



## بررسی خاصیت فرومغناطیس نانوذرات اکسید روی آلایش شده با یون منگنز در دمای اتاق

نسرین صراف<sup>۱</sup>، احمد حسن پور<sup>۲\*</sup>، سید علی هاشمی زاده عقدا<sup>۱</sup>، احمد آخوند<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه پیام نور تهران شرق، خیابان ۱۵ متری شیرازی، شهرک حکیمیه (سازمان آب)- تهران

۲- گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز بلوار پاسداران، سه راه فرودگاه

(دریافت مقاله: ۹۳/۳/۱۱، نسخه نهایی: ۹۳/۵/۲۸)

**چکیده:** در این پژوهش نانو ذرات نیم رسانای اکسید روی رقیق شده با یون منگنز به روش سل- ژل خود احتراقی با فرمول کلی  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0, 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ ) تهیه شد. تک فاز بودن همه نمونه‌ها و اندازه‌ی بلورک‌ها به کمک پراش پرتو ایکس و رابطه‌ی شرر و بیناب فروسرخ فوریه مورد تایید قرار گرفت. اندازه‌ی ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری در حد چندنانومتر برآورد شد. بیناب‌های فروسرخ نمونه‌ها (FTIR) نشان داد که پهنه جذبی ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر به برهم کنش میان منگنز و اکسیژن در جایگاه‌های شش گوشه‌ی وابسته است. چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها که با مغناطش سنج ارتعاشی (VSM) انجام گرفت، نشان داد که نمونه‌ها دارای خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق هستند. از بیناب فتوالکترونی پرتو ایکس نمونه‌ها (XPS) می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های منگنز دوظرفیتی در ساختار اکسید روی شرکت کرده‌اند. خاصیت فرومغناطیسی نمونه‌ها در غلظت‌های بالاتر منگنز کاهش یافت که این می‌تواند ناشی از خاصیت پادفروی یون‌های منگنز در غلظت‌های بالا باشد.

**واژه‌های کلیدی:** آلایش با یون منگنز؛ اکسید روی؛ نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده؛ سل ژل خود احتراقی.

### مقدمه

ژل مورد بررسی قرار دادند و نتایج مشابهی را گزارش کردند [۶]. و به طور مشابه نتایج جالبی در آن نمونه‌ها را گزارش کرده‌اند. برای مثال هن و همکارانش گذار فازی فرو مغناطیسی را در نمونه‌های  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$  در ۱۱۷۰ کلین با وجود فاز ناخالصی  $Mn_2O_4$  مشاهده نمودند [۷]. نتایج مشابهی در نمونه‌های لی و همکارانش به روش سل ژل  $Zn_{1-x}Mn_xO$  در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، با وجود نیتروژن هوا، بدست آمد [۸]. شرما و همکارانش خاصیت فرومغناطیس در دمای اتاق را برای نمونه‌های و بالک (کپه‌ای) گزارش کرده‌اند [۹]. اخیراً چن و همکاران اثر دما را در خواص مغناطیسی اکسید روی آلایش شده با منگنز بررسی کرده‌اند [۱۰].

نیم رساناهای مغناطیسی رقیق شده نیم رساناهایی هستند که به یک یون مغناطیسی به مقدار بسیار کم آلایش می‌شوند. اکسید روی (ZnO) به‌عنوان یک نیم رسانای با گاف انرژی زیاد ( $E_g = 3.4\text{eV}$ ) [۱] به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله دارا بودن ساختار شش گوشه‌ی کاربردهای فراوانی در ابزارهای میکروالکترونیک [۲] و اسپین ترونیک [۴،۳] دارد. در سال‌های اخیر خواص فرومغناطیسی اکسید روی آلایش شده با یون‌های منگنز در توده‌ها و فیلم‌ها مورد بررسی فراوانی قرار گرفته‌اند [۵] در سال‌های اخیر کیم و همکارانش خاصیت مغناطیسی فیلم‌های  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$  را در دمای  $T_C \approx 39\text{K}$  به روش سل

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۱۳۶۷۳۵۵۰۵، نامبر: ۰۶۱۳۴۴۵۲۸۸، پست الکترونیکی: hasanpour88@gmail.com

سفید و دیگر نمونه‌ها به نسبت مقدار ناخالصی خود از قهوه‌ای روشن تا تیره تغییر رنگ یافتند. برای فازیابی نمونه‌ها از پراش-سنج پرتو ایکس مدل (Make Bruker : Model D8) Advance با تابش Cu K با طول ( $\lambda=1,540,598 \text{ \AA}$ ) در  $40^\circ$  کیلو ولت و  $40$  میلی آمپر استفاده شد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از پهن‌شدگی قله‌ی (۱۰۱) نمونه‌ها و با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شدند. پارامترهای شبکه با استفاده از قانون براگ [۱۵] و با نرم افزار Xpert بدست آمد. ریخت-شناسی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. چرخه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) مدل (Lakeshore-7404) با بیشینه میدان  $20000$  ارستد بررسی شدند.

### نتایج و بررسی

#### بررسی‌های ساختاری

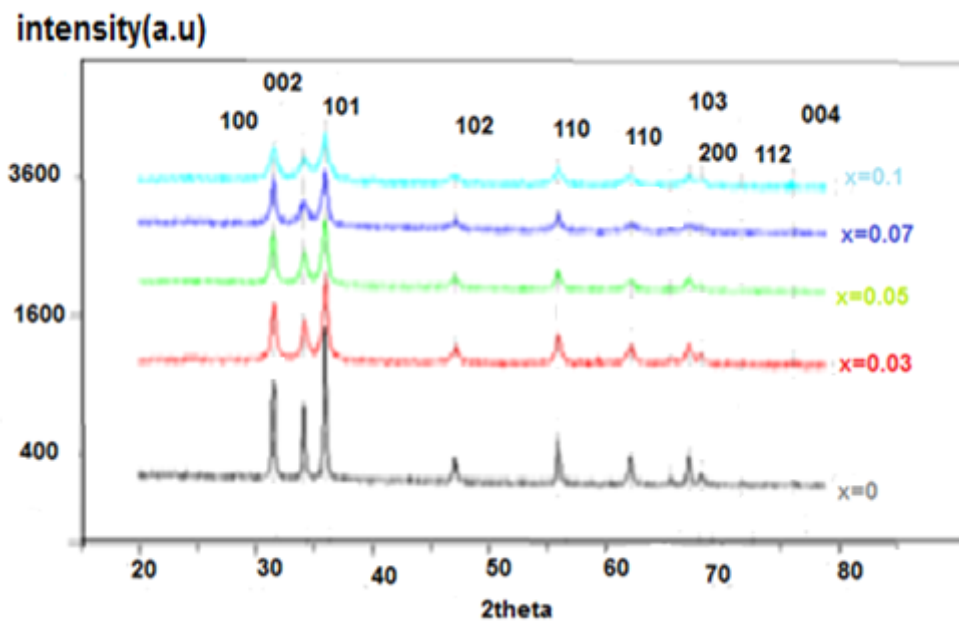
الگوی پراش پرتو X نمونه‌های پخته شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانکه از شکل پیداست، همه‌ی نمونه‌ها تک فاز بوده و دارای ساختار شش گوش‌اند. اطلاعات بدست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان می‌دهد که همه‌ی قله‌های پراش با افزایش غلظت منگنز به سمت زوایای کوچکتر جابه‌جا شده‌اند. برای تمامی نمونه‌ها ثابت‌های شبکه‌های  $a$  و  $c$  محاسبه شدند. ثابت  $a$  از مقادیر آنگستروم  $3,250,1$  تا  $3,243,9$  و ثابت شبکه‌ی  $c$  از  $5,207,1$  آنگستروم تا  $5,198,3$  آنگستروم در نمونه‌های مختلف ( $0 \leq x \leq 0,1$ )  $Zn_{1-x}Mn_xO$  محاسبه شدند. افزایش در ثابت‌های شبکه تا غلظت منگنز  $0,07$  دیده شده و سپس تا غلظت  $0,1$  کاهش ثابت‌ها را داریم. همچنین با افزایش در غلظت منگنز قله‌ی (۱۰۱) به سمت زوایای براگ کمتر جابه‌جا شده است این نشانه‌ی آن است که یون‌های منگنز که شعاع بیشتری در حد  $0,83$  آنگستروم دارند در شبکه‌ی اکسید روی وارد شده‌اند. نتایج مشابه در جا نشانی فریت منگنز با کبالت توسط عمیقیان و همکاران [۱۶] و نیز برای ترکیب CO-Zn توسط منوچهری و همکاران [۱۷] گزارش شدند. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر بین  $20-30$  نانومتر محاسبه شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که در اثر آلاینش، اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت که اندازه‌ی دانه‌های به دست آمده از TEM نزدیک به اندازه‌ی بلورک‌های بدست آمده با رابطه‌ی شرر همخوان است.

شرما و همکاران برهم کنش فرومغناطیس را در نمونه‌های آماده شده در دمای  $700$  درجه‌ی سانتیگراد در جو بررسی کردند. یافته‌های آنها مبنی بر این بود که وقتی نمونه‌ها در هوا خشک می‌شوند خاصیت فرو مغناطیسی از بین می‌رود از این رو می‌توان نتیجه گرفت که خاصیت فرومغناطیسی بستگی به روش تهیه‌ی مواد در این نیم‌رسانا دارد. [۱۱] روش‌های مختلفی در ترکیب نیم‌رساناهای رقیق شده مثل هم‌رسوبی [۱۲] گرمایی [۱۳] برآرآستی با لیزر، انباشت لیزری و سل ژل [۱۴] و غیره به کار می‌روند. در این میان سل ژل خود احتراقی، به دلیل عدم نیاز به گرما و خلا بالا و ارزانی آن، مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. یون منگنز به دلیل داشتن مغناطش لحظه‌ای در ساختن ابزارهای چرخان، مورد توجه قرار گرفته‌اند.

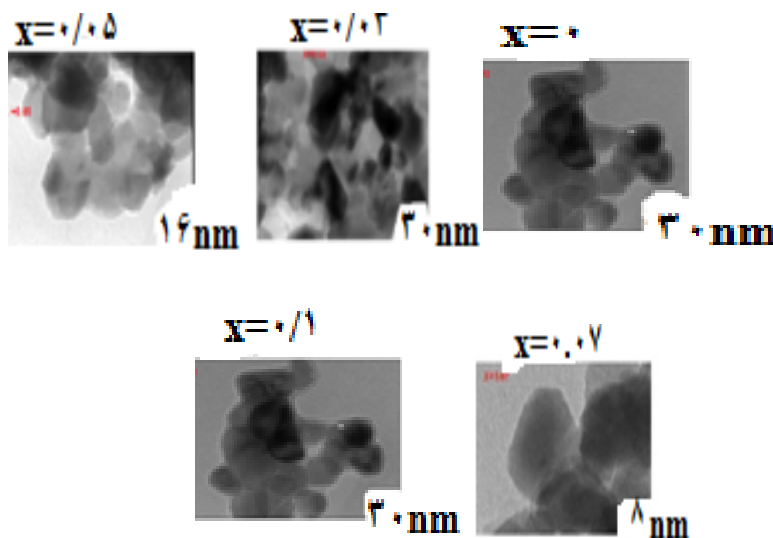
در این پژوهش نانوذرات اکسید روی را با روش سل-ژل خود احتراقی تهیه کردیم و تاثیر غلظت‌های مختلف ناخالصی یون منگنز با فرمول کلی  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (یون منگنز به  $x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1$ ) را بر پارامترهای ساختاری و مغناطیسی نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار دادیم.

#### روش کار

برای تهیه‌ی نانوذرات آلاینش شده‌ی اکسید روی به روش سل ژل خود احتراقی، از نیترات‌های روی  $6$  آب‌به  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و منگنز نه آب‌به  $Mn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$  و اسید سیتریک ( $C_6H_8O_7$ ) با خلوص  $99,9$  در صد از شرکت مرک آلمان استفاده شد. با رعایت قواعد عنصرسنجی از هر کدام از این مواد به مقادیر مشخصی انتخاب شدند و با استفاده از  $100$  سی سی آب مقطر دوبار یونیده شده یک محلول تعلیقی ساخته شد. همزمان با هم زدن محلول، دمای آن در گستره‌ی  $5 \pm 70$  سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. برای خشک کردن و رسیدن به فرآیند سوختن، ژل ساخته شده در یک ظرف با دمای  $240$  درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در این حالت نمونه‌ها به سرعت شروع به سوختن کرده و پس از مدت کوتاهی خاکستری نرم از آنها بر جا ماند. نسبت مول‌های نیترات به سیترات در این پژوهش برای نمونه‌ها  $1$  به  $1$  در نظر گرفته شد. پس از فرآیند سوختن، تمامی نمونه‌ها در دمای  $500$  درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت  $5$  ساعت پخته شدند. در این مرحله نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در کوره، رنگ آنها از سیاه به روشن تبدیل شد، و میزان تغییر رنگ به مقدار منگنز آلاینش شده بستگی داشت به گونه‌ای که نمونه  $X = 0$  دارای رنگ



شکل ۱ بیناب XRD نمونه‌ها پس از پخته شدن در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۵ ساعت.



شکل ۲ عکس‌هایی از (TEM) نمونه‌های مختلف.

ی بلورک‌ها افزایش می‌یابد قله‌ها به سمت عدد موج‌های کمتر جابه‌جا می‌شوند.

#### بررسی بیناب‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس

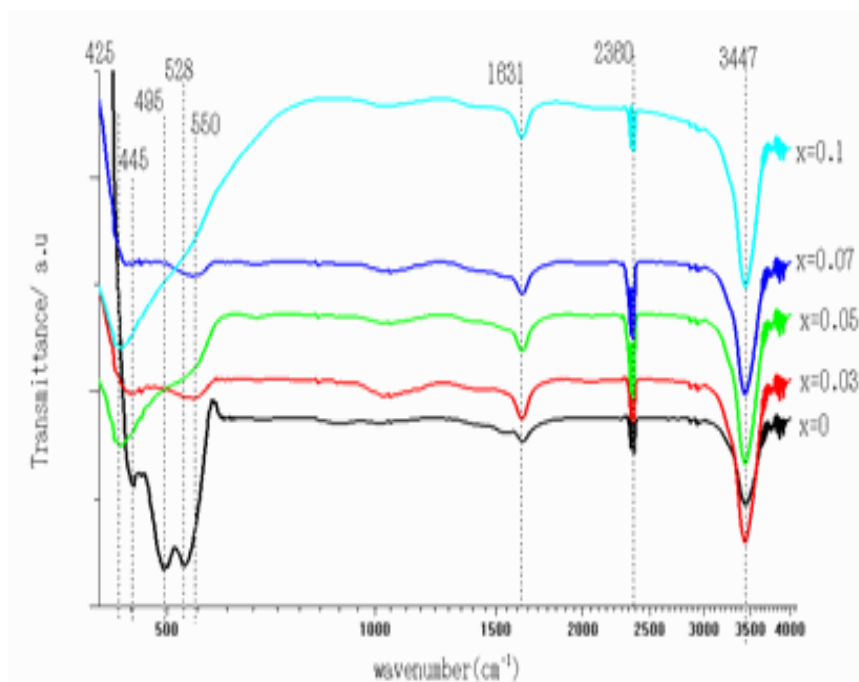
برای آگاهی از چگونگی قرار گرفتن منگنز در نمونه‌ها، از بیناب‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد (شکل ۴). در نمودار XPS نمونه‌ها قله‌های مربوط به  $C, Zn, M, O$  دیده می‌شوند که به وسیله  $(C12)$  کربن مدرج شده‌اند. در شکل ۴ قله‌ی ۱۰۲۱ و ۱۰۴۴ الکترون ولت در نمونه‌ها ارتباط

#### بررسی تحلیلی بیناب فروسرخ فوریبه

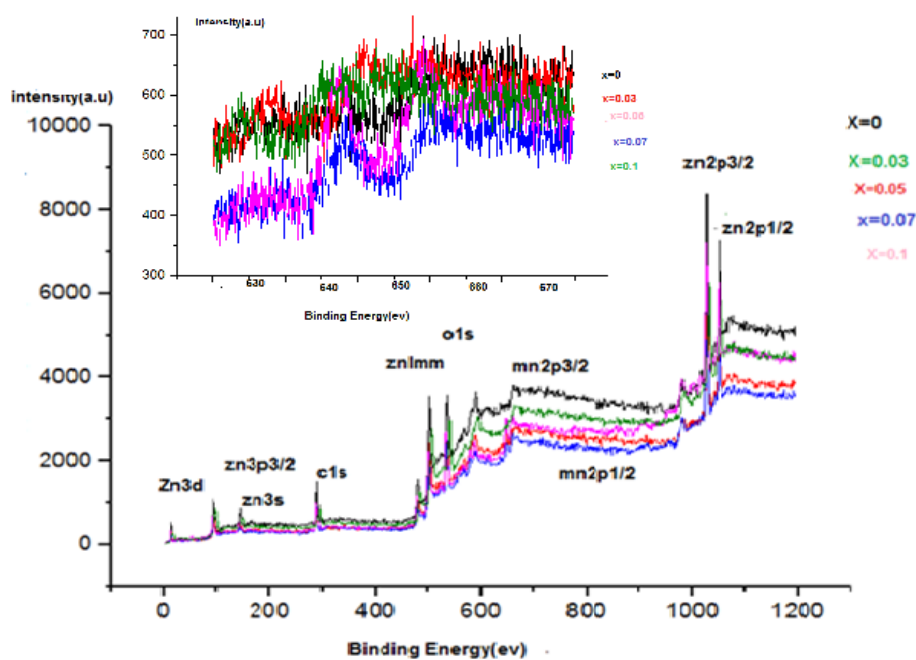
بیناب جذبی نمونه‌ها با استفاده از از نمودار بیناب جذبی فروسرخ (FTIR) انجام شد (شکل ۳) و علاوه بر قله‌های مربوط به پیوند  $H-O-H$  و  $O-H$  مولکول‌های جذب شده بخار آب موجود در هوا و پیوند  $O=C=O$  با بازه  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  وابسته به پیوندها  $Zn-O$  بوده و قله‌های ۴۹۵ و  $528\text{ nm}$  نانومتر مربوط به فنون‌های سطح‌اند و به فنون‌های  $E_1(T)$  و  $A_1(TO)$  معروفند [۱۸]. از طرف دیگر هر چه اندازه-

مشاهده می‌شود؛ تا غلظت ۰/۰۵ تمام قله‌های مربوط به منگنز به صورت  $2p_{1/2}$  و  $2p_{3/2}$  و از غلظت ۰/۰۷ قله‌ی منگنز به صورت  $3s$  نیز ظاهر می‌شود بنابراین نتیجه می‌گیریم که منگنز تا غلظت ۰/۰۵ به صورت  $Mn^{2+}$  درون ساختار نانوذرات آرایش شده وجود دارد.

به  $Zn\ 2p_{1/2}$  و  $2p_{3/2}$  دارد. این قله‌ها نشان می‌دهند که روی به شکل  $Zn^{2+}$  در نمونه‌ها دیده می‌شود. در این نمودار یون‌های منگنز نیز به صورت  $2p_{1/2}$  و  $2p_{3/2}$  با انرژی بستگی ۶۴۰/۱ و ۶۴۱/۲ الکترون ولت وجود دارند. برای  $Mn^{2+}$  این قله‌ها در ۶۴۰/۱ الکترون ولت ظاهر می‌شوند [۱۹]. چنانکه در نمودار



شکل ۳ نمودار بیناب جذبی فرو سرخ فوریه FTIR نمونه‌ها.



شکل ۴ الگوی فوتوالکترون پرتو ایکس نمونه‌ها (XPS)

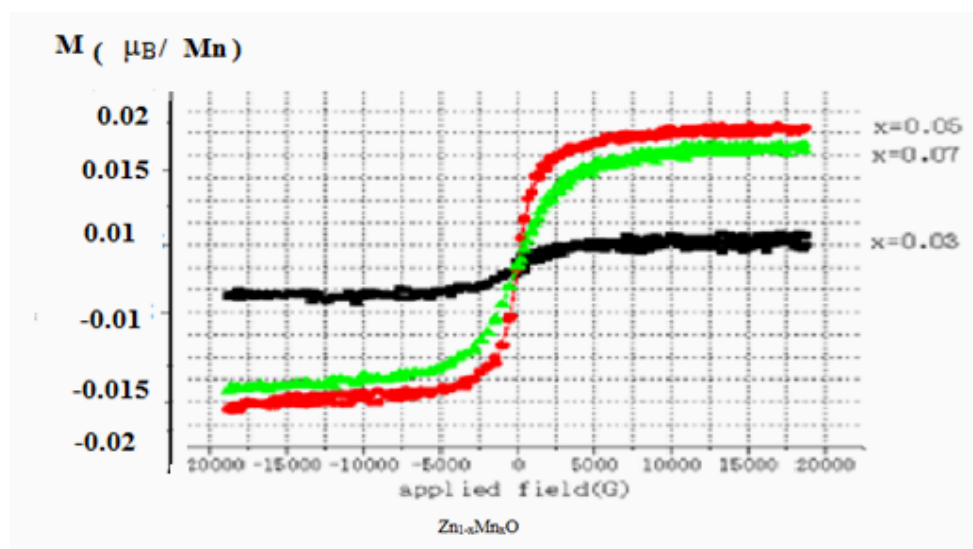
### بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها که با دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی (VSM) (شکل ۵) بدست آمد، نشان از وجود ویژگی فرومغناطیسی در دمای اتاق دارد. با افزایش مقدار منگنز از  $x = 0.03$  به  $x = 0.05$ ، مغناطش اشباع نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. ولی نمودار نشان می‌دهد که مغناطش اشباع نمونه‌ی  $x = 0.05$  از نمونه‌ی  $x = 0.07$  بیشتر شده است. یعنی افزایش بیش از حد ناخالصی نه تنها مغناطش را افزایش نمی‌دهد بلکه رفتار مغناطیسی را ضعیف‌تر می‌کند.

### بحث و برداشت

کلیه نانو پودرها با رابطه‌ی کلی  $Zn_{1-x}Mn_xO$  به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. آنالیز نتایج از XRD و FTIR و XPS نشان داد که ظرفیت منگنز در  $2P^{3/2}$  و  $2P^{1/2}$  به خوبی در شبکه اکسید روی جایگزین شده‌اند. اندازه‌گیری‌های VSM نشان دهنده‌ی خاصیت فرومغناطیس در دمای اتاق در نمونه‌ها بود. خاصیت فرومغناطیس مشاهده شده در اکسید روی آلایش شده یک رفتار ذاتی بوده و مستقل از خوشه‌های منگنز و یا فازهای ثانویه است [۲۰]. این پدیده درون این ترکیب‌ها معمولاً از نظریه‌ی فرومغناطیس ذاتی (RKKY) قابل توجیه است [۲۱، ۲۲]. بنابراین نظریه خاستگاه فرومغناطیس در دمای اتاق برای اکسید روی آلایش شده با منگنز به صورت وارد شدن یون‌های  $Mn^{2+}$  به درون ساختار بلوری و تغییر در غلظت حامل‌های بار است. شرما و همکاران کمتر بودن مغناطش اشباع را به کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها ارتباط می‌دهند [۱۱].

علاوه بر این تبادل برهمکنش بین الکترون‌های رسانشی و الکترون‌های یون‌های  $Mn^{2+}$  را می‌توان عامل بسیار مهمی در به وجود آمدن نظم فرومغناطیسی دانست [۲۲]. نکته مهم در نمودار ۵ این است که اثرهای مغناطیسی مشاهده شده به برهمکنش بین یون‌های  $Mn^{2+}$  و حامل‌های آزاد بار یعنی الکترون‌ها و حفره‌ها مربوط بوده و در این مورد اثرهای مغناطیسی ناشی از وجود نظم فرومغناطیسی یون‌های  $Mn^{2+}$  بسیار ناچیز است زیرا آرایش الکترونی لایه‌ی d برای  $Mn^{2+}$  به صورت  $3d^4$  است. یعنی اگر این یون‌ها عامل این خاصیت باشند باید مغناطش اشباع آنها در حد  $4 \mu_B$  باشد اما از طرف دیگر چنانکه از شکل ۵ پیداست، بیشترین مغناطش اشباع نمونه‌ها  $0.17 \mu_B$  است. در نتیجه عامل نظم فرومغناطیسی را می‌توان به برهمکنش تبدالی بین یون‌های منگنز و حامل‌های بار نسبت داد [۲۳]. کمتر شدن مغناطش اشباع نمونه‌ی  $x = 0.07$  نسبت به نمونه‌ی  $x = 0.05$  را اینگونه می‌توان توجیه کرد که با افزایش مقدار یون‌های منگنز درون نمونه‌ی  $x = 0.07$ ، میانگین فاصله بین یون‌های منگنز کاهش می‌یابد و انرژی حالت پادفرومغناطیس یون‌های منگنز کمتر از حالت فرومغناطیس است در نتیجه این یون‌ها به صورت پاد فرومغناطیس برهمکنش کرده و این موجب کم شدن رفتار مغناطیسی نمونه‌ی  $x = 0.07$  نسبت به نمونه  $x = 0.05$  می‌شود. به عبارت دیگر برهم‌کنش پاد فرومغناطیسی بین یون‌های منگنز در غلظت‌های بالا خاصیت فرومغناطیسی را سرکوب می‌کند.



شکل ۵ نمودار چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها با مقادیر متفاوت منگنز ( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ) در دمای اتاق.

## مراجع

- [14] Yadav R.S., Pandey A.C., Sanjay S.S., Chalcogenide Let.6 (2009)233.
- [15] Anselmi Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A., "Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials"; Journal of Sci Tech (2000) 1-10.
- [۱۶] منوچهری س.، عمیقان ج.، مظفری م.، یوسفی م.، تهیه نانو ذرات فریت کبالت- روی و بررسی دمای بستن با جاننشانی روی به جای کبالت در میدان مغناطیسی متناوب با بسامدهای گوناگون، مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران شماره ۱ (۱۳۹۱)-صفحه ۱۷۹-۱۸۶.
- [۱۷] نیایی فر م.، مراحمی ف.، حسن پور ا.، عمیقان ج.، ساخت و بررسی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت منگنز جا نشانی شده با کبالت، مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران شماره ۱، (۱۳۹۳)-صفحه ۱۴۹-۱۵۴.
- [18] Pandiyarajan T., Udayabhaskar R., Karthikeyan B; Appl.Phys. A **107** (2012) 411-419.
- [19] Bovo L., "Nanostructured Materials Based on ZnO for catalytic", optical and magnetic applications A thesis of universita Degli Studi Di Padova;,(2008).
- [20] Liu C., Chen L., Liu X., Mag.Mate **324**(2012) 3356-3360.
- [21] Bonanni A., Dietl T, Chem. Soc. Rev **39** (2010)528-539
- [22] Saleem M., Saadat A., Siddiq A., "Room Temperature Magnetic Behavior of Sol-Gel Synthesized Mn Doped ZnO", chinnes journal of chemical physics,**JUNE** (2010)
- [23] Zheng N., "Introduction to Dilute Magnetic Semiconductors", department of Physics and Astronomy", The University of Tennessee Knoxville (2008).
- [1] Pan F., Song C., Liu X.J., Ynng Y.C., Zeng F., Mater Sci. Eng.R **62** (2008).
- [2] zgur U.O., Alivov Y.I, Liu C., Teke A., Reshchikov Avrutin V., Cho S.J, Morkoc H., Journal of Applid physics **98** (2005) 041301.
- [3] Pearton S.J., Abernathy C.R., Overberg M.E., Thaler G.T., Norton D.P, Theodoropoulpu N., Hebard A.F., Park Y.D., Kim J., Journal of Applied Physics **93** (2003) 1.
- [4] Yang S.Y., Pakhomov A.B., Hund S.T., Wong C.Y., Lee E., Trans Mag. **38** (2002) 2877.
- [5] Kundaliya D. C., Ogale S. B., Lo S. E., Dhar S., Metting C.J., Shinde S. R., Ma Z., Varughese B., Ramanujachary K. V., Salamanca-Riba L., Venkatesan T., Nature Mater. **3**, 673 (2004).
- [6] Kim Y. M., Yoon M., Park I. W., Park Y. J., Lyou J. H., Solid State Common. **129**, 175 (2004).
- [7] Han S. J., Jang T. H., Kim Y. B., Park B. G., Park J.H., Jeong Y. H., Appl. Phys. Lett. **83**, 920 (2003).
- [8] Li J. H., Shen D. Z., Zhang J. Y., Zhao D. X., Li B. S.Y., Lu.M., Liu Y. C., Fan X. W., Journal of Magnetic .Mater. **302**, 118 (2006).
- [9] Sharma- P., Gupta A., Rao K. V., Owen F. J. s., Sharma R., Ahuja R., Gullen J. M. O., Johansson B., Gehring G. A., Nature Mater. **2**, 673 (2003).
- [10] Chen W, Zhao L. F., Wang Y. Q., Miao J. H., Liu S., Xia Z. C., Yuan S. L., Appl. Phys. Lett. **87**, 42507(2005).
- [11] Sharma V. K., Xalxo R., Varma G. D., Cryst. Res Technol. **42**, 34 (2007)
- [12] Ku C.L., Kou T.J., Huang M.H., J.Phys. Chem. B **109** (2005) 20115.
- [13] Karthinkeyan B., Pandiyarajan T., Luminescence J., **130** (2010) 2317