

بررسی تأثیرات منگنز بر ویژگی‌های ساختاری نانوپودر اکسید روی

مجید ابراهیمی زاده ابریشمی^۱، سید محمد حسینی^۱

^۱گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش، با استفاده از روش سل-ژل، نانوپودرهای $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.00, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$) سنتز گردیدند و در دماهای تکلیس پایین نمونه‌هایی تک فاز با ساختار ورتسایت به دست آمد. میانگین اندازه ذرات با استفاده از TEM، ۳۰-۴۰ nm تخمین زده شد. بررسی ویژگی‌های ساختاری آنها به کمک تحلیل طیف پراش پرتو X، نشان دهنده‌ی افزایش ثوابت شبکه با افزایش حضور منگنز در ساختار بود، ولی رفتار متفاوت ساختاری $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$ بیان کننده‌ی حضور منگنز با حالت‌های گوناگون یونی است. بررسی فازهای ثانویه‌ی نانوپودرهای تهیه شده در دماهای بالا، حضور فازهای اضافی را در درصد ناخالصی ۰/۱۰ تأیید کرد. در نهایت، مشخصه‌یابی نوری با استفاده از طیف سنجی فرسرخ انجام گردید و تأثیر منگنز بر طیف بازتابش در محدوده‌ی فرسرخ میانی مورد تحلیل قرار گرفت.

Mn effect on structural properties of ZnO nanopowder

Ebrahimizadeh Abrishami, Majid¹; Hosseini, Seyed Mohammad¹

¹ Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

In this work, $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.00, 0.02, 0.06, 0.10$ and 0.15) nanopowders were synthesized using sol-gel technique and single phase wurtzite structure was obtained for all samples calcinated at low temperatures. The average particle size was estimated in the range of 30-40 nm. Studies on X-ray diffraction analysis presented that lattice constants increased with growth in Mn content. However, differences in structural properties of $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$ revealed that different oxidation states of Mn appeared in structure. Furthermore, the secondary phases were observed in 0.10 doped samples calcinated at higher temperatures. Finally, optical characterization was analyzed by IR spectroscopy and Mn effect on reflectance spectrum in mid-IR region was investigated

PACS No.61, 81

مقدمه

اکسید روی (ZnO) از دسته‌ی نیمرساناهای II-VI نوع n و در حالت پایدار، دارای ساختار هگزاگونال (ورتسایت)، گروه فضایی $P6_3mc$ و دارای ثوابت شبکه‌ی $a=3.25 \text{ \AA}$ و $c=5.21 \text{ \AA}$ است. علاوه بر خواص مهم الکتریکی (پیزوالکتریسته، ورستوری و الکترونوری) [۲و۱] و نوری آن، اکسید روی با ناخالصی‌های مغناطیسی نظیر کبالت، منگنز و نیکل، بعنوان گزینه مناسبی برای

قطعات مورد کاربرد در اسپین-الکترونیک (اسپینترونیک) به شمار می‌آید. در یک پژوهش نظری، دیتل و همکارانش [۳] پیش بینی کردند که در دمای اتاق، ZnO با ناخالصی‌های مغناطیسی می‌تواند فرومغناطیس باشند.

در سال‌های اخیر، به این علت که ساختارهای نانویی، رفتاری اتم گونه دارند، ساخت نانوپودرها مورد توجه قرار گرفته است. برای نیل به این هدف و همچنین غلبه بر مشکلات ناشی از روش‌های ساخت سنتی مواد، برای ساخت نانوساختارهای بر پایه‌ی

$^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰، $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰، $^{\circ}\text{C}$ ۶۰۰، $^{\circ}\text{C}$ ۷۰۰ و $^{\circ}\text{C}$ ۸۰۰ تکلیس گردید. طیف پراش پرتوی X (XRD) از نانوپودرهای ZnO (سفید رنگ) و نمونه‌های حاوی منگنز (سبز رنگ) در طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ گرفته و مشخصات ساختاری آن‌ها از جمله تعیین پارامترهای شبکه و تحلیل فازهای ثانویه انجام گردید. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM:LEO912AB) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: LEO 1450VP) برای تعیین توزیع اندازه و شکل ذرات، مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج

در شکل ۱، طیف پراش پرتوی X (XRD) برای نانوپودرهای $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0/00, 0/02, 0/06, 0/10, 0/15$) که در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ تکلیس شده بودند، آورده شده است. ساختار بلوری همه‌ی نمونه‌ها ورتسایت، به صورت تک فاز و بیشترین شدت پراش مربوط به صفحه‌ی [۱۰۱] است. این افزایش حلالیت Mn در ساختار اکسید روی تأییدی بر این نکته است که با کوچک شدن ذرات، میزان حلالیت افزایش می‌یابد [۵]. شاخص‌های صفحات در شکل نشان داده شده است. همچنین، خطوط راهنمای ترسیم شده تصریح می‌کنند که با اضافه شدن درصد ناخالصی منگنز تا $x=0/10$ ، قله‌ها به سمت زوایای کوچکتر می‌روند و در $\text{Zn}_{0/85}\text{Mn}_{0/15}\text{O}$ ، عملی عکس انجام می‌شود. زوایای مربوط به قله‌ی [۱۰۱] به عنوان نمونه در شکل آورده شده. این روند، نتیجه‌ی تغییر ثوابت شبکه است، به گونه‌ای که انتقال قله‌ها به زوایای کوچکتر مؤید افزایش ثوابت شبکه است. همانطور که در شکل ۲ به نمایش در آمده، با افزایش درصد منگنز تا $x=0/10$ ثوابت شبکه افزایش پیدا کرده است در صورتیکه در $\text{Zn}_{0/85}\text{Mn}_{0/15}\text{O}$ ، افت شدیدی را شاهد هستیم. افزایش ثوابت شبکه به علت این است که در ساختار ورتسایت، Mn^{2+} با شعاع یونی $0/66 \text{ \AA}$ بجای Zn^{2+} با شعاع یونی $0/60 \text{ \AA}$ جایگزین می‌شود. در نتیجه، افزایش ثوابت شبکه امری بدیهی است. از طرفی، منگنز دارای درجات دیگر اکسید شدن نیز هست، از جمله Mn^{3+} (با شعاع یونی $0/58 \text{ \AA}$) و Mn^{4+} (با شعاع یونی $0/53 \text{ \AA}$). پس می‌توان نتیجه گرفت که در نانوپودر $\text{Zn}_{0/85}\text{Mn}_{0/15}\text{O}$ ، Mn^{3+} و

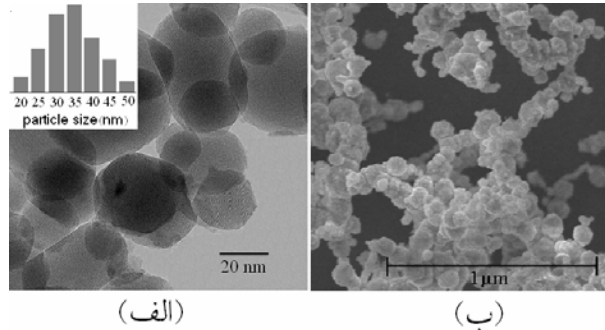
ZnO، استفاده از روش‌های شیمیایی از جمله سل-ژل، هم‌رسوبی و احتراق ژل مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این بین، استفاده از منگنز (Mn) بعنوان ناخالصی یکی از گزینه‌هاست، به طوریکه، حتی فرومغناطیسیته در ZnO:Mn در پایین و بالای دمای اتاق نیز دیده شده [۴]. البته، لازم به ذکر است که مشاهده‌ی فازهای ثانویه-ی تراگونال و مکعبی در درصد‌های پایین منگنز امری عادی است. به همین جهت، افزایش حلالیت منگنز در ساختار ZnO یکی از اهداف به شمار می‌آید.

در این پژوهش، نانوپودر ZnO:Mn با روش سل - ژل ساخته شده و اثرات ناخالصی منگنز بر ویژگی‌های ساختاری ZnO کاملاً مورد مطالعه قرار گرفته. عکس‌های TEM و SEM گرفته شده از نمونه‌ها نیز به بررسی توزیع اندازه و همچنین شکل ذرات کمک کرده است.

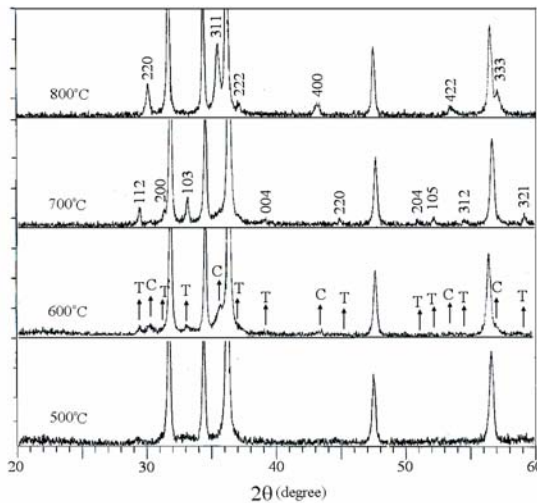
مواد و روش‌ها

مواد اولیه‌ی استفاده شده برای ساخت نانوپودرهای $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0/00, 0/02, 0/06, 0/10, 0/15$) عبارت بودند از: استات روی، $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، استات منگنز، $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، اسید استیک و دی اتانول آمین. استات روی و مقدار مناسبی از استات منگنز در مخلوطی از ایزوپروپانول و آب دوبار تقطیر (به نسبت مولی ۲/۱: [آب]/[ایزوپروپانول]) در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰ و با همزن مغناطیسی کاملاً حل گردید و هیچگونه رسوبی مشاهده نشد. سپس، محلول حاوی دی اتانول آمین و اسید استیک نیز به محلول مواد اضافه شد و یک محلول همگن به دست آمد. نسبت مولی دی اتانول آمین و اسید استیک را به کاتیون‌ها به ترتیب ۱ و ۲ در نظر گرفتیم. مواد اولیه به گونه‌ای انتخاب شدند که PH محلول شفاف حاصل، تقریباً ۷ باشد و در نتیجه نیازی به اضافه کردن ماده‌ای قلیایی به محلول نبود. برای به دست آمدن یک سل مناسب و همگن، محلول در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۱۰ به مدت ۴ ساعت رفلکس گردید. سپس، سل را در حمام $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ قرار دادیم تا حلال‌های آن تبخیر و یک ژل شفاف حاصل شود. عمل خشک کردن ژل در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۶۰-۱۴۰ مستقیماً بر روی صفحه‌ی داغ انجام و در نهایت، پودر سیاه رنگ حاصل، در دماهای

تعیین گردید. عکس TEM گرفته شده از $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ نشان می‌دهد که در تطابق با رابطه ی شرر، اندازه ذرات تقریباً 35nm و همچنین ذرات از نظر شکل به صورت کروی هستند (شکل ۳).



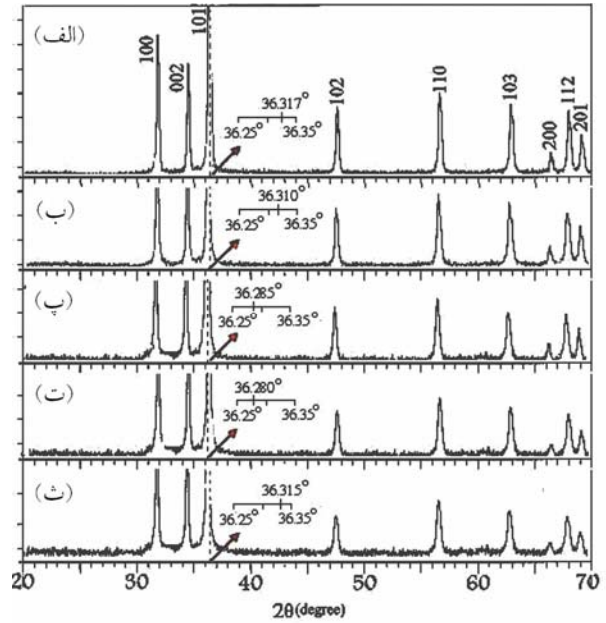
شکل ۳: عکسهای TEM (الف) و SEM (ب) از نانوپودر $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ تکلیس شده در دمای 400°C . نمودار ستونی توزیع اندازه‌ی ذرات در درون شکل (الف) نشان داده شده است.



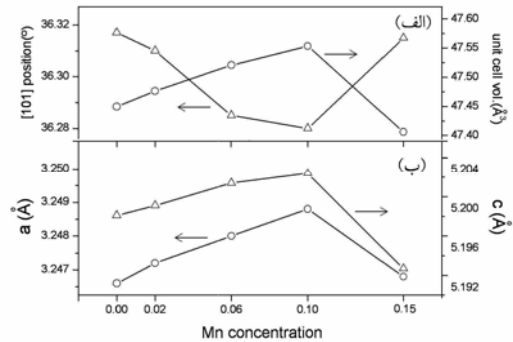
شکل ۴: طیف پراش پرتو X نانوپودرهای $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ تکلیس شده در دماهای 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C . فازهای تترگونال و مکعبی به ترتیب با حروف T و C نشان داده شده اند.

اولین نشانه‌های حضور فازهای ثانویه، در نانوپودرهای $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ تهیه شده در دماهای تکلیس بالاست. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در دمای تکلیس 500°C ، نانوپودرها همانند نمونه‌های تهیه شده در دمای 400°C ، تک فاز هستند ولی با افزایش دمای تکلیس تا دمای 600°C ، دو فاز تترگونال و مکعبی همزمان ظاهر می‌گردند. نکته‌ی جالب

به جای Zn^{2+} می‌نشینند و باعث کاهش ثوابت شبکه و در نتیجه حجم یاخته‌ی یگه می‌شوند.



شکل ۵: طرح پراش پرتو X از نانوپودرهای تهیه شده در دمای تکلیس 400°C و با درصدهای متفاوت منگنز، (الف) $0/00$ ، (ب) $0/02$ ، (پ) $0/06$ ، (ت) $0/10$ و (ث) $0/15$.



شکل ۶: ویژگی‌های ساختاری نانوپودرهای خالص و همراه با ناخالصی ZnO که در دمای 400°C تکلیس شده‌اند. (الف) ارتباط مکان قلّه‌ی $[101]$ با حجم یاخته‌ی یگه و (ب) ارتباط ثوابت شبکه (a و c) با درصد ناخالصی.

نکته‌ی دیگری که در شکل دیده می‌شود، افزایش پهنا و در نتیجه عرض نیم‌پهنای (FWHM) قلّه‌ها با افزایش منگنز است. این پهن شدگی دلیلی بر کاهش میانگین اندازه‌ی ذرات طبق رابطه‌ی شرر است. طبق این رابطه، میانگین اندازه‌ی ذرات در حدود $39/8\text{nm}$ برای نمونه‌ی خالص ZnO و $34/6\text{nm}$ برای $x=0/15$

است، شاهد افزایش بازتابش برای نمونه‌ی با ناخالصی $x=0/15$ هستیم. در این صورت به این نتیجه می‌رسیم که تمرکز الکترون-های ظرفیت و در نتیجه جذب فوتونی آنها در این نمونه بسیار بیشتر از نمونه‌های دیگر است. البته این نتیجه را از تحلیل طیف پراش پرتو X و جایگزینی Mn^{3+} و Mn^{2+} به جای Zn^{2+} گرفته بودیم که در این صورت الکترونهاى اضافه‌ی یون‌های منگنز به الکترون‌های ظرفیت می‌پیوندند.

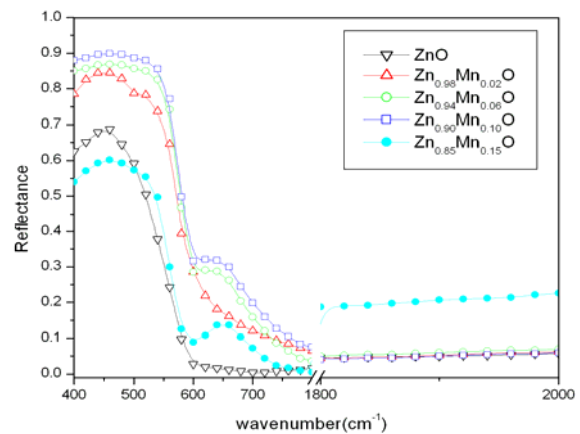
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روشی را برای ساخت نانوپودر ارائه کردیم که قابل کنترل بودن واکنشها، عدم نیاز به افزودنیهای قلیایی برای رسیدن به PH مناسب، همگن بودن نمونه‌ها، پایین بودن دمای تکلیس از مزایای آن است. از طرفی بالا بردن دمای تکلیس تأثیر چندانی بر اندازه ذرات نمی‌گذارد به طوری که اندازه‌ی ذرات بین $30-40\text{nm}$ متغیر بود. علاوه بر آن، تا درصدهای بالایی از ناخالصی مغناطیسی، ساختاری تک فاز تشکیل شد که مبین افزایش حلالیت منگنز در ساختار ZnO است. همچنین، کنترل بر درصد فازهای اضافی با تغییر دمای تکلیس حاکی از تسلط بر فرآیند ساخت است. در نهایت، تأیید متقابل مشخصه‌یابیهای ساختاری و نوری و ارتباط فیزیکی بین آن دو نشان داد که در نانوپودر $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$ رفتارهای متفاوتی در ویژگیهای ساختاری و طیف سنجی فروسرخ شاهد هستیم که می‌تواند به خواص الکترونیکی ویژه‌ای منجر شود.

مرجع‌ها

- [1] M. Ohtaki, K. Araki and K. Yamamoto, "High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics", *J. Elect. Mater.* **38** (2009) 1234-1238.
- [2] S. S. Kwon, W. K. Hong, G. Jo, J. Maeng, T. W. Kim, S. Song and T. Lee, "Piezoelectric effect on the electronic transport characteristics of ZnO nanowire field-effect transistors on bent flexible substrates", *Adv. Mater.* **20** (2008) 4557-4562.
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science*, **287** (2000) 1019-1022.
- [4] M. Ebrahimzadeh Abrishami, S. M. Hosseini, E. Attaran Kakhki, A. Kompany and M. Ghasemifard, "Synthesis and structure of pure and Mn-doped zinc oxide nanopowders", *Int. J. nanosci.* (2010) in press.
- [5] B. Straumal, B. Baretzky, A. Mazilkin, S. Protasova, A. Myatiev, P. Straumal, "Increase of Mn solubility with decreasing grain size in ZnO", *J. Europ. Ceram. Soc.* **29**(2009)1963-1970.

اینجاست که با افزایش دمای تکلیس تا 700°C می‌توان از سهم فاز مکعبی کاست، درحالی‌که درصد فاز تتراگونال افزایش می‌یابد. نتایج پراش پرتو X از نمونه‌ی با دمای تکلیس 800°C کاملاً متفاوت است، به گونه‌ای که درصد فاز مکعبی رشد می‌کند. فاز تتراگونال مربوط به $ZnMn_2O_4$ با گروه فضایی $I4/amd$ است و ثابت شبکه‌ی آن با استفاده از تحلیل طیف پراش پرتو X ، $a = 0.37163\text{\AA}$ و $c = 0.2059\text{\AA}$ به دست آمد. فاز مکعبی نیز با گروه $Fd\bar{3}m$ مربوط به $ZnMnO_2$ و ثابت شبکه‌ی آن 0.369\AA تعیین شد.



شکل ۷: طیف بازتابی محاسبه شده از طیف عبوری طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه بر حسب عدد موج بین محدوده‌ی $400-2000\text{ cm}^{-1}$.

در این پژوهش، علاوه بر مشخصه‌یابی‌های ساختاری، با استفاده از طیف بازتابش نور، $R(\omega)$ ، بر حسب عدد موج در محدوده‌ی فروسرخ میانی، به نتایجی مطابق با تحلیل XRD دست پیدا کردیم. این طیف بازتابش با محاسبه از طیف عبوری طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) در ماتریس KBr به دست آمد (شکل ۵). همانطور که در شکل واضح است، منطقه‌ای بین $600-400\text{ cm}^{-1}$ ، یک قلّه‌ی جذب دیده می‌شود که به علت تمرکز حامل‌هاست. از محدوده‌ی این قلّه‌ی جذب، می‌توان بسامد فونون-های نوری (عرضی و طولی) را تقریباً تعیین کرد [۴]. پهن شدگی این منطقه با افزایش ناخالصی تا $x=0/10$ کاملاً آشکار است ولی نمونه‌ی $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$ رفتاری متفاوت دارد. همچنین در عددهای موج بسیار بالا که تحت تأثیر الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت