تک فاز ورتزیت هگزاگونال را تایید نمود. در طیف سنجی فروسرخ باندهای مریبوط به این ساختار در عدد معوج در حدود 400 cm^{-1} شناسایی شد. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که ذرات ریز اکسید روی با ابعاد ۱۰ تا ۲۰ نانومتر در اثر چسبیدن به یکدیگر آگلومره شده‌اند. علاوه بر این مشخص شد که شکاف باند نمونه‌های آلاینده شده نسبت به اکسید روی خالص کاهش یافته است. گراف انرژی در اثر افزوده شدن کبالت به عنوان آلاینده از 3.7 eV به 2.5 eV و با اضافه شدن مس به عنوان آلاینده دوم به ترکیب، سبب کاهش بیشتر و رسیدن به حدود 2.1 eV می‌شود. همچنین بررسی نمونه‌ها با دستگاه VSM نشان داد که خواص مغناطیسی ذرات با اضافه شدن آلاینده کبالت تقویت شده و به 40 memu/g می‌رسد. اما در نتیجه هم آلاینده شدن خاصیت مغناطیسی به دلیل حضور یون غیرمغناطیسی کم می‌شود و تنها در نمونه حاوی هم آلاینده مس و کبالت تغییر محسوسی ایجاد نمی‌شود. لذا می‌توان این نمونه را مناسب ترین نمونه ساخته شده در کاربرد نیمه رسانای مغناطیسی رقیق به حساب آورد.

كلمات کلیدی: نانوذرات، اکسید روی، سل-ژل، نیمه رسانای مغناطیسی رقیق شده.



نویسنده مسئول:

دکتر ابراهیم شریفی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی
مهندسی، دانشگاه شهرکرد

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۷ تا ۴۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترسی پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۰/۲۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۱۲/۰۷

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.10.9

ibrahim.sharifi@outlook.com

-۱ مقدمه

امروزه ساخت نیمه رساناهای رقیق شده مغناطیسی (DMS) بر پایه نیمه رساناهای گروه II-VI در ابعاد نانومتری توجه زیادی را در مجتمع علمی کسب کرده است [۱]. از جمله این نیمه رساناهای می‌توان به اشاره کرد که در آن ظرفیت کاتیون با یون مغناطیسی Mn یکسان است. اما این مواد به دلیل سختی ساخت نوع n و p خیلی مورد توجه نیستند. پس از کشف نقش فرومغناطیس القایی حفره در مواد DMS بر پایه نیمه رساناهای III-V مثل GaMnAs مطالعات زیادی به سمت این مواد معطوف شد. اما مشکل این مواد هم عدم خاصیت فرومغناطیس در دمای اتاق بود. به همین دلیل تلاش‌ها به سمتی رفت تا خاصیت فرومغناطیس را بتوان در دمای اتاق ایجاد کرد و توجه‌ها معطوف به مواد DMS اکسیدی ZnO، TiO₂، SnO₂ و In₂O₃ شد. برای ایجاد نیمه رساناهای رقیق شده مغناطیسی می‌توان عناصر فلزات انتقالی همچون نیکل، کروم، کبالت، آهن و منگنز را به یک ماده نیمه رسانا همچون اکسید روی اضافه نمود [۲]. در بین اکسیدهای فلزی اکسید روی (ZnO) به دلیل پایداری بالا، دارا بودن شکاف انرژی (3.37 eV)، انرژی پیوند اکسایتون بزرگ (60 meV) و داشتن دمای کوری بالا، یک کاندیدای خوب برای ابزارهای اپتوالکترونیک مثل فتوдетکتورها، دیودهای لیزر فرابنفش و دیودهای ساطع کننده نور مرئی است [۳-۶].

خواص اکسید روی به ساختار آن وابسته است به طوری که گاف انرژی آن را می‌توان با آلایندن مهندسی نمود. آلاینده‌ها



می‌توانند خواص اپتیکی و مگنتوپتیکی را به شدت تغییر دهند. اکسید روی آلایش شده می‌تواند در دمای اتاق رفتار فرومغناطیسی از خود نشان دهد که ناشی از حامل‌های بار آزاد حاصل شده از مقدار معینی فلز انتقالی است [۷]. فلزات انتقالی همچون Fe, Mn و Co آلاینده‌هایی هستند که بیشترین علاوه را برای آلاییده شدن کسب کرده‌اند. چرا که این مواد زمانی که به ماده ZnO اضافه می‌شوند علاوه بر ایجاد رفتار فرومغناطیسی در ماده، خواص نیمه‌رسانا آن را نیز حفظ می‌کنند. یون کبالت به دلیل دارابودن شعاع بونی (0.58 Å) نزدیک به روی (0.60 Å) و همچنین ممان مغناطیسی قوی در مقایسه با دیگر فلزات انتقالی معمولاً به عنوان یکی از گزینه‌های اصلی در مواد DMS انتخاب می‌شود [۷]. زمانی که کبالت به داخل اکسید روی آلایش می‌شود. این ماده می‌تواند در دمای اتاق دارای خاصیت فرومغناطیسی باشد. اما هنوز سازوکار این رفتار به طور کامل درک نشده است و نظریه‌های متفاوتی در این زمینه وجود دارد. از جمله این نظریات می‌توان به این موارد اشاره کرد: (۱) مدل زنر (۲) سازوکار برهمن کنش دوگانه (برهمکنش مستقیم) یا سازوکار ابر برهمن کنش (برهمکنش غیرمستقیم از طریق عیوب) بین کاتیون‌های مغناطیسی و (۳) حامل (الکترون آزاد) واسطه‌ای در بر همکنش‌های نوع رودمن-کیتل-کاسویا-یوسیدا (RKKY) [۸, ۹].

مطالعات متعددی از اثر آلایش همزمان بر روی ZnO توسط دو کاتیون انجام شده است در این مطالعات هدف یافتن ترکیباتی است که علاوه بر رفتار فرومغناطیسی دمای کوری را نیز به دلیل افزایش حامل‌های بار افزایش دهند. پاسکاریو و همکارانش نیکل و کبالت را به طور همزمان در اکسید روی آلایش نمودند و مشاهده کردند که خواص فتوولتائیک ماده می‌تواند به ازای ۲ درصد برای هر دو آلاینده بهبود یابد [۱۰]. از دیدگاه خواص مغناطیسی نیز آلاینده‌های دوتایی از جمله Co-Cr, Co-Li, Ni-Cu, Co-V و Co-Y و بسیاری موارد دیگر بررسی شدند. در این حالت‌ها، مشاهده شد که خواص مغناطیسی در مقایسه با حالت تک آلاینده سریع‌تر افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع را می‌توان به دلیل افزایش غلظت حامل‌ها در اکسید روی می‌شود که باعث افزایش عیوب و در نتیجه القای خاصیت فرمغناطیسی با قدرت بیشتر می‌شود [۱۱, ۱۲].

در این پژوهش عنصر کبالت به عنوان آلاینده اصلی انتخاب شد و در کنار آن یک آلاینده برای بررسی اثر هم آلاینده‌گی انتخاب گردید. همچنین با توجه به این که در غلظت‌های بالای آلاینده خصوصاً آلاینده‌های با شعاع یونی بزرگ‌تر نسبت به یون روی امکان تشکیل کالاسترهای فلزی وجود دارد، که خود می‌تواند منجر به کاهش دانسیته بار شود، از غلظت پایین آلاینده استفاده شد [۱۲]. فرمول کلی مورد بررسی در این پژوهش به صورت $Zn_{1-x-y}Co_xMg_yO$ (M: Cu, Ca, Mg) می‌باشد که مقدار آلاینده کبالت ۲ درصد و M نیز ۲ درصد در نظر گرفته شده است. روش سنتز نیز روش سل-ژل می‌باشد و پس از سنتز نانوذرات به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی مواد پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

همه مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش از درجه کیفی آنالیتیکال بوده و بدون هر نوع فرآوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اتانول (C_2H_5OH)، استات کبالت ۹۷٪ ($Co(CH_3CO_2)_2$)، نیترات منیزیم ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ٪ ۹۸)، نیترات کلسیم ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)، از شرکت مرک آلمان و اگزالیک اسید ۹۹٪ (HO_2CCCO_2H)، استات روی ۹۸٪ ($Zn(CH_3CO_2)_2$) و نیترات مس ۹۹٪ ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) از شرکت سامچون (Samchun Pure Chemicals Company, Korea) تهیه شدند.

۲-۲- روش ساخت نانوذرات

برای ساخت نانوذرات از روش سل-ژل استفاده شد. در این روش برای ساخت اکسید روی خالص ابتدا محلول ۰/۲۵ مولار استات روی با نسبت حلال ۷۵:۲۵ از آب دیونیزه و اتانول ساخته شد، و برای آلاینده کبالت مقدار ۲ درصد استات کبالت به عنوان آلاینده پایه و در سایر ترکیبات هر بار مقدار ۲ درصد از سایر ترکیبات (منیزیم، کلسیم و مس) به عنوان آلاینده دوم در محلول جایگزین استات روی گردید. سپس محلول ۰/۵ مولار از اگزالیک اسید با نسبت حلال ۷۵:۲۵ از آب دیونیزه و اتانول ساخته شد و به مدت ۳ دقیقه در حمام سونیکیت حل گردید. در ادامه محلول شامل استات روی به مدت ۳۰ دقیقه تحت شرایط رفلکس قرار می‌گیرد و محلول ۰/۵ مولار اگزالیک اسید با استفاده از قیف دکانتور به صورت قطره‌ای و به تدریج به محلول زینک استات حاوی

یون‌های فلزی که به طور مداوم در حال هم زده شدن بود اضافه می‌گردد تا ژل مطلوب تهیه شود. هنگامی که ژل به طور کامل تشکیل شد، مخلوط به طور مداوم به مدت ۶۰ دقیقه همzedه شد. ژل تولید شده در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲ ساعت خشک و پودر به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه کلسینه می‌گردد [۱۳].

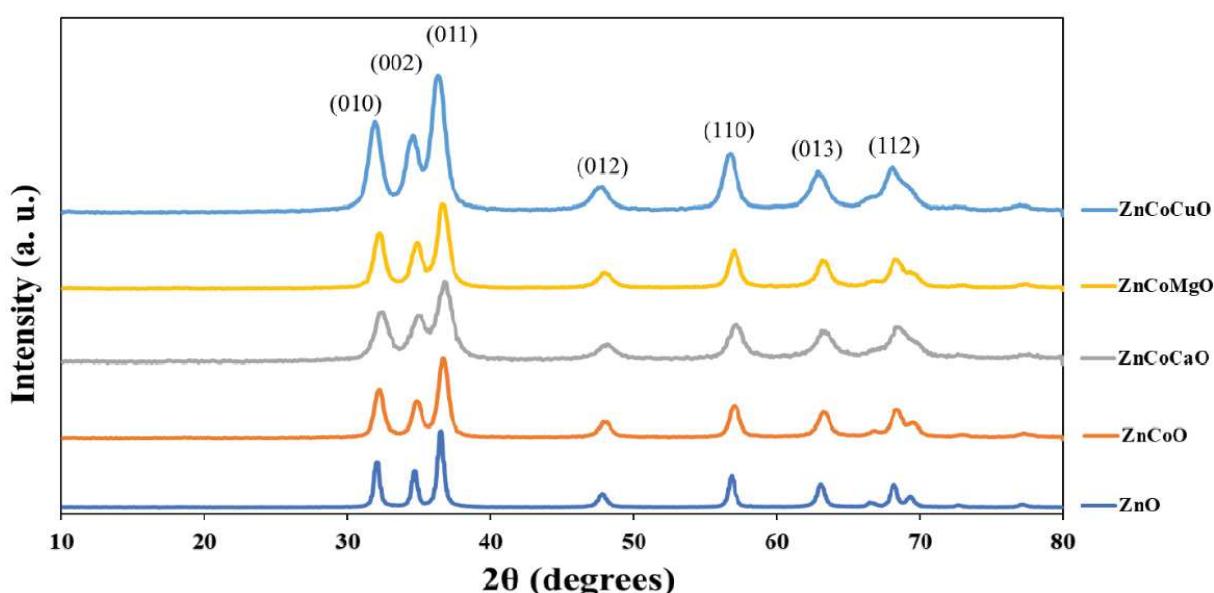
۳-۲- مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری

به منظور مطالعه ساختاری از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips-PW1730 با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم و زاویه پراش بین ۲۰-۸۰ درجه و آند مس در دمای اتاق استفاده شد. به منظور بررسی خواص ساختاری و نوارهای جذبی، آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه (Perkin Elmer FTIR, 1403 spectrophotometer) در محدوده ۱۵۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ انجام شد. شکل و توزیع اندازه نانوذرات اکسید روی سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (MIRA3TESCAN-XMU) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نانو پودرهای از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل MDKF ساخت شرکت مغناطیس پژوه کاشان در دمای اتاق استفاده شد. برای اندازه‌گیری شکاف باند نمونه از آنالیز طیف بازتاب-پخشی (DRS) توسط دستگاه Perkin Elmer L25 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

به منظور بررسی تاثیر آلایش کردن بر ترکیب و ساختار بلوری طیفسنجی اشعه بر روی نمونه‌های Zn_{1-x-y}Co_xM_yO (M: Cu, Ca, Mg) انجام شد (شکل ۱). همه پیک‌های مربوط به ساختار ورتیت را در نمونه‌ها می‌توان مشاهده کرد (JCPD card no. 036-1451) [۱۴]. بر این اساس تقارن سلول واحد نمونه‌ها توسط گروه فضایی p6₃mc قابل توصیف است که در آن صفحات متنابض چهاروجهی‌های متتشکل از یون‌های O²⁻ و Zn²⁺ در امتداد محور c فشرده شده‌اند. در اینجا تمامی الگوها ساختار تک فاز را نشان می‌دهند و هیچ قله اضافی و ناخالصی مشاهده نشده است و نشان دهنده آلایش موفقیت‌آمیز یون‌های فلزی (Cu, Ca, Mg) به صورت همزمان با عنصر کبالت در شبکه اکسید روی می‌باشد. برای بررسی پارامتر شبکه از روش ریتولد استفاده شد همچنین اندازه متوسط بلورک‌ها از پیک‌های XRD با استفاده از نرم‌افزار High Score plus و فرمول شرر بدست آمد (جدول ۱).



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های اکسید روی به همراه آلاینده

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس به روش شر

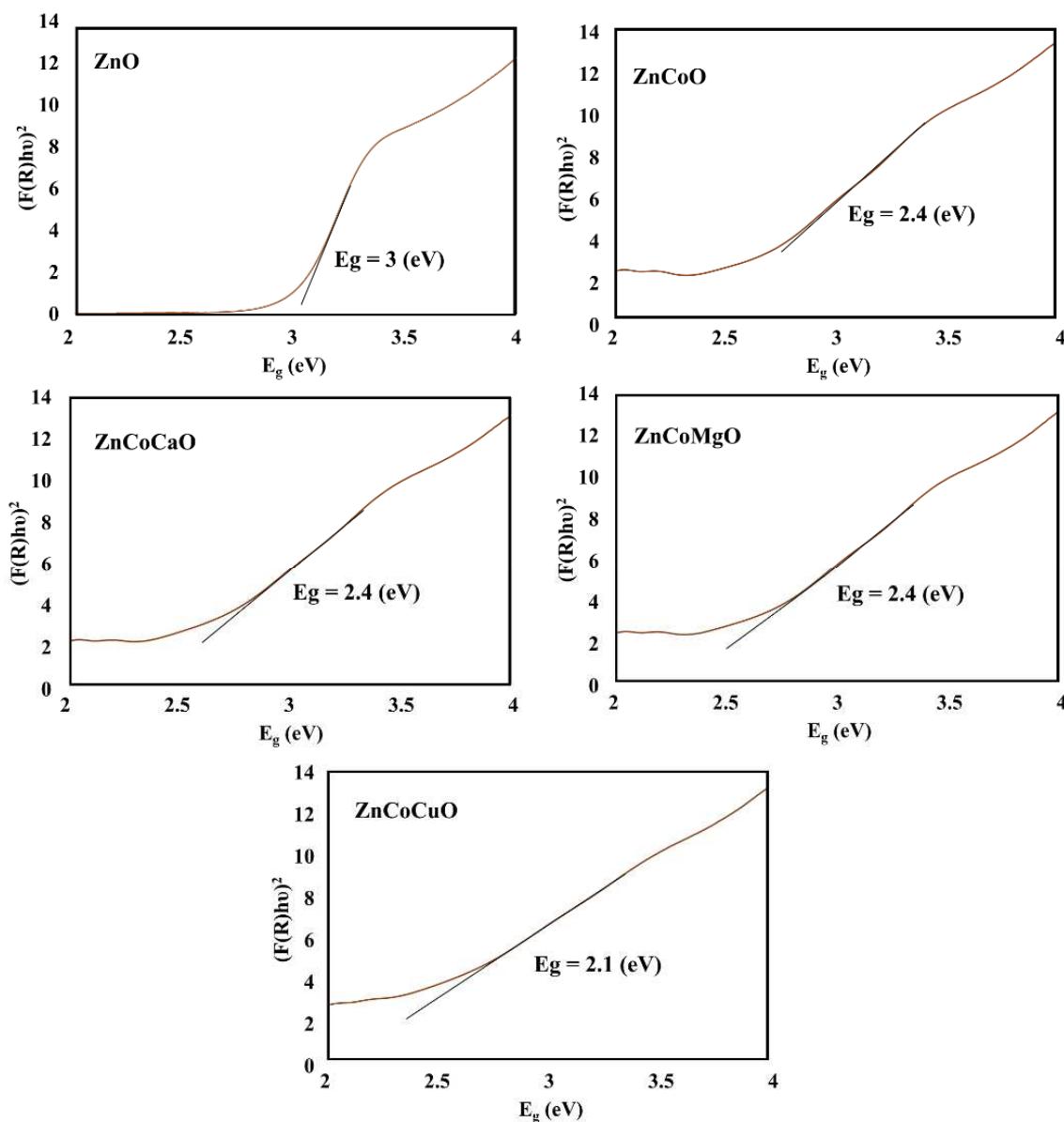
اندازه بلور ک(Å)	پارامتر شبکه(Å)		ساختار کریستالی	فرمول شیمیایی	نمونه
	c	a=b			
۱۳۶	۵/۲۰۰	۳/۲۲۰	ورتیت هگزاگونال	Zn _{0.98} Co _{0.02} O	ZnCo
۹۷	۵/۲۰۰	۳/۲۲۰	ورتیت هگزاگونال	Zn _{0.96} Co _{0.02} Ca _{0.02} O	ZnCoCa
۱۶۰	۵/۱۷۷	۳/۲۳۴	ورتیت هگزاگونال	Zn _{0.96} Co _{0.02} Mg _{0.02} O	ZnCoMg
۱۲۲	۵/۲۰۷	۳/۲۵۳	ورتیت هگزاگونال	Zn _{0.96} Co _{0.02} Cu _{0.02} O	ZnCoCu

۲-۳- آنالیز DRS

برای مطالعات شکاف باند، تکنیک طیف‌سنجی بازتاب-پخشی (DRS) مورد استفاده قرار گرفت. از طیف DRS شکاف باند اکسید روی آلاییده شده و خالص با استفاده از رابطه $A(hv - Eg)^{1/2} = A(hv - Eg)^{1/2}$ که توسط تاک، دیویس و مات ارائه شده، محاسبه شد. که α ، A و Eg به ترتیب ضریب جذب، فرکانس نور، ثابت تناسب و شکاف باند هستند [۱۶]. همان طور که در شکل نشان داده شده است از نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ می‌توان شکاف باند را با برونویابی خط مستقیم قطع کننده محور، ارزیابی کرد. با استفاده از تکنیک DRS و به دنبال آن رابطه عددی داده شده در بالا شکاف باند همه نمونه‌ها محاسبه شد. برای نمونه خالص اکسید روی شکاف باند با مقدار عددی $3/۰$ الکترون ولت می‌باشد که با مقادیر ارائه شده در مقالات مطابقت دارد. آنگولا و دیجن برای نمونه‌های اکسید روی خالص مقادیر شکاف باند را از $3/۱۷$ تا $3/۳۱$ الکترون ولت محاسبه کردند [۷].

برای نمونه‌های آلایش شده کاهش مقدار مشاهده شده است که این نتایج نیز با نتایج گزارش شده در منابع و مقالات هم‌خوانی دارد. برای مثال هوآنگ و همکاران اختلاف سطح انرژی بین پایین باند هدایت و جای خالی اکسیژن منفرد برای نمونه اکسیدروی آلایش شده با کیالت را $2/۳$ الکترون ولت محاسبه کردند [۸]. انرژی شکاف باند هر ۵ نمونه طبق روابط گفته شده و شکل ۲ برای نمونه‌های ZnCo، ZnCoCa، ZnCoMg، ZnCo و ZnCoCu به ترتیب $2/۳$ ، $2/۴$ ، $2/۴$ ، $2/۵$ و $2/۱$ الکترون ولت محاسبه شده است. این تغییر قابل ملاحظه در مقدار شکاف باند به چند فاکتور از جمله پارامترهای شبکه، اندازه دانه، غلظت عیوب و حامل‌ها و غیره بستگی دارد. به طور کلی، حامل‌های اضافی که از طریق آلاییده شدن (در نمونه‌های شامل یون‌های Co، Cu و Ca، Mg) وارد زمینه ZnO می‌شوند، مسئول تغییر در انتقال باند به باند نوری برای نمونه‌های آلایش شده می‌باشند. این به عنوان اثر بورستین-ماس (Bustein-Moss) شناخته می‌شود که مقادیر زیادی از چگالی حامل‌های موضعی برای تغییر در پیک‌های جذب ضروری است. کاهش سیستماتیک در شکاف باند می‌تواند ناشی از تغییرات ساختاری با افروden یون‌های فلزی به باشد. کیالت و روی در جدول تناوبی در نزدیکی یکدیگر قرار دارند و دارای الکترونگاتیوی یکسان هستند و زمانی که جایگزین یکدیگر می‌شوند، همان طور که از مطالعات XRD ما نیز مشهود است تغییر مهمی در ساختار کریستالی ایجاد نمی‌کنند اما تغییر قابل ملاحظه‌ای در شکاف باند ناشی از آلایش کیالت در ZnO ایجاد می‌شود [۶].

باریک شدن مشابه شکاف باند در منابع مشاهده شده است و توسط تعامل تبادل اسپین p-d بین الکترون‌های باندی و الکترون‌های موضعی یون فلز انتقالی جایگزین یون Co^{2+} توضیح داده شده است. کاهش شکاف باند توسط آلایش کیالت، همچنین ناشی از اختلاط قوی O، p-d و Co می‌باشد. انتقال قرمز در شکاف باند به لحاظ تئوری توسط Bylsma (Bylsma) و همکاران با استفاده از تعاملات تبادل s-d و p-d و با به کار گرفتن تئوری آشفتگی مرحله دوم توضیح داده شده است. این نشان می‌دهد که انتقال قرمز رنگ شکاف باند، جایگزینی یکنواخت یون‌های کیالت را در شبکه ZnO تایید می‌کند. علاوه بر این باریک شدن شکاف باند ناشی از اثرات ساختاری زیادی روی نوارهای هدایت و ظرفیت می‌تواند شکاف باند ناشی از تعامل الکtron و پراکندگی ناخالصی را کاهش دهد. این امر به ادغام باند ناخالصی به باند هدایت نسبت داده شده است و شکاف باند را کاهش می‌دهد [۶].

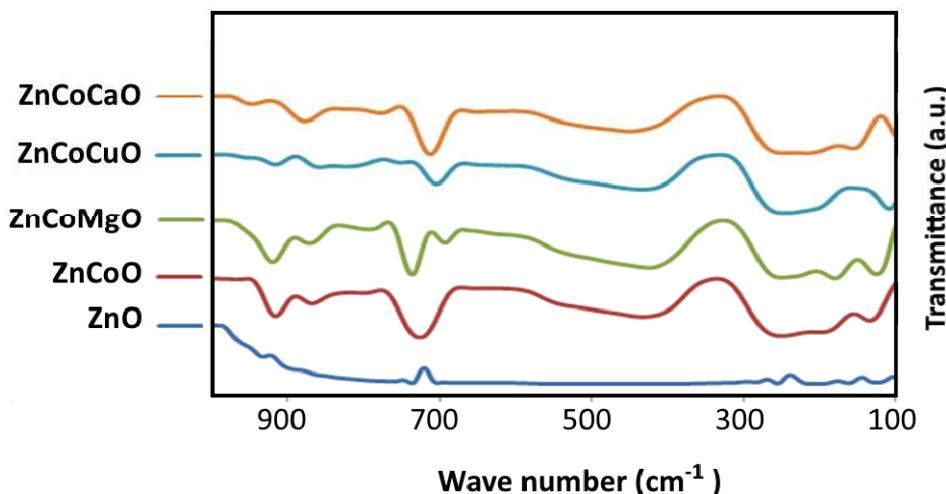


شکل ۲. نمودارهای DRS مربوط به نمونه‌های اکسید روی خالص و اکسیدروی آلایش شده با یون‌های مختلف

Far-FTIR - ۳-۳ - آنالیز

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، اطلاعات مربوط به گروه‌های عاملی موجود در نمونه، هندسه مولکولی، تعاملات داخلی یا درون مولکولی را ارائه می‌دهد. در این مطالعه آنالیز Far-FTIR برای مطالعه و بررسی حالت ارتعاشی نمونه‌های آلاییده شده استفاده شده است. طیف Far-FTIR نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. عموماً پیوند بین عناظر غیر آلی در فرکانس‌های زیر 800 cm^{-1} می‌باشد. باندهای برجسته مشاهده شده در حدود 100 cm^{-1} و 180 cm^{-1} برای نمونه‌های آلاییده شده ناشی از ارتعاش کشنشی پیوند Zn-O در نظم اکتاھدرال می‌باشد. باندهای موجود در حدود 250 cm^{-1} ، باندهای خیلی ضعیف و مختص ارتعاشات کشنشی پیوند Zn-O در نظم اکتاھدرال هستند. نظم تترادھدرال بسیار متداول‌تر و قوی‌تر از نظم‌های اکتاھدرال در نمونه‌های تهییه شده هستند. بنابراین، این امر مجدداً ساختار و رتیزی نمونه‌ها را تأیید می‌کند [۴]. وجود باند ضعیف در حدود 100 cm^{-1} تا 150 cm^{-1} نشان می‌دهد که آلایش یون‌های واسطه هیچ اثری بر باند مربوط به نظم اکتاھدرال ندارد. بنابراین یون‌های واسطه فقط در نظم تترادھدرال به جای نظم اکتاھدرال در ZnO جایگزین می‌شوند. فرکانس‌های باند در حدود 240 cm^{-1} تا 250 cm^{-1} و 440 cm^{-1} تا 450 cm^{-1} مختص ارتعاشات کشنشی نامتقارن گروه C=O ناشی از اسیدیته لویس هستند، در حالیکه باند در حدود 440 cm^{-1} تا 450 cm^{-1}

۴۵۰ به ارتعاشات کششی نا متقارن گروه $C=O$ ناشی از اسیدیته برونوستد نسبت داده می‌شوند. مولکول‌های CO_2 موجود در الکل و هوا مسئول باندهای cm^{-1} ۷۱۰ تا ۷۲۰ cm^{-1} هستند. فرکانس‌های باند در حدود ۷۹۰ cm^{-1} تا $8۹۰ cm^{-1}$ و $8۱۰ cm^{-1}$ تا $9۰۵ cm^{-1}$ به ترتیب به دلیل خم شدن پیوند C-H و کشش پیوند C-H منعکس شده‌اند. چنین باندهایی به عنوان آلدگی در نمونه در نظر گرفته نمی‌شوند. این باندهای ارتعاشی نمایانگر گروه‌های جذبی روی سطح نانوبلورک‌ها هستند. در این طیف قله‌های جذب عریض در حدود $9۶۵ cm^{-1}$ تا $9۷۵ cm^{-1}$ به گروه OH- نسبت داده می‌شوند که نشان‌دهنده وجود مولکول‌های آب جذب شده روی سطح نانوذرات می‌باشد [۴].



شکل ۳. نمودار Far-FTIR نمونه‌های ZnCoCu، ZnCoCaO، ZnCoMgO، ZnCoO، ZnO

۴-۳- مطالعه و بررسی خواص مغناطیسی

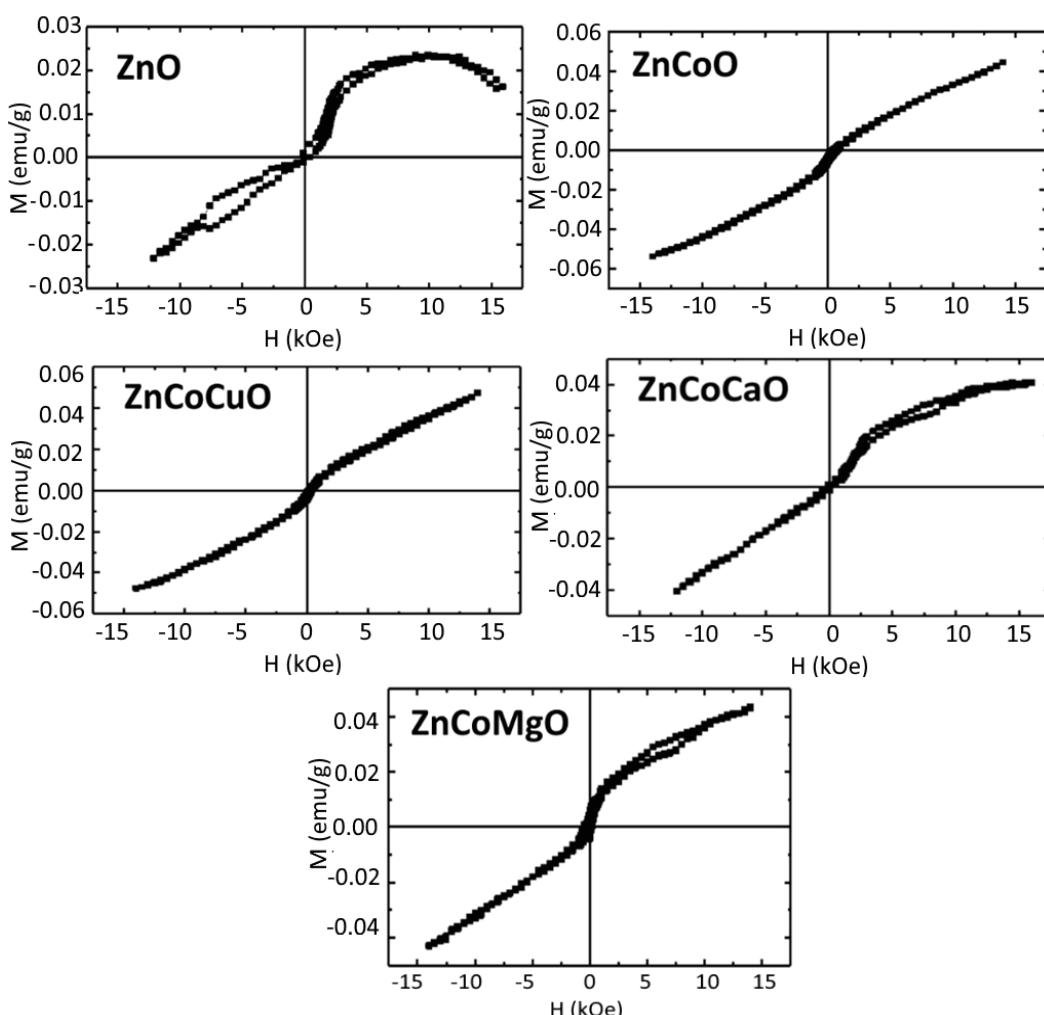
طبق مطالعات انجام شده، نانوذرات نسبت به سایر نانوساختارها مثل نانو میله‌ها و میکرودیسک‌ها و غیره، مغناطش اندکی بالاتر دارند. فرض شده است که ظهور عیوب شبکه کنترل نشده می‌تواند حامل‌هایی برای رفتار فرو مغناطیسی تولید کند. اخیراً پنی گری (Panigrahy) و همکاران ارتباط و همبستگی روشی را بین بروز عیوب و مغناطش نانو میله‌های اکسید روی گزارش دادند [۱۷]. براساس مطالعات انجام شده، این احتمال وجود دارد که جاهای خالی اکسیژن در شبکه نانوساختارهای اکسید روی، ممان های اسپین مغناطیسی خنثی نشده که مسئول رفتار فرومغناطیسی مانند، هستند را ایجاد می‌کنند. مغناطیس اندکی بالاتر مشاهده شده در نانوذرات اکسید روی ممکن است ناشی از درصد بالاتر غلظت عیوب اکسیژن و یا خطای دستگاهی باشد [۸]. منحنی‌های مغناطیسی وابسته به میدان برای همه نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.

در نمونه H-M-ZnCo منحنی در شکل ۴ نشان دهنده رفتار فرومغناطیس با حلقه هیسترزیس نزدیک میدان می‌باشد. مرکز حلقه هیسترزیس به سمت پایین در امتداد محور مغناطش و به سمت راست در امتداد میدان مغناطیسی منتقل شده است. این بدان معنی است که نمونه رفتار چرخش وارونه همراه با تعامل بایاس (مورب) تبادل از خود نشان می‌دهد. دلایل متعددی برای مشاهده فرومغناطیس در نانوذارت اکسید روی آلایش شده با کبات وجود دارد. بعضی از آن‌ها عبارتند از: تشکیل فاز ثانویه از خوشه‌های فلز Co در شبکه ZnO افزایش دانسیته حامل بار آزاد ناشی از آلایش یون‌های Co^{2+} در ZnO و ایجاد جاهای خالی اکسیژن و عیوب ناشی از ناخالصی مثل عنصر آلایده شده در زمینه اکسید روی. اما در نمونه ZnCo، هیچ گونه تشکیل فاز ثانویه با توجه ZnO به نتایج XRD و Far-FTIR از فلز Co مشاهده نشده است. نتایج XRD و Far-FTIR، تنها تشکیل فاز منفرد ساختار ورتزیت O را نشان می‌دهند. اما با عدم وجود فاز ثانویه از خوشه فلزی Co، نمونه ZnCo رفتار فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد. منشا فرومغناطیس در نمونه ZnCo، ناشی از الحقیقی یون‌های Co^{2+} به مکان‌های Zn^{2+} در شبکه ZnO، به جای تشکیل خوشه‌های فلزی Co می‌باشد [۱۵، ۸].

یکی دیگر از دلایل ظهور فرومغناطیس در نانوذرات ZnO آلایده شده با Co، وجود عیوبی مانند جای خالی یا بین‌نشینی Zn

O می‌باشد. تعامل تبادلی بین عنصر آلاییده شده Co و عنصر میزبان Zn یا O نیز مسئول رفتار فرو مغناطیسی دمای اتاق در نانو ساختارهای آلاییده شده با Co می‌باشد. همان طور که غلظت Co در ZnO افزایش می‌یابد، تعامل قوی‌تری بین یون‌های Zn²⁺ و Co²⁺ اتفاق می‌افتد. بنابراین، مغناطیش اشباع با افزایش غلظت Co در شبکه ZnO افزایش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که ZnO خالص ماهیت دیامغناطیسی نشان می‌دهد در حالی که نمونه ZnCo رفتار فرو مغناطیسی نشان می‌دهد که ناشی از عیوب مربوط به اکسیژن و روی می‌باشد. رفتار فرو مغناطیسی دمای اتاق مشاهده شده برای نمونه‌های تهیه شده می‌تواند برای کاربردهای اسپیترونیک مورد استفاده قرار گیرد [۱۸, ۱۵, ۸].

همچنین در منحنی M-H نمونه ZnCoCu دیده می‌شود که نمونه ZnO آلاییده شده با (Cu,Co) رفتار فرومغناطیسی ضعیفی را نشان می‌دهد. در حالی که نمونه ZnCo رفتار هیسترزیس مغناطیسی با مغناطیش اشباع نزدیک به ۰/۰۰۲ emu/gm را نشان می‌دهد. همچنین مشخص شده است که نمونه ZnCoCu یک روند غیر اشباع را با تقریباً یک افزایش خطی در مغناطیش با میدان مغناطیسی نشان می‌دهد و مقدار ممکن‌های مغناطیسی کمتر از نمونه ZnCo می‌باشد. لین و همکارانش [۱۹] نشان دادند که مقدار مغناطیش نمونه هم‌آلایش مس-کبالت به مقدار ماده آلاییده شونده بستگی دارد به طوری که با افزایش ۱ درصد مس به ترکیب خواص مغناطیسی افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد. البته در اینجا با توجه به تفاوت در روش ساخت تفاوت محسوسی مشاهده نشد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود اما برای سایر نمونه‌ها رفتار کاهشی مشاهده شده است. این اتفاق می‌تواند به دلیل عدم انتخاب صحیح مقدار هم آلایینده باشد و همانطور که در تحقیق انجام شده توسط لین [۱۹] هم دیده شد، فقط مقادیر بحرانی آلایینده می‌تواند سبب تغییر در خواص مغناطیسی شود. البته شایان ذکر است که هم‌آلایینده سبب تغییر در گاف انرژی شده است.



شکل ۴- منحنی H-M نمونه‌های خالص و آلاییده شده اکسید روی

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به سنتز نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش سل-ژل پرداخته شد. سپس جهت بررسی تاثیر آلاینده، کبالت و برای بررسی هم آلاینده به ترکیب آن آلاینده‌های مس، منیزیم و کلسیم اضافه گردید. در آنالیز پراش اشعه ایکس با توجه به مقدار کم آلاینده فاز ناخالصی در نمونه ها مشاهده نشد. البته آنالیز طیف‌سنگی فروسرخ نیز این موضوع را تایید نمود. در همه نمونه‌ها پیک مشخصه مربوط به ارتعاش $M\text{-Zn-O}$ در محدوده 400 cm^{-1} مشاهده شد که انرژی شکاف باند برای تمامی نانوذرات اکسید روی سنتز شده در نتیجه آلایش این عناصر کاهش می‌یابد. البته این کاهش در نتیجه آلایش با مس بیشتر است که ممکن است به کمتر بودن گاف انرژی در اکسید مس و نقش یون مس در ساختار آن را ارتباط داد. لذا نمونه هم آلایده شده با مس و کبالت ضمن حفظ خواص مغناطیسی ماده سبب کاهش گاف انرژی می‌شود. لذا از این رو می‌تواند به عنوان یک نیمه‌رسانا مغناطیسی رقیق مطرح گردد.

مراجع

- [1] L. Mustafa, S. Anjum, S. Waseem, S. Javed, S. M. Ramay, and S. Atiq, *Materials Research Bulletin* 84, 32 (2016).
- [2] B. Yahmadi, O. Kamoun, B. Alhalaili, S. Alleg, R. Vidu, and N. K. Turki, *Nanomaterials* 10, 1 (2020).
- [3] D. E. Aimouch, S. Meskine, A. Boukortt, and A. Zaoui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 451, 70 (2018).
- [4] R. Kumari, A. Sahai, and N. Goswami, *Progress in Natural Science: Materials International* 25, 300 (2015).
- [5] A. Chanda, S. Gupta, M. Vasundhara, S. R. Joshi, G. R. Mutta, and J. Singh, *RSC Advances* 7, 50527 (2017).
- [6] I. P. Duru, E. Ozugurlu, and L. Arda, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 504, 166653 (2020).
- [7] S. Fabbriyola, L. J. Kennedy, U. Aruldoss, M. Bououdina, A. A. Dakhel, and J. JudithVijaya, *Powder Technology* 286, 757 (2015).
- [8] B. Salameh, A. M. Alsmadi, and M. Shatnawi, *Journal of Alloys and Compounds* 835, 155287 (2020).
- [9] N. Tiwari, A. Lohar, C. Kamal, A. Chakrabarti, C. L. Prajapat, P. K. Mishra, P. Mondal, B. Karnar, N. L. Misra, S. N. Jha, and D. Bhattacharyya, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104, 198 (2017).
- [10] P. Pascariu, I. V. Tudose, M. Sachea, E. Koudoumas, N. Fifere, and A. Airinei, *Applied Surface Science* 448, 481 (2018).
- [11] N. Bhakta and P. K. Chakrabarti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 485, 419 (2019).
- [12] M. Ashokkumar and S. Muthukumaran, *Optical Materials* 37, 671 (2014).
- [13] P. Periyat and S. G. Ullattil, *Materials Science in Semiconductor Processing* 31, 139 (2015).
- [14] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, and A. A. Balandin, *Journal of Applied Physics* 97, 124313 (2005).
- [15] G. P. Singh, A. K. Aman, R. K. Singh, and M. K. Roy, *Optik* 203, 163966 (2020).
- [16] M. Sajjad, I. Ullah, M. I. Khan, J. Khan, M. Y. Khan, and M. T. Qureshi, *Results in Physics* 9, 1301 (2018).
- [17] L. Huang, Y. Hao, and M. Hu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 74, 303 (2018).
- [18] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, and K. v. Rao, *Progress in Materials Science* 58, 874 (2013).
- [19] H.-T. Lin, T.-S. Chin, J.-C. Shih, S.-H. Lin, T.-M. Hong, R.-T. Huang, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, *Applied Physics Letters* 85, 621 (2004).



Synthesis and Investigation of Optical and Magnetic Properties of Co-Doped Zinc Oxide Nanoparticles

Shekofeh Ahmadpour, Ibrahim Sharifi*, MohammadReza Nilforoushan

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

* ibrahim.sharifi@outlook.com

Abstract: In this study, the effect of simultaneous doping of magnesium, calcium, and copper ions on the properties of zinc oxide doped with cobalt was investigated. The sol-gel method has been used for the synthesis of nanoparticles. The structural and optical properties of the synthesized nanoparticles were investigated using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and DRS spectroscopy. Rietveld's analysis of XRD patterns confirmed the hexagonal wurtzite phase structure. In infrared spectroscopy, bands related to this structure were detected at a wavenumber of about 400 cm⁻¹. Microscopic images showed that fine zinc oxide particles with dimensions of 10 to 20 nm were agglomerated by sticking to each other. In addition, it was found that the bandgap of the doped samples was reduced relative to pure zinc oxide. Due to the addition of cobalt as a dopant, the bandgap energy reduced from 3.0 eV to 2.5 eV. Also, copper ion as a second dopant in the composition caused a further reduction in the bandgap and reaches about 2.1 eV. The examination of the samples by the VSM device showed that the magnetic properties of the particles are enhanced by the addition of cobalt dopant and reach 40 menu / g. However, as a result, the magnetic property is reduced with other co-doped samples. copper and cobalt co-doped zinc oxide have no significant changes in magnetic properties. Therefore, with a lower bandgap and the best magnetic properties, this sample can be considered the most suitable sample in the dilute magnetic semiconductors' application.

Keywords: Nanoparticles, zinc oxide, sol-gel, diluted magnetic semiconductor.