

بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات اکسید روی آلایش یافته با مس و آهن

بهرام زهی پور، محمدرضا سائری* و ابراهیم شریفی

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

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۳/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۴/۳۱)

چکیده: در این پژوهش نانوذرات اکسید روی نیمه هادی آلایش یافته با عناصر مس و آهن به روش هم رسوبی معکوس سنتز گردیده و خواص الکتریکی و مغناطیسی آن‌ها بررسی شده است. بررسی نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس نانوذرات اکسید روی آلایش یافته، نشان داد که ذرات با خلوص بالایی تولید شده‌اند و حضور آلاینده‌ها با وجود ایجاد تغییراتی در اندازه بلورکها، تغییری در ساختار شش وجهی اکسید روی ایجاد نمی‌کنند. همچنین به کمک تصاویر دریافتی از بررسی با میکروسکوپ الکترونی، مورفولوژی و سایز نانوذرات در حدود ۲۵ نانومتر به دست آمد. علاوه بر این به کمک آنالیز طیف سنجی فرابنفش انعکاسی صورت گرفته، شکاف باند و خواص نوری و الکتریکی نانوذرات اکسید روی آلایش یافته با آلاینده‌های مس و آهن بررسی گردیده و نتایج نشان داد که با افزودن آلاینده مذکور این خواص بهبود یافته است. نهایتاً با کمک آنالیز خواص مغناطیس، خواص مغناطیسی این نانوذرات بررسی شد و یافته‌ها نشان از خاصیت فرومغناطیسی مناسب این ذرات داشت. بررسی همه نتایج به دست آمده نشان‌دهنده موفقیت روش سنتز هم رسوبی معکوس با استفاده از سورفکتانت غیر یونی اسپن ۸۰ در تولید نانوذرات اکسید روی آلاینده توسط مس و آهن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، آلایش، هم رسوبی معکوس، شکاف باند، مس، آهن.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: saeri_mohammad@yahoo.com

Evaluating Electrical and Magnetic Properties of Copper- and Iron-Doped ZnO Nanoparticles

B. Zehipour, M.R. Saeri* and I. Sharifi

Materials Engineering department, faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

ABSTRACT

In this research, zinc oxide semiconductor nanoparticles doped with copper and iron elements were synthesized by the reverse co-precipitation method and their electrical and magnetic properties were investigated. The results of XRD analysis of ZnO nanoparticles showed that high-purity nanoparticles were produced, and the presence of the added dopants did not change the hexagonal structure of zinc oxide despite the slight changes in crystallite size. Besides, the results of the FESEM analysis revealed the morphology and the size of 25 nm for the nanoparticles. Furthermore, the results of PL and DRS-UV analysis showed that the band gap and optical and electrical properties of the dopant zinc oxide nanoparticles have been enhanced compared to the zinc oxide. Finally, the magnetic characteristics of these nanoparticles was investigated using the VSM analysis, and the results showed appropriate ferromagnetic properties. In conclusion, the results demonstrate the success of the reverse co-deposition method by using a non-ionic surfactant (Span 80) in the production of Cu²⁺-doped and Fe²⁺-doped ZnO nanoparticles.

Keywords: Zinc Oxide, Doping, Reverse coprecipitation, Band Gap, Copper, Iron.

۱- مقدمه

در چند سال اخیر تحقیقات نظری و تجربی گسترده‌ای در رابطه با خواص گوناگون این ماده انجام شده است. برای افزایش حامل‌های بار در نیمه هادی به آن ناخالصی اضافه می‌کنند، در صورتی که نیمه هادی غیرذاتی با آلییدن نیمه هادی چهار ظرفیتی با یک عنصر سه یا پنج ظرفیتی پدید می‌آید. نیمه هادی‌های غیرذاتی به دو دسته تقسیم می‌شوند. نیمه هادی نوع-p که در آن تعداد جای خالی بیش‌تر است و نیمه هادی نوع-n که در آن تعداد حامل‌های بار بیش‌تر است. ترکیبات دوتایی مانند گروه‌های III-V و II-VI توسط دو آرایش تتراهدرال که وابسته به زاویه ظرفیتی شکل گرفته و شعاع اتمی نسبی است شکل می‌گیرد. به‌عنوان مثال می‌توان عناصری از گروه III را با عناصر گروه V ترکیب کرد و نیمه هادی ترکیبی III-V را مانند GaAs و GaN و یا ترکیب گروه II-VI مانند ZnO و ZnS را ایجاد کرد. ماهیت یونی باعث تغییرات قابل توجهی در خواص نیمه هادی‌ها می‌شود. اثر متقابل بین یونی و گاف انرژی باعث تغییرات اساسی در ساختار باند الکترونیکی نیمه هادی‌ها می‌شود. همچنین، می‌توان گفت که بیش‌تر ترکیبات نیمه

هادی‌های گروه II-VI دارای شکاف باند بزرگ‌تر از یک الکترون ولت هستند. شکاف باند پهن در گروه ترکیبی II-VI نیمه هادی‌ها کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه صفحات نمایشگر، لیزر، سلول‌های خورشیدی و ادوات الکترونیک دارد (۱). تحقیقات در مورد ZnO همچنان ادامه دارد، و مشکلاتی مانند تولید ZnO نوع-p که تا کنون توسعه دستگاه‌ها را متوقف کرده‌اند، برطرف می‌شوند. بنابراین ما به آینده‌ای نزدیک‌تر می‌شویم که در آن ZnO یک بخش قابل قبول و غیرمستقیم از بسیاری از دستگاه‌های کاربردی خواهد بود (۲). اکسید روی یک ماده نیمه هادی با شکاف باند مستقیم و گسترده‌ای است که دارای خواص امیدوارکننده برای الکترواپتیک، الکترونیک شفاف، دستگاه‌های مبتنی بر اسپینترونیک و کاربردهای سنسور است. علاوه بر کاربردهای فراوان ZnO پلی کریستالی، این ماده به دلیل داشتن کاربرد در نیمه هادی‌های مغناطیسی رقیق شده بسیار مورد توجه قرار گرفته است، اکسید روی با آلیش عناصر واسطه خواص فرومغناطیسی پیدا می‌کند و در مقایسه با دیگر نیمه هادی‌های مغناطیسی رقیق شده دمای کوری نسبتاً بالایی دارد (۲ و ۳).

از نظر ترمودینامیکی، مس محدودیت حل شدن تعادلی در ZnO دارد و از لحاظ الکتروسرامیکی در صورتی که جایگزین Zn موجود در ساختار اکسید روی شود، می تواند به عنوان پذیرنده عمل کند. عناصر گروه IB جدول تناوبی (Cu, Ag, Au) و (Rg) انرژی پایدارتری برای مکان های جایگزین در مقایسه با مکان های بین نشینی نشان می دهند و بنابراین عیوب اتم های بین نشین جبران می شود. با این حال، انرژی یونیزاسیون عناصر گروه IB معمولاً بزرگ هستند و به همین دلیل ایجاد نوع p نیمه هادی در ساختار اکسید روی مشکل است. اکسید روی آلایش یافته توسط مس (CZO) با توجه به پتانسیل Cu برای اصلاح و بهبود خواص اکسید فلزی در کاربردهای پیشرفته، مطالعه شده و مورد مطالعه قرار گرفته است. CZO در سلول های خورشیدی نقطه کوانتومی، دیودها، دیودهای نشر نور، سنسورهای گاز، فوتوکاتالیست ها قابلیت استفاده دارد و نیز خواص آنتی باکتریال و نیمه هادی مغناطیسی دارد. مطالعات نشان داده اند که اتم مس یک ماده مؤثر برای ZnO برای افزایش خواص مغناطیسی، الکتریکی و نوری آن است (۹-۷).

روش های مختلف مرسوم سنتز اکسید روی آلایش یافته با مس یعنی میکرومولسیون، هیدروترمال، کندوپاش، هم رسوبی، سل-ژل و سونوشیمیایی برای تهیه مس اکسید روی آلایش یافته گزارش شده است (۱۱-۹). مین فو و همکاران (۹)، برای اولین بار در سال ۲۰۱۱ به روش سل ژل اقدام به تهیه نانوذرات اکسید روی آلایش یافته با مس کردند. میزان آلایش در آزمایش آن ها ۵/۰ درصد بود که با روش های مختلف آنالیز، XRD برای مشخص کردن نمونه های اکسید روی آلایش یافته با مس استفاده شد. همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی برای تخریب متیل نارنجی تحت اشعه UV مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که اندازه کریستال نانوذرات ZnO و اکسید روی آلایش یافته با مس با فاز وورتریت ۳۲ و ۲۸/۵ نانومتر است که نشان می دهد که آلایش مانع رشد دانه های کریستالی می شود. کانگ لئو و همکاران (۱۲) در سال ۲۰۱۷، خواص و سطح انرژی کریستال های نانوذرات اکسید روی با آلایش مس (CZO) سنتز

علاوه بر این، از مزیت های مهم این ماده، چند کاربردی بودن آن است. به علت داشتن فوتورسانش سریع و بزرگ در حسگرهای نوری استفاده می شود، وقتی با عناصری مثل Ga و Al آلایش داده می شود تولید یک اکسید هادی شفاف می کند، با آلایش Li و Mg خاصیت فروالکتریکی پیدا می کند و نهایتاً وقتی با عناصر فلزات واسطه مثل Fe, Cr, Mn, Co آلایش می شود یک نیمه رسانای مغناطیسی می شود که در ابزارهایی مبتنی بر اسپینترونیک بسیار کاربرد دارد (۴). در حالی که ZnO به راحتی می تواند به صورت نوع-n ساخته شود (نیمه هادی ذاتی نوع n)، متأسفانه، آلایش ZnO با یون های فلزی به صورت نوع p بسیار دشوار است. تا به امروز، تحقیقات جالبی بر استفاده از گروه های I (Li و Na)، گروه (Sb, As, P, V, N) و گروه های (Bi) و گروه های (Cu, IB, Ag) یا عناصری که با هم آلایش پیدا می کنند (P-Ga, Li-N, Zr-N, P-N, In-N, Ga-N, Al-N, N-As)، و به عنوان آلایندة نوع p استفاده می شود، انجام شده است. با این حال، موفقیت های محدودی به دست آمده است. پایداری و قابلیت اطمینان اکسید روی نوع p، هنوز هم یک چالش بزرگ است، و بدون اشاره به مسائل مربوط به تجاری سازی برای هر دستگاه اپتوالکترونیک مبتنی بر اکسید روی مفید است. با این وجود، به موازات آزمایشات، برخی از نظریه ها برای توضیح نامتقارن آلایش ZnO توسعه داده شده است. به طور خلاصه، دشواری آلایش نوع-p می تواند به دلایل کم بودن حلالیت مواد افزودنی و تشکیل رسوب، جبران عیوب ذاتی، سطح پذیرنده عمیق و شکل گیری ساختارهای پایدار باشد (۵). باید توجه داشته باشیم که برخی از این دلایل با هم مرتبط هستند. به عنوان مثال، برای بهبود حلالیت آلایندة پذیرنده، یک محیط رشد غنی Zn ایده آل خواهد بود. با این حال، زیست رشد غنی Zn می تواند جای خالی اکسیژنی در ZnO تولید کند، که منجر به احتمال افزایش جبران عیوب می شود. برای غلبه بر این چالش ها، روش های جدید آلایش که شامل مهندسی نقص و شکاف باند، آلایش نامتعادل و تکنیک های آلیاژی هستند، دنبال شده است (۶).

سپس محلول را به مدت دو ساعت روی همزن مغناطیسی نگه داشته می‌شود. سپس محلول سود (NaOH) با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آن تیتراژ می‌شود. در ادامه، با اندازه‌گیری لحظه به لحظه pH محلول تا رسیدن به pH=12 تیتراسیون ادامه می‌یابد. پس از آن با استفاده از کاغذ صافی رسوب داده شده جدا می‌شود. بعد از شست‌وشوی پنج مرحله‌ای رسوب با آب و الکل، به منظور خشک کردن، رسوب درون آون و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. با جمع‌آوری رسوب اکنون رسوب جهت کلسینه کردن آماده می‌شود.

ساختار فازی اکسید روی آلایش‌یافته با مس به کمک تکنیک پراش پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه (Philips Xpert-MPD, $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406$) بررسی گردید. از دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش انعکاسی نفوذی^۳ DRS-UV مدل (SHIMADZU (UV-1800) به منظور بررسی گاف انرژی استفاده شد. به منظور بررسی شکل و ظاهر ذرات نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ (FESEM, PHILIPS XL30) استفاده گردید. دستگاه وزن‌سنج حرارتی^۵ TG/DTA برای اندازه‌گیری تغییرات وزن و اختلاف دمایی بین نمونه و مرجع در برنامه حرارتی داده شده، به صورت همزمان استفاده شد. همچنین خواص مغناطیسی توسط دستگاه بررسی خواص مغناطیسی^۶ مغناطیس کویر کاشان اندازه‌گیری شد.

شده در درصدهای مختلف یون Cu با استفاده از روش سل-ژل را مورد ارزیابی قرار دادند. کریستال‌های مختلف CZO با Zn-OH و Cu-OH به عنوان پیش‌سازها در واکنش سل-ژل در محلول‌های پایه سنتز شدند. خواص نمونه‌های CZO سنتز شده مشخص شد و سطح انرژی نمونه‌ها تعیین شد. نتایج نشان داد که اندازه دانه و انرژی شکاف باند از بلورهای CZO کاهش یافت، زیرا نسبت Cu در ZnO افزایش یافت. حجم شبکه کریستال CZO در حضور Cu از شکل طبیعی اکسید روی خارج شده است. کم‌ترین مقاومت نمونه‌های CZO برای نمونه CZO با افزودن سه درصد Cu تعیین شد.

در تحقیق حاضر از روش جدید هم‌رسوبی نانوذرات اکسید روی آلایش‌یافته با عنصر مس و همچنین عنصر آهن استفاده گردید و همچنین تأثیر آلایش عناصر فلزات واسطه ساختاری، نوری و مغناطیسی این ترکیبات بررسی شده است. تحلیل نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری خصوصیات مختلف و نیز تأثیر آلایش عناصر مس و آهن بر خواص مغناطیسی نمونه‌ها با آنالیز پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی بازتابی، تصویربرداری از نانوذرات اکسید روی آلایش‌یافته با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، و نمودار مغناطش بر حسب میدان نمونه‌ها بررسی گردید.

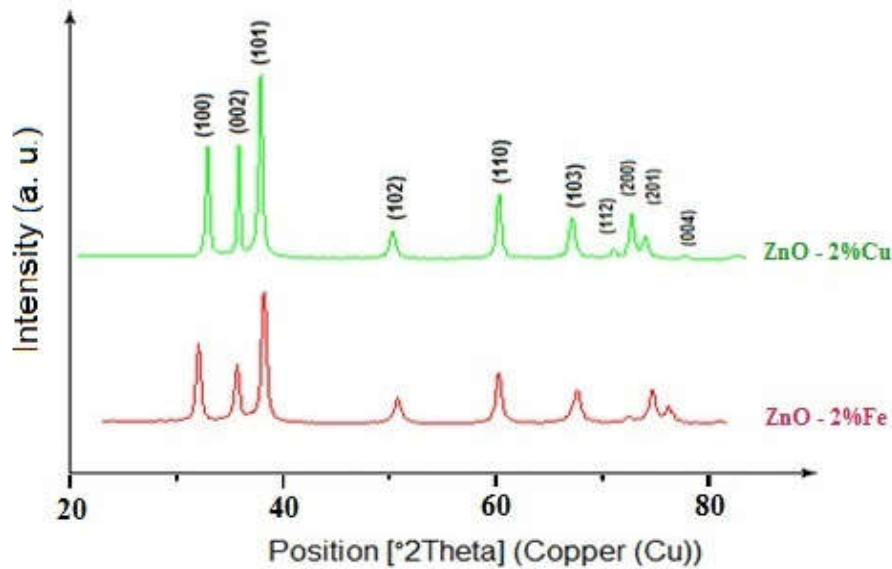
۲- مواد و روش‌ها

جهت تهیه نانوذرات اکسید روی آلایش‌یافته با عناصر مس و آهن توسط روش هم‌رسوبی معکوس به ترتیب از مواد اولیه نیترات روی آبدار ($(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$)، کلرید مس آبدار ($(CuCl_2 \cdot 6H_2O)$) و کلرید آهن آبدار ($(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$)، شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد. در اولین مرحله جهت تهیه اکسید روی با میزان دو درصد آلایندگی، محلول ۲۰ میلی‌مولار از نیترات روی و کلرید مس (و آهن) را تهیه کرده و دو میلی‌مول از سورفکتانت غیریونی اسپن ۸۰ را در ۱۰ میلی‌لیتر الکل مخلوط کرده و پس از سونیکیت کردن درون محلول اولیه با دمای ۷۰ درجه روی استیرر اضافه می‌گردد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

به منظور آنالیز فازی در مورد بررسی اثر افزودن آلایندگی‌های مس و آهن در میزان دو درصد، نمونه‌های اکسید روی در دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت حرارت داده شدند. شایان ذکر است که این دمای کلسینه، براساس نتایج آزمون DTA و مکمل آن نتایج آزمون TGA دمای مناسب برای کلسیناسیون به دست آورده شده بود. الگوی پراش پرتوی ایکس اکسید روی دوپ شده با مس و آهن سنتز شده در دمای ۴۷۰ °C در شکل (۱) نشان داده شده است، و با کمک نرم افزار بررسی‌های فازی



شکل ۱- نمودار XRD از نمونه اکسید روی آلاینش یافته با دو درصد مس و دو درصد آهن.

ناخالصی در این ساختار دیده نشده و این مهم نشان از حلالیت کامل مس در اکسید روی می باشد.

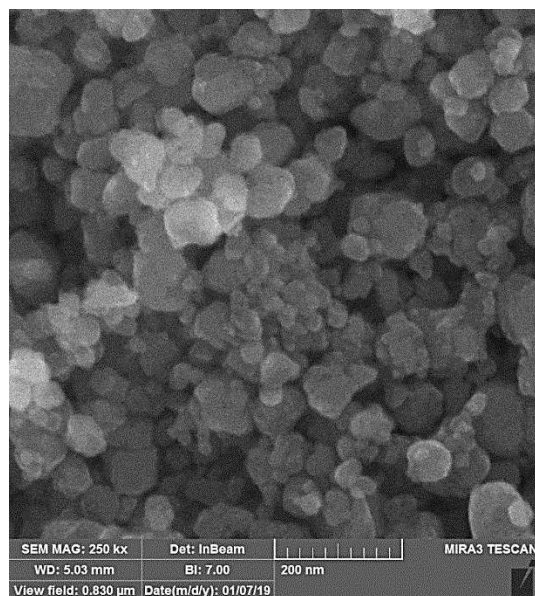
۳-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FESEM) در شکل (۲)، اندازه و شکل ذرات را در دو نمونه نانوذرات اکسید روی آلاینش یافته با مس و آهن را نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود، مورفولوژی شش ضلعی که یکی از مشخصه های نانوذرات اکسید روی می باشد به وضوح در تمامی نمونه ها دیده می شود. این امر دلالت بر تشکیل فاز ورتزیت دارد. سایز نانوذرات ساختار اکسید روی در یک رنج خاص برای هر اکسید روی آلاینش یافته در محدوده ای بین ۱۵ تا ۵۰ نانومتر است که روش حاضر می توان گفت برای دست یابی به نانو ساختارهای اکسید روی روش نسبتاً مناسبی خواهد بود.

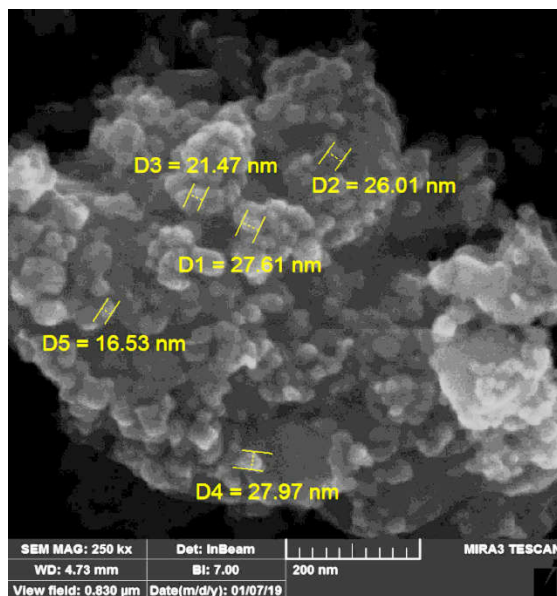
در این شکل ها چهار سایز نانوذرات بین ۲۰ تا ۵۰ نانومتر است. در بزرگ نمایی کم تر دیده شد که عملاً پودر سنتز شده شامل کلوخه هایی می شوند که در واقع از به هم پیوستن این نانوذره شکل گرفته اند. به علاوه با تغییر نوع آلاینده افزوده شده به اکسید روی، مورفولوژی ذرات آن بدون تغییر باقی مانده است.

و ساختاری بر روی پودر سنتز شده انجام شد. با کمک نرم افزار Xpert مشخص شد، پیک های مشاهده شده شامل پیک های اصلی اکسید روی می باشد. در پراش اشعه ایکس، طیف نمونه های اکسید روی آلاینش یافته دارای پیک های تیز و قوی است. همچنین هیچ گونه پیک ناخالصی در آن مشاهده نمی شود. لذا این طیف، می تواند نشان از خلوص بالای نمونه ها و بلورینگی خوب آن ها باشد. همان طور که در شکل (۱)، مشخص است پیک های شاخص مربوط به صفحه های کریستالی (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) اکسید روی می باشد. این پیک ها با توجه به استاندارد JCPDS شماره کارت ۳۶-۱۴۵۱ منطبق بر فاز کریستالی ورتزیت اکسید روی است (۱۳).

با توجه به شکل، در مورد فازهای به دست آمده در نانوذرات اکسید روی آلاینش یافته با مس سنتز شده و کلسینه شده در دمای ۴۷۰ °C، باید به این نکته توجه داشت که قطعاً صد در صد فازها متعلق به فاز اکسید روی شش وجهی می باشد. در مورد اکسید روی آلاینش یافته با دو درصد مس در میزان دو درصد همان طور که در گراف این نانوذرات مشخص است تمام صفحات کریستالی که در مورد ساختار ورتزیت نمایان می شود نیز در این نمونه ظاهر شده است و عملاً و هیچ گونه قله



ب



الف

شکل ۲- تصویر FESEM نانوذرات اکسید روی آرایش یافته با الف) مس و ب) آهن.

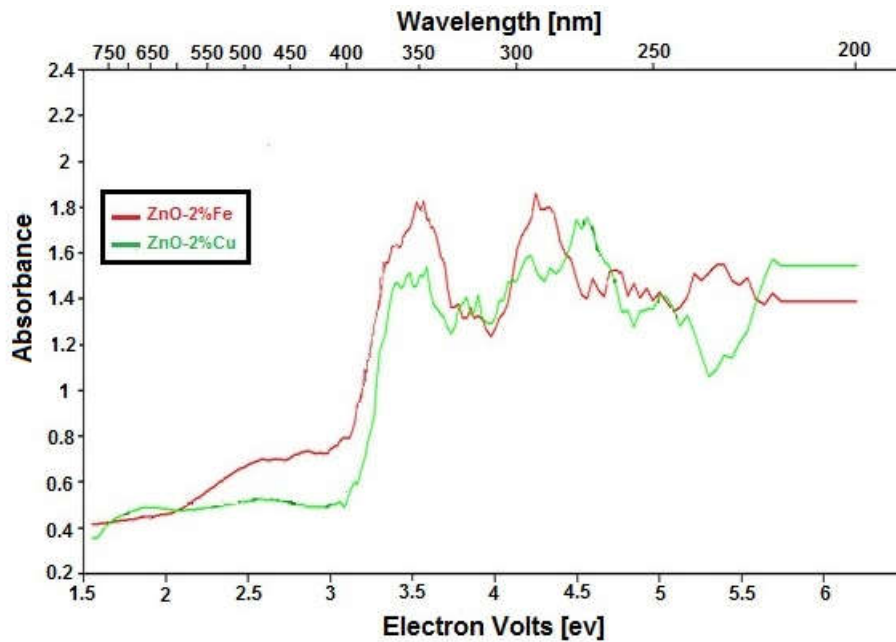
محاسبه شده است. شکل (۴- الف) تغییرات شکاف باند بر حسب بازتاب فوتون برای اکسید روی آرایش یافته با مس را نشان می‌دهد و با رسم مماس بر منحنی مقدار شکاف باند این نانوذره در حدود سه الکترون ولت به دست می‌آید که نسبت به اکسید روی خالص کم‌تر می‌باشد. در قسمت ب همین شکل، مقدار شکاف باند نانو ذره اکسید روی آلاینده شده با دو درصد آهن را نشان می‌دهد. مقدار شکاف باند $2/9$ الکترون ولت است و طول موج برانگیختگی این ترکیب حدود 375 نانومتر گزارش شده است. که این مقدار نسبت به آلاینده مس در میزان یکسان و سنتز شده به روش مشترک کم‌تر بوده و خواص این نیمه هادی نسبت به اکسید روی آرایش یافته با مس بهتر گزارش شد.

در جدول (۱) مقادیر انرژی شکاف باند نانوذرات اکسید روی با دو نوع آلاینده آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقدار انرژی شکاف باند نانوذرات مربوط به اکسید روی با افزودنی مس بیش‌تر از مقدار آن برای اکسید روی با افزودنی آهن می‌باشد. که با توجه به مقدار الکترونگاتیویته و عدد اتمی عناصر آلاینده، این رفتار الکتریکی لایه ظرفیت و لایه

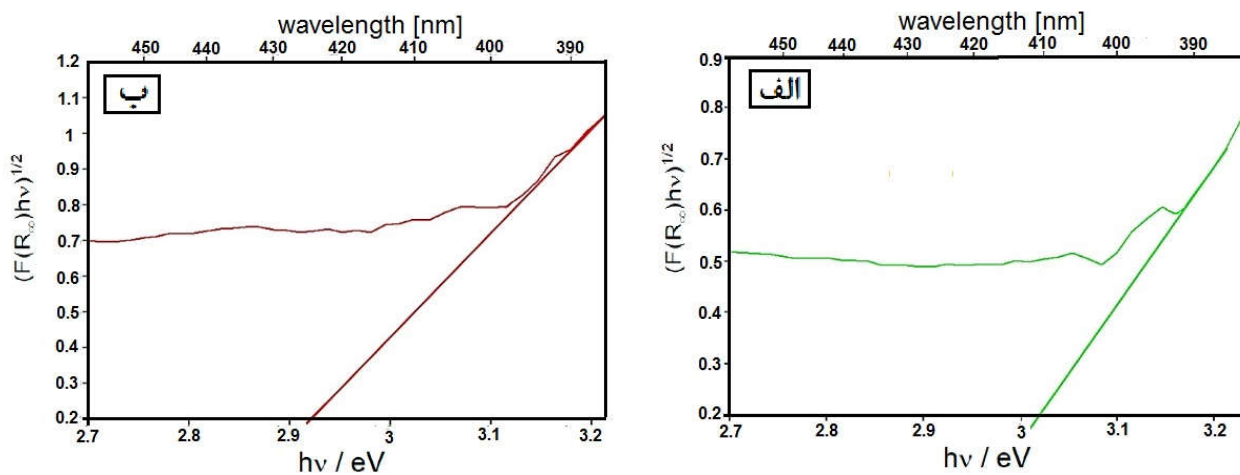
۳-۳- آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش انعکاسی نفوذی
برای بررسی اثر آلاینده‌های مس و آهن بر ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات اکسید روی آرایش یافته و به ویژه شکاف باند از طیف‌سنجی فرابنفش انعکاسی نفوذی (DRS-UV)، استفاده شده است. شکل (۳) نشان‌دهنده منحنی انرژی بر حسب بازتاب می‌باشد. در این منحنی با کمک رابطه و روشی موسوم به روش تاک به محاسبه شکاف باند و بررسی مقدار شکاف باند نانوذرات مختلف اکسید روی آرایش یافته پرداخته می‌شود (۱۴). در این روش با رسم خط مماس بر منحنی اقدام به مقدار شکاف باند محاسبه می‌شود.

همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌گردد، میزان شکاف باند اکسید روی آرایش یافته با مس نسبت به ذرات آرایش یافته با آهن کمی بیش‌تر می‌باشد که به دلیل وجود عنصر مس در برخی جایگاه‌های روی است. این مقدار از اکسید روی خالص کم‌تر شده و به نزدیک سه الکترون ولت رسیده است.

بر اساس گزارش اخیر جورج و همکاران (۱۵) برای نانومیله‌های اکسید روی ساخته شده به روش هیدروترمال، مقدار شکاف باند ZnO خالص برابر با $3/12$ الکترون ولت



شکل ۳- نمودار تعیین شکاف باند با کمک آنالیز طیفسنجی فرابنفش انعکاسی نفوذی (DRS) در اکسید روی آرایش یافته به صورت مجزا با عناصر Cu و Fe.



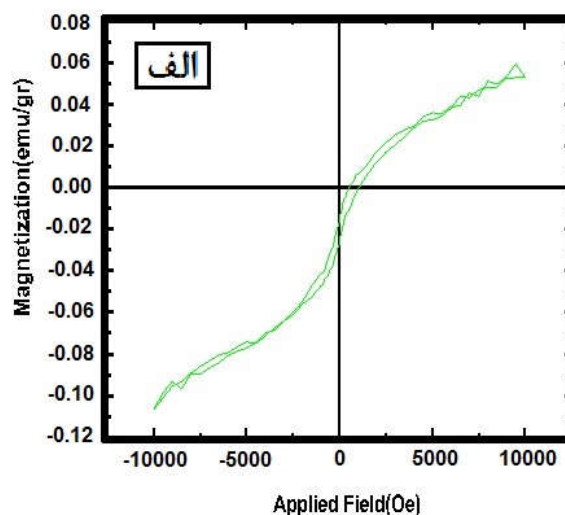
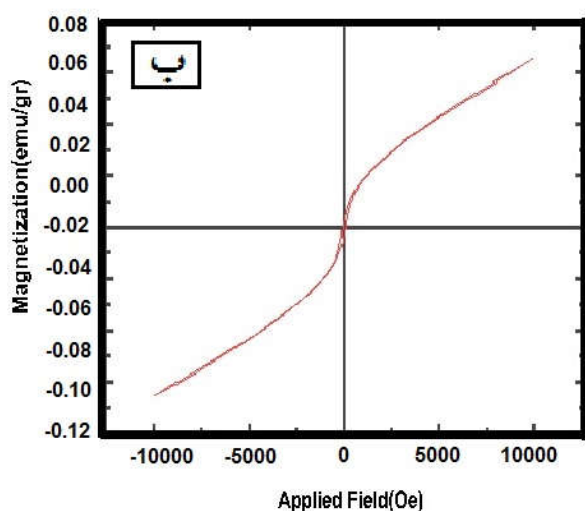
شکل ۴- شکاف باند نیمه هادی اکسید روی آرایش یافته با الف) مس و ب) آهن.

الکترون و لایه سوم ناقص دارد، هنگام قرار گرفتن در جایگاه روی در ساختار اکسید روی با توجه به این که لایه سوم آن مستعد جابجایی بیش تر الکترون بوده در نتیجه انرژی شکاف باند آن نسبت به اکسید روی آرایش یافته با مس کم تر بوده و خواص این نوع نیمه هادی نسبتاً ارتقاء یافته و به مقدار ۲/۹ الکترون ولت می رسد. در مقایسه این نتایج با سایر پژوهش ها

هدایت نانوذرات قابل بررسی است. همان طور که می دانیم عدد اتمی عنصر مس ۲۹ بوده و در لایه ظرفیت خود (لایه چهارم الکترونی) تنها یک الکترون دارد که با جایگزینی در جای اتم روی و تغییر در لایه های الکترونی ساختار اکسید روی باعث تغییر خواص این نیمه هادی می شود. در مورد آلایندة آهن نیز با توجه به عدد اتمی ۲۶ که در لایه الکترونی آخر خود یک

جدول ۱- شکاف باند نمونه‌های سنتز شده اکسید روی آلاینده‌های مس و آهن در دو درصد در مقایسه با نتایج سایر پژوهش‌ها

منبع	انرژی شکاف باند (eV)	ترکیب نانوذره
-	۳/۰۲	ZnO-2%Cu
-	۲/۹۰	ZnO-2%Fe
[۱۶]	۴/۱۶	ZnO-1%Cu
[۱۷]	۳/۰۸	ZnO-2%Cu
[۱۸]	۲/۹۰	ZnO-5%Cu
[۱۸]	۲/۳۷	ZnO-5%Fe
[۱۹]	۳/۳۴	ZnO-5%Fe



شکل ۵- منحنی‌های M-H در دمای اتاق مربوط به اکسید روی آلاینده‌های مس و آهن (الف) و (ب) آهن.

در شکل پیداست برای همه نمونه‌ها حلقه پسماند داریم که نشان می‌دهد در همه نمونه‌ها، تغییر مغناطش با تغییر نوع آلاینده به دلیل تغییر اتم‌ها و این‌که خاصیت مغناطیسی این اتم‌ها متفاوت است، بوده و علاوه آن با تغییر شعاع اتمی، فاصله بین یون‌های جانشین از فاصله میانگین بین یون‌های اتم روی تغییر کرده و خاصیت مغناطیسی را تحت و شعاع قرار دهد.

همان‌طور که در شکل (۵-الف) که مربوط به نانوذرات اکسید روی آلاینده‌های مس می‌باشد دیده می‌شود، با توجه به خواص دیامغناطیسی اتم مس، این اتم با قرارگیری در ساختار اکسید روی رفتار فرومغناطیسی اکسید روی را تغییر چندانی نمی‌دهد. در قسمت ب همین شکل که مربوط به نانوذرات

می‌توان دریافت که یون آهن منجر به کاهش بیش‌تر گاف انرژی در مقایسه با یون مس به‌عنوان آلاینده می‌شود.

خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید روی آلاینده‌های Cu^{2+} به روش هم‌رسوبی معکوس با کمک سورفکتانت غیر یونی اسپن ۸۰ از طریق مطالعه طیف مغناطش بر حسب میدان توسط دستگاه VSM بررسی و منحنی مغناطش بر حسب میدان در دماهای محیط در شکل (۵) رسم شده‌اند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با تغییر نوع آلاینده میزان مغناطش ماده تغییر می‌کند. دلیل این تغییر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که با اعمال میدان مغناطیسی، ممان‌های مغناطیسی سعی در جهت‌گیری در جهت میدان مغناطیسی را دارند. همان‌طور که

جدول ۲- مقادیر Ms و Mr و Hc روی آلیش یافته با عناصر Fe و Cu در مقایسه با نتایج سایر پژوهش‌ها

منبع	Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	اندازه دانه (nm)	ترکیب
-	۱۰۰	۰/۰۵۲۹۱	۰/۰۰۱۱۷۰	۵۰-۲۰	ZnO-2%Cu
-	۲۵۰	۰/۰۶۵۵۹	۰/۰۰۱۲۳	۵۰-۲۰	ZnO-2%Fe
[۱۶]	۷۴	۰/۰۱۷۰	-	۷۳	ZnO-1%Cu
[۱۷]	۶۵	۰/۰۳	-	۵۰-۳۰	ZnO-2%Cu
[۱۹]	۸۱	۰/۲۱	-	۲۲	ZnO-5%Fe
[۲۰]	۲۲۵	۰/۰۳۹	۰/۰۱	۵۰-۳۵	ZnO-2%Cu

مغناطش اشباع و مقادیر گشتاور مغناطیسی به عوامل متعددی بستگی دارد. لذا می‌توان گفت که نوع یون آلاینده، محیط سنتز، ناهمسانگردی کریستال، و میزان بلورینگی مسئول خواص مغناطیسی مشاهده شده تجربی هستند (۲۰).

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اکسید روی آلیش یافته با مس و آهن به میزان دو درصد با کمک سورفکتانت غیر یونی اسپن ۸۰ به روش هم‌رسوبی معکوس و سپس عملیات کلسیناسیون در دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. سپس به بررسی تأثیر آلیش بر خواص ساختاری، نوری و مغناطیسی آن پرداخته شد. یون‌های مس و آهن با موفقیت در شبکه ZnO بدون ایجاد اختلال در ساختار و ترتیب شش ضلعی و عدم ایجاد ناخالصی وارد شدند. در نتیجه این آلیش کیفیت اپتیکی مواد بهبود یافته و گاف انرژی به ترتیب برای نمونه آلییده شده با مس و آهن به ۳/۰۴ و ۲/۹۰ الکترون ولت رسید. همچنین بر اساس نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی می‌توان اندازه ذرات را در محدوده ۵۰-۲۰ نانومتر در نظر گرفت. اندازه‌گیری‌های VSM نشان می‌دهد که آلیش آهن در نمونه ZnO سبب افزایش میدان پسماندزدا و مغناطش حداکثری ماده می‌گردد. همچنین بر اساس منحنی M-H رفتار فرومغناطیسی در نمونه مشاهده می‌شود. عدم اشباع مغناطیسی حتی پس از اعمال میدان مغناطیسی بسیار بالای ۱۰ کیلو اورستد، انتقال فرومغناطیسی به پارامغناطیس نانوذرات را پیش‌بینی می‌کند. بنابراین، نانوذرات

اکسید روی آلیش یافته با آهن می‌باشد، با توجه به این که اتم آهن خاصیت فرومغناطیسی ذاتی دارد. انتظار می‌رود نسبت به مس با قرارگیری در ساختار اکسید روی رفتار فرومغناطیسی بهتری را بروز دهد که این رفتار با توجه به گراف M-H رسم شده نسبت به آلاینده مس بهتر می‌باشد.

در جدول (۲) مقادیر مغناطش اشباع^۷ (Ms) و مغناطش پسماند^۸ (Mr) و میدان پسماندزدا^۹ (Hc) اکسید روی آلیش یافته با مس و آهن آورده شده‌اند. با توجه به داده‌های این جدول، مقدار نیروی مغناطیس‌زدا یا همان میدانی که جهت از بین بردن خاصیت مغناطیسی در نانوذرات اکسید روی آلیش یافته با آهن بیش‌تر از مس است که می‌تواند به دلیل خواص پارامغناطیس بیش‌تر اتم‌های مس باشد. مقدار مغناطش باقی‌مانده در غیاب میدان برای نانوذرات اکسید روی آلیش یافته با آهن بیش‌ترین مقدار را دارد که به دلیل خاصیت فرومغناطیسی خوب اتم‌های آهن می‌باشد. همچنین مغناطش اشباع برای نانوذرات اکسید روی آلیش یافته با آهن باز هم نسبت به نانوذرات اکسید مس رفتار بهتری را بروز می‌دهند. ری و همکارانش (۱۹) در سال ۲۰۲۱، در تحقیقاتی که بر روی خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید روی آلیش یافته با آهن داشتند نشان دادند که در نتیجه افزودن پنج درصد مولی آهن به اکسید روی مقدار مغناطش از (emu/g) ۰/۰۳ به ۰/۲۱ افزایش می‌یابد که با توجه به مقدار (emu/g) ۰/۰۶۵ برای مقدار دو درصد مولی آهن می‌توان گفت که از تطابق نسبتاً خوبی نتایج این تحقیق برخوردار است. لازم به ذکر است که تغییر در

دانشکده فنی مهندسی و همچنین معاونت پژوهشی دانشگاه در تأمین امکانات و بودجه این پروژه تشکر و قدردانی نمایند.

تضاد منافع

پژوهشگران اذعان دارند نتایج این پژوهش با هیچ شرکت دولتی و غیردولتی و هیچ شخص حقیقی و حقوقی تضاد منافع ندارد.

اکسید روی آلاینده شده با مس و آهن که رفتار فرومغناطیس در دمای اتاق را نشان می دهند می توانند به عنوان یک نیمه هادی مغناطیسی رقیق شده باشند و همچنین ماده مناسبی برای کاربردهای اسپینترونیک باشند.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله، بر خود لازم می دانند که از مدیریت

واژه نامه

1. n-type
2. p-type
3. diffuse reflectance spectroscopy (DRS)
4. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
5. thermogravimetric/differential thermal analyzer (TG-DTA)
6. vibrating sample magnetometer machine (VSM)
7. magnetic saturation (Ms)
8. magnetic hysteresis (Mr)
9. magnetic coercivity (Hc)

مراجع

1. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer International Publishing, Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-23880-7>.
2. V.A. Coleman, C. Jagadish, *Basic Properties and Applications of ZnO*, in: *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures*, Elsevier, 2006: pp. 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4>.
3. C. Liu, F. Yun, H. Morkoç, *Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 16 (2005) 555–597. <https://doi.org/10.1007/s10854-005-3232-1>.
4. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
5. C.H. Park, S.B. Zhang, S.-H. Wei, *Origin of p -type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective*, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 073202. <https://doi.org/10.1103/66.073202>.
6. F. Xiu, J. Xu, P.C. Joshi, C.A. Bridges, M. Parans Paranthaman, *ZnO Doping and Defect Engineering—A Review*, in: 2016: pp. 105–140. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7_4.
7. N. Thaweasaeng, S. Supankit, W. Techidheera, W. Pecharapa, *Structure Properties of As-synthesized Cu-doped ZnO Nanopowder Synthesized by Co-precipitation Method*, *Energy Procedia* 34 (2013) 682–688. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.800>.
8. R. Sonkar, N.J. Mondal, B. Boro, M.P. Ghosh, D. Chowdhury, *Cu doped ZnO nanoparticles: Correlations between tuneable optoelectronic, antioxidant and photocatalytic activities*, *J. Phys. Chem. Solids* 185 (2024) 111715. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111715>.
9. M. Fu, Y. Li, S. Wu, P. Lu, J. Liu, F. Dong, *Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles*, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1587–1591. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.003>.
10. N. khodabande shahraki, I. Sharifi, H. Sharifi, *Synthesis and study of co-doped zinc oxide nanoparticles with copper, magnesium, calcium, and cobalt ions by microemulsion method*, *J. Iran. Ceram. Soc.* 17 (2021) 34–43. <http://jicers.ir/article-1-324-en.html> (accessed May 29, 2024).
11. S. Ahmadpour, I. Sharifi, M. Nilforoushan, *Synthesis and Investigation of Optical and Magnetic Properties of Co-Doped effect on Zinc Oxide Nanoparticles*, *J. Iran. Ceram. Soc.* 17 (2021) 49–57. <http://jicers.ir/article-1-416-en.html> (accessed May 29, 2024).
12. K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, *Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO*, *J. Alloys Compd.* 727 (2017) 792–820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>.
13. A.R. Bhapkar, S. Bhame, *A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions*, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 112553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112553>.
14. R. Torkamani, B. Aslibeiki, H. Naghshara, M. Darbandi, *Structural and optical properties of ZnO nanorods:*

- The effect of concentration and pH of the growth solution, *Opt. Mater. (Amst)*. 127 (2022) 112295. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112295>.
15. N.S. George, S. Anil Kadam, S. Sreehari, L. Maria Jose, Y.- Ron Ma, A. Aravind, Inquest on photocatalytic and antibacterial traits of low composition Cu doped ZnO nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 815 (2023) 140351. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140351>.
16. U. Javed, H.A. Sohail, A. Nazneen, M. Atif, G.M. Mustafa, M.I. Khan, Tuning of Structural, Magnetic, and Optical Properties of ZnO Nanoparticles by Co and Cu Doping, *Solid State Commun.* (2024) 115616. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115616>.
17. R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 1168–1173. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-0041-y>.
18. A.K. Keshari, P. Gupta, M. Singh, ZnO nanoparticles doping with transition metal elements in polymeric and biomacromolecular matrix and their optical evolution, *Opt. Mater. (Amst)*. 111 (2021) 110697. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110697>.
19. S. Roy, M.P. Ghosh, S. Mukherjee, Introducing magnetic properties in Fe-doped ZnO nanoparticles, *Appl. Phys. A* 127 (2021) 451. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04580-z>.
20. R. Bhardwaj, A. Bharti, J.P. Singh, K.H. Chae, N. Goyal, Influence of Cu doping on the local electronic and magnetic properties of ZnO nanostructures, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 4450–4463. <https://doi.org/10.1039/D0NA00499E>.