

سنتر و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانو پودر اکسید روی آلاییده با اکسید کبالت

رحمانی، ندا^{۱*}؛ بهدانی، محمد^۱؛ رضایی رکن آبادی، محمود^۱

۱ - گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

* n.rahmani.gh@gmail.com

چکیده

یکی از کاربردهای $Zn_{1-x}Co_xO$ که یک نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده به شمار می آید، در اسپینترونیک می باشد. اسپینترونیک در ترانزیستورهای نسل جدید و خازن ها با توان بالای ذخیره سازی انرژی مورد استفاده قرار می گیرد. در این پژوهش خواص ساختاری و مغناطیسی نانو پودرهای اکسید روی آلاییده شده با اکسید کبالت با فرمول شیمیایی $(x=0.02, 0.04, 0.08)$ $Zn_{1-x}Co_xO$ بررسی شد. همه نمونه ها با روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شدند. ساختار نانو پودرها با استفاده از پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات ساختاری نشان دادند که ساختار بلوری این ترکیب ها در دمای اتاق، بعد از آسیاکاری در دماهای مختلف، هگزاگونال ورتسایت می باشد و یون های کبالت، جانشین یون های روی در شبکه ZnO می شوند. رفتار مغناطیسی نمونه ها با استفاده از دستگاه VSM بررسی شد که مشاهده شد نمونه های سنتر شده در دمای اتاق فرومغناطیس بوده و با افزایش x، مغناطش اشباع افزایش یافت.

واژه های کلیدی: نانو پودر اکسید روی، روش آلیاژسازی مکانیکی، فرومغناطیس

مقدمه

توجه جدید به این ماده به دلیل گسترش روش های ساخت تک بلورهای با کیفیت بالا و لایه های نازک تهیه شده به روش رشد اپیتکسی است که امکان تحقق قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی را بر پایه ZnO فراهم می کند.

روش های متفاوتی برای سنتر ZnO:TM وجود دارد که خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده به روش ساخت نمونه وابسته است از جمله این روش ها می توان به روش لایه نشانی، سل - ژل، هم رسوبی شیمیایی، واکنش حالت جامد و آلیاژسازی مکانیکی اشاره کرد. در این میان روش آلیاژسازی مکانیکی، روشی ساده و مقرون به صرفه در تولید نانوذرات است که به علت سرعت بخشیدن به واکنش های شیمیایی در دماهای پایین مورد توجه می باشد.

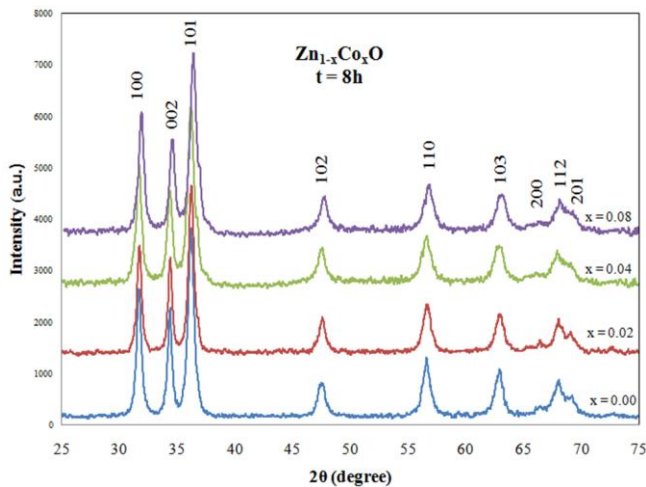
فرایند آلیاژسازی مکانیکی بر اساس برهمکنش های شیمیایی، به طور مکانیکی، توسط آسیای گلوله ای پر انرژی و بدون نیاز به هیچ فرایند گرمادهی، پایه ریزی شده و برای تولید اکسید های مختلف به کار می رود.

اسپینترونیک زمینه ای جدید از تحقیقات است که هم اکنون در حال گسترش می باشد. مفهوم اصلی اسپینترونیک دستکاری و استفاده از اسپین الکترون برای انتقال اطلاعات است. در الکترونیک مرسوم تنها از بار الکترون برای انتقال اطلاعات استفاده می شود و اسپین الکترون نادیده گرفته شده بود. افزودن اسپین به عنوان یک درجه آزادی اثرات، قابلیت ها و کاربردهای جدیدی را فراهم می کند [۱]. نیمرساناها به عنوان گزینه هایی مناسب برای کاربردهای اسپینترونیکی شناخته شده اند. اخیرا بسیاری از محققین برای تولید موادی که در دمای اتاق فرومغناطیس باشند تلاش می کنند که نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده نمونه ای از این مواد هستند [۲،۳].

در سال های اخیر، اکسید روی (ZnO) توجه زیادی را در میان جامعه علمی به خود جلب کرده است. ZnO از سال ۱۹۳۵ تا کنون مورد مطالعات وسیعی قرار گرفته است چراکه صنعت کنونی و زندگی روزمره ما به این ترکیب متکی شده است [۴].

بخش تجربی

طرح پراش پرتو X گرفته شده نشان می دهد که همه نمونه های $Zn_{1-x}Co_xO$ ، مانند اکسید روی خالص دارای ساختار هگزاگونال ورتسایت می باشند. شکل (۱) طرح پراش پرتوی X را برای نمونه های با درصد های مختلف نشان می دهد. مشاهده می شود با افزایش X، مکان قله ها نسبت به مکانشان در طیف مربوط به اکسید روی خالص، به سمت زوایای بزرگ تر انتقال می یابد. این انتقال به سمت زوایای بزرگ تر را می توان با قرار گرفتن یون کوچک تر (0.58 \AA) Co^{+2} به جای یون (0.60 \AA) Zn^{+2} در شبکه هگزاگونال ورتسایت توضیح داد به این صورت که این جانشینی منجر به کاهش d در رابطه براگ و در نتیجه انتقال به سمت زوایای بزرگ تر می شود. این که همه نمونه ها دارای ساختار یکسانی هستند نشان می دهد که با وجود جایگزینی یون کبالت، تقارن شبکه بلوری بدون تغییر باقی می ماند.



شکل ۱: طرح پراش پرتو X نانو پودرهای $Zn_{1-x}Co_xO$ به ازای X های مختلف.

اندازه میانگین بلورک ها با رابطه دبای شرر (رابطه ۱) محاسبه شد:

$$D_{XRD} = \frac{k\lambda}{w \times \cos\theta} \quad (1)$$

که در این رابطه، λ طول موج پرتو X تابشی $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)، w پهنای کل در نیم ماکزیمم شدت (FWHM) برحسب رادیان در مقیاس 2θ ، θ زاویه قله براگ و D_{XRD} اندازه میانگین بلورک ها می باشد. K ثابتی است که به مورفولوژی بلورک ها وابسته است و از

در این تحقیق نانو پودرهای $Zn_{1-x}Co_xO$ با درصد های مختلفی از اکسید کبالت، به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شدند. سه نمونه هدف شامل $x=0.02$ ، 0.04 ، 0.08 می باشند. هر سه نمونه با روش و مواد اولیه مشابهی و با روش آلیاژسازی مکانیکی و در یک دستگاه آسیای گلوله ای پر انرژی SPEX 8000 در آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد دانشگاه فردوسی تهیه شدند. تشکیل نانو ذرات $Zn_{1-x}Co_xO$ با جانشینی یون های کبالت در شبکه اکسید روی صورت می گیرد. نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۱۰ انتخاب شد. برای ۱۰ gr پودر ترکیب نهایی، ۱۰۰ gr گلوله فولادی به قطر ۱۱ mm را وزن می کنیم و به همراه پودر اکسیدهای اولیه داخل ظرف آسیا می ریزیم. در این تحقیق از اکسید روی (ZnO) و اکسید کبالت (Co_3O_4) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. برای $x=0.02$ ، $x=0.04$ و $x=0.08$ به ترتیب مقدار ۹/۸ گرم، ۹/۶ گرم و ۹/۲ گرم از اکسید روی و مقدار ۰/۱۹ گرم، ۰/۳۹ گرم و ۰/۷۸ گرم از اکسید کبالت مورد استفاده قرار گرفت. زمان کل آسیا کردن ۸ ساعت بود. مخلوط مواد اولیه در زمان های ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت آسیا شدند و در پایان هر یک از مراحل زمانی، مقداری پودر جهت تشخیص فاز از درون ظرف آسیا خارج شد و طیف پراش پرتو X آن گرفته شد. با بررسی طیف ها معلوم شد که پس از ۸ ساعت ترکیب نهایی شکل گرفته است.

پس از تهیه نمونه ها، به مشخصه یابی نمونه ها پرداختیم. مشخصه یابی شامل طیف پراش پرتو X به منظور بررسی خواص ساختاری و برای بررسی خواص مغناطیسی از دستگاه VSM استفاده شد.

نتایج و بحث

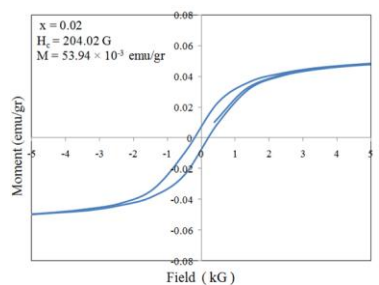
برای تعیین طرح پراش پرتو X، برای آنالیز ساختاری نمونه ها، از دستگاه اشعه X با لامپ Cu با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ، موجود در دانشگاه صنعتی شریف استفاده شد.

تغییرات اندازه متوسط بلورک ها با زمان آسیاکاری نیز با استفاده از رابطه دبای شرر و با توجه به شکل (۲) محاسبه شد و در جدول (۲) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان آسیا اندازه ذرات کاهش می یابند.

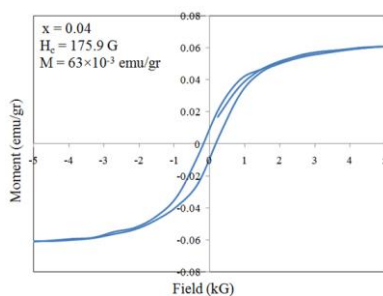
جدول ۲: نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو X

نمونه	پس از ۲ ساعت	پس از ۴ ساعت	پس از ۸ ساعت
Zn _{0.92} Co _{0.08} O	۹۴	۶۵	۲۰
اندازه بلورک ها (nm)			

اندازه گیری های مغناطیسی نمونه ها با استفاده از دستگاه VSM در دانشگاه بیرجند انجام شده است. نتایج بدست آمده از این اندازه گیری ها در منحنی های مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی نشان داده شده است. شکل (۳) منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی نانو پودرهای Zn_{1-x}Co_xO به ازای X های مختلف را در دمای اتاق نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود همه نمونه ها دارای منحنی پسماند هستند و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی دارند. میدان مغناطیسی وادارنده (H_c) و مغناطش اشباع (M) نمونه ها در هر نمودار آورده شده است.



الف



ب

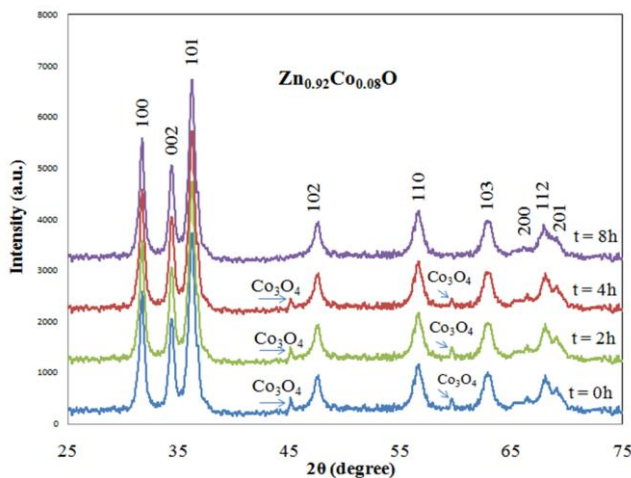
۰/۸۹ تا ۱/۳۹ رادیان تغییر می کند، که در اینجا ۰/۹ انتخاب شده است [۵].

همانطور که در جدول (۱) مشاهده می شود، با افزایش درصد کبالت از x= ۰/۰۰ تا x= ۰/۰۸ اندازه میانگین بلورک ها کاهش می یابد.

جدول (۱): نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو X

نمونه	پهنای در نیم ارتفاع (درجه)	اندازه بلورک ها (nm)
Zn _{0.98} Co _{0.02} O	۰/۲۴۱	۳۶
Zn _{0.96} Co _{0.04} O	۰/۳۵۴	۲۵
Zn _{0.92} Co _{0.08} O	۰/۴۴۱	۲۰

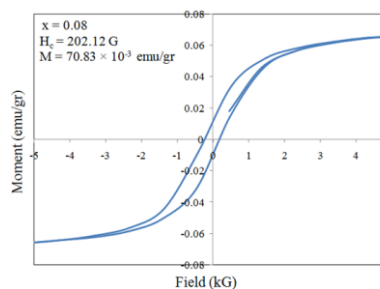
شکل (۲)، طرح پراش پرتو X را برای نمونه x=۰/۰۸ با افزایش زمان آسیاکاری نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود قله های مربوط به جانشانی کبالت در ساعات اولیه آسیا ظاهر شده اند. این قله ها شدت بسیار کمی دارند که مربوط به میزان کم کبالت مورد استفاده است. با افزایش زمان آسیاکاری شدت قله ها کم تر شده و پس از ۸ ساعت، کاملاً از بین می روند. این کاهش شدت تدریجی قله ها بیان می کند که یون Co^{۲+} به تدریج در سلول واحد ZnO جایگزین یون Zn^{۲+} می شود.



شکل ۲: طرح پراش پرتو X نانو پودرهای Zn_{0.92}Co_{0.08}O در زمان های مختلف آسیا کاری

نمونه با $x = 0.08$ مشاهده شد که با افزایش زمان آسیا، اندازه ذرات کاهش پیدا کرد.

بررسی های مغناطیسی به کمک منحنی های مغناطش بر حسب میدان برای نمونه های ساخته شده حاکی از افزایش مغناطش اشباع با افزایش درصد کبالت است. هم چنین با آرایش نیمرسانای اکسید روی با عنصر مغناطیسی کبالت به خاصیت فرومغناطش در دمای اتاق رسیدیم.



ج

شکل ۳: منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی خارجی

در دمای اتاق برای نانوذرات $Zn_{1-x}Co_xO$

(الف) $x = 0.02$ ، (ب) $x = 0.04$ و (ج) $x = 0.08$

همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود با افزایش درصد کبالت مغناطش اشباع نمونه ها افزایش می یابد. علت افزایش خواص مغناطیسی با افزایش میزان کبالت، افزایش ممان های مغناطیسی جایگزیده در شبکه نیمرسانای میزبان است. در واقع، در یک نیمرسانای مغناطیسی رقیق، با تزریق یون مغناطیسی تا یک تراز معین، بر اثر برهمکنش تبدالی RKKY، گاز حامل (الکترونی) سرگردان توسط ممان های یون مغناطیسی موضعی قطبیده می شود و همین مقدار کم ناخالصی مغناطیسی موجب خواص فرومغناطیس می شود [۶]. بنابراین فرومغناطش در ZnO:Co نتیجه اندرکنش تبدالی بین حامل های غیر جایگزیده (حفره یا الکترون) و اسپین های d جایگزیده ناشی از یون های مغناطیسی Co^{2+} است و این اندرکنش منجر به آرایش منظم اسپین های مجاور و مغناطیدگی نیم رسانا می شود. این نتایج با نتایج به دست آمده توسط دیگران هم خوانی دارد [۷].

نتیجه گیری

در این تحقیق نانو ذرات $Zn_{1-x}Co_xO$ (با $x = 0.02, 0.04, 0.08$) به روش آلیاژسازی مکانیکی ساخته شدند. ساختار فازی و اندازه ذرات با پراش پرتو X تعیین گردید. تمامی نمونه ها در فاز ورتسایت بوده و هیچ گونه فاز اضافی مشاهده نشد. بررسی ها نشان داد که پس از ۸ ساعت آسیاکاری با افزایش مقدار جانشانی کبالت، میانگین اندازه بلورک ها کاهش می یابد. هم چنین برای

منابع

- [1] Chapper.C, Fert. A, Van Dau.F.N, 2007. "The emergence of spin electronics in data storage". *Nature Mat*, 6, pp. 813-823.
- [2] Chambers .S. A., Droubay. T. C., Wang. C. M., Rosso. K. M., Heald. S. M., Schwartz. D. A., Kittilstved. K. R. and Gamelin.D. R., 2006. "Ferromagnetism in oxide semiconductors", *Materials Today*, 9, pp. 28.
- [3] Furdyna. J. K., 1988. "Diluted magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys*, 64, pp.29.
- [4] Janisch. R., Gopal. P. and Spalding. N. A., 2005. "Transition metal-doped TiO2 and ZnO – present status of the field", *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, pp.657.
- [5] Ozgur. U., 2005. "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, 98, pp.41.
- [6] Morales. A. E., Mora. E. S. and Pal. U., 2007. "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures", *Revista Mexicana de Fisicas*, 53, pp.18-22.
- [7] Damonte. L.C., Hernandez-Fenollosab. M. A., Meyera. M., Mendoza-Zelis. L., Mar. B., 2007. "Structural and magnetic properties in mechanically alloyed $Zn_{1-x}Co_xO$ semiconductor powders", *Physica B*, 398, pp.380-384.