

6<sup>th</sup> International Conference  
on Materials and  
Metallurgical Engineering



ششمین کنفرانس بین المللی  
مهندسی مواد و متالورژی

یازدهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران

کواهی ارائه مقاله

ضمن تشکر و قدردانی از ارائه مقاله با عنوان

بررسی تاثیر مقدار گلیاسین بر خواص مغناطیسی و نوری نانوذرات  
اکسید روی داپ شده با کبالت

در ششمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی

این کواهی به نویسندگان مقاله:

حامد کاظمی، سحر ملازاده بیدختی، جلیل وحدتی خاکی

اعطای کرد. موفقیت روز افزون شما را به مشرف علم و فناوری از خداوند متعال خواستاریم.

محمود نیلی احمدآبادی  
رئیس انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران

محمد تقی صامعی  
دبیر کنفرانس

جلال حمازی  
رئیس انجمن علمی ریخته گری ایران

28-29, October, 2017  
Olympic Hotel, Tehran, Iran



۶ و ۷ آبان ۱۳۹۶  
هتل المپیک تهران



6<sup>th</sup> Iran International Conference on Materials and Metallurgical Engineering

# 6<sup>th</sup> iMat 2017

6<sup>th</sup> Iran International Conference on Materials and Metallurgical Engineering



136  
25/7



## بررسی تاثیر مقدار گلايسين بر خواص مغناطیسی و نوری نانوذرات اکسید روی داپ شده با کبالت

حامد کاظمی<sup>۱</sup>

حامد کاظمی<sup>۱</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۲</sup>، جلیل وحدتی خاکی<sup>۲</sup>

دانشگاه فردوسی مشهد

ایمیل مسئول مقاله: [hamed.kazemi@mail.um.ac.ir](mailto:hamed.kazemi@mail.um.ac.ir)

### چکیده

در این تحقیق نانو ذرات (۱ و ۰/۵۴، ۰/۳۶، ۰/۱۸، ۰/۰۶)  $Zn_xCo_{1-x}O$  یا داپ کردن  $Co^{+2}$  در ساختار ZnO به روش سنتز احتراقی در محلول یا استفاده از سوخت گلايسين در نسبت‌های (۱/۲۵ و ۰/۷۵) (F/O) سنتز شد. نمونه‌های تولید شده با ایزارهایی همچون پراش اشعه ایکس (X) و مغناطیس‌سنج (VSM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج الگوی پراش ایکس نشان داد که نانو ذرات حاصل شده دارای ساختار کریستالی همگراگونال وورتزیت همراه یا فاز ثانویه  $Co_3O_4$  هستند و اندازه کریستالیت ZnO یا افزایش مقدار کبالت تا (۰/۳۶)  $(1-X)$  کاهش می‌یابد و در ادامه با افزایش مقدار آن روندی افزایشی مشاهده گردید. در نسبت‌های (۱/۲۵ و ۰/۷۵) (F/O) بیشترین اندازه کریستالیت برای بیک (۱۰۱) یا افزایش مقدار کبالت به ترتیب برابری یا (۲۲/۰۰۷۹)، (۲۴/۷۵۸۹) و (۲۸/۸۸۵۴) نانومتر است که با افزایش نسبت‌های سوخت به اکسید کننده میانگین اندازه کریستالیت ZnO بیشتر می‌شود. نتایج مغناطیس حاکی از افزایش خاصیت مغناطیسی نانو ذرات با افزایش مقدار کبالت داپ شده و میزان نسبت (F/O) است. به طوری که در (F/O > ۱) مقدار مغناطش اشباع برای مقادیر (۰/۰۶، ۰/۵۴ و ۱) از  $Co^{+2}$  داپ شده به ترتیب (۰/۱۱، ۰/۷۵ و ۲  $emu/gr$ ) به دست آمد.

کلمات کلیدی: سنتز احتراقی، خواص نوری، خواص مغناطیسی، گلايسين، داپ کردن.

# بررسی تاثیر مقدار گلیسین بر خواص مغناطیسی و نوری نانوذرات اکسید روی داپ شده با کبالت

حامد کاظمی<sup>۱</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۲</sup>، جلیل وحدتی حاکی<sup>۳</sup>

## چکیده

در این تحقیق نانو ذرات (۱ و ۰/۵۴، ۰/۳۶، ۰/۱۸، ۰/۰۶، ۱-X)  $Zn_xCo_{1-x}O$  با داپ کردن  $Co^{+2}$  در ساختار ZnO به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت گلیسین در نسبت‌های (۱/۲۵ و ۱، F/O=۰/۷۵) سنتز شد. نمونه‌های تولید شده با ابزارهایی همچون پراش اشعه ایکس (X) و مغناطیس‌سنج (VSM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج الگوی پراش ایکس نشان داد که نانو ذرات حاصل شده دارای ساختار کریستالی هگزاگونال وورتزیت همراه با فاز ثانویه  $Co_3O_4$  هستند و اندازه کریستالیت ZnO با افزایش مقدار کبالت تا (۱-X=۰/۳۶) کاهش می‌یابد و در ادامه با افزایش مقدار آن روندی افزایشی مشاهده گردید. در نسبت‌های (۱/۲۵ و ۱، F/O=۰/۷۵) بیشترین اندازه کریستالیت برای پیک (۱۰۱) با افزایش مقدار کبالت به ترتیب برابر با (۲۲/۰۰۷۹)، (۲۴/۷۵۸۹) و (۲۸/۸۸۵۴) نانومتر است که با افزایش نسبت‌های سوخت به اکسید کننده میانگین اندازه کریستالیت ZnO بیشتر می‌شود. نتایج مغناطیس حاکی از افزایش خاصیت مغناطیسی نانو ذرات با افزایش مقدار کبالت داپ شده و میزان نسبت (F/O) است. به طوری که در (F/O > ۱) مقدار مغناطش اشباع برای مقادیر (۰/۰۶، ۰/۵۴ و ۱) از  $Co^{+2}$  داپ شده به ترتیب (۰/۱، ۰/۷۵ و ۲ emu/gr) به دست آمد.

کلمات کلیدی: سنتز احتراقی، خواص نوری، خواص مغناطیسی، گلیسین، داپ کردن.

---

۱- دانشجوی کارشناسایی ارشد مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد،

Hamed.kazemi@mail.um.ac.ir

۲- استادیار گروه متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استاد گروه متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد

## مقدمه

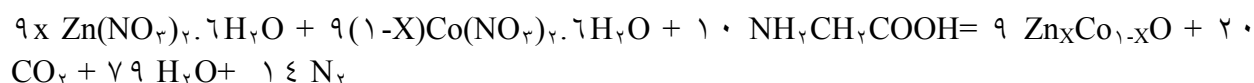
اکسید روی (ZnO) یک نیمه رسانای قوی با ساختار کریستالی وورتزیتی و ثوابت شبکه  $a=0/325$  nm و  $c=0/521$  nm می-

باشد. همچنین این ترکیب اکسیدی دارای پهنای گاف انرژی (ev)  $3/3$  و انرژی برانگیختگی بالا ( $60\text{meV}$ ) است [۱]. اکسیدروی به عنوان یک رنگدانه سفید شناخته شده است و کبالت با داپ شدن در این اکسید رنگ‌های مختلفی تولید می‌کند. این عنصر واسطه به دلیل قابلیت تحرک الکترون‌های  $3d$  آن یک عامل رنگی تاثیر گذار در صنایع شیشه‌ها است. اکسیدهای سبزرنگ از مجموعه (سیستم) ZnO-CoO با مقدار کم کبالت، در ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی با رنگدانه‌های سبز  $Cr^{+3}$  قابل مقایسه اند [۲]. اکسیدهای Zn:CoO به عنوان رنگدانه‌های جدید زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته اند. اغلب ترکیبات برپایه اکسید کروم عامل اصلی ایجاد رنگ سبز هستند اما این رنگدانه‌ها به دلیل تشکیل  $Cr^{+6}$  مشکلات زیست محیطی به وجود می‌آورند. از آنجا که کروم می‌تواند از طریق سیستم‌های تنفسی، آب و مواد غذایی سبب مشکلات زیستی یا انسانی شود، در همین راستا ZnO:Co را به عنوان جایگزین ترکیبات کروم‌دار به کار می‌برند [۳]. اخیراً، توجه خاصی به مورفولوژی ZnO شده است زیرا نانو ساختارهای مختلفی از آن می‌تواند شکل بگیرد. ZnO به تنهایی دیامغناطیس است، وقتی که یونی از مواد مغناطیسی مانند  $Co^{+2}$ ،  $V^{+2}$  و... در این نیمه هادی داپ شود خاصیت فرومغناطیسی پیدا خواهد کرد [۴]. با ورود یا داپ شدن یون‌های ناخالصی در شبکه ZnO ویژگی‌های آن تغییر یا بهبود پیدا می‌کند [۵]. هوانگ و همکارانش سنتز نانوذرات ZnO:Co رو با استفاده از احتراق خودکار و گلیسین به عنوان سوخت انجام دادند [۶،۷]. مطالعات نشان می‌دهد که داپ کردن کبالت با این نانوذرات نقش مهمی در دستگاه‌های اسپنترونیک به دلیل مغناطش اشباع و افزایش وادارندگی دارد نسبت به زمانی که از این نانوذرات به تنهایی استفاده می‌شود [۸و۹]. سنتز احتزاقی در محلول (SCS)، فرایندی ساده و سریع است که اخیراً گسترش یافته و سنتز نانومواد گوناگونی را در پی دارد. این روش شامل یک واکنش گرمای ردوکسی (اکسیداسیون-احیا) بین محلول همگن اکسید-کننده‌ها (به طور مثال نیترات‌های فلزی) و سوخت‌های (به طور مثال اوره، گلیسین و هیدرازیدها) مختلف می‌باشد و به طور موفقیت آمیزی برای سنتز اکسیدهای فلزی نانو ساختار مورد استفاده قرار می‌گیرد. بسته به نوع ماده اولیه و نیز شرایط مورد استفاده برای سازمان‌دهی فرایند، SCS ممکن است به دو صورت احتراق لایه به لایه و احتراق حجمی صورت گیرد [۱۰]. مدت زمان کوتاه فرآیند، جلوگیری از رشد ذرات با استفاده از تولید گازهای مختلف حین فرآیند و سنتز پودر در ابعاد نانو با سطح ویژه بالا، را می‌توان به عنوان مزیت‌های این روش نسبت به روش‌های دیگر سنتز دانست [۱۱]. در این مطالعه هدف

سنتز و بررسی خواص نوری نانوپیگمنت های ZnO داپ شده با کبالت به روش احتراقی در محلول است.

### مواد و روش تحقیق

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش از نوع تجزیه ای و بدون نیاز به خالص سازی اضافی بودند. در این تحقیق از مواد شیمیایی اولیه شامل: روی نیترات ۶ آبه [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·۶H<sub>2</sub>O]، کبالت نیترات ۶ آبه [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·۶H<sub>2</sub>O]، گلیسین [NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH] (با خلوص ۹۹/۹۹٪) و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. نمونه های پودری Zn<sub>x</sub>Co<sub>۱-x</sub>O به وسیله روش سنتز احتراقی در محلول و با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت سنتز شدند. معادله اصلی واکنش سنتز احتراقی در محلول با سوخت گلیسین را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:



همچنین در این واکنش نسبت استوکیومتری (F/O) برابر با مقدار زیر می باشد:

$$\frac{F}{O} = \frac{256+137}{256+47}$$

با در نظر گرفتن این نسبت استوکیومتری، نسبت های مختلف (۱/۲۵ و ۱، F/O=۰/۷۵) جهت سنتز مواد در نظر گرفته شدند. در سنتز نانو پودرهای Zn<sub>x</sub>Co<sub>۱-x</sub>O مقادیری از Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·۶H<sub>2</sub>O، Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·۶H<sub>2</sub>O و NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH که با توجه به نسبت سوخت به اکسید کننده (F/O) در نظر گرفته شده است را پس از توزین در حداقل مقدار آب مقطر به طور کامل حل می کنیم. محلول آبی را در یک ظرف آزمایشگاهی با حجم به مراتب بیشتر از محلول، ریخته می شود. ظرف حاوی محلول را به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله استیرر هم می زنیم تا یک محلول کاملاً همگن حاصل شود. پس از همگن شدن کامل، ظرف بر روی یک هات پلیت با دمای اولیه (۳۶۰°C) قرار گرفت. محلول حاوی مخلوط ردوکسی (اکسیداسیون- احیا) مذکور، تحت حرارت به جوش آمده و آب موجود در خود به علاوه آب تبلور موجود در نیترات روی را از دست می دهد و در نهایت محلول به یک ژل غلیظ تبدیل می شود. ژل متعاقباً ورم می کند و به صورت فوم شکل می گیرد. سپس دمای سیستم افزایش می یابد تا به دمای اشتعال (T<sub>ig</sub>) برسد. با شروع فرآیند احتراق، دمای سیستم به دمای (T<sub>c</sub>) می رسد. در این حالت سنتز با ایجاد صدا همراه شده و یا به صورت تولید دود بدون شعله، انجام شده و فرآیند به پایان می رسد. نتیجه این احتراق تولید پودرهایی

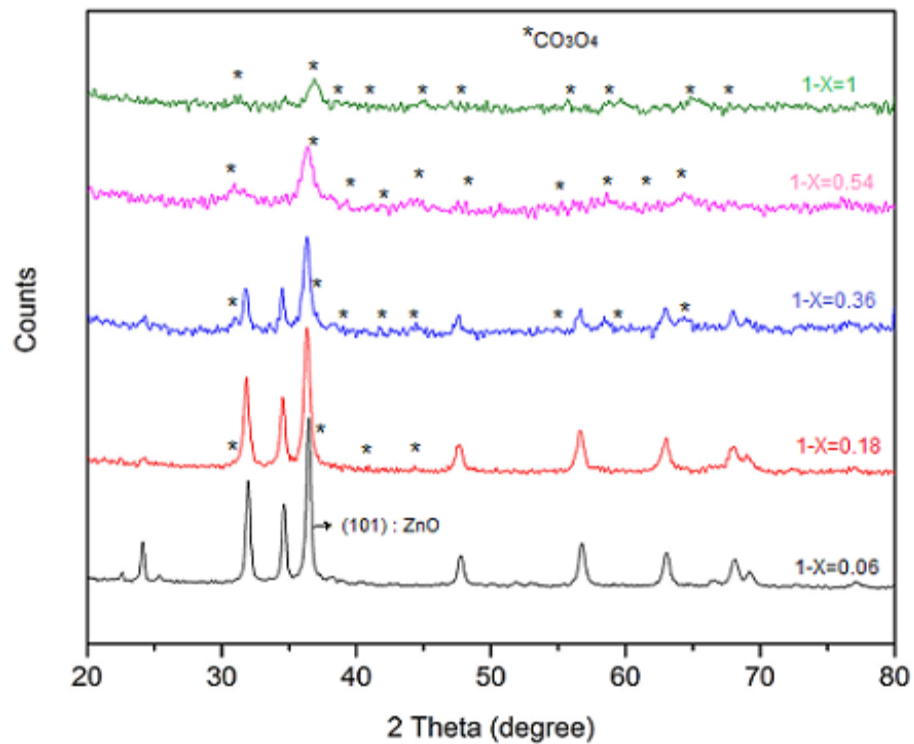
در ابعاد نانو است. لازم به ذکر می‌باشد که فرآیند سوختن با خروج گازهایی مانند: دی اکسید کربن، ازت و بخار آب همراه است. انجام آزمایش باتوجه به مقادیر سوخت‌های متفاوت، در حدود ۲ الی ۸ دقیقه به طول خواهد انجامید. پودرهای ZnO بدون حضور کبالت سفید رنگ هستند که با داپ شدن  $Co^{2+}$ ، پودر-هایی به رنگ سبز ایجاد خواهد شد که با افزایش مقدار  $Co^{2+}$  شاهد یک رنگ سبز عمیق خواهیم بود.

## نتایج و بحث

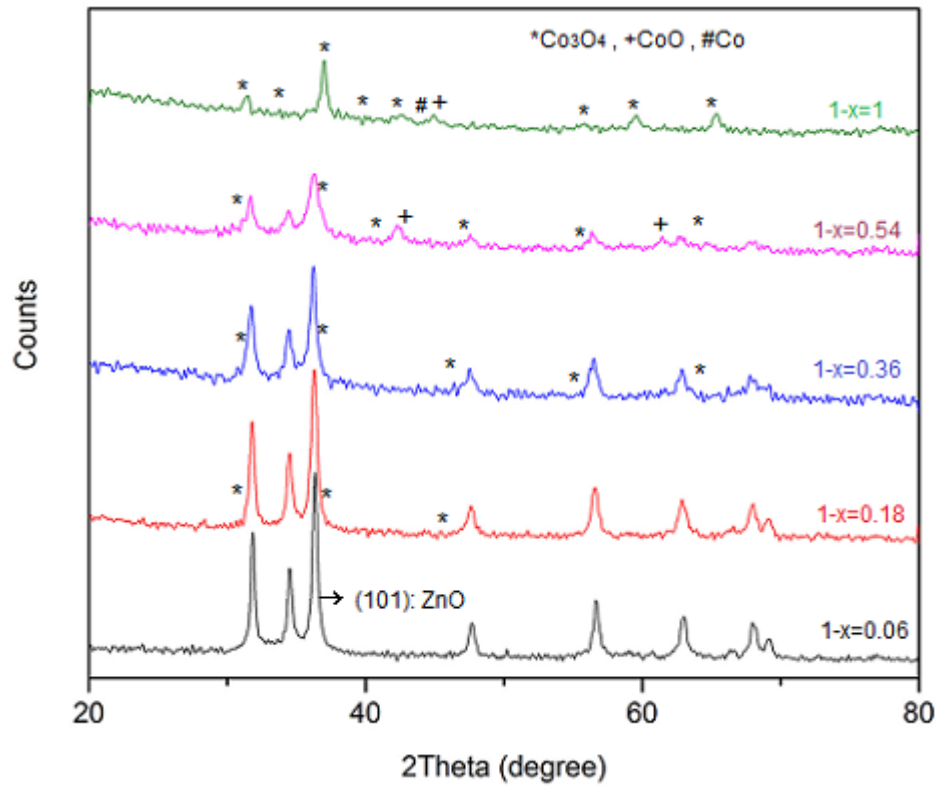
نمونه‌های رنگدانه ( $1$  و  $0/54$ ،  $0/36$ ،  $0/18$ ،  $0/06$ ،  $1-X$ )  $Zn_xCo_{1-x}$  به صورت تجربی سنتز شدند و سپس مورد آزمون پراش اشعه ایکس قرار گرفتند. نتایج اولیه در شکل ۱ تا ۳ برای سه نسبت ( $1/25$  و  $1$ ،  $F/O=0/75$ ) نشان داده شده است. در نسبت سوخت به اکسید کننده کمتر از یک (شکل ۱) مشاهده می‌شود که الگوی پراش در کمترین مقدار کبالت داپ شده (۶ درصد اتمی) تنها پیک مربوط به فاز ZnO با ساختار کریستالوگرافی وورتزیت را نشان می‌دهد. این روند تا ۱۲ درصد اتمی از کبالت ادامه خواهد داشت. اما در درصد‌های بالاتر از آن فاز ثانویه  $Co_3O_4$  مشاهده شد. از آنجا که حداکثر حد حلالیت کبالت در ساختار ZnO ۳۵ درصد اتمی است [۱۲] در مقادیر بیشتر از این درصد به دلیل داپ شدن ناقص کبالت شاهد حضور بیشتر این فاز ثانویه در ساختار ZnO می‌باشیم. در واقع کمبود سوخت باعث می‌شود که واکنش‌های اکسایشی-کاهشی احتراق به طور کامل انجام نشود بنابراین مقداری از واکنش دهنده‌ها به صورت ناخالصی (فاز ثانویه) باقی می‌مانند. حضور این فاز ثانویه با افزایش درصد کبالت، کاهش شدت پیک‌ها را نیز به همراه داشت که نشان از داپ شدن کبالت به صورت جانشین در ساختار درونی ZnO است [۱۳]. بر اساس شکل (۲) که الگوهای پراش X از ۶ درصد تا ۱۰۰ درصد کبالت داپ شده را نشان می‌دهند، با افزایش مقدار کبالت شدت پیک‌ها به دلیل داپ شدن ناخالصی (یون کبالت) به

صورت بین نشینی در ساختار ZnO کاهش می‌یابد. در نسبت استوکیومتری به دلیل عدم محیط اکسیدان مقدار فاز ثانویه کمتری نسبت به ( $F/O=0/75$ ) مشاهده شد. به عبارتی عدم سوخت ناکافی مانع از ناقص شدن واکنش‌های اکسایشی-کاهشی احتراق و در نهایت ایجاد فازهای ناخالصی شد. با بررسی الگوهای پراش می‌توان دریافت که در نسبت‌های کمتر از حالت استوکیومتری شدت پیک‌های اصلی به مراتب بیشتر از حالت استوکیومتری می‌باشد که دلیل آن داپ شدن ناقص ناشی از دمای پایین احتراق است. در نسبت استوکیومتری در حضور ۱۰۰ درصد از یون داپ شده شاهد حضور بسیار جزئی از فلز کبالت در الگوی پراش به دلیل دمای بالا واکنش بودیم. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده بالاتر از حالت استوکیومتری ( $F/O=1/25$ )، شاهد حضور فازهای ثانویه  $Co_3O_4$  و  $ZnO.Co_3O_4$  در مقادیر کبالت داپ شده کمتر از ۵ درصد اتمی بودیم که تشکیل فاز ثانویه  $Zn.Co_3O_4$  نشان از تجزیه بخشی از فاز ثانویه  $Co_3O_4$  به دلیل افزایش دما می‌باشد. در شکل (۳) الگو-های پراش اشعه X برای نسبت ( $F/O=1/25$ ) و درصدهای مختلف از کبالت نشان داده شده است.

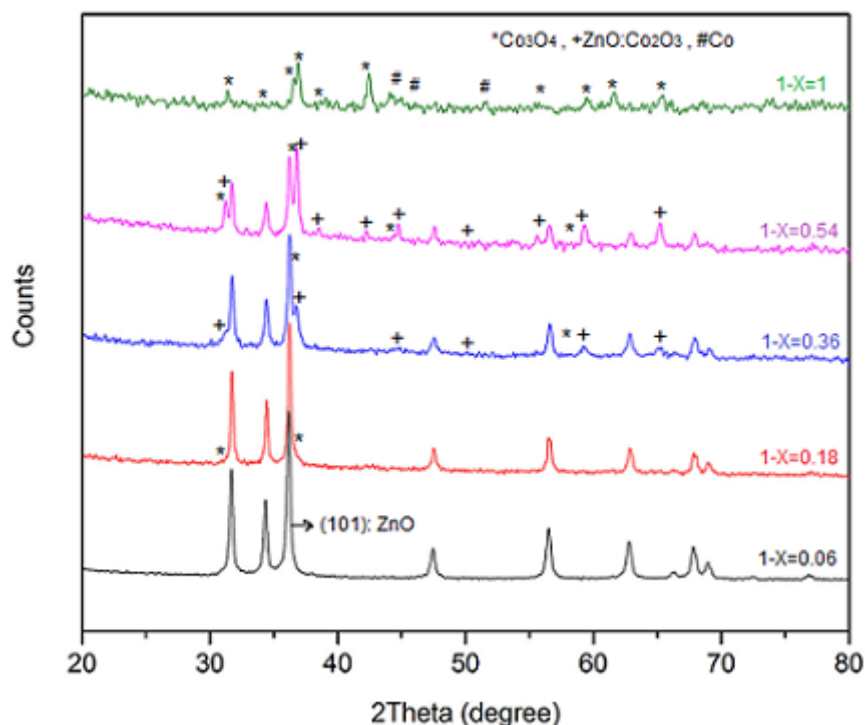




شکل ۱: منحنی‌های پراش اشعه ایکس با نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۷۰ برای درصدهای مختلف کبالت



شکل ۲: منحنی‌های پراش اشعه ایکس با نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ برای درصدهای مختلف کبالت



شکل ۳: منحنی‌های پراش اشعه ایکس با نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۲۵ برای درصدهای مختلف کبالت

با استفاده از نتایج XRD به بررسی تغییرات اندازه کریستالیت ZnO و پارامتر شبکه برای صفحه (۱۰۱) پرداخته شد. با استفاده از فرمول شرر (۱) و داده‌های آنالیز XRD، اندازه کریستالیت‌های ZnO برای صفحه (۱۰۱) محاسبه گردید.

$$D = \frac{0.9\gamma}{b \cos\theta} \quad (1)$$

$\lambda$ : طول موج اشعه ایکس تابشی بر حسب  $A^\circ$  (۱/۵۴)

$\theta$ : زاویه براگ بر حسب درجه

$b$ : نصف طول پیک ماکزیمم (FWHM) بر حسب رادیان

در این تحقیق محاسبات پهنای پیک توسط نرم افزار سیگما پلات انجام شد و با استفاده از فرمول شرر اندازه کریستالیت محاسبه شد. در جدول (۳ تا ۱) تغییرات اندازه کریستالیت، پارامتر شبکه و پهنای پیک برای نسبت های سوخت به اکسید کننده ۰/۷۵، ۱ و ۱/۲۵ محاسبه شده است. با توجه به محاسبات انجام شده مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کبالت تا حداکثر حد حلالیتش در ZnO (۳۵ درصد اتمی)

مقدار پهنای پیک صفحه (۱۰۱) افزایش می‌یابد و بر اساس آن اندازه کریستالیت ZnO در هر سه نسبت سوخت به اکسید کننده برای صفحات ذکر شده کاهش پیدا می‌کند. داپ شدن ناخالصی (یون کبالت) در ساختار ZnO اعوجاج و بی‌نظمی را افزایش می‌یابد که همین عاملی است برای کاهش جوانه زنی و رشد ذرات و در نتیجه کاهش اندازه کریستالیت می‌شود [۱۲]. با افزایش مقدار ناخالصی و در ۳۶ درصد اتمی و مقادیر بالاتر از آن به دلیل کاهش حلالیت یون کبالت و در نتیجه عدم مانعی برای جوانه زنی و رشد ذرات در ساختار ZnO، اندازه کریستالیت در سه نسبت سوخت به اکسید کننده ذکر شده افزایش یافت. در نسبت های سوخت کمتر از یک چون میزان سوخت به اندازه کافی جهت احتراق وجود ندارد بنابراین فرایند احتراق به طور ناقص صورت می‌گیرد که همین ناقص بودن فرآیند می‌تواند دلیلی برای کوچکتر بودن میانگین اندازه کریستالیت نسبت به دو نسبت سوخت به اکسید کننده دیگر باشد [۱۲]. در نسبت استوکیومتری درجه حرارت احتراق نسبتاً بالا در مورد پیش ساز استوکیومتری می‌تواند ویژگی‌های پودر را تحت تاثیر قرار دهد، مانند افزایش در اندازه دانه و پخت زودرس جزئی (موضعی) در میان ذرات اولیه فعال تولید شده در طی واکنش، که در نتیجه کاهش مساحت سطح ویژه را به همراه خواهد داشت. در نسبت سوخت به اکسید کننده بالاتر از حالت استوکیومتری (۱/۲۵)، احتراق با خروج گاز کمتر و در نتیجه دمای بالاتر و اندازه ذرات درشت همراه بود. بر اساس جدول‌های (۳-۴) تا (۴-۵) ملاحظه می‌شود که موقعیت قرارگیری پیک صفحات (۱۰۱) با توجه به اختلاف شعاع یونی کبالت (۰/۰۵۸ نانومتر) و روی (۰/۰۶۰ نانومتر) و میزان کرنش در شبکه میزبان تغییر می‌کند. از طرفی عامل دیگر که می‌تواند سبب تغییر در این موقعیت پیکها شود، پارامترهای شبکه ZnO می‌باشد که براساس رابطه (۲) محاسبه شدند.

(۲)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

در این رابطه  $h$ ،  $k$  و  $l$  اندیس‌های میلر صفحات،  $d$  فاصله بین صفحات و  $a$  و  $c$  پارامترهای شبکه هستند.  $d$  نیز طبق رابطه براگ قابل محاسبه است. تغییر پارامترهای  $a$  و  $c$  با درصد های مختلف کبالت داپ شده نیز در جدول‌های زیر آورده شده است. اندازه پارامترهای شبکه به میزان کبالت داپ شده و اکسیژن در ساختار بستگی دارد. با افزایش کبالت انتظار می‌رود

پارامتر  $c$  کاهش و  $a$  افزایش یابد که این به دلیل جایگزین شدن یون کبالت در موقعیت تتراهدرال شبکه یون روی می‌باشد. با توجه به این که شعاع یونی تتراهدرال یون کبالت از یون روی کوچکتر است، این افزایش در پارامتر  $a$  حاکی از بهم پیوستن یا افزایش تعداد همسایگی یون کبالت در موقعیت‌های بین‌نشینی با نقص‌های قابل توجه در شبکه است [۱۲]. که وجود عیوب و یکسان نبودن تعداد همسایگی‌های یون کبالت سبب عدم روند خاصی بین اعداد محاسبه شده گردید.

$F/O$ rate	Conc. $1-x$ (mol)	Position of $(101)$ peak (degree)	FWHM (radian)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	$c/a$ rate
۰/۷۵	۰/۰۶	۳۶/۴۶۳۰	۰/۰۰۶۷	/۰۰۷۹ ۲۲	۲۳۵۰ ۳/	۱۸۱۲ ۵/	/۶۰۱۶ ۱
	۰/۱۸	۳۶/۲۷۷۰	۰/۰۰۸۷	/۹۰۸۵ ۱۶	۲۵۲۹ ۳/	۱۹۶۹ ۵/	/۵۹۷۹ ۱
	۰/۳۶	۳۶/۳۶۹۳	۰/۰۰۴۴	/۵۵۰۶ ۱۷	۲۴۲۷ ۳/	۱۹۸۷ ۵/	/۵۹۷۶ ۱
	۰/۵۴	۳۶/۳۹۳۲	۰/۰۰۳۷	/۶۹۴۰ ۲۰	۲۴۰۱ ۳/	۱۹۶۹ ۵/	۱/۶۰۳ ۹

جدول (۱). اندازه کریستالیت ZnO برای صفحات  $(101)$  و  $(002)$  در درصد-های مختلف کبالت و  $(F/O=0/75)$

$F/O$ rate	Conc. $1-x$ (mol)	Position of $(101)$ peak (degree)	FWHM (radian)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	$c/a$ rate
۱	۰/۰۶	۳۶/۳۰۲۱	۰/۰۰۷۲	/۳۸۹۷ ۲۰	۲۴۹۱ ۳/	۲۰۲۲ ۵/	/۶۰۱۲ ۱
	۰/۱۸	۳۶/۲۵۰۷	۰/۰۰۸۶	/۱۷۲۸ ۱۷	۲۴۱۴ ۳/	۲۱۹۹ ۵/	/۶۱۰۳ ۱
	۰/۳۶	۳۶/۲۱۳۹	۰/۰۰۶۸	/۶۶۴۰ ۲۱	۲۵۸۱ ۳/	۲۰۴۰ ۵/	/۵۹۷۲ ۱
	۰/۵۴	۳۶/۰۸۳۷	۰/۰۰۵۹	/۷۵۸۹ ۲۴	۲۷۲۵ ۳/	۲۱۲۸ ۵/	/۵۹۲۲ ۱

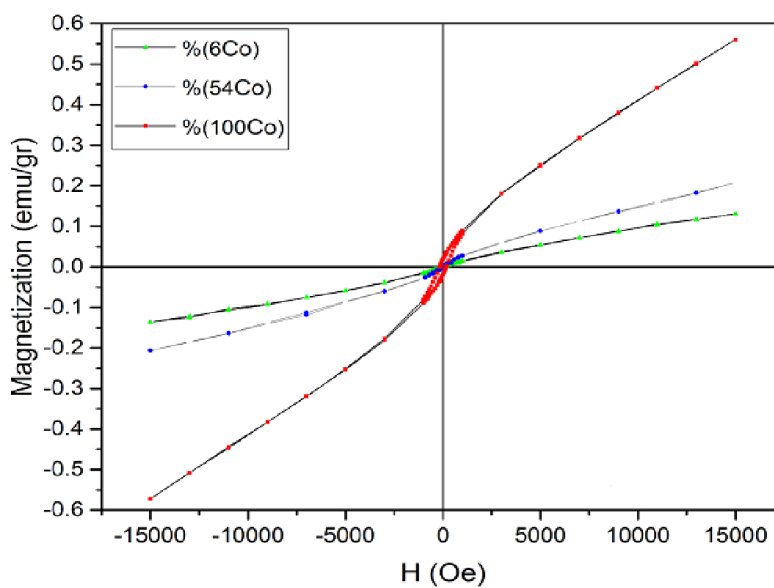
جدول (۲). اندازه کریستالیت ZnO برای صفحات  $(101)$  و  $(002)$  در درصد-های مختلف کبالت و  $(F/O=1)$

$F/O$ rate	Conc. $1-x$ mol	Position of $(101)$ peak (degree)	FWHM (radian)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	$c/a$ rate
------------	-----------------	-----------------------------------	---------------	--------	-------	-------	------------

۱/۲۵	۰/۰۶	۳۶/۱۷۶۵	۰/۰۰۵۷	/۶۷۵۹ ۲۵	۵۹۴۲ ۳/	۱۹۹۲ ۵/	/۶۰۱۴ ۱
	۰/۱۸	۳۶/۱۸۷۲	۰/۰۰۶۱	/۶۹۳۵ ۲۳	۲۵۷۷ ۳/	۲۰۳۹ ۵/	/۵۹۷۴ ۱
	۰/۳۶	۳۶/۲۱۹۳	۰/۰۰۵۵	۲۶/۶۶ ۳۴	۲۵۵۵ ۳/	۲۱۴۹ ۵/	/۶۰۱۷ ۱
	۰/۵۴	۳۶/۲۲۹۲	۰/۰۰۵۱	/۸۸۵۴ ۲۸	۲۵۸۱ ۳/	۱۰۲۱ ۵/	/۵۹۹۳ ۱

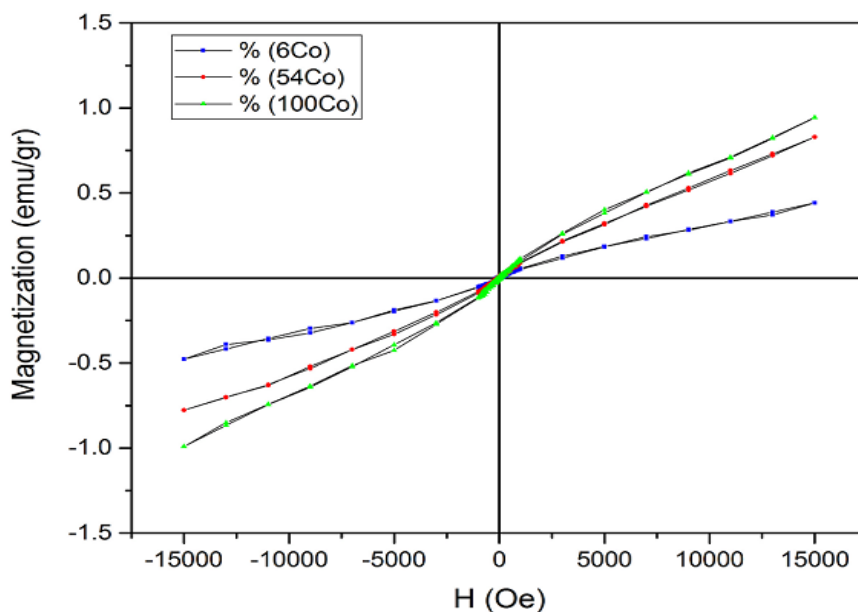
جدول (۳). اندازه کریستالیت ZnO برای صفحات (۱۰۱) و (۰۰۲) در درصد-های مختلف کبالت و (F/O=۱/۲۵)

در ادامه به بررسی‌های خواص مغناطیسی نانو پیگمنت‌های سنتز شده برای سه نسبت (۱/۲۵ و ۱، F/O=۰/۷۵) پرداخته شد. در شکل (۴) نمودار مغناطیسی برای سه درصد ۶، ۵۴ و ۱۰۰ درصد از کبالت داپ شده در ساختار ZnO برای نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۷۵ رسم شده است. در این نسبت با توجه به این که محیط واکنشی اکسیداسیون است و شرط ایجاد خاصیت فرو مغناطیسی یعنی کمبود اکسیژن را ندارد [۱۴]، انتظار می‌رود که این خاصیت مغناطیسی را نداشته باشیم. اما با توجه به کمبود سوخت و متعاقباً کمبود Zn و داپ شدن کبالت در ساختار اکسیدروی نشانه‌هایی از خاصیت فرو مغناطیسی ضعیف مشاهده شد. بنابراین یک افزایش از غلظت کبالت داپ شده، افزایش در رفتار خاصیت فرو مغناطیسی ضعیف (تقریباً خطی) و یک لوپ بسیار باریک را سبب خواهد شد.



شکل (۴). نمودار M-H برای درصدهای ۶، ۵۴ و ۱۰۰ درصد اتمی از کبالت در نسبت (F/O=۰/۷۵)

در نسبت استوکیومتری اکسیدهای کبالت کمتری دیده می‌شود و این یعنی خاصیت فرو مغناطیسی افزایش یابد که افزایش مقدار مغناطش اشباع و وجود حلقه‌های هیستریزس بزرگتر نسبت به F/O=۰/۷۵ تاییدی بر افزایش این خاصیت مغناطیسی می‌باشد.

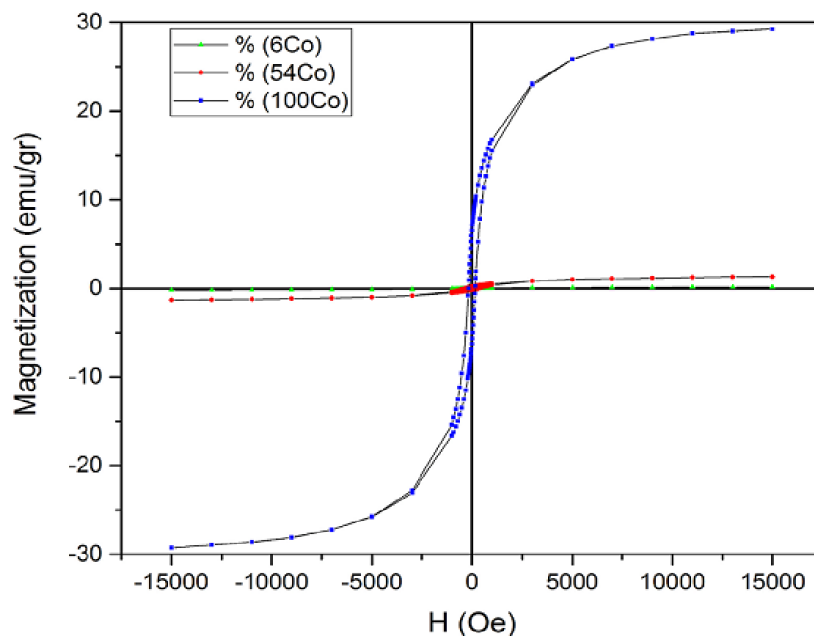


شکل (۵). نمودار M-H برای درصدهای ۶، ۵۴ و ۱۰۰ درصد اتمی از کبالت در نسبت (F/O=۱)

در نسبت (F/O=۱/۲۵) شرایط احیایی می‌شود یعنی با افزایش غلظت کبالت خاصیت اکسیدی و در نتیجه پارامغناطیس بودن نمونه نسبت به حالت‌های قبل افت می‌کند. در درصدهای پایین کبالت از وجود ترکیب اکسیدی  $Co_3O_4$  انتظار یک خاصیت پارامغناطیسی داریم اما خاصیت فرو مغناطیسی هسته به دلیل حضور کبالت و کاهش شدید مکان‌های اکسیژن تاییدی بر خاصیت فرو مغناطیسی با حلقه‌های هیستریزس بزرگتر نسبت به دو نسبت دیگر سوخت به اکسید کننده است به طوری که در درصدهای بالای کبالت داپ شده به دلیل تشکیل کبالت فلزی خاصیت فرو مغناطیسی به شدت افزایش یافت اما همزمان با افزایش خاصیت مغناطیسی که  $M_s$  بالا نشان از آن است، دمای بالای واکنش سبب غلبه انرژی حرارتی بر انیزوتروپی شده که در نتیجه به سمت خاصیت پارامغناطیس رفته ایم. در ضمن نرسیدن به مغناطش اشباع در همه حالت‌ها به دلیل تقابل واکنش‌های پارامغناطیس و فرو مغناطیس می‌باشد.







شکل (۶). نمودار M-H برای درصدهای ۶، ۵۴ و ۱۰۰ درصد اتمی از کبالت در نسبت (F/O=۱/۲۵)

## نتیجه گیری

در این مطالعه یون‌های  $Co^{2+}$  با موفقیت و به روش سنتز احتراقی در محلول طی یک مرحله در نانو ذرات ZnO داپ شدند. نتایج XRD ساختار کریستالی وورتزیت با حضور فاز ثانویه از  $Co_3O_4$  را نشان داد. داده‌های نتیجه شده از تست VSM تغییرات خاصیت مغناطیسی با داپ شدن ناخالصی در ساختار ZnO و افزایش خاصیت آن با افزایش مقدار کبالت را نشان دادند. با استفاده از نتایج XRD اندازه‌های کریستالیت ZnO برای صفحات ذکر شده محاسبه شد که میانگین اندازه کریستالیت ZnO با افزایش نسبت F/O افزایش پیدا کرد و تغییر در اندازه ذرات نشان از داپ شدن یون ناخالصی در ساختار کریستالی است.

## مراجع

- ۱- K. Rao, Nat. Mater. ۲ (۲۰۰۳) ۵۷۳.
- ۲- P. Sulcova, M. Trojan, New green pigments; ZnO-CoO, Dyes Pigments ۴(۱۹۹۸) ۸۳-۸۶.
- ۳- P. Sulcova, M. Trojan, New green pigments; ZnO-CoO. Dyes. Pigm. ۴(۱۹۹۸), ۸۳-۸۶.

ξ- H. Morkoc , , Ü. Özgür, Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ۲۰۰۹.

۵- Bakhtiar Uihag, R. Ahmed, A. Shaari, A. Afaq, B.A. Tahir, R. Khenata, Mater. Sci. Semicond. Process. ۲۹ (۲۰۱۵) ۲۵۶-۲۶۱.

۶- C. Lin, C. Hwang, W. Lee, W. Tong, Mater. Sci. Eng. B ۱۴۰ (۲۰۰۷) ۳۱-۳۷.

۷- L.B. Duan, G.H. Rao, J. Yu, Y.C. Wang, Solid State Commun. ۱۴۵ (۲۰۰۸) ۵۲۵-۵۲۸.

۸- K. Sato, H. katayama-Yoshida, Semicond. Sci. Technol. ۱۷ (۲۰۰۲) ۳۶۷.

۹- D.A. Schwartz, D.R. Gamelin, Adv. Mater. ۱۶ (۲۰۰۴) ۲۱۱۵.

۱۰- S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, "Combustion Synthesis and Nanomaterials", Current Opinion in Solid State and Materials Science, ۱۲, ۲۰۰۸, ۴۴-۵۰.

۱۱- Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis.

۱۲- R. Knut, J.M. Wikberg, K. Lashgari, V.A. Coleman, G. Westin, P. Svedlindh, O. Karis, Phys. Rev. B ۸۲ (۲۰۱۰) ۰۹۴۴۳.

۱۳- Birajdar, Shankar D., et al. "Sol-gel auto combustion synthesis, electrical and dielectric properties of Zn  $1-x$  Co  $x$  O ( $۰.۰ \leq x \leq ۰.۳۶$ ) semiconductor nanoparticles." Journal of Alloys and Compounds ۶۹۱ (۲۰۱۷): ۳۵۵-۳۶۳.

۱۴- Hays, Jason, et al. "Effect of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles." Journal of Physics: Condensed Matter ۱۹.۲۶ (۲۰۰۷): ۲۶۶۲۰۳.