

ساخت نانو ذرات اکسید روی آلاییده با کبالت به روش سل-ژل و

بررسی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی آنها

منا ابراهیمی فر^۱، ایرج کاظمی نژاد^۲

^۱دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور اهواز، اهواز

^۲گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

چکیده

در این تحقیق نانوذرات اکسید روی آلاییده با کبالت با درصدهای مولی مختلف، به روش سل-ژل ساخته شدند. ذرات بدست آمده به وسیله دستگاه های X -ray، SEM و VSM مورد مطالعه قرار گرفتند. با بررسی الگوهای X -ray و مقایسه با کارت استاندارد و الگوی پراش نمونه خالص مشخص شد که نمونه ها دارای ساختار هگزاگونال اکسید روی خالص هستند و هیچگونه فاز ثانویه مربوط به ترکیبات دیگر ناشی از کبالت در نمونه ها مشاهده نمی شود. از طرفی قله برخی از نمونه های آلاییده با کبالت به سمت زوایای بزرگتر میل کرده است که این نتایج بیانگر جایگزینی اتم های Zn توسط Co می باشد. تصاویر SEM نشان می دهد که نمونه های آلاییده با کبالت نسبت به نمونه های خالص دارای اندازه ذرات کمتری هستند. نتایج VSM و تشکیل حلقه پسماند بیانگر خاصیت فرومغناطیسی نمونه ها می باشد. نتایج این مطالعات با نتایج مطالعات قبلی گزارش شده مربوط به اکسید روی آلاییده با نیکل مقایسه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles by sol-gel and investigation of their magnetic and structural properties

Ebrahimi, Mona^۱; Kazeminezhad, Iraj^۲

^۱ Department of Physics, Payam noor University of Ahvaz, Ahvaz

^۲ Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz

Abstract

In this research ZnO nanoparticles doped with different molar percentage of Co were made by using sol-gel procedure. The nanoparticles were studied by SEM, VSM and X-ray apparatuses. The X-ray patterns showed that no extra peak due to Co phase exists. A shift toward larger angles regarding substitution of Zn by Co was observed. The SEM images of the products indicated that the Co-doped samples have a smaller size than that of the pure ZnO sample. The obtained results of VSM and constitution of the hysteresis loop were shown that the samples have ferromagnetic behavior. Finally these results were compared with the pervious results of Ni-doped ZnO nanoparticles which reported by ourselves.

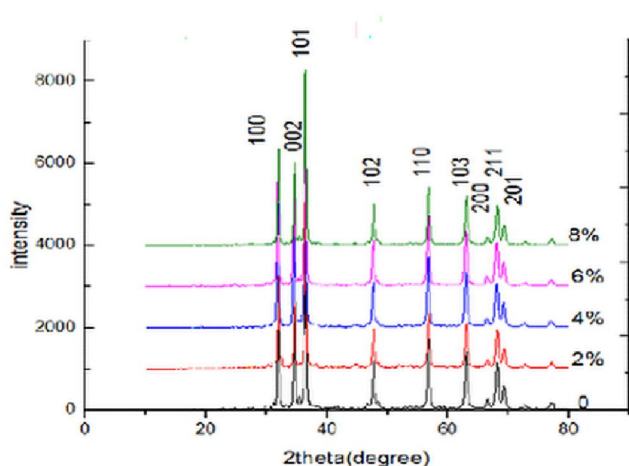
PACS No. 71.70

مقدمه

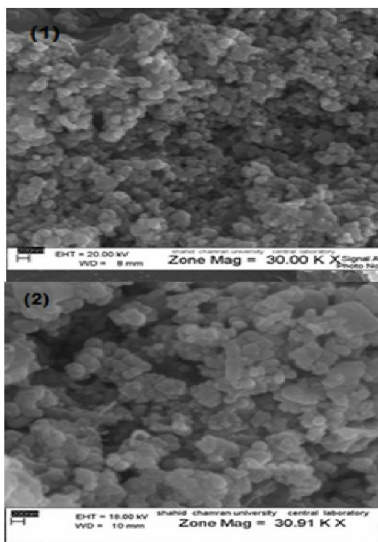
[۱]، که یکی از مهم ترین آنها ویژگی های مغناطیسی است. این نانوذرات آلایش یافته بسته به نوع ماده آلاینده و تاثیری که بر روی اندازه نانوذرات و نواقص آنها می گذارد می تواند خواص مغناطیسی متنوعی را ایجاد نمایند [۲]. عموماً نانوذرات اکسید روی آلاییده با فلزات واسطه، رفتار فرومغناطیس را از خود نشان

نانوذرات اکسید روی بدلیل ویژگی های فیزیکی منحصر به فرد و کاربردی در عرصه های مختلف علمی و صنعتی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است. در صورت آلایش این نانوذرات با عناصر فلزات واسطه، ویژگی های آنها تغییر می کنند

کلیه نمونه‌های ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی و آنالیز قرار گرفتند. شکل ۲ تصاویر SEM نمونه خالص و یک نمونه نوعی آلایش یافته را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود آلایش با کبالت باعث کاهش اندازه نانوذرات می‌شود ولی تغییر خاصی در نظم و دانه‌بندی ذرات ایجاد نمی‌کند.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X نمونه‌های اکسید روی خالص و آلاییده با درصد‌های مولی متفاوت کبالت.



شکل ۲: تصاویر SEM یک نمونه نوعی آلاییده با ۶٪ کبالت (۱) و نمونه اکسید روی خالص (۲).

می‌دهند [۳]. در این تحقیق اثر آلایش فلز کبالت بر نانوذرات اکسیدروی و مقایسه آن با نتایج تحقیقات قبلی مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجا که تغییرات در حجم سلول واحد و انرژی گاف نواری در این نمونه‌ها مشابه است مشخص می‌شود که تغییرات مشاهده شده در ساختار و خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها، متناسب و وابسته به فلز واسطه آلایش یافته است [۴].

کارهای تجربی

نانوذرات اکسید روی با شرایط بهینه به روش سل-ژل [۵] تهیه شدند. بدین ترتیب که برای تهیه محلول ۰/۰۴ مولار مقدار مناسبی استات کبالت ۴ آبه، با استات روی دو آبه مخلوط و در ۵۰ میلی‌لیتر آب حل شد. در یک بشر دیگر به‌طور جداگانه کربنات سدیم در ۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی حل گردید، سپس محلول کربنات سدیم به محلول حاوی استات روی و استات کبالت اضافه شد و محلول سریع ته‌نشین شد. بعد از ۱۰ دقیقه محلول کدر سبز رنگ با غلظت بسیار زیادی حاصل شد سپس طی مراحل خشک-سازی نانوذرات اکسید روی حاصل گردیدند. در مجموع پنج نمونه از نانوذرات اکسید روی شامل یک نمونه بدون آلایش و چهار نمونه با آلایش‌های متفاوت ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد مولی کبالت تهیه گردیدند.

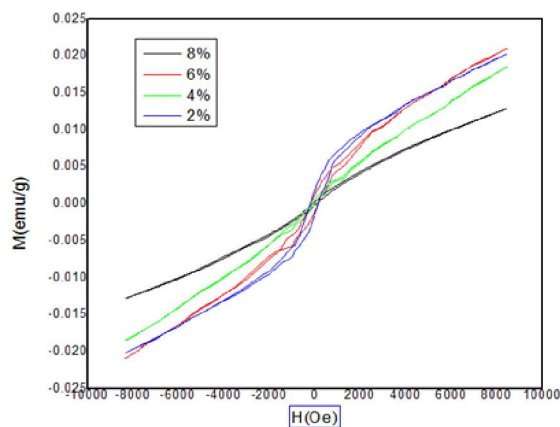
نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو X تمام نمونه-های اکسید روی خالص و آلاییده با کبالت با درصد آلایش متفاوت را نشان می‌دهد. با بررسی این الگوها و مقایسه با کارت استاندارد و الگوی پراش نمونه خالص مشخص می‌شود که نمونه-ها دارای ساختار هگزاگونال اکسید روی خالص هستند و هیچگونه فاز ثانویه مربوط به ترکیبات دیگر ناشی از کبالت در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. از طرفی همانگونه که مشاهده می‌شود قله برخی از نمونه‌های آلاییده با کبالت به سمت زوایای بزرگتر میل کرده است که این نتایج بیانگر جایگزینی اتم‌های Zn توسط Co می-باشد [۶]. همانگونه که انتظار می‌رفت باید این جانشینی منجر به کاهش d در رابطه براگ و در نتیجه انتقال به سمت زوایای بزرگتر شود [۷]. ثابت‌های شبکه و حجم سلول که با استفاده از اطلاعات حاصل از این الگوها محاسبه گردیده‌اند، در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: پارامترهای اساسی نمونه‌های اکسید روی آلاییده با غلظت‌های مختلف کبالت.

غلظت آلاییده کبالت	a(Å)	c(Å)	اندازه بلورک (nm)	حجم سلول(Å ³)
٪۰	3,026	4,849	۲۰	۳۸,۸۸
٪۲	3,0452	4,84	۲۱	۳۸,۵۸
٪۴	3,0361	4,85	۱۹	۳۹,۵
٪۶	3,0358	4,88	۱۸,۵	۳۹
٪۸	3,0354	4,862	۱۷	۳۸,۸

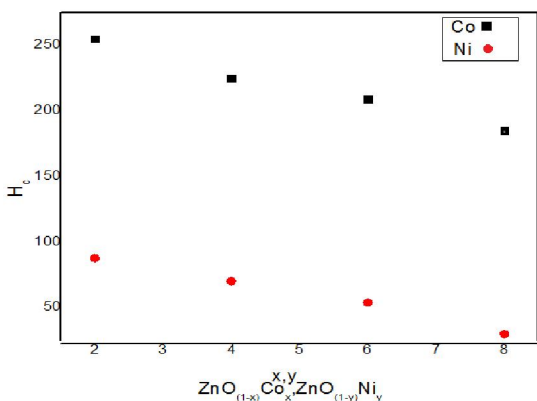
شکل ۳ منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی مربوط به نانوذرات اکسید روی آلاییده با درصدهای مولی مختلف از کبالت را نشان می‌دهد. تمام نمونه‌ها دارای حلقه پسماند هستند و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی دارند. با افزایش درصد کبالت مغناطش اشباع نمونه‌ها افزایش می‌یابد. علت افزایش خواص مغناطیسی با افزایش کبالت، افزایش گشتاورهای مغناطیسی جایگزیده در شبکه بلوری میزبان است. در واقع در یک نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق، با تزریق یون مغناطیسی تا یک میزان معین، بر اثر برهم‌کنش تبدیلی گشتاورهای یون مغناطیسی به صورت موضعی مغناطیده می‌شود و همین مقدار کم ناخالصی مغناطیسی موجب ایجاد خاصیت فرومغناطیسی در نمونه می‌شود [۸].



شکل ۳: نمودار پسماند نمونه اکسید روی آلاییده با درصدهای مولی متفاوت کبالت توسط دستگاه VSM.

از جمله پارامترهای مهم قابل بررسی در منحنی‌های پسماند، میدان و امگناطیدگی (H_c) است. این پارامتر وابسته به ثابت ناهمسانگردی (K)، اندازه ذره، مغناطش اشباع (M_s) و ساختار

ماده است [۷]. شکل ۴ مقادیر بدست آمده H_c برای نمونه‌های اکسید روی آلاییده با درصدهای مختلف کبالت را نشان می‌دهد. روند تغییرات H_c کاهش، به صورت نسبتاً خطی با شیب کم است. بررسی مقادیر M_m مغناطش بیشینه (مغناطش به ازای H بیشینه) همان‌طور که در شکل ۵ آمده فقط افزایشی می‌باشد. مقادیر مربوط به K ، پارامتری که در ارتباط مستقیم با دو پارامتر قبل است با استفاده از فرمول ($H = \frac{2K}{M_m}$) [۹] محاسبه شده و در شکل ۶ مشاهده می‌شود. نتایج به دست آمده برای نمونه‌های اکسید روی آلاییده با نیکل [۱۰]، نشان می‌دهد که H_c برای این نمونه‌ها با شیب بیش‌تری نسبت به نمونه‌های آلاییده با کبالت کاهش می‌یابد. مقادیر H_c برای این نمونه‌های آلاییده با کبالت بسیار بزرگ‌تر از H_c نمونه‌های آلاییده با نیکل می‌باشد که این مسئله ناشی از سخت‌تر بودن فلز کبالت از نظر مغناطیسی نسبت به فلز نیکل است. مقایسه نتایج برای M_m نشان می‌دهد که در نمونه‌های آلاییده با کبالت با افزایش کبالت M_m افزایش می‌یابد در نمونه‌های آلاییده با نیکل نیز همین نتایج دیده می‌شود [۱۱] با این تفاوت که این افزایش تا نمونه آلاییده با ۶ درصد مولی ادامه دارد و با زیاد شدن درصد آلایش، مغناطش بیشینه کاهش می‌یابد و خاصیت مغناطیسی نمونه به خاصیت مغناطیسی فلز نیکل نزدیک می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که مقدار ۸ درصد مولی آلایش با کبالت برای رسیدن به بیشترین مقدار مغناطش در این نمونه‌ها، کافی نبوده و برای رسیدن به این منظور باید درصد آلایش افزایش یابد. این نتایج با توجه به خواص ذاتی این دو فلز و همچنین نتایج بدست آمده توسط دیگران کاملاً قابل انتظار بود [۸].



شکل ۴: نمودار H_c نانوذرات آلاییده با درصدهای مختلف کبالت (کار حاضر) و نیکل [۱۰].

گزارش قبلی در مورد نمونه‌های آلاینده با نیکل [۱۰]، این شیب کاهش بسیار چشمگیری دارد. تغییرات M_m برای نمونه‌های آلاینده با کبالت فقط افزایش می‌باشد ولی در نمونه‌های آلاینده با نیکل [۱۰]، در آلیس با ۶ درصد به M_m رسیدیم. این نتیجه نشان می‌دهد که مقدار ۸ درصد مولی آلیس با کبالت برای رسیدن به بیشترین مقدار مغناطش در این نمونه‌ها، کافی نبوده و برای رسیدن به این منظور باید درصد آلیس افزایش یابد.

مرجع‌ها

[۱] *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, First Edition. Edited by Wiley-VCH Verlag © Satoshi Horikoshi and Nick Serpone GmbH & Co. KGaA. Published ۲۰۱۳ by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

[۲] H. J. Sugahar, E. F. demelo. "Synthesis of ZnO nanoparticles doped with Co: influence of doping on the magnetic and fluorescent properties" material science forum, vol. ۸۶۹, pp. ۲۸۲-۲۸۶, ۲۰۱۶.

[۳] Gandhit. Vij, Ga. Ravi. "Effect of Co doping on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles" J. phys. ۲۰۱۴ ۱۱۸(۱۸), pp ۹۷۱۵-۹۷۲۵

[۴] سعادت‌مند. سارا، ساخت نانوذرات اکسید روی آلاینده با فلزات واسطه کروم، کبالت، آهن و منگنز و بررسی خواص فیزیکی آنها، پایان‌نامه کارشناسی ارشد (۱۳۹۱)

[۵] Daniel A.A.Santos, Marcelo A. Mac'edo. "Study of the magnetic and structural properties of Mn-, Fe-, and Co-doped ZnO powder", *Physica B* ۴۰۷ (۲۰۱۲) ۳۲۲۹-۳۲۳۳.

[۶] *Electronic structure of strongly correlated Materials*, Uidimir Anisimov and yori Izyumov (۲۰۱۰).

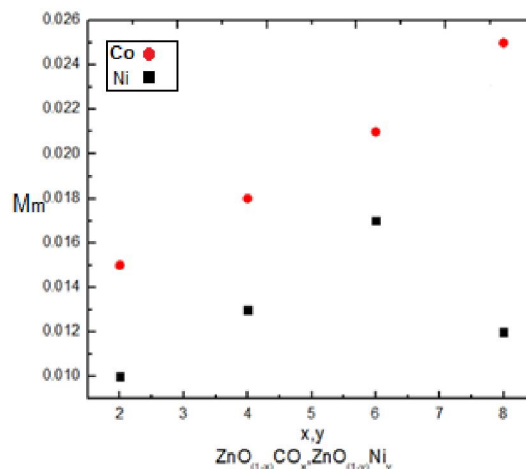
[۷] P. K. shishodia, "Effect of Co doping on ZnO thin film deposited by sol-gel method. Thin solid films . Vol. ۶۱۲, pp ۶-۶۰ (۲۰۱۶).

[۸] Damontea. L. C. Hernandez- Fenllosab. M. A Meyera. M, Mendoza-Zelis. L, Mar. B, "Structural and magnetic properties in mechanically alloyed $Zn_{1-x}Co_xO$ semiconductor powders", *Physica B*, ۳۹۸, pp. ۳۸۰-۳۸۴ (۲۰۰۷).

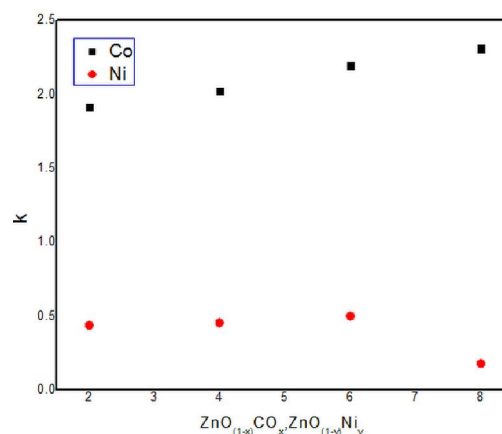
[۹] B. D. CULLITY, C. D. GRAHAM, introduction to magnetic material, L. Hanzo, Kluwer Academic Publishers, (۲۰۰۹)

[۱۰]. ابراهیمی فر، منا؛ کاظمی‌نژاد، ایرج " بررسی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات اکسید روی آلاینده با نیکل با درصد های مولی متفاوت"، همایش ملی نانوفناوری؛ اراک؛ آذر (۱۳۹۵).

[۱۱] Cuong Ton-Thata, Matthew Foleya, Matthew R. Phillips a, Takuya Tsuzukib, Zoe Smithb "Correlation between the structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanoparticles" *Journal of Alloys and Compounds* ۵۲۲, ۱۱۷-۱۱۴ (۲۰۱۲).



شکل ۵: نمودار M_m نانوذرات آلاینده با درصدهای مختلف کبالت (کار حاضر) و نیکل [۱۰].



شکل ۶: نمودار K نانوذرات آلاینده با درصدهای مختلف کبالت (کار حاضر) و نیکل [۱۰].

نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید روی آلاینده با کبالت به روش سل-ژل به موفقیت ساخته شدند. نتایج حاصل از بررسی XRD نشان داد که قله‌های نمونه‌های آلاینده با کبالت جابجایی زاویه‌ای دارند که این نتیجه تاثیری بر جایگزینی برخی از اتم‌های Zn توسط اتم‌های کبالت می‌باشد. تصاویر SEM نشان دادند که آلیس با کبالت باعث کاهش اندازه نانوذرات می‌شود. نتایج VSM نشان داد که تمام نمونه‌ها دارای حلقه پسماند هستند و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی دارند. با افزایش درصد کبالت مغناطش اشباع نمونه‌ها افزایش می‌یابد. کاهش H_c برای نمونه‌های آلاینده با کبالت به صورت نسبتاً خطی با شیب کم است در صورتی که در مقایسه با