

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

فصلنامه
سرامیک ایران

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

دانشجوی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران
استادیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران
دانشیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران



نویسنده مسئول:

دکتر ابراهیم شریفی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی

مهندسی، دانشگاه شهرکرد

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۴۹ تا ۵۷

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۰/۲۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۱۲/۰۷

ibrahim.sharifi@outlook.com

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.10.9

چکیده: در این پژوهش به بررسی اثر آلاینده همزمان یون کبالت به همراه یون‌های منیزیم، کلسیم و مس با استفاده از روش سل-ژل بر روی خواص ماده پرداخته شد. خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و اپتیکی نانوذرات سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف‌سنجی فرسرخ (FTIR) و طیف‌سنجی DRS مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل به روش ریتولد الگوهای XRD ساختار تک فاز و مرتزیت هگزاگونال را تایید نمود. در طیف‌سنجی فرسرخ باندهای مربوط به این ساختار در عدد موج 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. گاف انرژی در اثر افزوده شدن کبالت به عنوان آلاینده از 3.70 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 مناسب‌ترین نمونه ساخته شده در کاربرد نیمه رسانای مغناطیسی رقیق به حساب آورد.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، اکسید روی، سل-ژل، نیمه‌رسانا مغناطیسی رقیق شده.

۱- مقدمه

امروزه ساخت نیمه‌رساناهای رقیق شده مغناطیسی (DMS) بر پایه نیمه‌رساناهای گروه II-VI در ابعاد نانومتری توجه زیادی را در مجامع علمی کسب کرده است [۱]. از جمله این نیمه‌رساناها می‌توان به CdMnTe 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 نیمه‌رساناهای 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 اکسیدی In_2O_3 ، SnO_2 ، TiO_2 ، ZnO و ZnO شد. برای ایجاد نیمه‌رساناهای رقیق شده مغناطیسی می‌توان عناصر فلزات انتقالی همچون نیکل، کروم، کبالت، آهن و منگنز را به یک ماده نیمه‌رسانا همچون اکسیدروی 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 فتودتکتورها، 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 آلاینده مهندسی نمود. آلاینده‌ها



می‌توانند خواص اپتیکی و مگنتوپتیکی را به شدت تغییر دهند. اکسید روی آلاینش شده می‌تواند در دمای اتاق رفتار فرورمغناطیس از خود نشان دهد که ناشی از حامل‌های بار آزاد حاصل شده از مقدار معینی فلز انتقالی است [۷]. فلزات انتقالی همچون Fe, Mn, Co و Ni آلاینده‌هایی هستند که بیش‌ترین علاقه را برای آلاینده شدن کسب کرده‌اند. چرا که این مواد زمانی که به ماده ZnO اضافه می‌شوند علاوه بر ایجاد رفتار فرورمغناطیس در ماده، خواص نیمه‌رسانا آن را نیز حفظ می‌کنند. یون کبالت به دلیل دارا بودن شعاع یونی (0.58 Å) نزدیک به روی (0.60 Å) و همچنین ممان مغناطیسی قوی در مقایسه با دیگر فلزات انتقالی معمولاً به‌عنوان یکی از گزینه‌های اصلی در مواد DMS انتخاب می‌شود [۷]. زمانی که کبالت به داخل اکسید روی آلاینش می‌شود. این ماده می‌تواند در دمای اتاق دارای خاصیت فرورمغناطیس 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 برهم کنش دوگانه (برهمکنش مستقیم) یا سازوکار ابر برهم‌کنش (برهم‌کنش غیرمستقیم از طریق عیوب) بین کاتیون‌های مغناطیسی و (۳) حامل (الکترون آزاد) واسطه‌ای در برهم‌کنش‌های نوع رودرمن - کیتل - کاسویا - یوسیدا (RKKY) [۸, ۹].

مطالعات متعددی از اثر آلاینش همزمان بر روی ZnO توسط دو کاتیون انجام شده است در این مطالعات هدف یافتن ترکیباتی است که علاوه بر رفتار فرورمغناطیس دمای کوری را نیز به دلیل افزایش حامل‌های بار افزایش دهند. پاسکاریو و همکارانش نیکل و کبالت را به طور همزمان در اکسید روی آلاینش 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-Li, Ni-Cu, Co-Cr, 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 فرورمغناطیس 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 کلاسترهای 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 $Zn_{1-x-y}Co_xM_yO$ (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 ۹۸٪ ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)، نیترات کلسیم ($(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$)، از شرکت مرک آلمان و اگزالیک اسید ۹۹/۵٪ (HO_2CCO_2H)، استات روی ۹۸٪ ($Zn(CH_3CO_2)_2$) و نیترات مس ۹۹/۵٪ ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 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 رفلاکس 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 همزده 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].

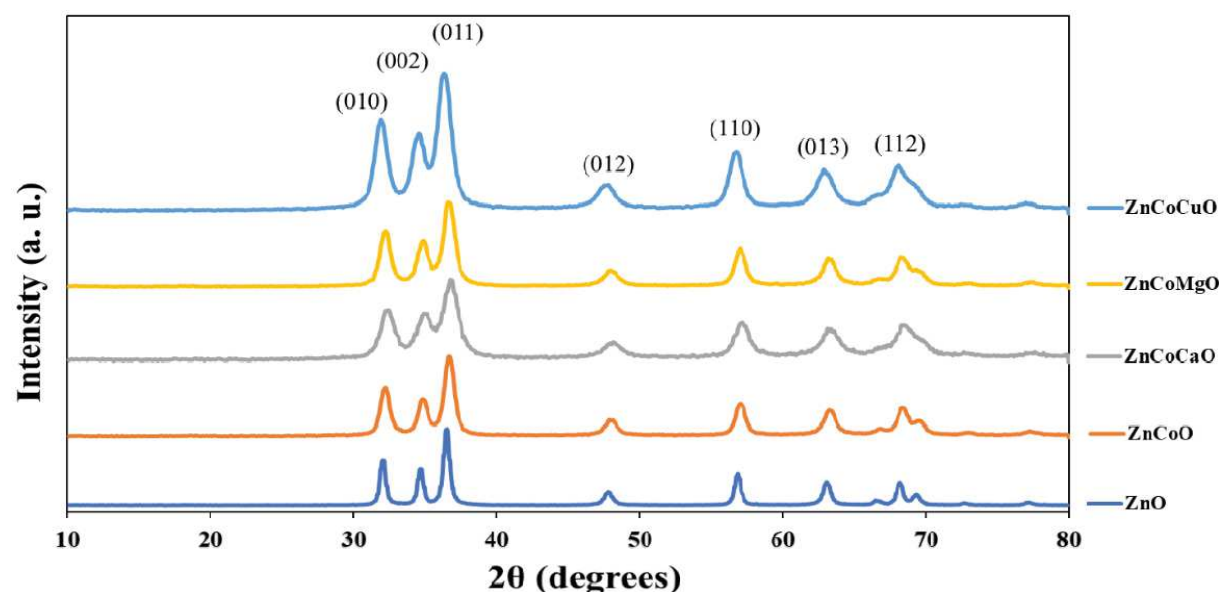
۲-۳- مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری

به منظور مطالعه ساختاری از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips- PW1730 با طول موج $1/54060$ آنگستروم و زاویه پراش بین $20 - 80$ 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 $150 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ 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 پودرها، از دستگاه مغناطیس‌سنج 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 آلاینش کردن بر ترکیب و ساختار بلوری طیف‌سنجی اشعه بر روی نمونه‌های $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}$ (M: Cu, Ca, Mg) انجام شد (شکل- ۱). همه پیک‌های مربوط به ساختار و ترتیب را در نمونه‌ها می‌توان مشاهده کرد (JCPD card no. 036-1451) [۱۴]. بر این اساس تقارن سلول واحد نمونه‌ها توسط گروه فضایی $\text{p}63\text{mc}$ یا $\text{C}4_6\text{v}$ قابل توصیف است که در آن صفحات متناوب چهاروجهی‌های متشکل از یون‌های O^{2-} و Zn^{2+} 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 نشان‌دهنده آلاینش 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 نمونه های اکسید روی به همراه آلاینده

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

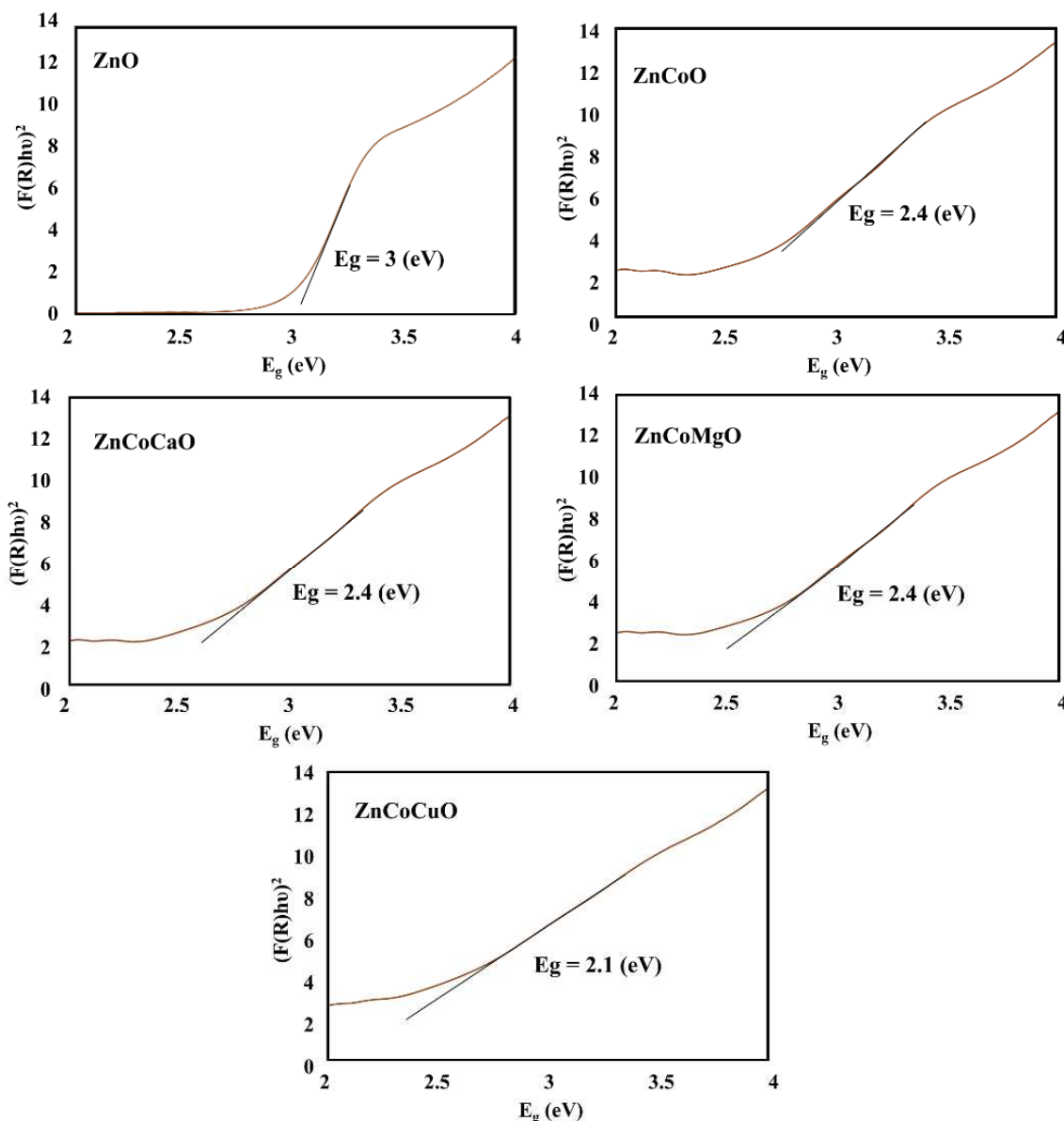
اندازه بلورک (Å)	پارامتر شبکه (Å)		ساختار کریستالی	فرمول شیمیایی	نمونه
	c	a=b			
۱۳۶	۵/۲۰۰	۳/۲۲۰	ورتزیت هگزاگونال	Zn _{0.98} Co _{0.02} O	ZnCo
۹۷	۵/۲۰۰	۳/۲۲۰	ورتزیت هگزاگونال	Zn _{0.96} Co _{0.02} Ca _{0.02} O	ZnCoCa
۱۶۰	۵/۱۷۷	۳/۲۳۴	ورتزیت هگزاگونال	Zn _{0.96} Co _{0.02} Mg _{0.02} O	ZnCoMg
۱۲۲	۵/۲۰۷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

۳-۲- آنالیز DRS

برای مطالعات شکاف باند، تکنیک طیف‌سنجی بازتاب-پخشی (DRS) مورد استفاده قرار گرفت. از طیف DRS شکاف باند اکسید روی آلاینده شده و خالص با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ که توسط تاک، دیویس و مات ارائه شده، محاسبه شد. که α ، ν ، A و E_g 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 برون‌یابی خط مستقیم قطع‌کننده 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 ۳/۰ الکترون‌ولت می‌باشد که با مقادیر ارائه شده در مقالات مطابقت دارد. آنگولا ویدیچن برای نمونه‌های اکسید روی خالص مقادیر شکاف باند را از ۳/۱۷ تا ۳/۳۱ الکترون‌ولت محاسبه کردند [۷].

برای نمونه‌های آلاینده شده کاهش مقدار شکاف باند مشاهده شده است که این نتایج نیز با نتایج گزارش شده در منابع و مقالات هم‌خوانی دارد. برای مثال هوانگ و همکاران اختلاف سطح انرژی بین پایین باند هدایت و جای خالی اکسیژن منفرد برای نمونه اکسیدروی آلاینده شده با کبالت را ۲/۳ الکترون‌ولت محاسبه کردند [۸]. انرژی شکاف باند هر ۵ نمونه طبق روابط گفته شده و شکل ۲ برای نمونه‌های ZnCo، ZnCoMg، ZnCoCa، ZnCoCu به ترتیب ۲/۵، ۲/۴، ۲/۴، ۲/۳ و ۲/۱ الکترون‌ولت 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 آلاینده‌شدن (در نمونه‌های شامل یون‌های Cu، Ca، Mg، Co) وارد زمینه ZnO می‌شوند، مسئول تغییر در انتقال باند به باند نوری برای نمونه‌های آلاینده 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 افزودن یون‌های فلزی به ZnO باشد. کبالت 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 آلاینده شدن 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 آلاینده شدن کبالت، همچنین ناشی از اختلاط قوی p-d، O و Co می‌باشد. انتقال قرمز در شکاف باند به لحاظ تئوری توسط بیلسما (Bylsma) و همکاران با استفاده از عملیات تبادل s-d و p-d و با به کار گرفتن تئوری آشفستگی مرحله دوم توضیح داده شده است. این نشان می‌دهد که انتقال قرمز رنگ شکاف باند، جایگزینی یکنواخت یون‌های کبالت 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 الکترون 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].

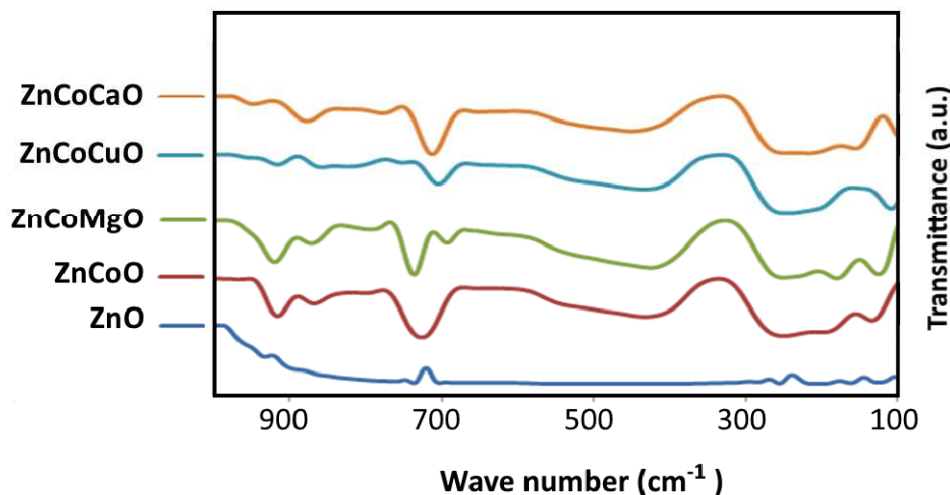


شکل ۲. نمودارهای DRS مربوط به نمونه‌های اکسید روی خالص و اکسیدروی آلیش شده با یون‌های مختلف

۳-۳- آنالیز Far-FTIR

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 آلییده شده استفاده شده است. طیف Far-FTIR نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. عموماً پیوند بین عناصر غیر آلی در فرکانس های زیر 800 cm^{-1} می‌باشد. باندهای برجسته مشاهده شده در حدود 100 cm^{-1} و 180 cm^{-1} برای نمونه‌های آلییده شده ناشی از ارتعاش کششی پیوند Zn-O در نظم تتراهدرال می‌باشد. باندهای موجود در حدود 250 cm^{-1} ، باندهای خیلی ضعیف و مختص ارتعاشات کششی پیوندهای Zn-O در نظم اکتاهدرال هستند. نظم تتراهدرال بسیار متداول تر و قوی تر از نظم‌های اکتاهدرال در نمونه‌های تهیه شده هستند. بنابراین، این امر مجدداً ساختار و رتزیتم نمونه‌ها را تایید می‌کند [۴]. وجود باند ضعیف در حدود 100 cm^{-1} تا 150 cm^{-1} نشان می‌دهد که آلیش یون‌های واسطه هیچ اثری بر باند مربوط به نظم اکتاهدرال ندارد. بنابراین یون‌های واسطه فقط در نظم تتراهدرال به جای نظم اکتاهدرال در ZnO جایگزین می‌شوند. فرکانس‌های باند در حدود 240 cm^{-1} تا 250 cm^{-1} مختص ارتعاشات کششی نامتقارن گروه C=O ناشی از اسیدیته لوئیس هستند، درحالی‌که باند در حدود 440 cm^{-1} تا 450 cm^{-1}

۴۵۰ به ارتعاشات کششی نا متقارن گروه C=O ناشی از اسیدیته برونستد نسبت داده می‌شوند. مولکول‌های CO₂ موجود در الکل و هوا مسئول باندهای ۷۱۰ cm⁻¹ تا ۷۲۰ cm⁻¹ هستند. فرکانس‌های باند در حدود ۷۹۰ cm⁻¹ تا ۸۱۰ cm⁻¹ و ۸۹۰ cm⁻¹ تا ۹۰۵ cm⁻¹ به ترتیب به دلیل خم شدن پیوند C-H و کشش پیوند C-H منعکس شده‌اند. چنین باندهایی به عنوان آلودگی در نمونه در نظر گرفته نمی‌شوند. این باندهای ارتعاشی نمایانگر گروه‌های جذبی روی سطح نانوبلورک‌ها هستند. در این طیف قله‌های جذب عریض در حدود ۹۶۵ cm⁻¹ تا ۹۷۵ 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 ZnO, ZnCoO, ZnCoMgO, ZnCoCaO و ZnCoCuO

۳-۴- مطالعه و بررسی خواص مغناطیسی

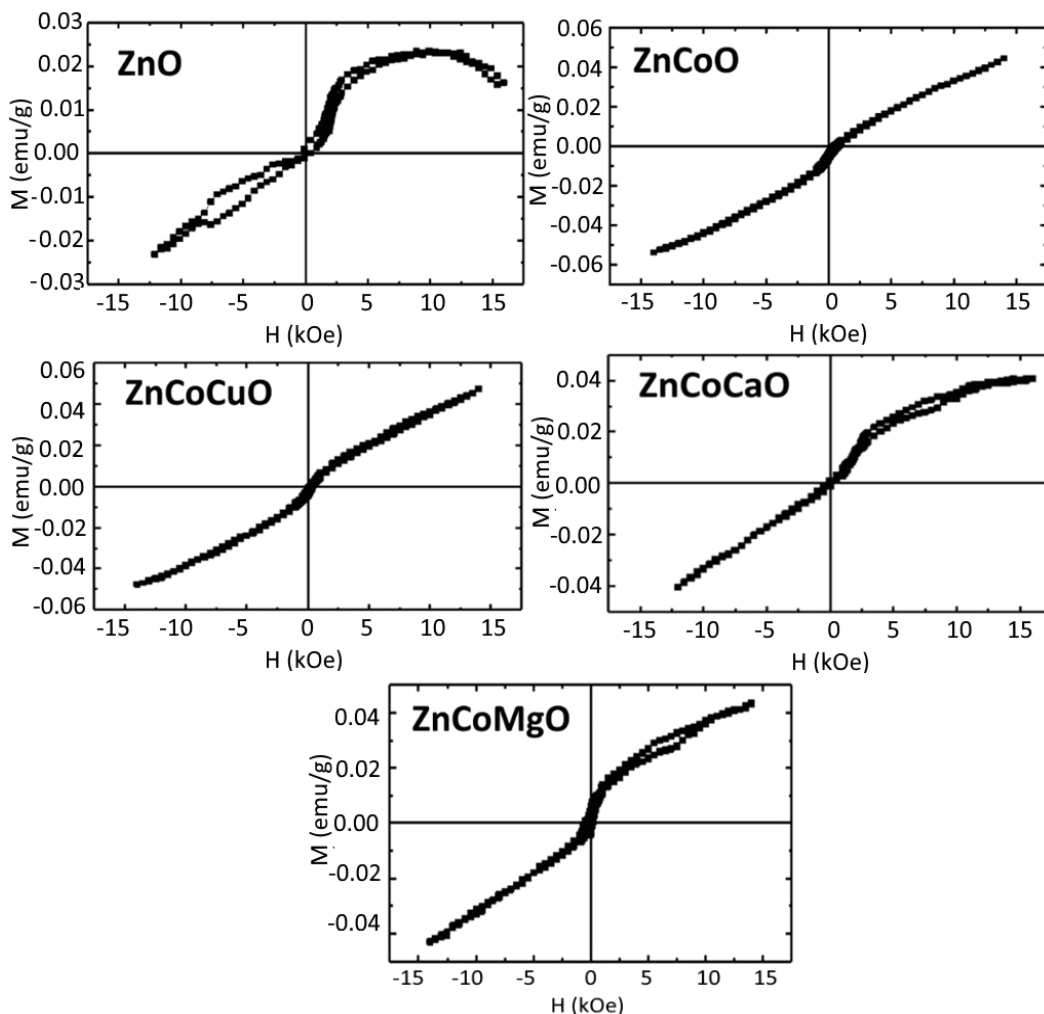
طبق مطالعات انجام شده، نانوذرات نسبت به سایر نانوساختارها مثل نانو میله‌ها و میکرودیسک‌ها و غیره، مغناطش اندکی بالاتر دارند. فرض شده است که ظهور عیوب شبکه کنترل نشده می‌تواند حامل‌هایی برای رفتار فرو مغناطیسی تولید کند. اخیراً پنی گری (Panigrahy) و همکاران ارتباط و همبستگی روشنی را بین بروز عیوب و مغناطش نانو میله‌های اکسید روی گزارش دادند [۱۷]. براساس مطالعات انجام شده، این احتمال وجود دارد که جاهای خالی اکسیژن در شبکه نانوساختارهای اکسید روی، ممان‌های 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 ZnCo منحنی M-H در شکل ۴ نشان دهنده رفتار فرومغناطیس با حلقه هیستریزس نزدیک میدان می‌باشد. مرکز حلقه هیستریزس 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 نانوذرات اکسید روی آرایش شده با کبالت وجود دارد. بعضی از آن‌ها عبارتند از: تشکیل فاز ثانویه از خوشه‌های فلز Co در شبکه ZnO، افزایش دانسیته حامل بار آزاد ناشی از آرایش یون‌های Co²⁺ در ZnO و ایجاد جاهای خالی اکسیژن و عیوب ناشی از ناخالصی مثل عنصر آلیبده شده در زمینه اکسید روی. اما در نمونه ZnCo هیچ گونه تشکیل فاز ثانویه با توجه به نتایج XRD و Far-FTIR از فلز Co مشاهده نشده است. نتایج XRD و Far-FTIR، تنها تشکیل فاز منفرد ساختار رتزیت ZnO 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 الحاق یون‌های Co²⁺ به مکان‌های Zn²⁺ در شبکه ZnO، به جای تشکیل خوشه‌های فلزی Co می‌باشد [۸، ۱۵].

یکی دیگر از دلایل ظهور فرومغناطیس در نانو ذرات ZnO آلیبده شده با Co، وجود عیوبی مانند جای خالی یا بین‌نشینی Zn و

O می‌باشد. تعامل تبدالی بین عنصر آلیایده شده Co و عنصر میزبان Zn یا O نیز مسئول رفتار فرو مغناطیس دمای اتاق در نانو ساختارهای ZnO آلیایده شده با Co می‌باشد. همان طور که غلظت Co در ZnO افزایش می‌یابد، تعامل قوی‌تری بین یون‌های Zn^{2+} و Co^{2+} اتفاق می‌افتد. بنابراین، مغناطش 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 مغناطیس دمای اتاق مشاهده شده برای نمونه‌های تهیه شده می‌تواند برای کاربردهای اسپینترونیک مورد استفاده قرار گیرد [۸، ۱۵، ۱۸].

همچنین در منحنی M-H نمونه ZnCoCu دیده می‌شود که نمونه ZnO آلیایده شده با (Cu,Co) رفتار فرومغناطیسی ضعیفی را نشان می‌دهد. در حالی که نمونه ZnCo رفتار هیستریزیس مغناطیسی با مغناطش اشباع نزدیک به 0.02 emu/gm را نشان می‌دهد. همچنین مشخص شده است که نمونه ZnCoCu یک روند غیر اشباع را با تقریباً یک افزایش خطی در مغناطش با میدان مغناطیسی نشان می‌دهد و مقدار ممان‌های مغناطیسی کمتر از نمونه ZnCo می‌باشد. لین و همکارانش [۱۹] نشان دادند که مقدار مغناطش نمونه هم‌آلیایش مس-کبالت به مقدار ماده آلیایده 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 هم‌آلیایده باشد و همانطور که در تحقیق انجام شده توسط لین [۱۹] هم دیده شد، فقط مقادیر بحرانی آلیایده می‌تواند سبب تغییر در خواص مغناطیسی شود. البته شایان ذکر است که هم‌آلیایده سبب تغییر در گاف انرژی شده است.



شکل ۴- منحنی M-H نمونه های خالص و آلیایده 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 هم‌آلاینده به ترکیب آن آلاینده‌های مس، منیزیم و کلسیم اضافه گردید. در آنالیز پراش اشعه ایکس با توجه به مقدار کم آلاینده فاز ناخالصی در نمونه‌ها مشاهده نشد. البته آنالیز طیف‌سنجی فرورسرخ نیز این موضوع را تایید نمود. در همه نمونه‌ها پیک مشخصه مربوط به ارتعاش M-Zn-O در محدوده 400 cm^{-1} مشاهده گردید. مشاهده شد که انرژی شکاف باند برای تمامی نانوذرات اکسید روی سنتز شده در نتیجه آرایش این عناصر کاهش می‌یابد. البته این کاهش در نتیجه آرایش 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 هم‌آلاینده 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. Fabbiyola, 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. Sucheana, 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. Srekanth, 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 emu / 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.