بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

بررسی خواص مگنتواپتیکی و ساختاری نیمرسانای مغناطیسی رقیق ZnO با ناخالصی کروم

ساجده کردگاری، مرتضی عاصمی و مجید قناعت‌شعار

آزمایشگاه نانومغناطیس و نیمرساناهای مغناطیسی، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده – در این مقاله لایه نازک و قرص نیمرسانای مغناطیسی رقیق *ZnO* با ناخالصی کروم با روش سل-ژل و رسوب شیمیایی تهیه شده و خواص اپتیکی، ساختاری و مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. الگوی پراش ایکس هر دو نمونه، ساختار شبکه‌ی *ZnO* را بدون ظاهر شدن هیچ‌گونه فاز اضافی مربوط به کروم نشان می‌دهد که حاکی از جایگزینی یونهای کروم به عنوان ناخالصی در شبکه است. طیف تراگسیل نمونه‌های لایه نازک بدست آمده توسط طیف‌سنج نشان از تراگسیل بالای آنها در ناحیه نور مر ئی دارد. همچنین خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از اثر مگنتواپتیکی کر(*MOKE*) مورد مطالعه قرار گرفت و خواص فرومغناطیسی آن تایید شد.

کلید واژه-اثر مگنتواپتیکی کر، رسوب شیمیایی،سل-ژل، فرومغناطیس، نیمرسانای مغناطیسی رقیق.

Magneto-optical and structural properties of Cr-doped ZnO as a dilute magnetic semiconductor

Sajedeh Kerdegari, Morteza Asemi, and Majid ghanaatshoar

Laser and plasma research institute, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, 1983963113, Tehran, Iran

Abstract- The optical, structural and magnetic properties of Cr-doped ZnO disc-shaped pellet prepared by chemical precipitation method and thin films prepared by sol-gel method have been investigated. The XRD patterns for both samples show ZnO Wurtzite structure, no peak for secondary phase such as Cr clusters or chromium oxides is detectable within the precision of XRD which confirms that Cr ions enter the structure as dopant. All thin films show high transmittance in the visible region . And magnetic measurement carried out by magneto-optical Kerr effect (MOKE) confirms the ferromagnetic behavior of the pellet form sample.

Keywords: chemical precipitation, dilute magnetic semiconductor, band gap, magneto-optical Kerr effect, sol-gel.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

۱-مقدمه

دستیابی به موادی که بطور همزمان دارای خواص نیمرسانایی و فرومغناطیسی باشند، یکی از موضوعات مورد توجه در مغناطیس است که با عنوان نیمرسانای مغناطیسی رقیق (DMS) شناخته می‌شود [۱]. نیمرساناهای مغناطیسی رقیق نتیجه جایگزینی تعدادی از یون‌های فلزی عناصر واسطه با کاتیونهای یک نیمرسانای غیر مغناطیسی است. از نیمرسانای مغناطیسی رقیق در ساخت قطعاتی نظیر ترانزیستورهای شیر اسپینی، دیودهای نورگسیل اسپینی [۲]، حافظه‌های مغناطیسی با دسترسی تصادفی (MRAM)، ایزولاتورهای اسپینی و کامپیوترهای کوانتومی استفاده می‌شود [۳]. برای ساخت این قطعات لازم است که نیمرسانای مغناطیسی خواص فرومغناطیسی در دمای اتاق از خود نشان دهد به همین دلیل سیل توجهات به سمت موادی با دمای کوری بالا سرازیر شد، در حالیکه اکثر گزارشات علمی وجود خاصیت فرومغناطیسی در دماهای پایین را گزارش کرده بودند. از آن به بعد تلاش‌ها برای یافتن فرومغناطیس دمای اتاق (room temperature ferromagnetism) در کارهای آزمایشگاهی شروع شد و به ثمر نشست[۱-۳].

یکی از این ترکیبات، اکسید روی با ناخالصی‌هایی از عناصر گروه واسطه است [۲،۱]. در حقیقت اولین بار ساتو و همکارانش با محاسبات نشان دادند که ZnO با ناخالصی Fe، Co، Cr و Ni می‌تواند فرومغناطیس باشد [۴-۶] در این میان استفاده از کروم به چند دلیل دارای اهمیت است: ۱) محاسبات نظری بیانگر بدست آوردن نیمرسانای مغناطیسی با استفاده از این ناخالصی است [۴-۷]، ۲) شعاع اتمی مشابه (Zn^{2+} (۷۴ pm) و (Cr^{2+} (۷۳ pm)، کروم را برای ناخالصی مناسب می‌سازد، ۳) فلز کروم یک آنتی فرومغناطیس است و از اینرو هرگونه احتمال ناشی از فاز دوم در بدست آوردن نیمرسانای مغناطیسی را از بین می‌برد [۸]. همچنین تنها اکسید فرومغناطیس کروم، CrO_2 با دمای کوری ۳۸۶ کلوین است که به دلیل عدم پایداری در شرایط معمولی به ندرت تشکیل شده و به آسانی به Cr_2O_3 تجزیه می‌شود [۹].

در این مقاله به ساخت نمونه نیمرسانای مغناطیسی ZnO با ناخالصی کروم با دو روش رسوب شیمیایی برای تهیه‌ی نانو پودر و سل-ژل برای تهیه‌ی لایه نازک می‌پردازیم که روشهایی ارزان قیمت و مناسب محسوب می‌شوند. در ادامه خواص ساختاری و مگنتواپتیکی آنها را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۲-بخش تجربی

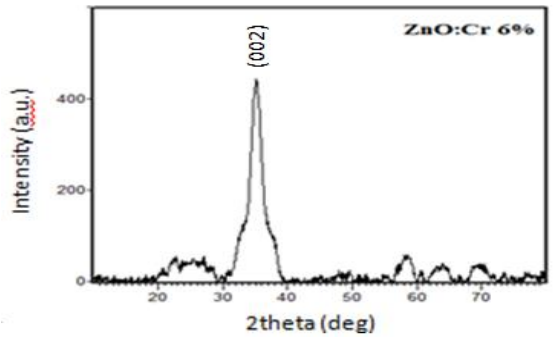
از روی استات ۲ آبه به عنوان ماده میزبان و کرومیوم نیترات ۹ آبه برای وارد کردن ناخالصی به ساختار استفاده شده است (ترکیبات مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان هستند). ابتدا مقادیر با استفاده از روابط استوکیومتری محاسبه شده و سپس، برای ساخت لایه نازک روی استات را در اتانول حل می‌کنیم طوری که غلظت محلول ۰/۷۵ مولار باشد، سپس ناخالصی کروم به آن اضافه می‌کنیم و اجازه می‌دهیم به مدت ۲ ساعت در همزن مغناطیسی همزده شود. محلول بدست آمده پس از نگه‌داری در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت با روش لایه-نشانی چرخشی بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی گردید. برای تبخیر حلال و خارج نمودن ترکیبات آلی اضافی، لایه ها به مدت ۱۰ دقیقه در کوره هوا در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد تحت فرآیند خشک‌سازی قرار گرفتند، و پس از آن در کوره خلأ در فشار ۴×۱۰^{-۲} میلی بار به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. (لایه‌های تهیه شده $Zn_{1-x}Cr_xO$ با مقادیر مختلف٪ ۶ و ۴/۵، ۳، ۱/۵ = X هستند).

برای ساخت نمونه پودری $Zn_{1-x}Cr_xO$ به ازای X=٪۶ روی استات را در آب مقطر حل می‌کنیم به طوری که غلظت محلول ۱ مولار باشد. پس از همزده شدن در همزن مغناطیسی ناخالصی کروم به محلول اضافه می‌شود. در ادامه با استفاده از پتاسیم هیدروکسیدpH محلول را به مقداری در حدود ۱۰ می‌رسانیم و بعد از همزده شدن به مدت ۲ ساعت به محلول اجازه می‌دهیم تا رسوب کند. رسوب را با صافی جدا کرده و به منظور خشک‌سازی در کوره در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار می‌دهیم. بعد از خشک‌سازی ماده را با استفاده از هاون پودر می‌کنیم و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه تحت عملیات حرارت‌دهی قرار می‌دهیم. در پایان پودر بدست آمده را با استفاده از دستگاه پرس (در فشار ۲۰ مگا پاسکال) به شکل قرص در می‌آوریم.

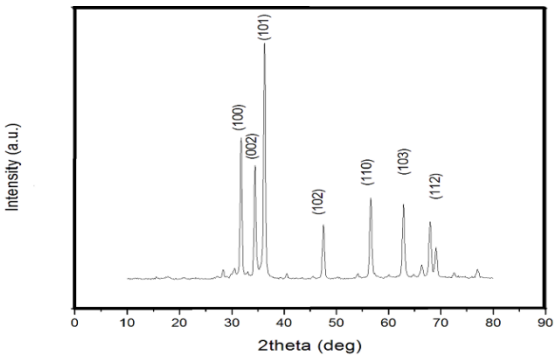
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

۳-بحث و نتایج

شکل ۱ خواص ساختاری لایه نازک $Zn_{0.94}Cr_{0.06}O$ را نشان می‌دهد و شکل ۲ همان طیف را برای نمونه پودری $Zn_{0.94}Cr_{0.06}O$ نشان می‌دهد که در تطابق خوبی با استاندارد (No. 36-1451) است. هر دو طیف مربوط به بالاترین میزان ناخالصی است و باوجود این، همانطور که پیداست در هر دو آنها تنها قله‌های مربوط به ماده‌ی ZnO مشاهده می‌شود که مربوط به ساختار بس بلور این ماده است و هیچ قله اضافی مربوط به فاز دوم مثل خوشه کروم یا اکسید کروم ظاهر نشده است. این امر نشان می‌دهد که کروم به عنوان ناخالصی در شبکه ZnO وارد و جایگزین اتمهای Zn^{2+} شده است [۱۰].

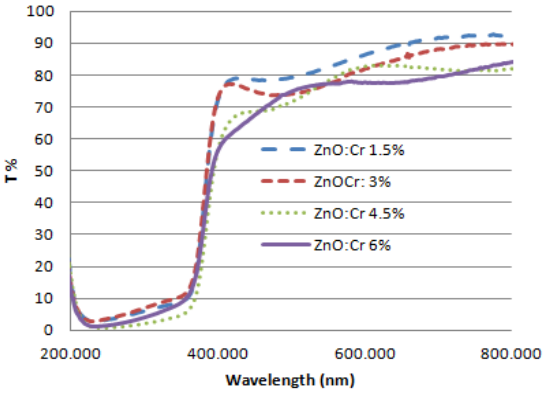


شکل ۱: الگوی پراش x مربوط به لایه نازک $Zn_{0.94}Cr_{0.06}O$.

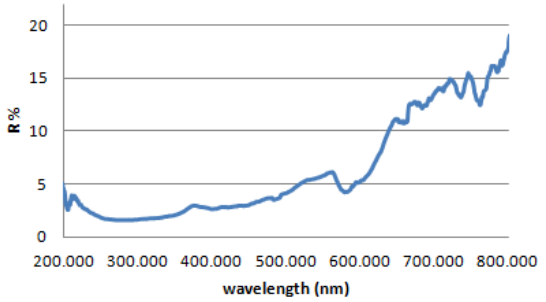


شکل۲: الگوی پراش اشعه X مربوط به پودر $Zn_{0.94}Cr_{0.06}O$.

در شکل ۳ طیف تراگسیلی لایه‌های نازک ZnO با درصد-های مختلف کروم نشان داده شده است که همگی آنها در ناحیه‌ی مرئی از تراگسیل بالایی برخوردار هستند. ولی با افزایش میزان ناخالصی تراگسیل اندکی کاهش یافته است. شکل ۴ بخشی از طیف بازتاب بر حسب طول موج مربوط به قرص ZnO با ناخالصی کروم را نشان می‌دهد که به روش رسوب شیمیایی تهیه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان بازتاب آن اندک است.



شکل ۳ : طیف تراگسیل لایه‌های نازک ZnO با درصدهای مختلف کروم.

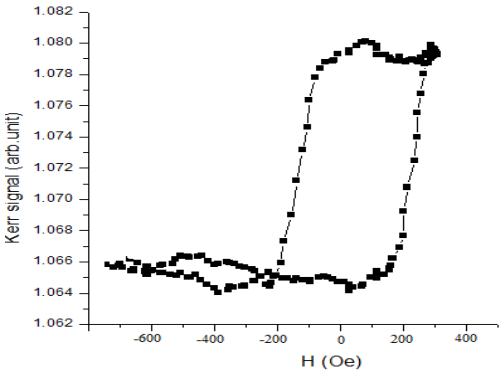


شکل ۴: نمودار بازتاب برحسب طول موج برای قرص ZnO با ناخالصی کروم.

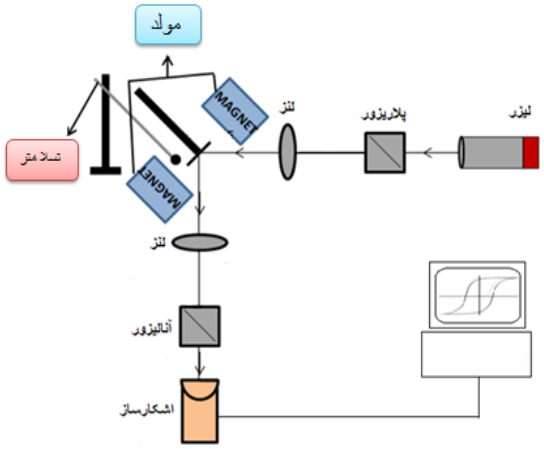
هیچ‌یک از لایه‌های نازک تهیه شده خواص فرومغناطیسی در دمای اتاق از خود نشان ندادند. تنها لایه‌ی نازک ZnCrO (Cr=۶٪) سیگنال ضعیفی از خود نشان داد که قابل گزارش نبود و نیاز به صرف زمان بیشتری برای بهبود این خاصیت و ارائه‌ی نتایج آن است. به همین دلیل میزان ناخالصی ۶٪ برای ساخت نانوپودر و بررسی خواص فرومغناطیسی آن انتخاب شد.

شکل ۵ وابستگی مغناطیدگی (M) به میدان مغناطیسی (H) برای نمونه پودری را نشان می‌دهد که با استفاده از اثر مگنتواپتیکی کر (MOKE) در دمای اتاق اندازه‌گیری شده است. چیدمان اثر مگنتواپتیکی کر در شکل ۶ نشان داده شده است. چیدمان شامل لیزر هلیوم-نئون، یک پلاریزور برای ایجاد قطبش خطی در نور فرودی نمونه، یک آنالیزور و آشکارساز برای اندازه‌گیری شدت نور است. میدان در محل نمونه به وسیله یک تسلامتر اندازه‌گیری می‌شود. سیگنال دریافت شده به وسیله آشکارساز همراه مقادیر اندازه‌گیری شده توسط تسلامتر برای رسم حلقه

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]



شکل ۵: حلقه‌ی پسماند مربوط به قرص ZnO با ناخالصی کروم.



شکل ۶ : چیدمان اثر مگنتواپتیکی کر.

پسماند به کامپیوتر وارد می‌شوند. همانطور که از شکل پیداست چیدمان مربوط به حالت کر طولی است. با استفاده از این چیدمان قرص $Zn_{0.94}Cr_{0.06}O$ حلقه‌ی پسماند قابل توجهی از خود نشان داده است که بیانگر مغناطیده بودن نمونه ساخته شده در دمای اتاق است. از آنجاییکه که بر اساس نتایج طیف XRD، هیچگونه فاز اضافی مربوط به ساختار ترکیب فرومغناطیسی CrO_2 قابل مشاهده نیست، این خاصیت مغناطیسی را تنها می‌توان به جایگزینی مناسب کروم در ZnO نسبت داد [۱۰].

منشأ رفتار فرومغناطیسی این گونه ترکیبات، تا به امروز بطور کامل مشخص نشده است. گشتاورهای اسپینی 3d کروم و 2p اکسیژن [۱۱] و جای خالی روی (V^{-}_{Zn}) نقش مهمی در ایجاد خاصیت فرومغناطیسی ایفا می‌کنند [۱۲]. به طور کلی در گزارشات علمی، رفتار فرومغناطیسی نمونه‌های ZnO با ناخالصی کروم به وجود نواقص ذاتی و برهم‌کنش‌های تبادلی نسبت داده می‌شود.

۴-نتیجه‌گیری

دراین مقاله لایه‌های نازک و قرص نیمرسانای مغناطیسی رقیق $Zn_{1-x}Cr_xO$ تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که تقریبا هر دو نمونه‌ی پودری و لایه نازک دارای خواص ساختاری و اپتیکی خوبی هستند اما نمونه پودری در مقایسه با نمونه مشابه لایه نازک آن در دمای اتاق دارای خواص فرومغناطیسی بهتری است و الگوی پراش ایکس تایید می‌کند که این خواص مغناطیسی مشاهده شده نمی‌تواند ناشی از فاز دوم باشد.

مراجع

[1] Y. Liu, Y. Yang, J. Yang, Q. Guan, H. Liu, L. Yang, Y. Wang, M. Wei, X. Liu, L. Fei and X. Cheng, *Intrinsic ferromagnetic properties in Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductors*, **Journal of Solid State Chemistry** 184 (2011) 1273.

[2] S. Yilmaz, M. Parlak, S. Ozcan, M. Altunbas, E. McGlynn, E. Bacaksiz, *Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis method*, **Applied Surface Science** 257 (2011) 9293.

[3] I. Satoh, T. Kobayashi, *Magnetic and optical properties of novel magnetic semiconductor Cr-doped ZnO and its application to all oxide P-i-n diode*, **Journal of applied surface science** *216 (2003) 603*

[4] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Super-Paramagnetism material design for transparent ferromagnets with ZnO-based Magnetic semiconductor*. **Journal of applied Physics** 39 (2000) L555.

[5] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide*, **Physica B** 308 (2001) 904.

[6] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Ab initio study on the magnetism in ZnO-,ZnS-,ZnSe and ZnTe-based diluted magnetic semiconductors*, **Physica Status Solidi (b)** 229 (2002) 673.

[7] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *first principles materials design for semiconductor spintronics*, **Semiconductor science and Technology**. 17 (2002) 367.

[8] K.M. Reddy, R. Benson, J. Hays, A. Thurber, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, R. Hanson, W.B. Knowlton, A. Punnoose, *on the room-temperature ferromagnetism of $Zn_{1-x}Cr_xO$ thin films deposited by reactive co-sputtering* **Solar Energy Materials and Solar Cells** 91 (2007) 1496.

[9] Y. Chen, K. Ding, L. Yang, B. Xie, F. Song, J. Wan, G. Wang, M. Han, *nanoscale ferromagnetic chromium oxide film from gas-phase nanocluster* **Applied Physics Letter** 92, (2008), 173112.

[10] L.J. Zhauge, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Chen and Y.C. Meng, *Effect of defects on room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO films*, **Scripta materialia** 60 (2009) 214.

[11] Liu-Niu Tong, Yi-Chao Wang, Xian-Mei He, Huai-Bin Han, Ai-Lin Xia, Jin-Lian Hu, *Effects of hydrogen annealing on the room temperature ferromagnetism and optical properties of Cr-doped ZnO nanoparticles*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** 324 (2012) 1795.

[12] L.B. Duan, X.R. Zhao, J.M. Liu, T. Wang, G.H. Rao, *Room-temperature ferromagnetism in lightly Cr-dopeZnO nanoparticles*, **Journal of applied physics**, 99 (2010) 679.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]