

اللهم صل على محمد وآل محمد



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

رشته نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3

نگارنده: مائده سعیدی

اساتید راهنما

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۴۰۰

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم اثر

به

پدر و مادر مهربانم

که تمام علم آموزیم را مدیون زحمات ایشان می دانم.

شکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از این مرحله آموختن را عطا نمود. از پدر مادری که همواره

پشتیان من در زندگی و در راه دانش، هستند سپاسگزارم.

بر خود لازم می‌دانم از تلاش‌های شما، بنمودهای اساتید محترم جناب آقای دکتر قاضی و دکتر ایزدی فرد صمیمانه شکر

نمایم. از اساتید گرامی آقای دکتر عثقی و آقای دکتر رحمانی که داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند و مانده تحصیلات

تکمیلی آقای دکتر انصاری را سپاس گزارم.

همچنین از زحمات بی‌منت جناب آقای عسکری و آقای شهیدی، کارشناسان محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فزیک

دانشگاه صنعتی شاهرود و تمام دوستانی که در این راه من را یاری کردند کمال شکر را دارم.

تهیه نامه

اینجانب **مأنده سعیدی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **تحت عنوان " سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ " تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.**

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

حکیده

در این پایان نامه با استفاده از روش گرما آبی، نمونه‌های پودری ZnO، α -Fe₂O₃ و نانو کامپوزیت‌های ZnO/Fe₂O₃ با نسبت وزنی (۵/۰:۱)، (۱:۱) و (۲:۱) تهیه شدند. سپس تاثیر دمای بازپخت روی خواص نمونه نانو کامپوزیت های ZnO/Fe₂O₃ با نسبت وزنی (۱:۱) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی خواص ساختاری از پراش پرتو X (XRD)، خواص اپتیکی از طیف سنج فرابنفش - مرئی (UV-vis)، خواص مغناطیسی از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و خواص الکتریکی از مشخصه ولتاژ - جریان (I-V) استفاده شده است. در مرحله نخست برای تهیه نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ ابتدا نانو پودر ZnO به روش گرما آبی سنتز شد سپس در مرحله دوم پودر تهیه شده ZnO بدون بازپخت با نسبت‌های وزنی متفاوت نیترا ت آهن ۹ آبه ترکیب و در دمای ۵۰۰°C بازپخت گردید. نتایج حاصل از بررسی الگوهای XRD نمونه ها تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی و اکسید آهن را تأیید کردند. اندازه گیری میزان جذب نمونه های سنتز شده نشان داد که نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ جذب را در ناحیه مرئی افزایش می دهد و مقدار گاف نواری آن نسبت به اکسید روی کاهش می یابد. نتایج VSM نشان داد که ZnO خالص دارای خواص دیا مغناطیسی و α -Fe₂O₃ فرومغناطیس نرم و برای نانو کامپوزیت‌ها با افزایش غلظت Fe₂O₃ مقدار مغناطش افزایش می یابد. مطالعه تاثیر دمای بازپخت نشان داد که در دماهای بازپخت بالا فاز ZnFe₂O₄ به جای Fe₂O₃ تشکیل، مقدار گاف نواری نسبت به ZnO کاهش و مقدار مغناطش اشباع افزایش می یابد

کلمات کلیدی: روش گرما آبی، نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃، خواص مغناطیسی، خواص نوری

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- سعیدی، مائده، محمدابراهیم، قاضی، مرتضی، ایزدی فرد " بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃"، ششمین کنفرانس رشد بلور ایران، ۲۶ آبان ماه ۱۴۰۰

فهرست مطالب

ز

فهرست جداول

س

فهرست اشکال

ش

فصل ۱: معرفی اکسید روی، اکسید آهن و نانو کامپوزیت آنها

۱

۱-۱ مقدمه: ۲

۱-۱-۱ کامپوزیت ها: ۳

۱-۱-۲ نانو کامپوزیت ها ۳

۲-۱ اکسید روی: ۴

۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید روی ۵

۳-۱ اکسید آهن: ۶

۱-۳-۱ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (هماتیت) ۷

۲-۳-۱ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ماگنیت) ۸

۳-۳-۱ ساختار بلوری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ۹

۴-۱ نانو کامپوزیت $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$: ۱۰

فصل ۲: مروری بر مقالات

۱۱

۱-۲ مقدمه: ۱۲

۱-۱-۲ سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ شبه گل به روش گرما آبی ۱۲

۲-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ دوک مانند به روش گرما

آبی ۱۵

۳-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت های هسته-پوسته نانو میله ای ZnO/ γ - Fe_2O_3 به روش گرما آبی	۱۷
۴-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت نامتجانس هسته-پوسته ZnO/ Fe_2O_3 به روش حلال گرمایی	۲۱
۵-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانو ورقه های Fe_2O_3 ترکیب شده با ZnO به روش رسوب گذاری لایه اتمی (ALD)	۲۳
۶-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت ZnO/ Fe_2O_3 با نسبت های مختلف Fe_2O_3 به روش احتراق محلول	۲۴
۷-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت های ZnO/ Fe_2O_3 بازپخت شده در دماهای مختلف	۲۸
فصل ۳: روش های سنتز نمونه ها و دستگاه های مشخصه یابی	۳۱
۱-۳ مقدمه:	۳۲
۲-۳ معرفی روش سنتز	۳۲
۱-۲-۳ روش گرما آبی	۳۲
۳-۳ معرفی دستگاه های آنالیز:	۳۴
۱-۳-۳ طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)	۳۴
۲-۳-۳ طیف سنجی رامان (Raman)	۳۸
۳-۳-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۳۹
۴-۳-۳ پرتو پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX)	۴۰
۵-۳-۳ طیف سنجی ناحیه فرابنفش-مرئی (UV-VIS)	۴۱
۶-۳-۳ نورتابی (PL)	۴۱
۷-۳-۳ مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)	۴۲
۸-۳-۳ خواص الکتریکی	۴۳

۴۴	۱-۴ مقدمه
۴۶	۴-۲ سنتز نمونه های $ZnO/\alpha-Fe_2O_3$ به روش گرما آبی
۴۸	۳-۴ مشخصه یابی نمونه ها
۴۸	۱-۳-۴ خواص ساختاری
۵۲	۲-۳-۴ طیف رامان
۵۳	۳-۳-۴ ریخت شناسی سطح
۵۵	۴-۳-۴ طیف EDX
۵۶	۵-۳-۴ طیف های جذب
۵۹	۶-۳-۴ طیف نورتابی (PL)
۶۰	۷-۳-۴ خواص مغناطیسی
۶۱	۸-۳-۴ خواص الکتریکی
۶۳	۴-۴ بررسی اثر بازپخت نانوکامپوزیت روی $ZF(1:1)$ سنتز شده به روش گرما آبی
۶۳	۱-۴-۴ خواص ساختاری
۶۷	۲-۴-۴ ریخت شناسی سطح
۶۸	۳-۴-۴ طیف های جذب
۷۰	۴-۴-۴ خواص مغناطیسی
۷۲	۵-۴: نتیجه گیری
۷۲	الف) سنتز نمونه های $ZnO/\alpha-Fe_2O_3$ به روش گرما آبی
۷۳	ب) بررسی اثر بازپخت روی نانوکامپوزیت $ZF(1:1)$ سنتز شده به روش گرما آبی
۷۳	پیشنهادات:
۷۴	مراجع

فهرست جداول

جدول ۴-۱: نتایج حاصل از برازش داده ها با رابطه ویلیامسون هال : اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی و ثابت های شبکه ۵۱

جدول ۴-۲. مقادیر گاف نواری نمونه ها..... ۵۸

جدول ۴-۳. نتایج حاصل از برازش داده ها با رابطه ویلیامسون هال: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی و ثابت های شبکه..... ۶۶

فهرست اشکال

شکل ۱-۱. سه نوع ساختار بلوری ZnO الف: ساختار شش گوشه ورتسایت. ب: ساختار سنگ نمکی (NaCl). ج: ساختار بلند روی ۵

شکل ۱-۲. ساختار بلوری (الف) شش گوشه (ب) مکعبی ۹

شکل ۱-۲. الگوهای پراش پرتو X نمونه های ZnO و ZnO/Fe₂O₃ ۱۳

شکل ۲-۲. طیف های جذب نمونه های ZnO و ZnO/Fe₂O₃ ۱۴

شکل ۲-۳. تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM نمونه ZnO/Fe₂O₃ ۱۴

شکل ۲-۴. الگوی پراش پرتو XRD نانو کامپوزیت های ZnO/α-Fe₂O₃. الگوهای استاندارد α-Fe₂O₃ و ZnO شش گوشه ۱۶

شکل ۲-۵. (الف) تصاویر TEM از (الف) α-Fe₂O₃ خالص. (ب) تصویر FESEM نانو کامپوزیت های ZnO/α-Fe₂O₃ و طیف EDS مربوطه. (ج) تصویر TEM از ZnO/α-Fe₂O₃ ۱۷

شکل ۲-۶. الگوهای پراش پرتو XRD نانو میله های ZnO خالص و ساختار نامتجانس ZnO/γ-Fe₂O₃ ۱۸

شکل ۲-۷. تصاویر نانو ساختار ZnO و ZnO/γ-Fe₂O₃: (الف) تصویر SEM از گل های نانو میله مانند ZnO. (ب) تصویر SEM نانو کامپوزیت های ZnO/γ-Fe₂O₃. (ت) تصویر TEM از نانو میله های اکسید روی (ج) و (د) تصویر TEM از نانو کامپوزیت های هسته-پوسته ZnO/γ-Fe₂O₃ ۱۹

شکل ۲-۸. آنالیز EDX برای نانو کامپوزیت های ZnO/γ-Fe₂O₃ ۱۹

شکل ۲-۹. (الف) طیف نورتایی نانومیله های ZnO خالص و نانو کامپوزیت ZnO/γ-Fe₂O₃ و (ب) طرحواره ساختار نواری برای نانومیله های ZnO ۲۰

شکل ۲-۱۰. تصاویر FESEM (الف) $2\ \mu\text{m}$ و (ب) $200\ \text{nm}$ از نانو ذرات شش گوشه خالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ،
شکل ۲-۱۱. تصاویر TEM (الف) $500\ \text{nm}$ و (ب) $1\ \mu\text{m}$ نانو کامپوزیت های $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (د) $200\ \text{nm}$ و (ج) $2\ \mu\text{m}$
۲۲

شکل ۲-۱۱. تصاویر TEM (الف) $500\ \text{nm}$ و (ب) $1\ \mu\text{m}$ نانو کامپوزیت های هسته-پوسته $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
۲۳

شکل ۲-۱۲. تصاویر SEM (الف) نانو ورقه ها Fe_2O_3 و (ب) نانو ساختارهای نامتجانس $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$
۲۴

شکل ۲-۱۳. الگوهای XRD نمونه های نانو کامپوزیت ZF1 ، ZF2 و ZF3
۲۵

شکل ۲-۱۴. تصاویر SEM از سطح نمونه های (الف) ZF1 ، (ب) ZF2 ، (ث) ZF3 و تصاویر از TEM ZF2 (ج-ر).....
۲۶

شکل ۲-۱۵. طیف های UV-DRS (ب) نمودارهای گاف نواری نمونه های ZnO ، Fe_2O_3 و نانو کامپوزیت های نامتجانس ZF1 ، ZF2 و ZF3
۲۷

شکل ۲-۱۶. منحنی های مغناطش نمونه های نانو کامپوزیت ZF (الف) در دمای اتاق و (ب) در دمای پایین ($4\ \text{K}$).....
۲۸

شکل ۲-۱۷. تصاویر SEM (الف) و (ب) پودرهای $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ به صورت آسیاب شده، (پ) و (ت) و بازپخت به مدت $12\ \text{ساعت}$ در دمای 500°C ، (ث) و (ج) 600°C ، (د) و (ر) 700°C
۲۹

شکل ۲-۱۸. منحنی مغناطش (M-H) (الف) پودرهای Fe_2O_3 ، ZnO (ب) $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ آسیاب و بازپخت شده در دماهای 500°C ، 600°C و 700°C
۳۰

شکل ۳-۱. تصویری از اتوکلاو و ظرف تفلونی مورد استفاده در این پایان نامه
۳۳

شکل ۳-۲. تصویر از یک دستگاه پراش پرتو X مدل X'Pert Pro واقع در دانشگاه کاشان
۳۵

شکل ۳-۳. طرحواره ای از نحوه فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری از یک ماده.....
۳۵

- شکل ۳-۴. تصویری از دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل uRaman-532-Ci واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۸
- شکل ۳-۵. تصویری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) مدل Sigma HV-300 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۹
- شکل ۳-۶. تصویری از دستگاه طیف سنج UV-Vis واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۱
- شکل ۳-۷. تصویری از دستگاه مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۳
- شکل ۳-۸. تصویری از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۴
- شکل ۴-۱. الگوهای XRD نمونه‌های پودری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، ZnO و نانو کامپوزیت‌های (۱/۵) ZF، ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲)..... ۴۸
- شکل ۴-۲. نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم‌شده برای نمونه‌های (الف) ZnO خالص، (ب) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص، (پ) و (ت) نانو کامپوزیت‌های (۱/۵) ZF، (ث) و (ج) ZF(۱:۱)، (د) و (ر) ZF(۱:۲)..... ۵۱
- شکل ۴-۳. طیف رامان نمونه‌های پودری ZnO، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانو کامپوزیت‌های (۱/۵) ZF، ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲)..... ۵۳
- شکل ۴-۴. تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های پودری (الف) و (ب) ZnO، (پ) و (ت) (۱/۵) ZF، (ث) و (ج) ZF(۱:۱)، (د) و (ه) ZF(۱:۲)، (و) و (ی) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در دو مقیاس ۲۰۰ nm و ۱ μm ۵۵
- شکل ۴-۵. طیف EDX نمونه‌ها، درصد وزنی و درصد اتمی آنها..... ۵۶
- شکل ۴-۶. طیف‌های جذب نمونه‌های ZnO، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانو کامپوزیت‌های با درصد‌های وزنی مختلف ZnO/Fe₂O₃..... ۵۷
- شکل ۴-۷. نمودارهای گاف نواری مستقیم نمونه‌ها..... ۵۸

- شکل ۴-۸. طیف فوتولومینسانس نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO و نانوکامپوزیت های با درصد وزنی مختلف ZnO/Fe₂O₃ ۵۹
- شکل ۴-۹. منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO و نانوکامپوزیت های ZnO/Fe₂O₃ ۶۰
- شکل ۴-۱۰. مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور UV ۶۲
- شکل ۴-۱۱. الگوهای XRD نمونه های پودری نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 ۶۴
- شکل ۴-۱۲. نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نانوکامپوزیت (الف) و (ب) ZF1، (پ) و (ت) ZF2، (ث) و (ج) ZF3 ۶۵
- شکل ۴-۱۳. تصاویر FESEM مربوط به نمونه های پودری (الف) و (ب) ZF1، (پ) و (ت) ZF2 و (ث) و (ج) ZF3 در دو مقیاس ۱۰۰nm و μm ۶۸
- شکل ۴-۱۴. طیف های جذب نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 ۶۹
- شکل ۴-۱۵. نمودارهای گاف نواری مستقیم نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 ۶۹
- شکل ۴-۱۶. منحنی های پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت های ZF1، ZF2 و ZF3 ۷۰

فصل ۱ : معرفی اکسید روی، اکسید آهن و نانوکامپوزیت آنها

۱-۱ مقدمه:

نانو مواد به موادی که یکی از ابعاد آنها در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد، اطلاق می شود که با روش های بالا به پایین یا پایین به بالا می توان آنها را ساخت. هنگامی که ابعاد یک ماده به زیر ۱۰۰ نانومتر کاهش می یابد، خاصیت فیزیکی و شیمیایی متفاوت در مقایسه با مواد حجیم ایجاد می شود. ویژگی های مهم از جمله نسبت سطح به حجم بالای مواد، محدودیت کوانتومی^۱ و پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، نانو مواد را از دیگر گروه ها متمایز می نماید. اگر حجم یک ماده کاهش یابد، نسبت سطح به حجم آن افزایش می یابد. در این صورت با گذار از فیزیک کلاسیک به فیزیک کوانتومی شاهد پدیده محدودیت کوانتومی خواهیم بود. محدودیت کوانتومی در نیم رساناها سبب افزایش گاف نواری در این مواد و منجر به شکافتگی ترازهای انرژی نوار ظرفیت و رسانش با کاهش ابعاد نانوذرات می شود. نانو مواد به دسته های مختلف نانوذرات، نانو رشته ها (نانو لوله ها، نانو میله ها)، نانو لایه ها، نانوکامپوزیت ها و غیره طبقه بندی می شود [۱، ۲].

طراحی و سنتز مواد در مقیاس نانو، نوآوری کلیدی قرن بیست و یکم در طیف گسترده ای از کاربردها در زمینه های مختلفی مانند کاتالیزور، ذخیره سازی انرژی، حسگرهای زیستی و کاربردهای زیست پزشکی با استفاده از فلزات، اکسیدهای فلزی^۲، کالکوژنیدها^۳ و آلوتروپ های کربن است. در میان اکسیدهای فلزی نیمرسانا هایی مانند ZnO و Fe₂O₃ به دلیل ویژگی های منحصر به فرد و خواص فیزیکی و شیمیایی مبتنی بر اندازه و شکل آنها مورد بررسی قرار گرفته و به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند [۳].

در این فصل به معرفی کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت ها، نیم رساناهای اکسید فلزی ZnO و Fe₂O₃، ساختار های آنها و همچنین کاربردهای کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ می پردازیم.

^۱ Quantum Confinement

^۲ Metal oxides

^۳ Chalcogenides

۱-۱-۱ کامپوزیت ها^۱:

کامپوزیت ها مواد جامد مهندسی شده یا طبیعی هستند که وقتی دو یا چند جزء (فاز) درمقیاس ماکروسکوپی از ویژگی های (خواص فیزیکی یا شیمیایی) متفاوت برخوردار باشند و هر کدام دارای اهمیت خاص خود هستند، با هم ترکیب شده و یک ماده جدیدی با خصوصیات برتر و بهبود یافته ای نسبت به هریک از اجزاء تشکیل دهنده در یک ساختار نهایی ویژه ایجاد می کنند [۴]. به طور کلی کامپوزیت ها حداقل از دو فاز تشکیل می شوند. فاز اول پیوسته که به آن ماتریس^۲ (زمینه) اطلاق می شود و می تواند از جنس پلیمر، فلز یا سرامیک باشد. فاز دوم ناپیوسته که به آن تقویت کننده^۳ (پرکننده) اطلاق می شود و جهت رفع نقص ها یا بهبودی خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی نظیر استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی در درون فاز اول توزیع می گردد. کامپوزیت ها بر اساس اندازه و مقیاس ماده تقویت کننده به سه دسته شامل ماکروکامپوزیت ها، میکروکامپوزیت ها و نانوکامپوزیت ها تقسیم می شوند [۵]. در ادامه به مبحث نانوکامپوزیت ها می پردازیم.

۱-۱-۲ نانوکامپوزیت ها

نانوکامپوزیت ها، کامپوزیت هایی هستند که در آن ها حداقل یکی از فازها ابعادی در محدوده نانومتر (۱ نانومتر = 10^{-9} متر) باشد. به عبارت دیگر هنگامی که فاز تقویت کننده مورد استفاده در کامپوزیت در مقیاس یک تا صد نانومتر باشد، ترکیب حاصل، نانو کامپوزیت خواهد بود که خواص مختلفی نسبت به اجزای حجیم از خود نشان می دهند. تقویت کننده در ابعاد نانومتری به دلیل ابعاد بسیار کوچک، سطح بسیار بالا و اثر محدودیت کوانتومی در مقایسه با تقویت کننده های معمولی باعث بهبود خواص مورد نظر

^۱ Composites

^۲ Matrix

^۳ Reinforcing

شده و روش جایگزین خوبی برای کامپوزیت های معمولی هستند زیرا کارایی بالو وزن کمتری دارند.

مزایای اصلی نانو کامپوزیت ها نسبت به سایر کامپوزیت ها، عبارتند از [۶]:

- نسبت سطح به حجم بالا
- خواص مکانیکی بهتر (شکل پذیری بالا)، مقاومت در برابر خراش
- بهبود خواص نوری (وابسته به اندازه ذرات)
- بهبود هدایت الکتریکی
- مقرون به صرفه بودن.

۱-۲ اکسید روی:

اکسید روی (ZnO)^۱ به دلیل داشتن گاف نواری^۲ مستقیم و پهن (در دمای اتاق $3.37 eV$)، انرژی اکسیتونی^۳ بالا ($60 meV$)، ساختار غیرممتقارن مرکزی، سهولت سنتز به عنوان یکی از مهم ترین مواد نیم رسانای گروه ترکیبات II-VI در تحقیقات علمی و کاربردهای فناوری شناخته شده است [۷]. با توجه به گاف نواری گسترده و انرژی اکسیتونی بالای ZnO باعث شده تا این ماده در صنایع الکترونیکی و اپتوالکترونیکی کاربرد فراوانی داشته باشد. اکسید روی به دلیل عیوب ذاتی ناشی از وجود تپی جای اکسیژن و Zn درون شبکه ای، نیم رسانای نوع n است [۸]. این نیم رسانا از پایداری شیمیایی بالو حرارتی برخوردار است که آن را برای یک ماده جذاب برای استفاده در کاربردهای گسترده ای مانند سلول های خورشیدی، باتری، ابر خازن ها، فوتوکاتالیز، زیست پزشکی، حسگرهای زیستی، پیزوالکتریک و اپتوالکترونیک در قالب بلور حجیم، لایه نازک و قرص تبدیل کرده است [۷].

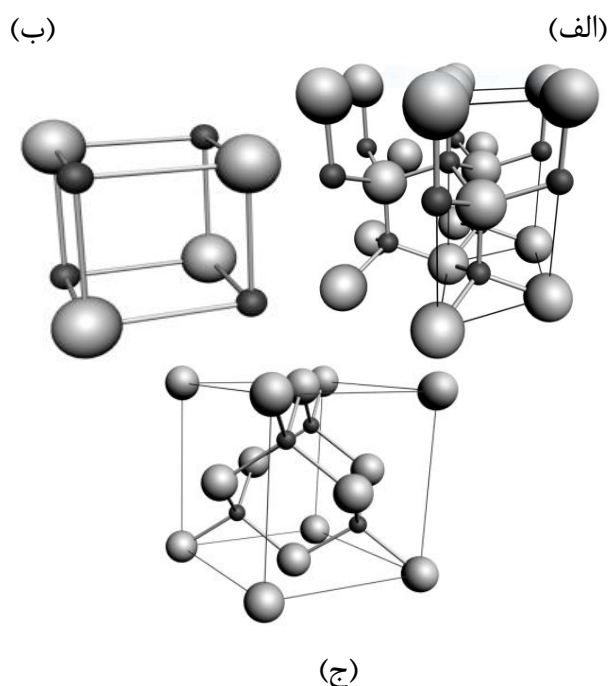
^۱ Zinc oxide

^۲ Band gap

^۳ Exciton energy

۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید روی

اکثر ساختارهای بلوری ترکیبات گروه II-VI در سه فاز، ورتسایت^۱ (B4) یا بلند روی^۲ و یا سنگ نمکی^۳ (NaCl) متبلور می‌شوند. در شکل ۱-۱ سلولهای واحد این سه فاز ZnO نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): سه نوع ساختار بلوری ZnO الف: ساختار شش‌گوشی ورتسایت. ب: ساختار سنگ نمکی (NaCl). ج: ساختار بلند روی [۹].

در این شکل اتم‌های O به صورت کره‌های سفید بزرگ، اتم‌های Zn به صورت کره‌های مشکی کوچک‌تر نشان داده شده است. در فشار و دمای محیط، ZnO در ساختار ورتسایت (نوع B4) شکل (۱-۱) متبلور می‌شود. این یک شبکه شش‌گوشی است که متعلق به گروه فضایی $P6_3mc$ است و با دو زیر شبکه متصل به هم Zn^{2+} و O^{2-} مشخص می‌شود، به طوری که هر یون Zn توسط یک چهاروجهی از یون‌های

^۱ Wurtzite

^۲ Zincblende

^۳ Rock salt

O احاطه شده است و عکس این موضوع نیز برقرار است. این هماهنگی چهاروجهی باعث ایجاد تقارن قطبی در امتداد محور شش گوش می‌شود. این قطبیت مسئول تعدادی از خواص ZnO از جمله پیزوالکتریک بودن و قطبش خود به خودی آن است و همچنین یک عامل کلیدی در رشد بلور و ایجاد نقص است. هماهنگی چهاروجهی این ترکیب نیز یک شاخص رایج پیوند کووالانسی SP^3 است. باین حال پیوند Zn-O همچنین دارای ویژگی یونی بسیار قوی است بنابراین گاف انرژی ZnO در مرز بین ترکیب کووالانسی و یونی قرار دارد. پارامترهای شبکه سلول واحد شش گوش عبارتند از $a=3/2495 \text{ \AA}$ و $c=5/2069 \text{ g cm}^{-3}$ و چگالی آن $5/605$ است.

ساختار بلند روی را می‌توان با رشد بر روی بسترهای مکعبی پایدار کرد. در حالی که ساختار سنگ نمک یک فاز ناپایدار با فشار بالا است که در حدود 10 GPa تشکیل می‌شود. بنابراین یک ساختار نادر و کمیاب است [۹].

۱-۳ اکسید آهن:

نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن^۱ (Fe_2O_3) به دلیل غیر سمی بودن، کم‌هزینه بودن، فراوانی، پایداری حرارتی و شیمیایی در دمای محیط و سازگاری با محیط زیست توجه جامعه علمی را به خود جلب کرده است. این نانو ذرات بسته به تناسب عنصری ممکن است فازهای بلوری متفاوتی مانند ووستیت^۲ (FeO)، مگنتیت^۳ (Fe_3O_4)، هماتیت^۴ ($\alpha-Fe_2O_3$) و ماگمیت^۵ ($\gamma-Fe_2O_3$) و بسیاری از ترکیبات دیگر داشته باشند. اکسیدهای آهن در تعداد اتم‌های آهن و ساختار بلوری متفاوت هستند [۱۰].

آهن می‌تواند حالت‌های اکسایشی متفاوتی داشته باشد. مهم‌ترین حالت‌های اکسایشی آهن شامل آهن

^۱ Iron oxide

^۲ Wüstite

^۳ Magnetite

^۴ Hematite

^۵ Maghemite

(Fe^{+2}) و آهن (Fe^{+3}) است. ساختار اوربیتالی اکسید آهن سه ظرفیتی (Fe^{+3}) به صورت $3d^5, 3p^6$ ، $3s^2, 3p^6, 3d^6$ و در اکسید آهن دو ظرفیتی (Fe^{+2}) به صورت $3s^2, 3p^6, 3d^6$ و در اکسید آهن های اوربیتال $3d$ آهن تعیین کننده خواص الکتریکی و مغناطیسی می باشد. بنابراین الکترون های نیم پر این اوربیتال از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. ترکیبات شیمیایی FeO و Fe_3O_4 دارای آهن دو ظرفیتی و سایر اکسیدهای آهن دارای آهن سه ظرفیتی می باشند [۱۱]. اکثر نانوذرات اکسید آهن مورد مطالعه Fe_3O_4 ، $\alpha-Fe_2O_3$ و $\gamma-Fe_2O_3$ هستند که خواص فیزیکی و شیمیایی آن ها به اندازه، ریخت شناسی سطحی و ساختار آنها بستگی دارد [۱۰]. این ترکیبات اغلب به رنگ های قرمز تیره، قهوه ایی و مشکی هستند و در زمینه های بسیاری مانند ساخت رنگدانه ها، کاتالیزورها، حسگرها، دستگاه های مغناطیسی و زیست پزشکی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۲].

۱-۳-۱ $\alpha-Fe_2O_3$ (هماتیت)

اخیرا نانوذرات اکسید آهن به دلیل خواص منحصر به فرد خود مانند سوپر پارامغناطیس^۱، نسبت سطح به حجم بالا و روش جداسازی آسان، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در میان ترکیبات اکسید آهن فاز $\alpha-Fe_2O_3$ پایدارترین فاز از بین اکسیدهای آهن است زیرا از نظر ترمودینامیکی تا دمای ۱۴۵۷ درجه سانتیگراد و همچنین از نظر شیمیایی در مقادیر pH بالا پایدار است [۱۳]. هماتیت دارای سیستم بلوری لوزی رخ^۲ و شش گوشه است و در اشکال مختلف به صورت دوکی، میله ای، بیضی، مربعی و کروی قابل مشاهده است. رایج ترین راه های تولید نانوذرات هماتیت، رسوب شیمیایی، سنتز گرما آبی، فرآیند سل-ژل و... است. این نانوذرات را می توان با کلسینه کردن ترکیب نانوذرات اکسید آهن در دمای میانی (حدود $500^\circ C$) به دست آورد [۱۱]. این نیم رسانای اکسید فلزی ذاتاً از نوع n، ضریب شکست

^۱ Superparamagnetic

^۲ Rhombohedral

بالا و گاف نواری در حدود $1/9 \text{ eV}$ تا $2/2 \text{ eV}$ است که قابلیت جذب نور در ناحیه مرئی (تقریباً لبه جذب 600 نانومتر) دارد [۱۴]. هماتیت می‌تواند رفتار فرومغناطیس^۱ یا سوپرپارامغناطیس را در دمای اتاق از خود نشان دهند. هماتیت در دماهای بالاتر از 965 کلوین (دمای کوری^۲ T_c) دارای خاصیت پارامغناطیس^۳ است. در دمای اتاق فرومغناطیس ضعیف و در دمای 260 کلوین دستخوش تغییر فاز به حالت آنتی فرومغناطیس می‌شود. هماتیت با اندازه کمتر از 8 نانومتر فاز ابرپارامغناطیس را در دمای اتاق نشان می‌دهند [۱۵]. نانو ذرات سوپرپارامغناطیسی می‌توانند کاربردهای بالقوه‌های در تصویر برداری رزونانسی مغناطیسی^۴ (MRI)، حسگرهای زیستی، انتقال داروی هدفمند مغناطیسی و تصفیه آب دارد [۱۰].

۱-۳-۲ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ماگمیت)

ماگمیت، دومین شکل فراوان اکسید آهن است. این نیم رسانا دارای ساختار بلوری مکعبی و یا چهارگوشی است [۱۶]. ترکیب آن ناپایدار است و در دماهای میانی (حدود 500°C) به فاز آلفا تبدیل می‌شود. اندازه گیری T_c به دلیل تبدیل ماگمیت به هماتیت در دماهای بالا کار دشوار است، با این حال دمای کوری بین 820 تا 986 کلوین تخمین زده شده است [۱۱]. این اکسید فلزی مشابه با هماتیت یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری در گسترده $1/9 \text{ eV}$ تا $2/2 \text{ eV}$ است و در ناحیه مرئی به راحتی تولید زوج الکترون-حفره می‌کند. ماگمیت دارای خواص فری مغناطیسی^۵ است و نانوذرات آن با ابعاد کمتر از 10 نانومتر خواص سوپر پارامغناطیس را در دمای اتاق نشان می‌دهند [۱۷].

^۱ Ferromagnetic

^۲ Curie temperature

^۳ Paramagnetic

^۴ Magnetic resonance imaging

^۵ Ferromagnetic

دیویدهای نور گسیل، آشکارسازهای UV، لیزرهای نوری مورد استفاده قرار گرفته است. اما با این حال از باز ترکیب سریع الکترون - حفره برخوردار است و همچنین به دلیل گاف نواری پهن و گسترده آن در اثر تابش نور مرئی عملکرد ضعیفی دارد. یکی از روش‌های بهبود یا تغییر خواص فیزیکی (مانند تغییر گاف انرژی، تغییر خواص الکتریکی، ایجاد خاصیت مغناطیسی) نانو ساختارهایی مانند اکسید روی، ترکیب آن با نیم‌رساناهای دیگر (تشکیل کامپوزیت) است [۱۵]. در سال‌های اخیر نانو کامپوزیت‌های ترکیبی با ZnO و سایر نانوذرات فلزی مانند Ag, Pd, Au، نیم‌رساناهای اکسید فلزی مانند TiO₂, SnO₂, CuO, WO₃, Fe₂O₃، کالکوژنیدها مانند ZnSe, CdS, ZnTe و گرافن گزارش شده است [۲۰].

ترکیب دو نیم‌رسانا اکسیدی مختلف مزایایی مانند کاهش امکان تشکیل تپه‌ی جای اکسیژن در شبکه و به دام انداختن الکترون‌های تولید شده در اثر تابش نور سبب کاهش ترکیب مجدد الکترون - حفره و همچنین کاهش گاف نواری می‌گردد که فعالیت نوری را گسترش می‌دهد [۱۵].

نانو کامپوزیت‌های ZnO/Fe₂O₃ با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله هم رسوبی [۲۱]، گرما آبی [۲۲] و سل-ژل [۲۳] و غیره برای کاربردهای گوناگون از جمله فوتوکاتالیست‌ها، حسگرهای گازی، فوتوالکتروشیمیایی، دستگاه تبدیل انرژی، سلول‌های خورشیدی، مواد مغناطیسی و زیست پزشکی مورد بررسی قرار گرفته شده‌اند [۲۴].

فصل ۲ : مروری بر مقالات

۱-۲ مقدمه:

در این فصل مروری بر کارهای پژوهشی انجام شده در ارتباط با نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ که به روش گرما آبی و سایر روش‌های سنتز تهیه شده‌اند، پرداخته شده است. خصوصیات فیزیکی نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ توسط گروه‌های مختلف با پارامترهای متفاوت مطالعه شده‌اند که در ادامه به آن‌ها پرداخته ایم.

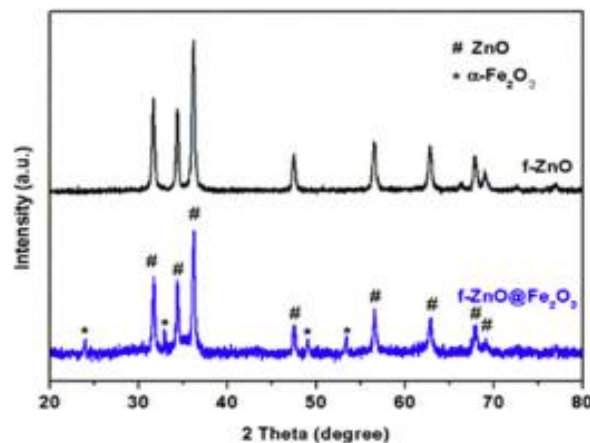
۱-۱-۲ سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ شبه گل به روش گرما آبی

شیانوه‌های بو^۱ و همکارانش [۲۲] نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ به روش گرما آبی دو مرحله‌ای را مورد بررسی قرار دادند. در مرحله اول ۱ گرم استات روی، ۱ گرم سیترات سدیم و ۰/۸ گرم NaOH در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در حمام فراصوت پراکنده شده و به مدت ۲ ساعت توسط هم زن مغناطیسی هم خوردند. محصول سوسپانسیون حاصل به اتوکلاو با پوشش تفلون منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۳۰ °C نگهداری شد. رسوب اکسید روی سانترفیوژ شده و چندین بار با آب مقطر شستشو شد و سپس در دمای ۶۰ °C خشک سازی شد. در مرحله دوم، ۰/۵ گرم از نانوذرات شبیه گل اکسید روی سنتز شده در مرحله قبل، ۰/۲ گرم FeCl₃ و ۰/۰۰۵ گرم KH₂PO₄ در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر تحت فراصوت قرار گرفت. سپس محلول حاصل در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۴۸ ساعت در درون

^۱ Xiaohai Bu

کوره قرار گرفت. رسوب به دست آمده سانترفیوژ شده و با آب مقطر شسته شد. نهایتاً پودر بدست آمده در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت خشک سازی شد.

شکل (۱-۲) الگوهای پراش^۱ XRD نانو ساختارهای ZnO و ZnO/Fe₂O₃ را نشان می‌دهد. اکسید روی تمام قله‌های پراش را به خوبی با ساختار شش گوشه ورتسایت ZnO (JCPDS شماره ۳۶ - ۱۴۵۱) نشان می‌دهد. در طرح پراش نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ قله های اضافی 2θ در $24/0.5^{\circ}$ ، $32/96^{\circ}$ ، $35/21^{\circ}$ ، $49/0.8^{\circ}$ و $53/47^{\circ}$ به وضوح مشاهده شده که ناشی از پراش از صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۳)، (۰۲۴) و (۱۱۶) مربوط به صفحات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ هماتیت است.

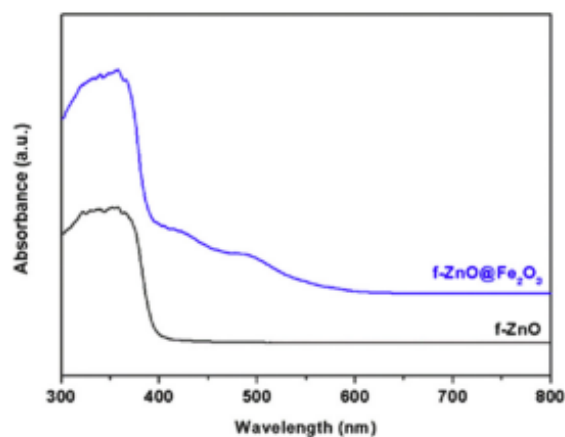


شکل (۱-۲): الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ZnO و ZnO/Fe₂O₃ [۲۲].

شکل (۲-۲) طیف جذب ZnO و نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ سنتز شده به روش گرما آبی توسط طیف سنجی UV-Vis را نشان می‌دهد. یک قله جذب پهن UV برای نمونه ZnO مشاهده می‌شود، اما جذب در ناحیه مرئی بسیار ضعیف است در حالی که نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ افزایش مشخصی را در شدت جذب در محدوده ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که به جذب توسط نمونه Fe₂O₃ نسبت

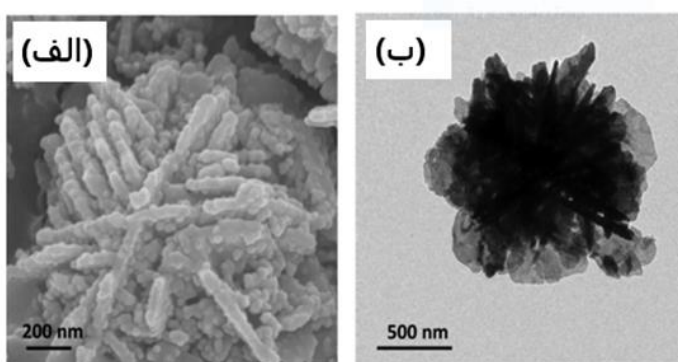
^۱ X-Ray Diffraction

داده می‌شود. این نتیجه نشان‌دهنده آن است که رسوب موفقیت‌آمیز نانو ذرات Fe_2O_3 در ZnO صورت گرفته شده است.



شکل (۲-۲): طیف‌های جذب نمونه‌های ZnO و $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [۲۲].

تصاویر^۱ SEM و^۲ TEM از ریخت شناسی^۳ نمونه‌های ZnO و نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (الف) و (ب) دیده می‌شود، اکسید روی گل مانند از نانو صفحات نازک متعددی تشکیل شده‌اند و اندازه متوسط آن‌ها تقریباً $2 \mu\text{m}$ است. سطوح ناهموار نانو صفحات نیز به وضوح نشان‌دهنده حضور فراوان نانوذرات Fe_2O_3 در ترکیب است.



شکل (۳-۲): تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM نمونه $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [۲۲].

^۱ Scanning electron microscope

^۲ Transmission electron microscopy

^۳ Morphology

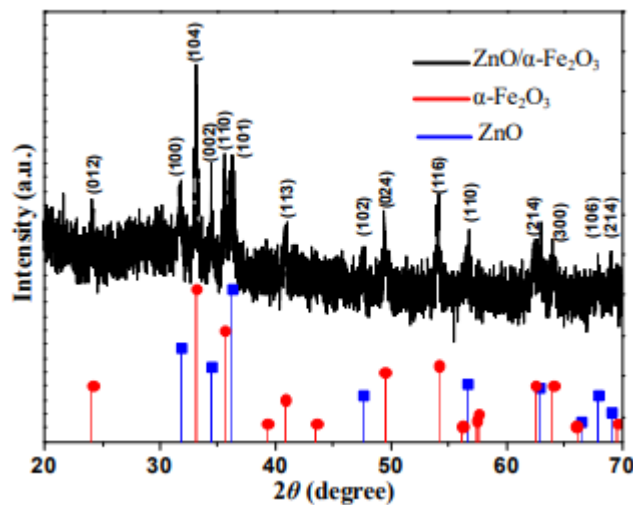
۲-۱-۲ : سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ دوک مانند به روش گرما آبی

جیشیا ژانگ^۱ و همکارانش [۲۵] نانو کامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ با استفاده از روش گرما آبی دومرحله‌ای تهیه کردند. در مرحله اول نانو دوک‌های هماتیت تهیه شدند. ۱۰۰ ml از محلول آبی $4/5 \times 10^{-4}$ مول بر لیتر تا دمای ۹۵ °C حرارت داده شد و سپس ۱/۸ میلی لیتر از محلول آبی ۱/۴۸ مول بر لیتر FeCl₃ به صورت قطره اضافه شد. سپس محلول حاصل در درون کوره با دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۴ ساعت قرار گرفت. رسوب قرمز حاصل سانتریفیوژ شد، چندین بار با آب و اتانول شسته شد و در دمای ۴۵ °C به مدت ۸ ساعت در خلأ خشک سازی شد. نانو کامپوزیت های ZnO/ α -Fe₂O₃ با روش گرما آبی بدون سورفکتانت سنتز شدند. در مرحله دوم به طور معمول، ۰/۰۱ گرم از نانو دوک‌های α -Fe₂O₃ آماده شده در ۲۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده توسط دستگاه اولتراسونیک پراکنده شد و سپس ۰/۰۲۸۷ گرم Zn(Ac)₂·2H₂O و ۰/۱ گرم NaOH به آن اضافه شد. پس از پراکنده شدن به مدت ۱۰ دقیقه، مخلوط به اتوکلاو ۲۵ میلی لیتری با پوشش تفلون منتقل گردید و در دمای ۱۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت گرم شد. رسوب قرمز حاصل با سانتریفیوژ جمع آوری شد، چندین بار با آب و اتانول شسته شد و در دمای ۴۵ °C به مدت ۸ ساعت در خلأ خشک سازی شد. برای مقایسه، نانوذرات ZnO نیز با شرایط مذکور سنتز شد.

ترکیب و فاز بلوری نانو کامپوزیت‌های ZnO/ α -Fe₂O₃ تهیه شده به روش گرما آبی با آنالیز XRD شناسایی شد. همان طور که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، تمام قله‌های پراش به طور کامل با فاز هماتیت (α -Fe₂O₃ شماره JCPDS ۳۳-۰۶۴۴) و ورتسایت شش گوشه ZnO (شماره JCPDS ۳۶-۱۴۵۱) مطابقت دارد. هیچ قله دیگری از ناخالصی مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده خلوص بالای

^۱ Jixia Zhang

نانوکامپوزیت های ZnO/ α -Fe₂O₃ است.

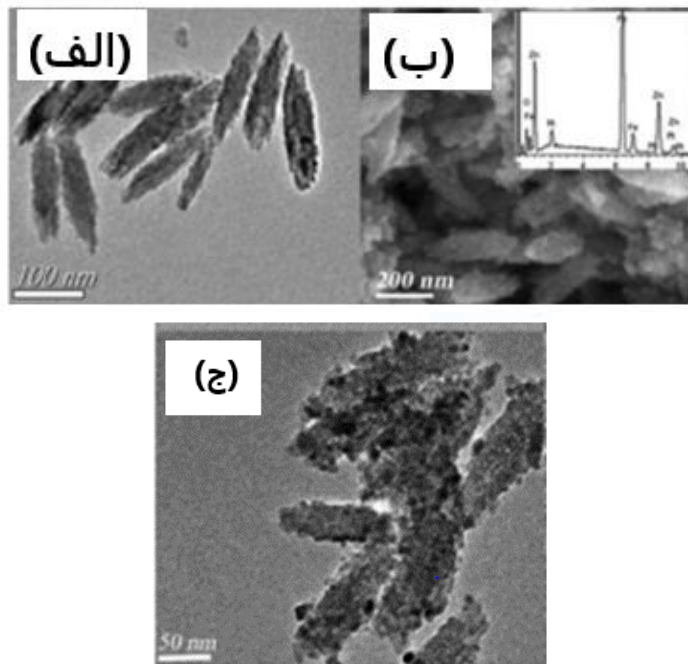


شکل (۲-۴): الگوی پراش پرتو XRD نانوکامپوزیت های ZnO/ α -Fe₂O₃ الگوهای استاندارد ZnO و α -Fe₂O₃ شش گوشی [۲۵].

شکل (۲-۵) تصاویر^۱ FESEM و TEM نانوکامپوزیت های ZnO/ α -Fe₂O₃ و α -Fe₂O₃ را نشان می‌دهد. شکل ۲-۵ (الف) تصویر TEM از α -Fe₂O₃ خالص را نشان می‌دهد که ساختاری دوکی مانند با طول حدود ۱۶۵ نانومتر و قطر حدود ۴۵ نانومتر را نشان می‌دهد. تصویر FESEM نانوکامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ در شکل ۲-۵ (ب) نشان داده شده است. نانوکامپوزیت ها شکل شبه دوکی مانند α -Fe₂O₃ اولیه دارند، اما برخی از نانوبلورها روی سطح مهارشده‌اند. طیف^۲ EDS مربوطه حضور عناصر Zn، Fe و O را نشان می‌دهد که ترکیب ZnO/ α -Fe₂O₃ را تأیید می‌کند و نسبت مولی Fe به روی ZnO ۲:۱ است. تصاویر TEM (ج) از ZnO/ α -Fe₂O₃ بیشتر نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO بر روی سطح دوک‌های α -Fe₂O₃ بارگذاری شده‌اند و ساختار کامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ دارای طول متوسط حدوداً ۱۷۲ نانومتر و قطر حدود ۵۰ نانومتر است.

^۱ Field emission scanning electron microscopy

^۲ Energy Dispersive X-Ray



شکل (۲-۵): تصاویر TEM (الف) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص، (ب) تصویر FESEM نانوکامپوزیت‌های $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و طیف EDS مربوطه. (ج) تصویر TEM از $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [۲۵].

۳-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت های هسته-پوسته^۱ نانو میله ای $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش گرما آبی

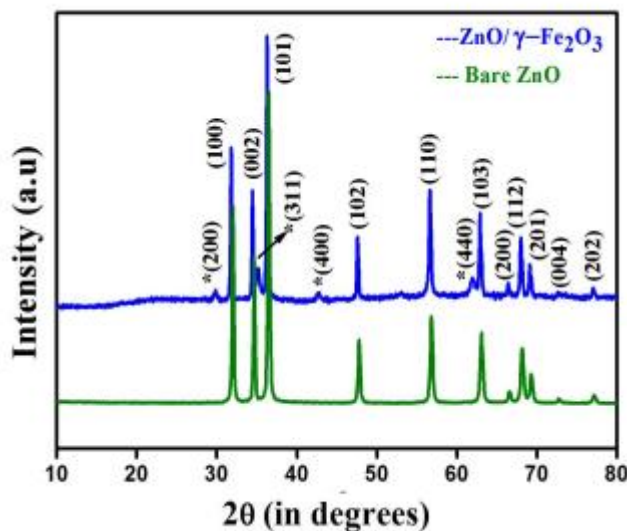
آویک ست^۲ و همکارانش [۲۶] نانوکامپوزیت های هسته-پوسته $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش گرما آبی تهیه و مورد بررسی قرار دادند. در این روش از هگزا هیدرات نیترات روی، هگزا هیدرات کلرید آهن (III) و محلول آمونیاک استفاده شد. ۲/۳۶ گرم $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۶۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر (DI) حل شدند تا سوسپانسیون شیری سفید به دست آید. برای نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کلرید آهن به اندازه ۱۰ درصد وزنی به محلول اضافه شد. NH_4OH به آرامی به هر دو محلول اضافه

^۱ Core-Shell

^۲ Avik Sett

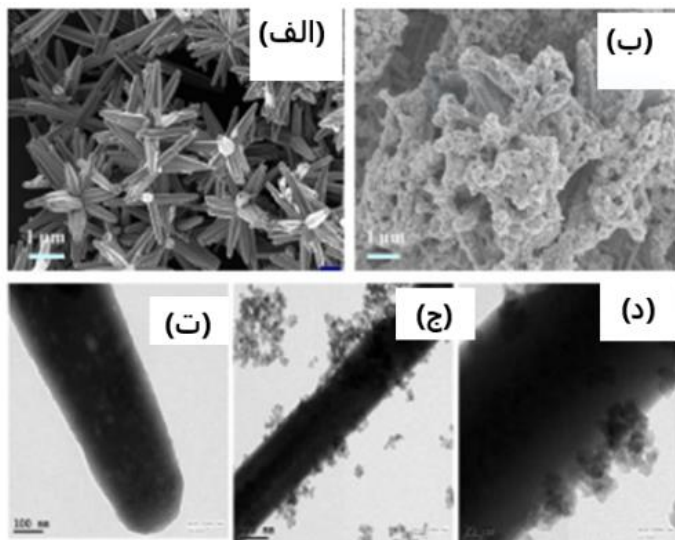
شد و به صورت مداوم هم زده شد تا محلول ها شفاف تر شوند. سپس محلول های به دست آمده به اتوکلاو منتقل و به مدت ۳/۵ ساعت در دمای 85°C درون کوره نگهداری شد. پس از آنکه اتوکلاوها به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شدند، رسوب حاصل دو بار با آب دوبار یونیزه (DI) شسته شد و به مدت یک شبانه روز در آون در دمای 60°C خشک سازی شد.

شکل (۲-۶) پراش پرتو X از صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۲) را نشان می دهد که مربوط به صفحات نانومیله های اکسید روی شش گوشه ورتسایت مطابق با کارت JCPDS شماره ۳۶-۱۴۵۱ و ثابت شبکه $a = 3/249 \text{ \AA}$ و $c = 5/206 \text{ \AA}$ است. نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ متشکل از قله های اضافی نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (که با ستاره مشخص شده اند) مربوط به پراش از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است. ساختار بلوری $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مکعبی با ثابت شبکه $a = 1/388 \text{ \AA}$ است و داده ها به خوبی با کارت JCPDS (۸۹-۵۸۹۴) مطابقت دارد.



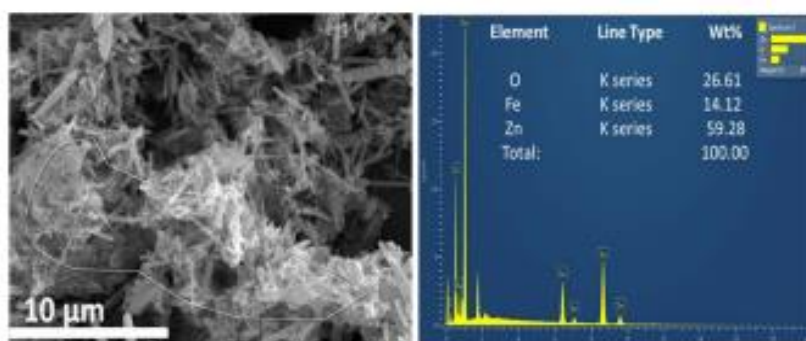
شکل (۲-۶): الگوهای پراش پرتو XRD نانومیله های ZnO خالص و ساختار نامتجانس $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [۲۶].

شکل (۲-۷) تصاویر SEM و TEM از نانوکامپوزیت های نامتجانس $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را نشان می دهد. به طور آشکار مشاهده می شود که نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به نانو میله های ZnO متصل می شوند.



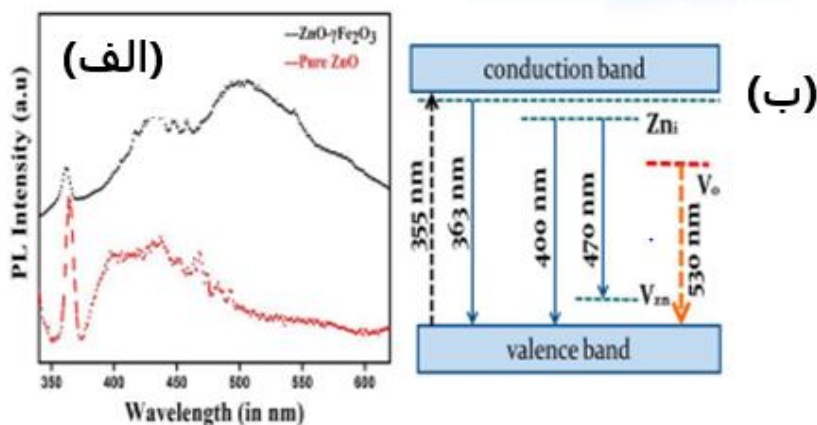
شکل (۲-۷): تصاویر نانوساختار ZnO و ZnO/γ-Fe₂O₃: (الف) تصویر SEM از گل های نانومیله مانند ZnO. (ب) تصویر SEM نانوکامپوزیت های ZnO/γ-Fe₂O₃. (ت) تصویر TEM از نانومیله های اکسید روی (ج) و (د) تصویر TEM از نانوکامپوزیت های هسته-پوسته ZnO/γ-Fe₂O₃ [۲۶].

شکل (۲-۸) تجزیه و تحلیل EDX را برای تعیین کمیت ترکیب درصد روی، آهن و اکسیژن برای نانوکامپوزیت ZnO/γ-Fe₂O₃ که با ۱۰ درصد وزنی پیش ماده کلرید آهن تهیه شد، نشان داده شده است. درصد وزنی اکسیژن، آهن و روی به ترتیب ۵۹/۲۸، ۱۴/۱۲ و ۲۶/۶۱ درصد بود.



شکل (۲-۸): آنالیز EDX برای نانوکامپوزیت های ZnO/γ-Fe₂O₃ [۲۶].

در شکل (۲-۹) طیف نورتایی (PL) ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/ γ -Fe₂O₃ همراه با طرحواره ای از حضور ترازهای وابسته به نقص های بلوری در ساختار نواری نانومیله های ZnO نشان داده شده است. مشاهده می شود که هر دو نمونه گسیل فرابنفش را در طول موج ۳۶۵ نانومتر نشان می دهند که مربوط به گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش (گسیل اکسیتونی) در نانوساختار ZnO با گاف نواری حدود ۳/۳ eV است. یک قله گسیل از ۳۸۰ نانومتر تا ۴۷۵ نانومتر برای هر دو نمونه مشاهده می شود که وابسته به نواقص موجود در اکسید روی (عموماً مربوط به اتم های میان شبکه ای و تهی جاها) است. با این حال، قله گسیل در طول موج حدود ۵۳۸ نانومتر به وجود تهی جاها یا اکسیژن مربوط می شود که در ZnO/ γ -Fe₂O₃ یافت می شود و در نانومیله های ZnO خالص وجود ندارد.



شکل (۲-۹): (الف) طیف نورتایی نانومیله های ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/ γ -Fe₂O₃ و (ب) طرحواره ساختار نواری برای نانومیله های ZnO [۲۶].

^۱ Photoluminescence

۲-۱-۴ : سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت نامتجانس هسته-پوسته ZnO/Fe₂O₃ به روش حلال گرمایی^۱

ژو^۲ و همکارانش [۲۷] نانوکامپوزیت نامتجانس ZnO/ α -Fe₂O₃ هسته-پوسته تهیه شده از نانو ذرات شش گوشه α -Fe₂O₃ لبه گرد^۳ یکنواخت که بر روی نانوذرات ZnO متصل شده اند، با روش سنتز حلال گرمایی تهیه و مورد بررسی قرار دادند. در مرحله اول نانوذرات α -Fe₂O₃ لبه گرد تهیه شدند. ۴/۰۵۴ گرم هگزا هیدرات کلرید آهن (FeCl₃ · 6H₂O) در محلول مخلوطی از ۱۵ میلی لیتر اتانول و ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه تحت هم زدن مغناطیسی حل شد. پس از آن ۱/۲ گرم هگزامتیلن تتر آمین ((CH₂)₆N₄)، HMT) به محلول فوق اضافه شد. پس از چند دقیقه پراکندگی اولتراسونیک، محلول همگن به یک اتوکلاو فولاد ضد زنگ با پوشش تفلون منتقل شد، سپس درب آن محکم بسته شد و در دمای ۱۶۰ °C به مدت ۶ ساعت در کوره نگهداری شد. سپس اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک و رسوب حاصل سانتریفیوژ شده و چندین بار با اتانول و آب دیونیزه شسته شد و در نهایت در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک سازی شد. در مرحله دوم جهت سنتز ZnO/Fe₂O₃ ۰/۰۵۵ گرم Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ابتدا در ۱۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول^۴ (EG) حل شد تا محلول شفافی به دست آمد. سپس ۰/۰۴۰ گرم از نانوذرات α -Fe₂O₃ سنتز شده از مرحله قبل به خوبی در محلول فوق حل و در التراسونیک قرار داده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه هم خورد. بلافاصله پس از آن، محلول به اتوکلاو فولاد ضد زنگ با پوشش تفلون منتقل شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ °C نگهداری شد و پس از اینکه به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد، رسوب سانتریفیوژ شده و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شسته و در نهایت در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک سازی شدند.

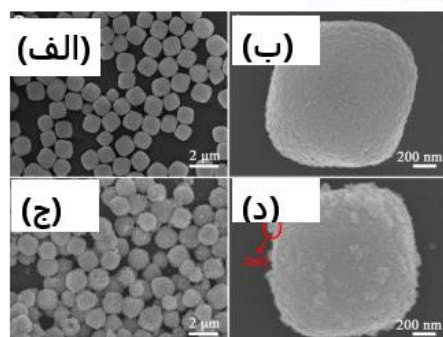
^۱ Solvothermal

^۲ Zhou

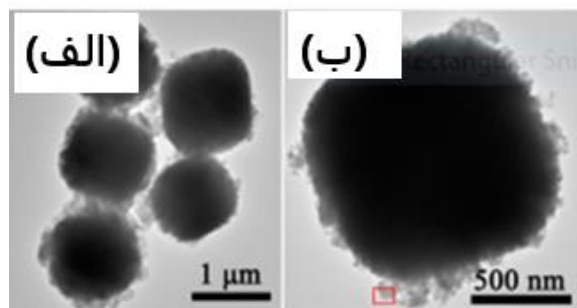
^۳ Round-edged

^۴ ethylene glycol

ریخت شناسی سطحی نمونه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانوکامپوزیت هسته-پوسته $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ توسط تصاویر FESEM و همچنین اندازه‌گیری‌های TEM برای ارائه اطلاعات ساختاری و بلوری دقیق‌تر روی کامپوزیت‌های هسته-پوسته $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ انجام شد. تصاویر FESEM از ساختار شش گوشه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به دست آمده به وضوح در شکل ۲-۱۰ (الف) نشان داد که نمونه دارای پراکندگی خوب و اندازه دانه‌های یکنواخت تقریباً ۱/۲ میکرومتر است. علاوه بر این، می‌توان به وضوح مشاهده کرد که نمونه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده دارای سطح نسبتاً صافی از تصویر FESEM با بزرگ‌نمایی بالا از یک شش گوشه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ منفرد ارائه شده در شکل ۲-۱۰ (ب) هستند. شکل ۲-۱۰ (ج) نشان داد که سطوح کامپوزیت‌های $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در مقایسه با شش گوشه‌های خالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ درشت‌تر می‌شوند، که می‌تواند به اتصال موفقیت آمیز نانوذرات ZnO بر روی سطح نانوذرات خالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نسبت داده شود. علاوه بر این، تصویر FESEM از یک نانوکامپوزیت هسته-پوسته $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ در شکل ۲-۱۰ (د) تأیید می‌کند که نانوذرات ZnO بر روی سطوح شش گوشه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ پوشانده شده‌اند و ریخت شناسی سطحی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کاملاً حفظ شده است. تصاویر TEM ارائه شده در شکل ۲-۱۱ (الف) و (ب) به وضوح نشان می‌دهد که نمونه‌ها توسط شش ضلعی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با لبه‌های گرد تهیه شده‌اند، به طور کامل توسط نانوذرات ZnO احاطه نشده‌اند.



شکل (۲-۱۰): تصاویر FESEM (الف) $2\ \mu\text{m}$ و (ب) $200\ \text{nm}$ از نانوذرات شش ضلعی خالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ج) $2\ \mu\text{m}$ و (د) $200\ \text{nm}$ از نانوکامپوزیت‌های $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [۲۷].



شکل (۲-۱۱) : تصاویر TEM (الف) ۵۰۰ nm و (ب) ۱ μm نانوکامپوزیت های هسته- پوسته ZnO/α-Fe₂O₃ [۲۷].

۲-۱-۵ : سنتز و مشخصه یابی نانو ورقه های Fe₂O₃ ترکیب شده با ZnO به روش رسوب گذاری لایه اتمی^۱ (ALD)

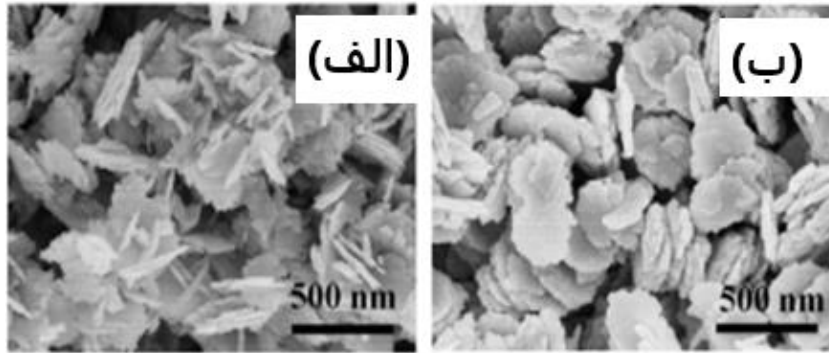
کای فن^۲ و همکارانش [۲۸] ساختار ناهمگون ZnO/Fe₂O₃ را با استفاده از روش رسوب گذاری لایه اتمی (ALD) سنتز کردند. در ابتدا نانوذرات Fe₂O₃ به روش گرما آبی سنتز شدند. ۲/۷ گرم FeCl₃.6H₂O و ۳۰ میلی لیتر N-متیل ایمیدازول^۳ تحت هم زدن مغناطیسی ملایم حدود ۱۰ دقیقه هم زده شد. محلول حاصل به داخل اتوکلاو استیل ۵۰ میلی لیتری با پوشش تفلون منتقل و محکم بسته شد و سپس به مدت ۲۰ ساعت تا دمای ۱۸۰ °C حرارت داده شد. پس از آن رسوب بدست آمده با آب مقطر و الکل اتیلیک به مدت ۳ بار سانتریفیوژ شد و در نهایت در دمای ۶۰ °C در آون خشک سازی شد. برای سنتز نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃، از نانوصفحات خالص Fe₂O₃ به عنوان پیش ساز استفاده شد. ساختار نامتجانس ZnO/Fe₂O₃ از طریق رسوب گذاری لایه اتمی (ALD) ZnO بر روی نانو ورقه های Fe₂O₃ آماده شدند و ضخامت لایه ZnO انباشت شده در حدود ۵ نانومتر تنظیم شده است.

^۱ Atomic layer deposition

^۲ Kai Fan

^۳ N-methylimidazole

ریختار نانو ورقه های Fe_2O_3 و نانوساختارهای نامتجانس $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ توسط SEM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت، همانطور که به ترتیب در شکل ۲-۱۲ (الف) و (ب) نشان داده شده است. اندازه نانوصفحات Fe_2O_3 حدود ۲۵۰ نانومتر بدست آمده است.



شکل (۲-۱۲): تصاویر SEM (الف) نانو ورقه ها Fe_2O_3 و (ب) نانوساختارهای نامتجانس $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [۲۸].

۲-۱-۶: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ با نسبت های مختلف Fe_2O_3 به روش احتراق محلول^۱

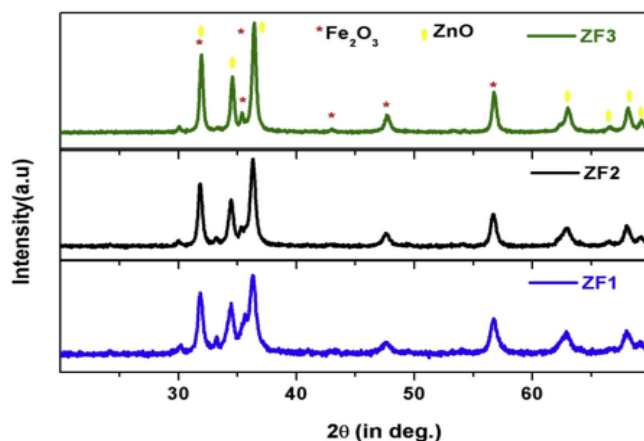
پوجا دیمان^۲ و همکارانش [۲۹] نانوکامپوزیت نامتجانس $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ را به روش احتراق محلول سنتز مورد بررسی قرار دادند. در ابتدا مقدار مناسب از نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ به عنوان اکسید کننده و گلیسیرین به عنوان سوخت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی به طور مداوم همزده شد تا حل شود. سپس در دمای 100°C تحت هم زدن مداوم حرارت داده شد. در نهایت پودر به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای 400°C کلوخه^۳ شد. برای سنتز نانوکامپوزیت مقدار مشخصی از Fe_2O_3 سنتز شده، نیترات روی و گلیسیرین به عنوان مواد اولیه استفاده شد. سپس محلول بدست آمده به مدت 550°C بازپخت شد. نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ حاصل با سه نسبت

^۱ Solution combustion

^۲ Pooja Dhiman

^۳ Sintered

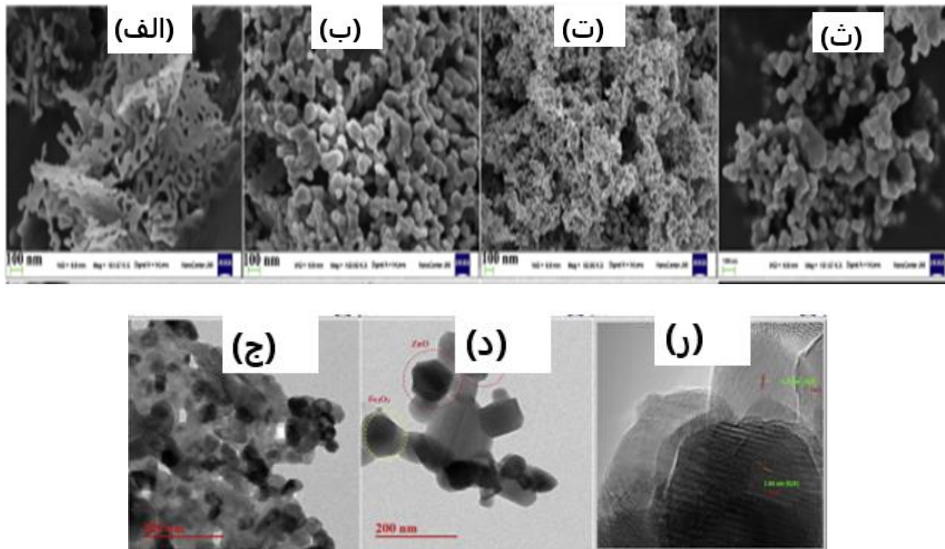
مختلف ۳:۰/۲۵، ۳:۰/۵ و ۳:۱ سنتز شده و به ترتیب ZF1، ZF2 و ZF3 نامگذاری شدند. الگوهای پراش XRD نمونه های نانوکامپوزیت نامتجانس ZF1، ZF2 و ZF3 در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است. قله های پراش ZnO تشکیل ساختار ورتسایت با گروه فضایی P63mc را با توجه به کارت JCPDS شماره ۰۱-۱۱۳۶ و قله های پراش Fe₂O₃ تشکیل ساختار لوزی رخ مطابق با JCPDS شماره ۰۶۶۴-۳۳ تایید می کند. وجود قله های Fe₂O₃ نشان دهنده مستقیم تشکیل پیوند نامتجانس است. در طول سنتز نانوکامپوزیت ها، ساختار هر دو ZnO و Fe₂O₃ حفظ شده است، اگرچه تغییرات جزئی در مقادیر ۲θ را می توان طبق داده های استاندارد JCPDS مشاهده کرد. ممکن است به هم پیوستگی منجر به تغییرات جزئی ساختاری شود. با افزایش محتوای Fe₂O₃، شدت قله های Fe₂O₃ افزایش و شدت قله مشخصه (۱۰۱) برای فاز ورتسایت ZnO کاهش می یابد.



شکل (۲-۱۳): الگوهای XRD نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 [۲۹].

شکل (۲-۱۴) ریخت شناسی سطح نمونه های نانوکامپوزیت های نامتجانس ZF1، ZF2 و ZF3 (الف)، تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. شکل های ۲-۱۴ (الف)، (ب) و (ت) تصویرهای الکترونی روبشی را به ترتیب برای ZF1، ZF2 و ZF3 نشان می دهد. تصاویر ساختار به هم پیوسته پیوند نامتجانس ZnO/Fe₂O₃ را تایید می کنند. همانطور که در شکل ۲-۱۴ (ث) نشان داده شده است، نانو ذرات اکسید روی دارای شکل شش گوشه و نانوذرات Fe₂O₃ کروی هستند. تصاویر TEM برای نمونه نانوکامپوزیت ZF2 در شکل ۲-۱۴ (ج-ر) مشخص شده است.

نانوذرات ZnO شش گوشه را در تماس نزدیک با Fe_2O_3 کروی نشان می دهد که این نتیجه موید آن است که یک اتصال نامتجانس موفقیت آمیز تشکیل شده است.



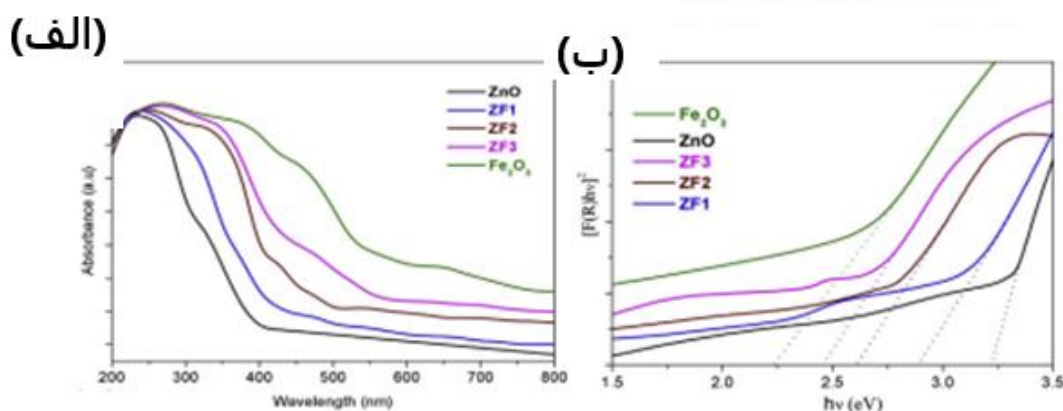
شکل (۲-۱۴): تصاویر SEM از سطح نمونه های (الف) ZF1، (ب) ZF2، (ث) ZF3 و تصاویر TEM از ZF2 (ج-ر)

[۲۹].

خواص نوری ZnO ، Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت های نامتجانس با استفاده از طیف سنجی بازتابی پراکنده (DRS)^۱ مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۱۵ (الف) ارائه شده است. ZnO خالص لبه جذب مشخصی را در حدود ۳۸۵ نانومتر نشان می دهد و Fe_2O_3 جذب گسترده ای را از UV تا نور مرئی را در ۷۰۰ نانومتر نشان می دهد. با تشکیل نانوکامپوزیت های نامتجانس ZnO/Fe_2O_3 جذب ZnO با جابجایی لبه جذب به سمت محدوده مرئی افزایش می یابد. با افزایش مقدار Fe_2O_3 ، لبه جذب به طول موج های بزرگتر جابجا می شود. این تغییرات ناشی از گاف نواری کمتر Fe_2O_3 و تشکیل پیوند شیمیایی موفقیت آمیز بین دو نیم رسانا است که حرکت الکترون را تسهیل می کند. بنابراین با ترکیب Fe_2O_3 در گاف نواری گسترده ZnO ، جذب قابل مشاهده همراه با جابجایی قرمز افزایش می یابد. نمودارهای گاف نواری در شکل ۲-۱۵ (ب) نشان داده شده است. گاف نواری ZnO حدود 3.2 eV و

^۱ Diffuse Reflectance Spectroscopy

Fe_2O_3 حدود $2/2 \text{ eV}$ است. با افزایش مقدار Fe_2O_3 گاف نواری کاهش پیدا می کند.



شکل (۲-۱۵): (الف) طیف های UV-DRS (ب) نمودارهای گاف نواری نمونه های ZnO ، Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت

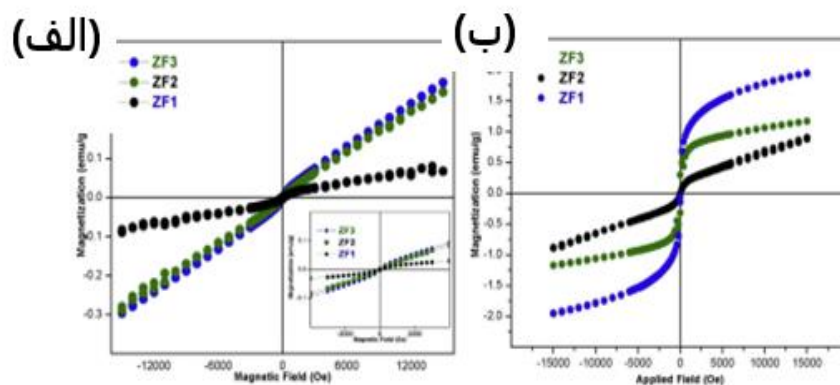
های نامتجانس ZF1 ، ZF2 و ZF3 [۲۹].

خواص مغناطیسی نمونه های نانوکامپوزیت نامتجانس ZF در سه نسبت مختلف با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی^۱ (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲-۱۶ (الف) و (ب) منحنی های پسماند (H-M) را نشان می دهد که در دمای اتاق و همچنین در دمای پایین (۴ کلوین) تحت اعمال شدت میدان مغناطیسی ۱۵۰۰۰ اورستد^۲ (Oe) ثبت شده است. منحنی های پسماند دمای اتاق پاسخ تقریباً خطی مغناطیس شدن به میدان مغناطیسی را نشان می دهد، اما شیب پارامغناطیس کاملی را نشان نمی دهد. جهت شفاف سازی های بیشتر آزمایش مشابه در دمای ۴ کلوین صورت گرفت. در شکل ۲-۱۶ (ب) منحنی های پسماند در دمای پایین را نشان می دهد که رفتار فرومغناطیسی برای همه نانوکامپوزیت های نامتجانس را تأیید می کند. این منحنی ها نشانگر آن است که حتی در دمای پایین ۴ کلوین مقدار مغناطش بیش از $1/3 \text{ emu/g}$ نیست. عدم اشباع در منحنی های پسماند را می توان به

^۱ Vibrational Sample Magnetometer

^۲ Oersted

اسپین های سطح منجمد^۱ نسبت داد. با افزایش مقدار Fe_2O_3 در نانوکامپوزیت ها مغناطش افزایش می یابد



شکل (۲-۱۶): منحنی های مغناطش نمونه های نانوکامپوزیت ZF (الف) در دمای اتاق و (ب) در دمای پایین (۴ کلوین) [۲۹].

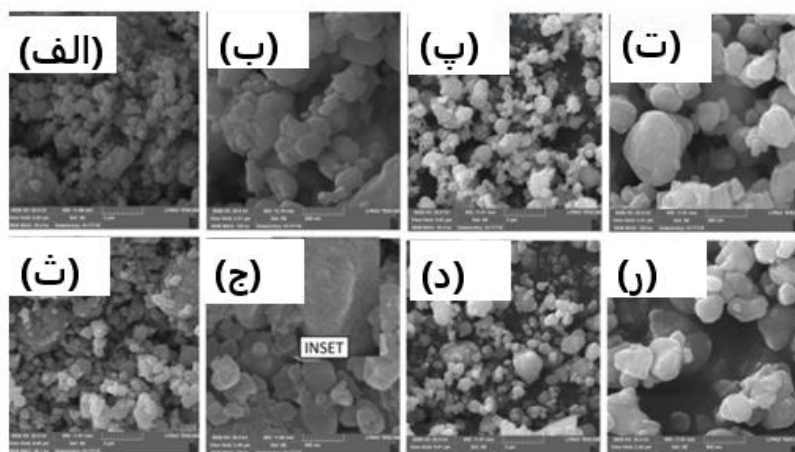
۷-۱-۲: سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت های ZnO/Fe_2O_3 بازپخت شده در دماهای مختلف

خزामी و همکارانش [۳۰] نمونه های پودری نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 را به صورت مکانیکی آسیاب کردند و آنها را به مدت ۱۲ ساعت در دماهای $500^\circ C$ ، $600^\circ C$ و $700^\circ C$ بازپخت کردند و مورد بررسی قرار دادند.

برای نانوکامپوزیت پودری ZnO/Fe_2O_3 به صورت آسیاب شده، تصاویر SEM شکل ۲-۱۷ (الف) و (ب) ذرات دارای شکل تقریباً کروی را نشان می دهند. علاوه بر این، ذرات تمایل کمتری به تجمع دارند. بیشتر ذرات به خوبی از هم جدا شده اند و اندازه ذرات توزیع گسترده ای را نشان می دهد. برخی از

^۱ Frozen Surface Spins

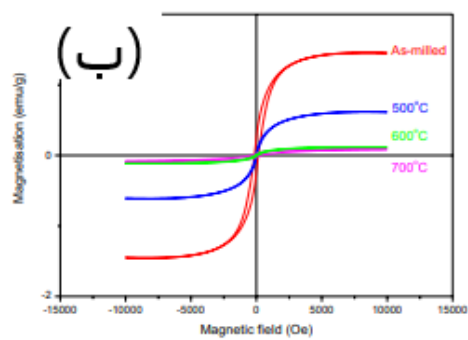
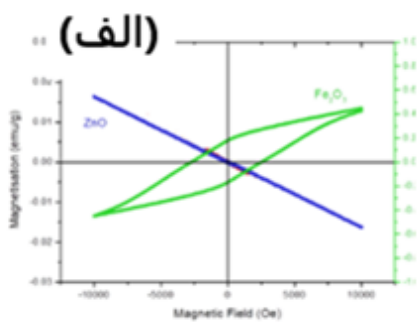
ذرات زیر ۵۰ نانومتر هستند در حالی که برخی دیگر حتی بالاتر از ۵۰۰ نانومتری باشند. بازپخت بیشتر، منجر به تشکیل ذرات در محدوده نانومتری با سطوح تازه و توزیع اندازه وسیع شد که در شکل ۱۷-۲ (پ-ر) قابل مشاهده است.



شکل (۱۷-۲): تصاویر SEM (الف) و (ب) پودرهای ZnO/Fe₂O₃ به صورت آسیاب شده، (پ) و (ت) و بازپخت به

مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰۰°C، (ث) و (ج) ۶۰۰°C، (د) و (ر) ۷۰۰°C [۳۰].

شکل (۱۸-۲) منحنی های مغناطش (M-H) نمونه ها در حداکثر میدان اعمال شده ۱ تسلا (۱۰۰۰۰ Oe) و در دمای اتاق را نشان می دهد. پودر اکسید روی یک رفتار دیا مغناطیسی را در شکل ۱۸-۲ (الف) نشان می دهد در حالی که نانو پودر Fe₂O₃ یک رفتار فرومغناطیسی با یک حلقه پسماند بزرگ و مغناطش کوچک حدود ۰/۲۲۴ emu/g نشان می دهد. نانو کامپوزیت پودری ZnO/Fe₂O₃ رفتار و خواص مغناطیسی کاملاً متفاوتی را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۱۸-۲ (ب) نشان داده شده منحنی های M-H پودر نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ آسیاب شده، رفتار فرومغناطیسی با حلقه پسماند کوچک و پس از بازپخت، رفتار فرومغناطیسی را نشان می دهد که اشباع با افزایش دمای بازپخت، مغناطش به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.



شکل (۲-۱۸): منحنی های مغناطش (M-H) (الف) پودرهای ZnO, Fe₂O₃ (ب) ZnO/Fe₂O₃ آسیاب و بازیخت

شده در دماهای ۵۰۰°C، ۶۰۰°C و ۷۰۰°C [۳۰].

فصل ۳ : روش های سنتز نمونه ها و دستگاه های مشخصه یابی

۳-۱ مقدمه:

با توسعه و پیشرفت مداوم علم مواد، توجه روز افزونی به فناوری جدید سنتز پودر و تهیه مواد معطوف شده است. روش های سنتز مواد پودری معدنی عمدتاً شامل روش فاز جامد، مایع و گاز است. روش فاز مایع عمدتاً شامل روش های هم رسوبی، گرما آبی و سل-ژل می باشد. سنتز گرما آبی یکی از متداول ترین روش ها برای تهیه نانو مواد است که در سال های اخیر به سرعت توسعه یافته است [۳۱]. علاوه بر آن در فناوری نانو مشخصه یابی نانو ساختارها مهم ترین مرحله پس از تهیه نمونه ها می باشد. به منظور تعیین مشخصات فیزیکی نانو ساختارها، دستگاه ها و روش های مشخصه یابی از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. در این فصل به بررسی روش گرما آبی برای تهیه نانو ساختارها و معرفی دستگاه های مختلف مشخصه یابی مورد استفاده در این پژوهش، پرداخته می شود.

۳-۲ معرفی روش سنتز

۳-۲-۱ روش گرما آبی

اصطلاح « گرما آبی » منشأ زمین شناسی دارد. اولین بار توسط زمین شناس بریتانیایی سر رودریک مورچیسون^۱ (۱۷۹۲-۱۸۷۱) برای توصیف عملکرد آب در دما و فشار بالا، برای ایجاد تغییرات در پوسته زمین به کار برده شد که منجر به تشکیل سنگ ها و کانی های مختلف می شود. بر این اساس، روش گرما آبی برای رشد تک بلورها، لایه های نازک، نانو ساختارها و نانوکامپوزیت ها به کار گرفته شد [۳۲]. سنتز گرما آبی روش منحصربه فرد برای بلوری کردن مواد از محلول های آبی با دمای بالا در فشار بخار بالا به کار می رود. اصل روش گرما آبی این است که یک ماده نامحلول (ناهمگن) در دمای محیط را می توان با استفاده از دما و فشار بالا (دماهای بالاتر از 100°C و فشار بالای یک اتمسفر) حل کرده و

^۱ Sir Roderick Murchison

مجددا متبلور می کند. رشد بلور در دستگاهی متشکل از یک مخزن فشار از جنس فولاد به نام اتوکلاو^۱ که درون آن یک ظرف تفلونی^۲ قرار می گیرد، انجام می شود. شکل (۳-۱) طرحواره ای از دستگاه اتوکلاوه به همراه ظرف تفلونی را نشان می دهد.



شکل (۳-۱): تصویری از اتوکلاو و ظرف تفلونی مورد استفاده در این پایان نامه

^۱ Autoclave

^۲ Vessel Teflon

۳-۳ معرفی دستگاه های آنالیز:

۳-۳-۱ طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) یک روش غیرمخرب قدرتمند برای توصیف مواد بلوری است. تابش الکترومغناطیسی با طول موج (۰/۰۱ تا ۱۰۰ Å) در حدود فاصله بین اتمی (فاصله d) جامدات بلوری است. این آنالیز اطلاعات در مورد ساختارها، تشخیص فاز بلور، تعیین جهت گیری و موقعیت بلور، ترکیب اتم های بلور، فاصله بین لایه های بلور و سایر پارامترهای ساختاری، مانند اندازه متوسط بلورک، بلورینگی، کرنش و عیوب بلوری را ارائه می دهد. پراش پرتو ایکس بر اساس تداخل سازنده پرتو ایکس تک رنگ و یک نمونه بلوری است [۳۳]. قله های پراش پرتو ایکس با تداخل سازنده پرتو تک رنگ پرتوهای ایکس که در زوایای خاصی از هر مجموعه از صفحات شبکه در یک نمونه پراکنده شده اند، ایجاد می شوند. الگوی پراش پرتو ایکس برای هر ماده منحصر به فرد می باشد و به قله های پراش براگ ملقب می شوند.

اختلاف راه بین دو پرتو برابر $2d \sin \theta$ است. برای آن که پرتوهایی با هم تداخل سازنده انجام دهند، این اختلاف راه باید مضرب صحیحی از طول موج باشد که منجر به رابطه ای (۳-۱) قانون براگ می شود:

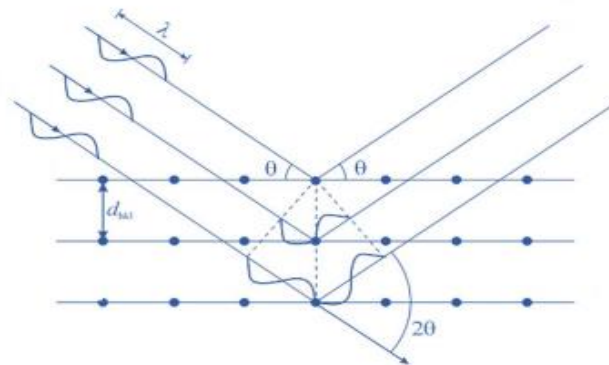
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۳-۱)$$

دراین رابطه n یک عدد صحیح است که مرتبه پراش را نشان می دهد، λ طول موج پرتو ایکس گسیل شده، d فاصله بین صفحات اتمی است که پرتو را پراکنده می کنند و θ زاویه بین پرتو فرودی و

سطح صفحات شبکه بلوری است [۳۴]. در شکل (۲-۳) دستگاه مشخصه یابی پرتو ایکس مستقر در دانشگاه کاشان که در این پایان نامه از آن استفاده شده ، نشان داده شده است.



شکل (۲-۳): تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X مدل X'Pert Pro واقع در دانشگاه کاشان.



شکل (۳-۳): طرحواره ای از نحوه فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری از یک ماده [۳۴].

برای یک شبکه شش گوشه که در آن پارامترهای سلول واحد به صورت $\gamma = \alpha = \beta = 90$ و $a = b \neq c$ می شود، می توان a و c را با استفاده از اطلاعات پراش پرتو X به صورت معادله (۲-۳) محاسبه کرد.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۳)$$

که در رابطه فوق d فاصله بین صفحه ای در رابطه براگ، (hkl) شاخص های میلر و c, a پارامترهای سلول واحد هستند. با جایگذاری برای هر یک از قله های مشخص شده در پراش پرتو ایکس نمونه، مقادیر c, a به دست می آید [۳۵].

بر اساس نتایج XRD، می توان متوسط اندازه بلورک (D) برای هر نمونه را توسط معادلات شرر^۱ و ویلیامسون-هال^۲ محاسبه نمود. رابطه (۳-۳) معادله دبای شرر را نشان می دهد که رابطه معکوس بین اندازه بلورک (D (nm) و β (عرض قله در نصف شدت) را تأیید می کند. علاوه بر این، نشان می دهد که عبارت D رابطه مستقیمی با ثابت شرر K (مقدار ثابت ۰/۹) و طول موج پرتو ایکس λ ، (طول موج خط Cu-K α در ۰/۱۵۴ نانومتر) دارد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-3)$$

علاوه بر این پهن شدگی قله ها ممکن است ناشی از کرنش های شبکه باشد که هنگام تهیه نمونه ایجاد شده باشد. کرنش می تواند باعث تغییر در فاصله d و جابجایی موقعیت قله شود. به طور کلی تغییرات پهنای قله در الگوهای XRD می توان ناشی از اندازه بلورک و کرنش شبکه باشد که می توان با استفاده از نمودار ویلیامسون هال برآورد کرد [۳۶].

یکی از ایرادهای که در روش شرر وجود دارد این است که پهن شدگی قله ها را تنها به اندازه بلورک مربوط می کند این درحالیست که مطالعات نشان داده که پهن شدگی قله ها علاوه بر اندازه بلورک به کرنش شبکه بلوری نیز مربوط می باشد. ویلیامسون وهال اندازه بلورک و کرنش شبکه را عامل پهن شدگی قله حاصل از پراش پرتوی ایکس معرفی کردند. بر اساس نظریه ارائه شده توسط آنها عرض قله در نصف بیشینه تابعی از اندازه بلورک و همچنین کرنش های درون شبکه ای است که در رابطه (۳-۴) به شکل زیر است:

^۱ Scherrer

^۲ Williamson-Hull

$$\beta_{hkl} = \beta_S + \beta_D \quad (4-3)$$

در معادله بالا β_S و β_D به ترتیب پهن شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش شبکه ای است. براساس مدل ارائه شده توسط ویلیامسون - هال تغییر پهنای قله بر اثر کرنش شبکه ای با معادله زیر داده شده می شود:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4} \cos \theta \quad (5-3)$$

که در رابطه بالا، ε بزرگی کرنش شبکه ای ایجاد شده و θ زاویه پراش است. همچنین چگالی در رفتگی (تعداد در رفتگی در واحد حجم بلور) از رابطه (3-6) بدست می آید.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6-3)$$

با استفاده از رابطه دبای شرر و رابطه بالامی توان رابطه ویلیامسون - هال را به شکل معادله (3-7) بازنویسی کرد [37]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (7-3)$$

۲-۳-۳ طیف سنجی رامان^۱ (Raman)

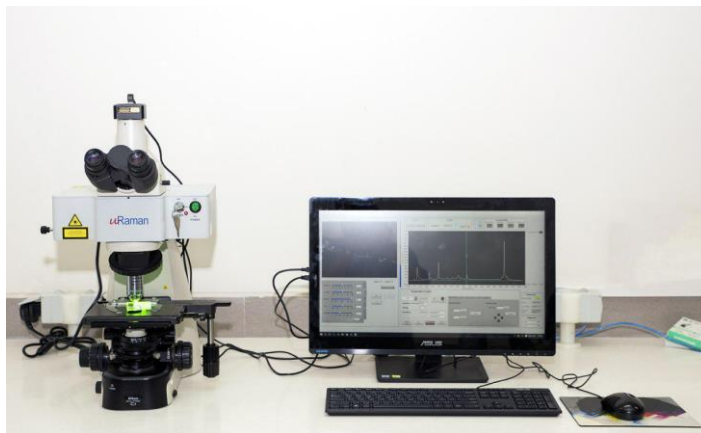
پراکندگی رامان نور توسط مولکولها برای اولین بار با استفاده از نظریه کوانتومی کلاسیک توسط اسمکال^۲ در سال ۱۹۲۳ پیش بینی شد و به طور تجربی توسط رامان و کریشنان^۳ در سال ۱۹۲۸ مشاهده گردید [۳۸]. پراکندگی یک فرآیند فیزیکی است که طی آن، گونه ای از تابش مثل نور، صدا و یا حتی باریکه از ذرات متحرک (مثل یون، الکترون و...) در اثر برخورد با ذرات یا سطوح مختلف از مسیر مستقیمی که در آن در حال حرکت بوده منحرف شده و به حرکت در یک یا چند مسیر دیگر درمیآید.

^۱ Raman Spectroscopy

^۲ Smekal

^۳ Raman and Krishnan

دو نوع پراکندگی نور وجود دارد که شامل پراکندگی کشسان و ناکشسان است. پراکندگی کشسان زمانی رخ می دهد که فرکانس فوتون تغییر نمی کند یا طول موج خود را تغییر نمی دهد در حالی که در فرآیند پراکندگی ناکشسان فرکانس فوتون یا طول موج تغییر می یابد. در حالت کلی پراکندگی رامان در اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و ملکول های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش می یابد و یا در اثر گرفتن انرژی، طول موج کاهش می یابد. میزان تغییرات این انرژی متناسب با بسامد ارتعاشات مولکولی گونه پراکنده نور می باشد. بر این اساس پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم می شود. دسته اول که دارای طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است تحت عنوان استوکس و دسته دوم که طول موج کوتاهتر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه با نام آنتی استوکس شناخته می شود. طیفسنجی رامان شاخه ای از طیفسنجی ارتعاشی است که مبتنی بر پراکندگی ناکشسان تابش (نور لیزر) در ناحیه مرئی یا نزدیک به فروسرخ نمونه رخ می دهد. این پراکندگی غیرکشسان اطلاعاتی در مورد حالت های ارتعاشی و ساختار ملکولی یک نمونه ارائه می دهد [۳۹]. شکل (۳-۴) تصویری از دستگاه طیفسنجی رامان مورد استفاده در این پایان نامه را نشان میدهد.



شکل (۳-۴): تصویری از دستگاه طیفسنجی رامان مدل uRaman-532-Ci واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) یک فناوری پیشرفته است که برای ثبت تصاویر ساختار مواد در مقیاس اتمی و یا نانومتری، بررسی مورفولوژی (اندازه و شکل ذرات)، جزئیات ترکیب اتمی سطح نمونه، عیوب و توپولوژی پودرهای نانوکریستالی و مواد حجیم استفاده می شود [۴۰].

FESEM یک میکروسکوپ است که به جای نور ازالکترون های با بار منفی که توسط یک منبع انتشار میدانی آزاد می شوند سروکار دارد و به همین دلیل حد تفکیک بالا و وضوح بیشتری از نمونه های جامد حاصل می شود. الکترون ها از یک منبع انتشار میدان آزاد می شوند و در یک گرادیان میدان الکتریکی بالا شتاب می گیرند. در خلاء بالا، الکترون های اولیه توسط لنزهای مغناطیسی متمرکز و منحرف می شوند تا یک پرتو اسکن باریک تولید کنند که جسم را بمباران می کند. در نتیجه، الکترون های ثانویه از هر نقطه روی جسم ساطع می شوند. زاویه و سرعت این الکترون های ثانویه به ساختار سطح جسم مربوط می شود. یک آشکارساز الکترون های ثانویه را می گیرد و یک سیگنال الکترونیکی تولید می کند. این سیگنال تقویت شده و به یک مانیتور یا به یک تصویر دیجیتال تبدیل می شود که می تواند ذخیره و پردازش شود [۴۱]. شکل (۳-۵) تصویری از دستگاه FESEM مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد.



شکل (۳-۵): تصویری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل HV 300-Sigma واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳-۴ پرتو پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX)

طیف سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی، تکنیکی برای آنالیز عنصری و تعیین ترکیب شیمیایی است این روش متکی بر تولید پرتوهای X مشخصه است که هویت عناصر موجود در نمونه را نشان می دهد. معمولاً، این تکنیک همراه با میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می شود. گسیل پرتو ایکس از نانوذرات آماده شده در طول موج های مختلف توسط یک آشکارساز حساس به انرژی فوتون اندازه گیری می شوند. این پرتو ایکس مشخصه هر عنصر است و امکان تعیین ترکیب عنصری نانو ذره را فراهم می کند [۴۲].

۵-۳-۳ طیف سنجی ناحیه فرابنفش-مرئی (UV-VIS)

طیف سنجی علمی است که برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده را مطالعه می کند. طیف سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش روشی است که به منظور اندازه گیری جذب مواد یا سیالات (مایعات) مختلف استفاده می شود. در طیف سنجی، جذب فرآیندی است که در آن یک گونه شیمیایی در یک محیط شفاف فرکانس های خاص تابش الکترومغناطیسی را تضعیف می کند. برای اندازه گیری میزان جذب طول موج های مختلف معمولاً از گسترده ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ nm استفاده می شود. با رسم نموداری بین طول موج کل منطقه و جذب هر طول موج، طیفی به دست می آید برای تعیین گاف نواری از رابطه تاوک (۸-۳) استفاده می شود.

$$(Ahv)^m = K(hv - E_g) \quad (8-3)$$

که در این رابطه A جذب، K یک مقدار ثابت و hv انرژی فوتون فرودی است. در صورتی که گاف نواری مستقیم باشد m=۲ و در صورت غیر مستقیم بودن m=۰/۵ خواهد بود. با رسم نمودار $(Ahv)^m$ بر حسب hv و برون یابی آن در امتداد محور x، می توانیم E_g را بدست آوریم [۴۳]. شکل (۶-۳) تصویری از دستگاه UV-Vis مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد.



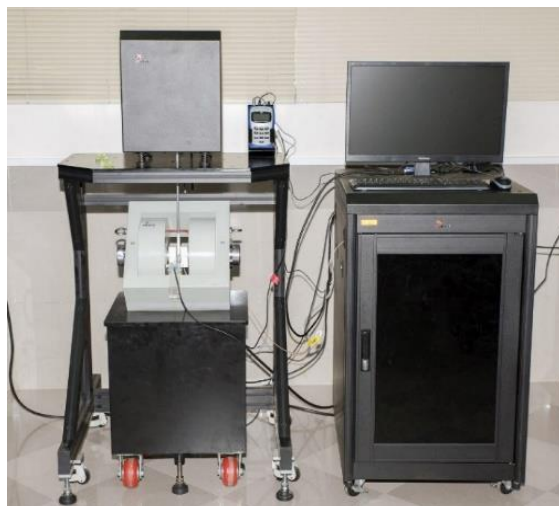
شکل (۳-۶): تصویری از دستگاه طیف سنج UV-Vis واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳-۶ نورتابی (PL)

در میان فرآیندهای تابشی مختلف، در فرآیند نورتابی (PL) ماده با جذب کردن فوتون برانگیخته می‌شود. فرایند برانگیختگی الکترونها به تراز انرژی بالاتر و سپس بازگشت آنها به تراز انرژی پایین تر، همراه با جذب و نشر فوتون است. اصطلاح PL ترجیحاً در علم مواد و فیزیک و فناوری حالت جامد استفاده می‌شود. فلورسانس و فسفرسانس که از انواع PL هستند، اصطلاحاتی هستند که بیشتر در زمینه های شیمی، علوم زیستی و علوم پزشکی استفاده می‌شوند. نورتابی به عنوان یک فرآیند مکانیک کوانتومی شناخته می‌شود که در آن یک فوتون با انتقال انرژی خود به یک الکترون در حالت پایه و تحریک آن به حالت برانگیخته در مقیاس زمانی فمتو ثانیه جذب ماده می‌شود. متعاقباً، الکترون‌ها با گسیل فوتون‌ها (که PL نامیده می‌شود) به صورت تابشی به حالت پایه باز ترکیب می‌شوند. بنابراین، فوتون های جذب شده معمولاً انرژی بیشتری از فوتون های ساطع شده دارند. در این فرایند منبع نوری جهت برانگیختگی الکترون های نمونه توسط لیزر یا لامپ صورت می‌گیرد که معمولاً انرژی فوتونی بزرگتر از انرژی گاف نواری نمونه است و طیف بوسیله ی اندازه گیری جذب به عنوان یک تابعی از طول موج بدست می‌آید [۴۴].

۳-۳-۷ مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)

مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) متعلق به روش های اندازه گیری رفتار مغناطیسی از جمله شامل دیا مغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و فری مغناطیس است که در آن مغناطش نمونه ها در شکل های مختلف پودر، لایه نازک، تک بلور و مایع را اندازه گیری می کند. این ساز و کار در ابتدا در دهه ۱۹۵۰ توسط فونر توسعه یافت. اساس کار این دستگاه ایجاد ولتاژ القایی در یک سیم پیچ در اثر ارتعاش نمونه مغناطیسی اطراف سیم پیچ است. در این دستگاه نمونه از یک طرف به انتهای یک میله ی غیر مغناطیسی و از طرف دیگر به یک موتور نوسان ساز متصل می باشد. مبنای اندازه گیری مغناطش، سیگنال حاصل از نوسانات مکانیکی نمونه می باشد که در یک سری سیم پیچ القا می شود. نمونه را در یک میدان مغناطیسی مستقیم و یکنواخت قرار گرفته و به طور مکانیکی و با حرکت سینوسی ارتعاش پیدا می کند. ولتاژ ایجاد شده در سیم پیچ متناسب با گشتاور مغناطیسی نمونه است. یک VSM بر اساس قانون القاء فارادی عمل می کند که بیان می کند که یک میدان مغناطیسی در حال تغییر، یک میدان الکتریکی ایجاد می کند. این میدان الکتریکی قابل اندازه گیری است و اطلاعاتی در مورد میدان مغناطیسی در حال تغییر ارائه می دهد. با استفاده از این اطلاعات می توان کمیت های قابل اندازه گیری بوسیله VSM یک نمونه مانند وادارندگی، مغناطش اشباع و مغناطش باقی مانده را در گسترده ای از میدان مغناطیسی به دست آورد [۴۳]. شکل (۳-۷) تصویری از دستگاه VSM مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد.



شکل (۷-۳): تصویری از دستگاه مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳-۸ خواص الکتریکی

برای اندازه گیری مشخصه جریان - ولتاژ لایه ها از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی که در شکل (۳-۸) آمده است، استفاده شد. تهی لایه ها به روش دکتر بلید انجام شد. بدین منظور لازم است که ۱ گرم پودر pva را در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر که دمای آن به حدود ۶۵-۷۰ °C رسیده در شرایط همزن مغناطیسی به آرامی اضافه شود تا به غلظت چسب برسد. پس از تهیه چسب pva مقدار مناسبی از این چسب و پودر را باهم مخلوط کرده و توسط تیغه شیشه ای صیقل داده شده روی زیرلایه شیشه ای کشیده می شود. مشخصه I-V لایه ها در دمای اتاق و تحت شرایط روشنایی و تاریکی با نور UV اندازه گیری شد. برای انجام این آزمایش لایه توسط یک ماده رسانا (پلاتین) الکتروود گذاری شد. با پوشاندن دو طرف نمونه لایه به وسیله چسب کربن و سپس اتصال دو سیم نازک (از جنس مس) به دو سر نمونه لایه نیم رسانا می توان یک اتصال فلز- نیمرسانا - فلز ساخت. برای استفاده از این دستگاه و اندازه گیری مشخصه I-V نمونه ها، دستگاه را در حالت CV میگذاریم. سپس محدوده ولتاژ اعمالی و دوره تناوب مورد نظر را تنظیم می کنیم. با متصل کردن اتصالات الکتریکی به پایانه خروجی قطعه با اعمال ولتاژ و زمان در بازه مشخص، میزان جریان عبوری از نمونه را اندازه گیری می کنیم.



شکل (۸-۳): تصویری از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل ۴ : نتایج و بحث ها

۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی کارهای تجربی انجام شده، می پردازیم. در ابتدا سنتز نمونه ها به روش گرما آبی مورد بررسی قرار می گیرد. سپس با استفاده از روش های مشخصه یابی ذکر شده در فصل قبل به بررسی خواص ساختاری، ریخت شناسی، نوری، مغناطیسی و الکتریکی در شرایط تاریکی و روشنایی نمونه های پودری ZnO ، Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 پرداخته می شود.

۴-۲ سنتز نمونه های $ZnO/\alpha-Fe_2O_3$ به روش گرما آبی

در این کار از استات روی دو آبه $(Zn(CH_3CO)_2 \cdot 2H_2O)$ ، نیترات آهن نه آبه $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، اوره $(CO(NH_2)_2)$ و هیدروکسید سدیم $(NaOH)$ که همگی از خلوص بالای آزمایشگاهی برخوردار هستند، استفاده گردید.

برای تهیه نمونه پودری اکسید آهن در ابتدا گرم ۳ نیترات آهن نه آبه در ۴۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر از طریق همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط هم خورد و محلول ۰/۱ مولار تهیه شد. سپس ۱ گرم هیدروکسید سدیم در ۳۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. بعد از تهیه ۰/۸ مولار محلول هیدروکسید سدیم و کالیبره کردن دستگاه pH متر، با استفاده از قطره چکان به آرامی به محلول نیترات آهن نه آبه اضافه و مرتب هم زده شد تا pH آن به حدود ۷ برسد.

محلول تهیه شده در اتوکلاو فولاد ضد زنگ با روکش تفلون منتقل شد و در دمای $120^\circ C$ به مدت ۵ ساعت درون کوره محفظه ای قرار گرفت. سپس اتوکلاو در دمای محیط سرد و به منظور خروج نمک و دیگر ناخالصی ها چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو و در دمای اتاق خشک سازی شد

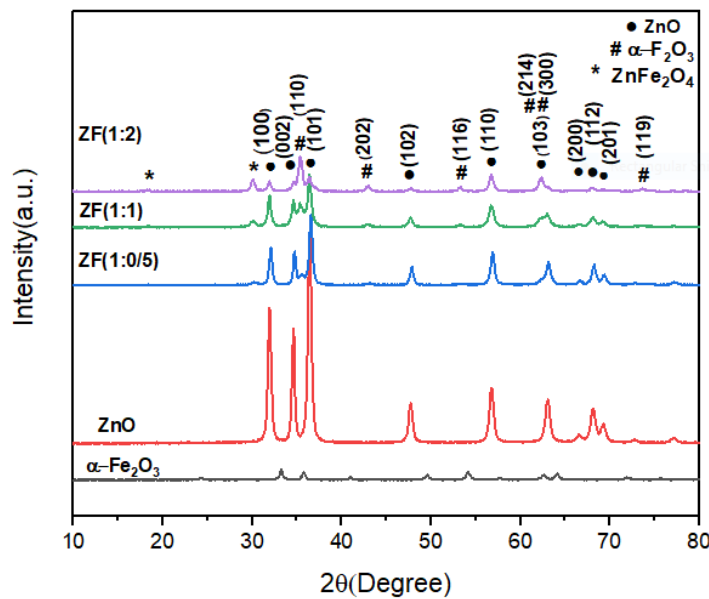
و در نهایت رسوب بدست آمده در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت در کوره تیوبی بازپخت گردید. برای تهیه نمونه پودری ZnO ابتدا مقدار مشخصی استات روی دو آبه در آب دوبار تقطیر به مدت ۲۰ دقیقه در اولتراسونیک پراکنده شد و محلول $0/3$ مولار استات روی دوآبه آماده شد. سپس به میزان کافی اوره برای تنظیم pH (حدود ۷) به محلول فوق اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط همزده شد. محلول شفاف حاصل در اتوکلاو فولاد ضد زنگ با روکش تفلون ریخته شد. اتوکلاو در دمای 120°C به مدت ۵ ساعت درون کوره محفظه ای قرار گرفت. سپس اتوکلاو در دمای محیط سرد و به منظور خروج نمک و دیگر ناخالصی ها چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو و در دمای اتاق خشک سازی شد و در نهایت رسوب بدست آمده در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت در کوره تیوبی بازپخت گردید [۴۸].

برای تهیه نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ با نسبت وزنی (۵/۰:۱)، (۱:۱) و (۲:۱) نانوذرات ZnO (بدون بازپخت سنتز شده در مرحله قبل) و نیترات آهن ۹ آبه را در ۴۰ میلی لیتر آب به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند و مراحل فوق الذکر تکرار شد. برای تهیه نمونه نانو کامپوزیت با نسبت ترکیب یکسان (۱:۱) مقدار ۱ گرم پودر ZnO بدون بازپخت و ۱ گرم پودر نیترات آهن ۹ آبه در ۴۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت و شرایط سنتز تکرار شد. سرانجام رسوب حاصل در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت در کوره تیوبی بازپخت گردید با توجه به نسبت های وزنی نمونه های نانوکامپوزیت تهیه شده به ترتیب ZF(۵/۰:۱)، ZF(۱:۱) و ZF(۲:۱) نامگذاری شدند

۳-۴ مشخصه یابی نمونه ها

۱-۳-۴ خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو X برای نمونه های نانوکامپوزیت با نسبت های وزنی $ZF(1:1)$ ، $ZF(1:0/5)$ و $ZF(1:2)$ و همچنین نانوذرات ZnO و Fe_2O_3 خالص سنتز شده به روش گرما آبی در شکل (۱-۴) نشان داده است. قله های پراش برای نمونه ZnO مطابق با کارت استاندارد شماره ۰۱-۰۷۵-۰۵۷۶ تشکیل ساختار شش گوشه و همچنین قله های Fe_2O_3 مطابق با کارت استاندارد شماره ۰۱-۰۷۲-۰۴۶۹ تشکیل ساختار شش گوشه و فاز هماتیت را تأیید می کند.



شکل (۱-۴): الگوهای XRD نمونه های پودری $\alpha-Fe_2O_3$ ، ZnO و نانوکامپوزیت های $ZF(1:1)$ ، $ZF(1:0/5)$ و

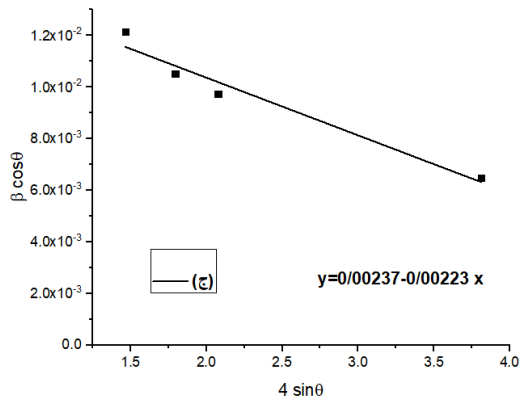
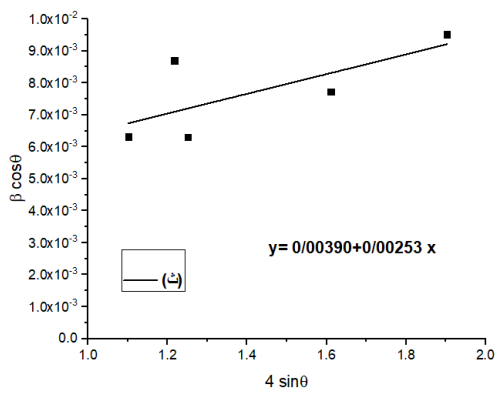
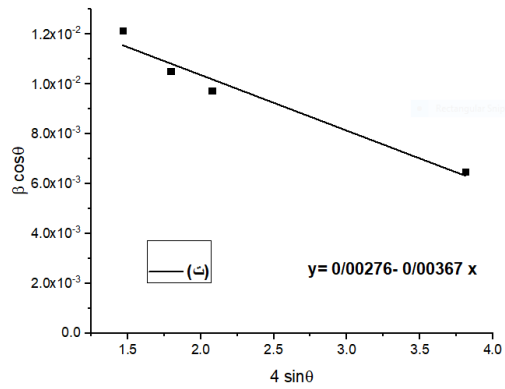
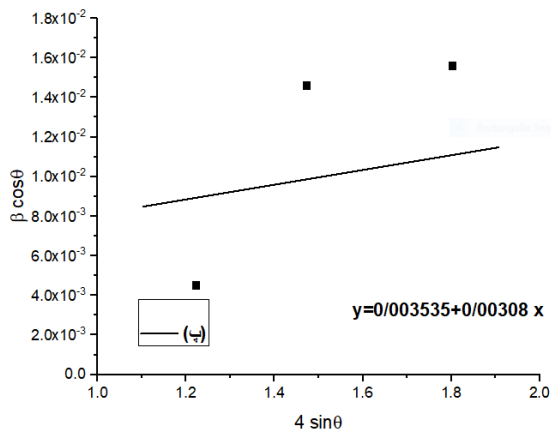
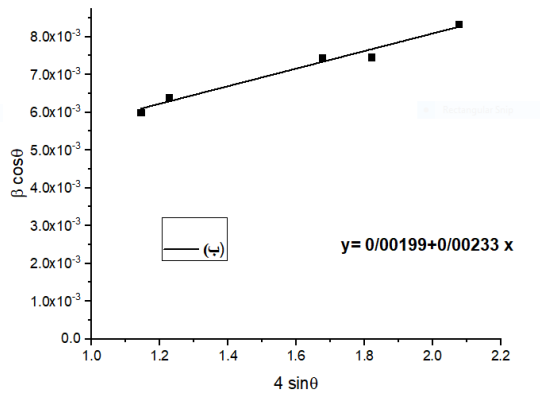
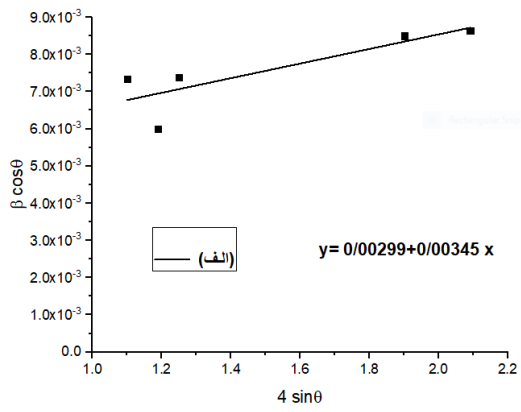
$ZF(1:2)$

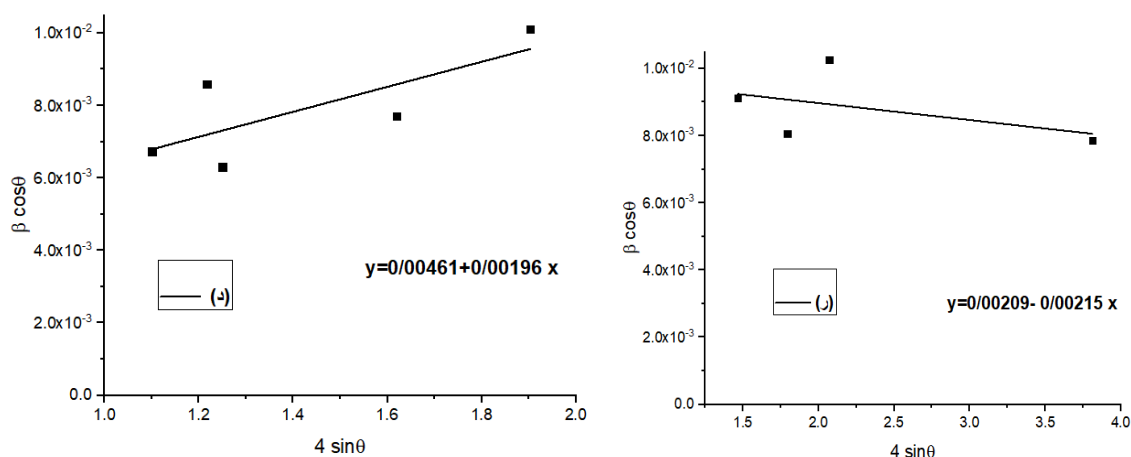
در الگوهای پراش نمونه نانوکامپوزیت ها علاوه بر تشکیل ساختار ورتسایت ZnO و ساختار شش گوشه هماتیت، دو قله ضعیف اضافی پراش در زوایای حدود $2\theta = 18/2^\circ$ و $2\theta = 28/9^\circ$ آشکار شدند که مربوط به فریت روی ($ZnFe_2O_4$) مطابق با کارت استاندارد شماره ۱۱۰۸-۰۰۱-۰۰۰ هستند. در شکل (۱-۴)

مشاهده می شود با افزایش غلظت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ شدت قله های این فاز به دلیل رشد بلورها و افزایش تبلور افزایش می یابد و همچنین شدت قله های فاز ZnO ورتسایت کاهش می یابد. این نتیجه نشان می دهد که برخی از کاتیون های Fe^{3+} ممکن است در شبکه اکسید روی وارد شده اند، زیرا شعاع یونی Fe^{3+} (0.64\AA) کوچکتر از Zn^{2+} (0.74\AA) است [۴۵].

با استفاده از رابطه شرر (معادله ۳-۳) اندازه متوسط بلورک (D_s) نمونه ها محاسبه گردید. اندازه بلورک نمونه ZnO خالص با استفاده از شاخص های میلر صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱)، همچنین برای نمونه خالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از شاخص های میلر صفحات (۱۰۴)، (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۶) محاسبه شدند. برای نمونه های نانوکامپوزیت با محاسبه اندیس های میلر صفحات ZnO به صورت جداگانه و شاخص های میلر صفحات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به صورت جداگانه محاسبه شدند. مقدار متوسط اندازه بلورک نمونه ها در جدول ۴-۱ آمده است. نتایج بدست آمده نشانگر آن هستند که با افزایش غلظت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اندازه متوسط بلورک ها افزایش می یابد. این نتیجه در توافق با گزارش گروه تحقیقاتی نوروبی و همکارانش است [۳۶].

جهت بررسی بیشتر خواص ساختاری نمونه ها، کرنش شبکه (ϵ)، اندازه بلورکها (D_w) و تراکم در رفتگیها (δ) و همچنین ثابت های شبکه (a) و (c) در نمونه های پودری با استفاده از رابطه های (۳-۳)، (۷-۳)، (۶-۳)، (۵-۳) و (۲-۳) محاسبه شدند. با رسم نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ و برازش خطی که می توان از شیب آن، کرنش و توسط عرض از مبدا آن اندازه بلورکها را تعیین کرد. نمودارهای مربوطه در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای شبکه بلوری (ϵ ، D_s ، δ ، a و c) محاسبه شده در جدول ۴-۱ گزارش شده است.





شکل (۴-۲): نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نمونه های (الف) ZnO خالص، (ب) α -Fe₂O₃ خالص، (پ) و (ت) نانوکامپوزیت های ZF(۱ : ۰/۵)، (ث) و (ج) ZF(۱:۱) و (ر) ZF(۱:۲) و (د) و (ز)

جدول ۴-۱: نتایج حاصل از برازش داده ها با رابطه ویلیامسون هال: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی و ثابت های شبکه

نمونه		D _s ave(nm)	D _w (nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$	a (Å)	c (Å)
ZnO		۲۳	۴۳/۶	۰/۸۶۲	۰/۵۲۶	۳/۲۴۲	۵/۱۸۷
ZF(۱ : ۰/۵)	ZnO	۲۱/۹	۴۱/۳	۰/۷۷۰	۰/۵۸۶	۳/۲۴۴	۵/۱۹۱
	α -Fe ₂ O ₃	۲۸	۵۰/۲	-۰/۹۱۷	۰/۳۹۶	۵/۰۳۲	۱۳/۶۲
ZF(۱:۱)	ZnO	۲۰/۲	۳۵/۵	۰/۶۳۲	۰/۷۹۳	۳/۲۴۷	۵/۲۲۰
	α -Fe ₂ O ₃	۲۹/۸	۵۸/۶	-۰/۵۵۷	۰/۲۹۱	۵/۰۲۱	۱۳/۵۵
ZF(۱:۲)	ZnO	۱۹/۶	۳۰	۰/۴۹۰	۱/۱۱	۳/۲۵۵	۵/۲۲۷
	α -Fe ₂ O ₃	۳۱	۶۶/۳	-۰/۵۳۷	۰/۲۲۲	۵/۰۱۹	۱۳/۷۱
α -Fe ₂ O ₃		۳۲/۶	۶۹/۶	۰/۵۸۲	۰/۶۲۱	۵/۰۳۵	۱۳/۷۴

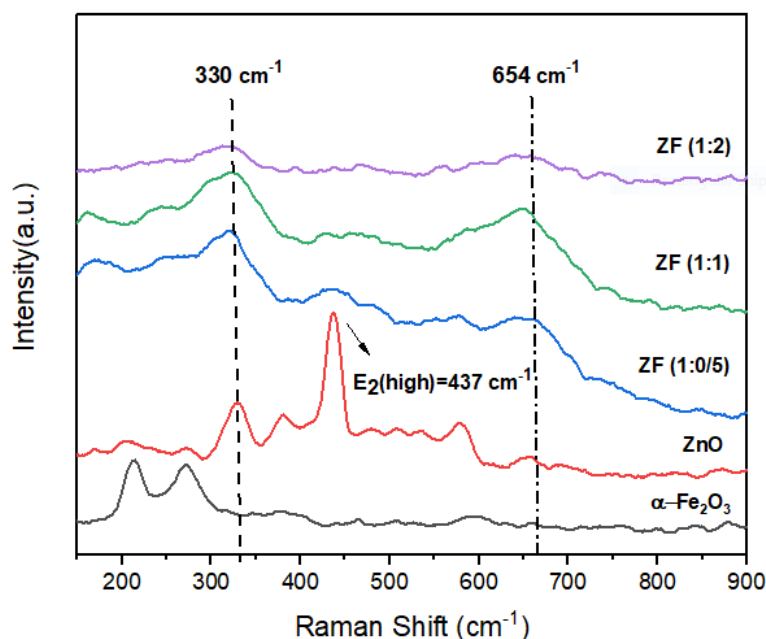
این نتایج نشان می دهد که مقادیر اندازه بلورک حاصل از ویلیامسون - هال با دیگر گزارشات تقریباً مطابقت دارد [۳۶] و همچنین نمونه α -Fe₂O₃ از بزرگترین اندازه بلورک در مقایسه با نمونه های دیگر برخوردار است. همانطور که انتظار می رفت اندازه متوسط بلورک ZnO با افزایش غلظت اکسید

آهن در نانوکامپوزیت ها کاهش واندازه متوسط بلورک $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به دلیل بهبود بلورینگی افزایش می یابد.

۲-۳-۴ طیف رامان

شکل (۳-۴) طیف رامان نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. در طیف ZnO یک قله قوی و تیز در محدوده تقریباً 437cm^{-1} مشاهده می شود که از مشخصه های حالت E_2 فونون های نوری می باشد که ساختار شش گوشه ZnO را تأیید می کند [۲۹]. قله هایی که در عدد موجهای حدود ۲۱۴، ۲۷۲، ۴۶۶، ۶۰۵، ۶۵۹، ۸۳۷، ۱۱۲۵ و 1312cm^{-1} ظاهر شده اند، طیف های اکسید آهن فاز هماتیت را نشان می دهند که قله های رامان حدود 214cm^{-1} و 490cm^{-1} به حالت A_{1g} و همچنین قله های 272 ، 403 و 605cm^{-1} به حالت E_g اختصاص دارند. در حالی که قله مشاهده شده در 1312cm^{-1} به پراکندگی دومگنون اختصاص داده شده است. قله ای که در 654cm^{-1} قرار دارد به اثرات اختلال یا حضور نانوبلورهای Fe_2O_3 نسبت داده می شود [۴۶]. فونون های $E_{2H} - E_{2L}$ شامل قله ضعیف cm^{-1} 333^1 می باشد که ناشی از فرآیند پراکندگی چند فونونی است. با افزایش غلظت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ حالت های فونونی $E_{2H} - E_{2L}$ به تدریج کاهش می یابد (به دلیل اعوجاج شبکه $^1 [47]$) و قله 654cm^{-1} قوی تر می شود.

¹ Distortion lattice



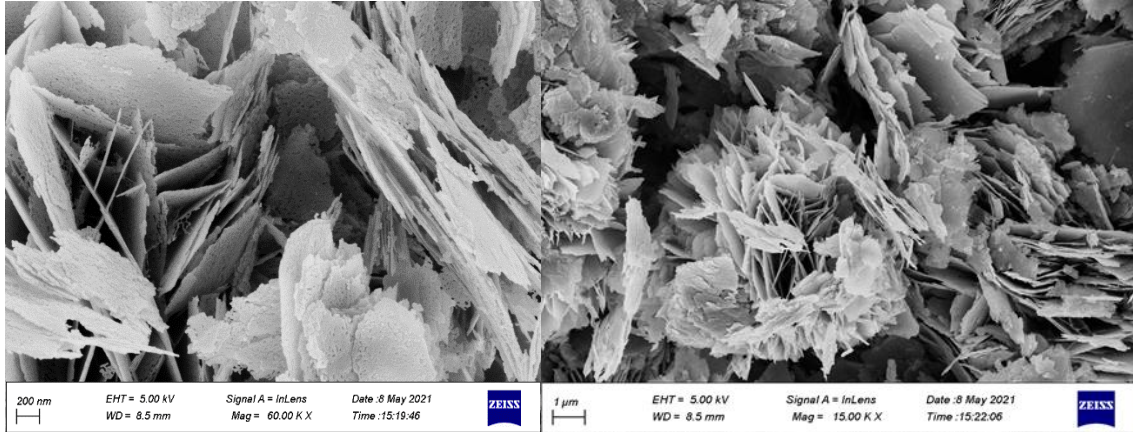
شکل (۳-۴): طیف رامان نمونه های پودری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO و نانوکامپوزیت های $\text{ZF}(1:0/5)$, $\text{ZF}(1:1)$ و $\text{ZF}(1:2)$

$\text{ZF}(1:2)$

۴-۳-۴ ریخت شناسی سطح

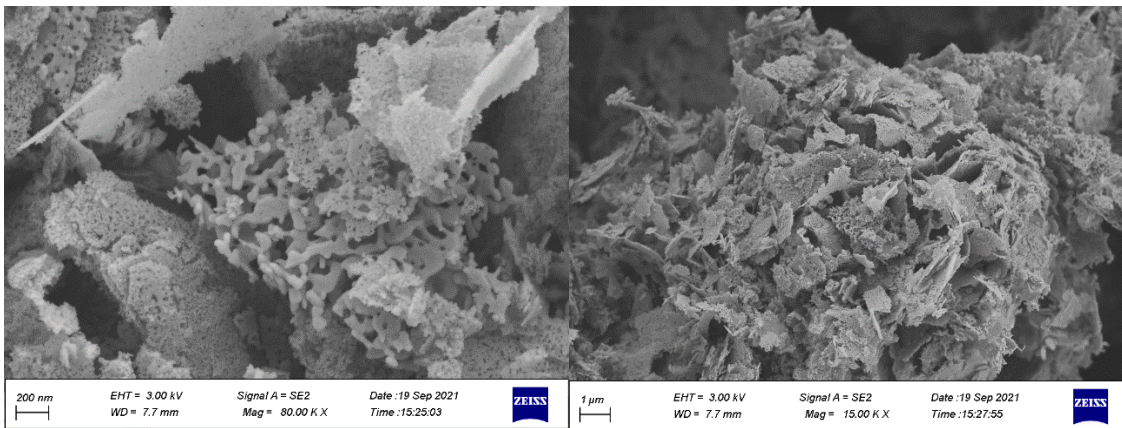
تصاویر FESEM نمونه های ZnO ، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص و نانوکامپوزیت های $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش گرما آبی با نسبت های وزنی مختلف در دو مقیاس 200 nm و $1\ \mu\text{m}$ در شکل (۴-۴) قابل مشاهده است. همانطور که در شکل (۴-۴) (الف) مشاهده می شود، ریختار ZnO به شکل ورقه با ضخامت متوسط نانو ورقه ها حدود 26 نانومتر و شکل (ب) ریختار Fe_2O_3 تقریباً کروی با قطر متوسط نانو ذرات شبه کروی حدود 40 نانومتر است که دارای بیشترین اندازه دانه در مقایسه با نمونه های دیگر است. شکل (۳-۴) (پ، ج و د) به ترتیب تصاویر نانوکامپوزیت های $\text{ZF}(1:0/5)$ ، $\text{ZF}(1:1)$ و $\text{ZF}(1:2)$ را نشان می دهد و به نظر می رسد که نانو ذرات تقریباً کروی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر روی نانو ورقه های ZnO قرار گرفته اند. متوسط اندازه دانه با افزایش میزان $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در نمونه های نانوکامپوزیت رو به افزایش است به گونه ای که در نمونه $\text{ZF}(1:2)$ اندازه متوسط دانه حدود 38 نانومتر می باشد. با

افزایش غلظت اکسید آهن، تجمع نانوذرات روی نانو ورقه ها افزایش می یابد [۲۹].



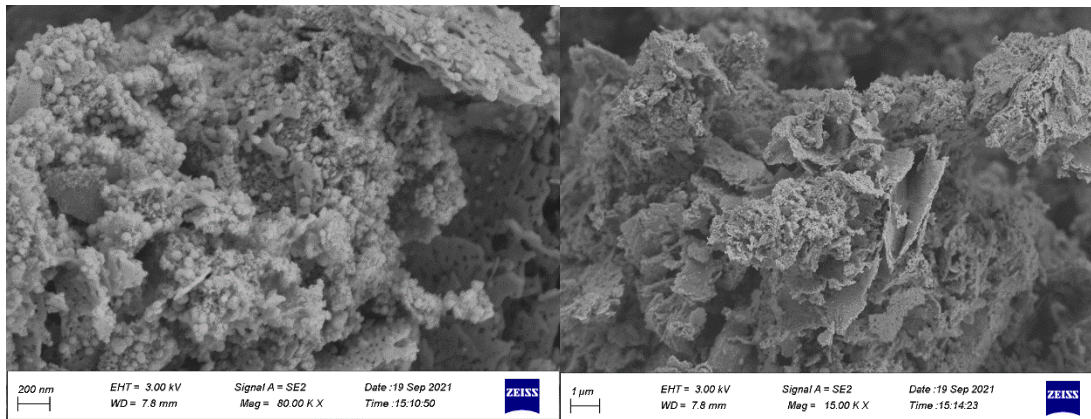
(الف)

(ب)



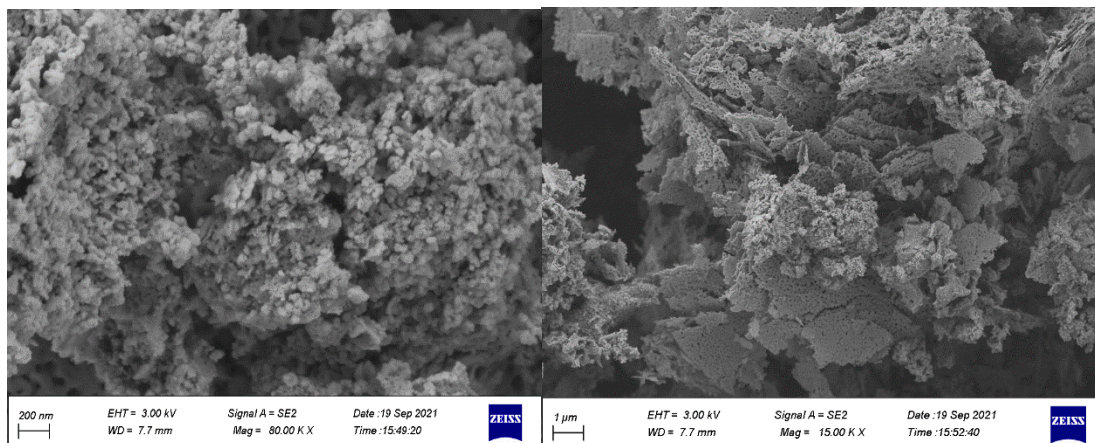
(پ)

(ت)



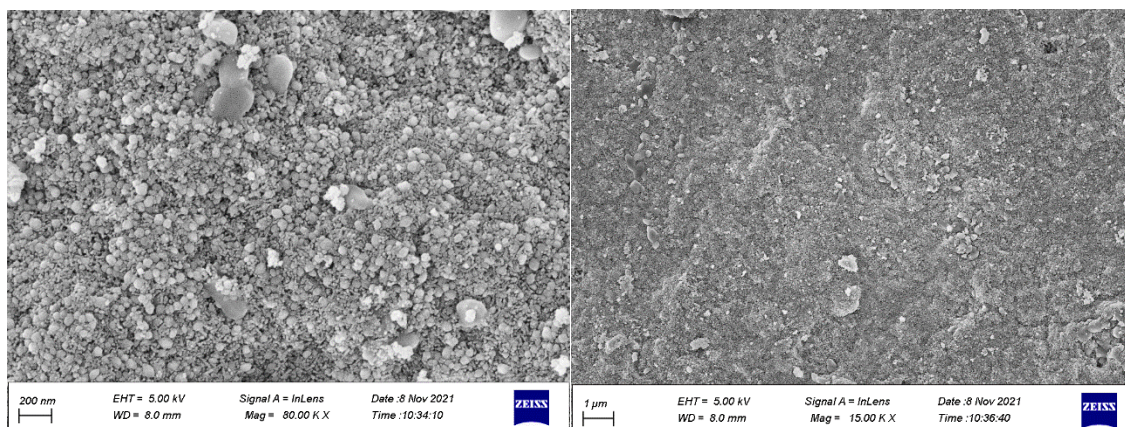
(ث)

(ج)



(د)

(ه)



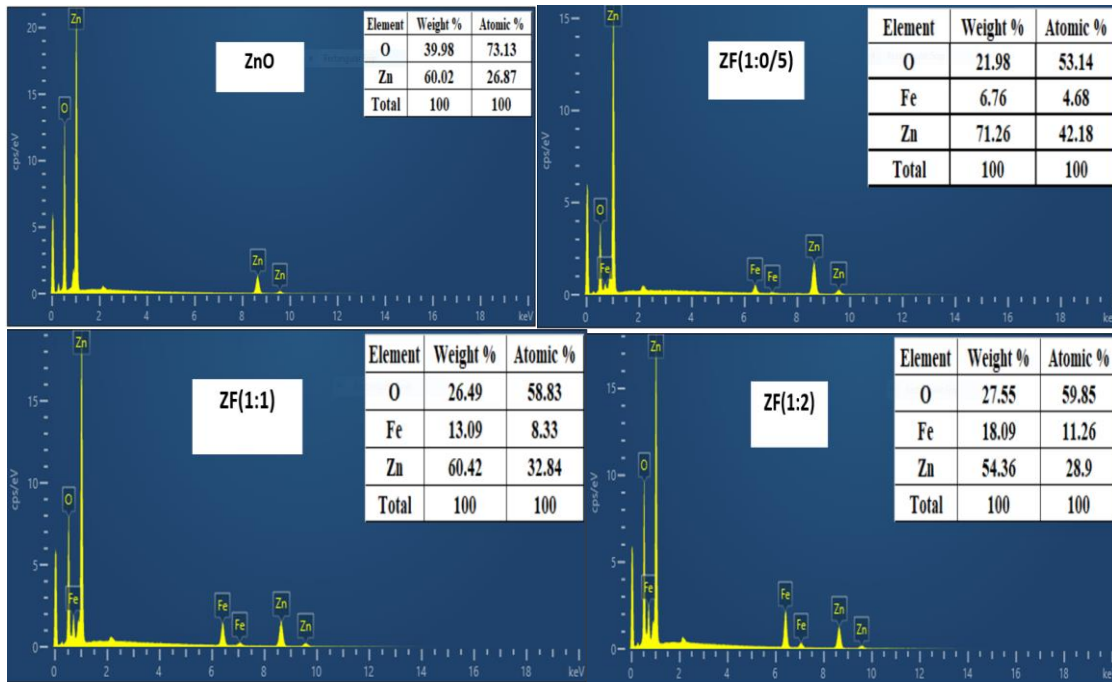
(و)

(ی)

شکل (۴-۴): تصاویر FESEM مربوط به نمونه های پودری (الف) و (ب) ZnO، (پ) و (ت) (۱:۵) ZF، (ث) و (ج) (۱:۱) ZF، (د) و (ه) (۱:۲) ZF، (و) و (ی) α -Fe₂O₃ در دو مقیاس ۲۰۰ nm و ۱ μm

۴-۳-۵ طیف EDX

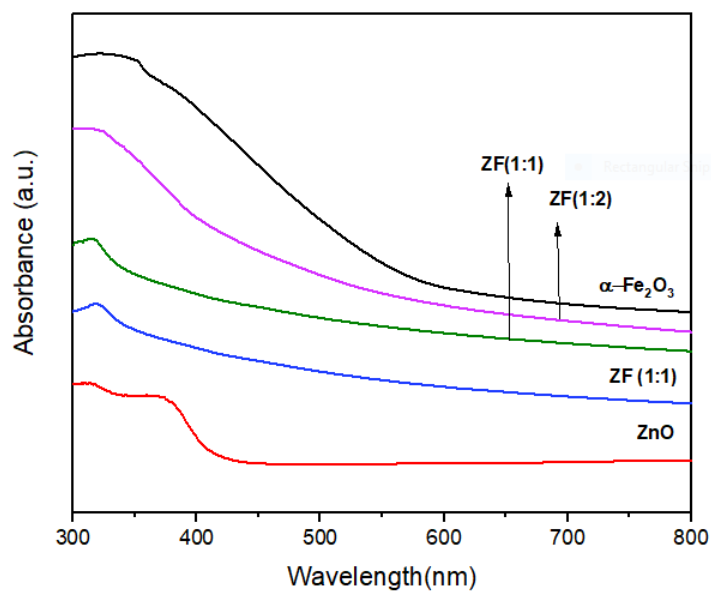
طیف EDX نمونه ها به همراه جدول ترکیب عنصری نمونه های مربوطه در شکل (۴-۵) ارائه شده است. تصاویر EDX مربوط به نمونه ZnO شامل ترکیب عنصری Zn و O که درصد اتمی آنها به ترتیب ۲۶/۸۷٪ و ۷۳/۱۳٪ است. طیف نمونه های نانوکامپوزیت همچنین حضور عناصر Fe، Zn و O را نشان می دهد که ترکیب ZnO/Fe₂O₃ را تأیید می کند. در همه نمونه های نانوکامپوزیت با افزایش غلظت اکسید آهن، درصد اتمی روی کاهش می یابد.



شکل (۴-۵): طیف EDX نمونه ها، درصد وزنی و درصداتی آنها

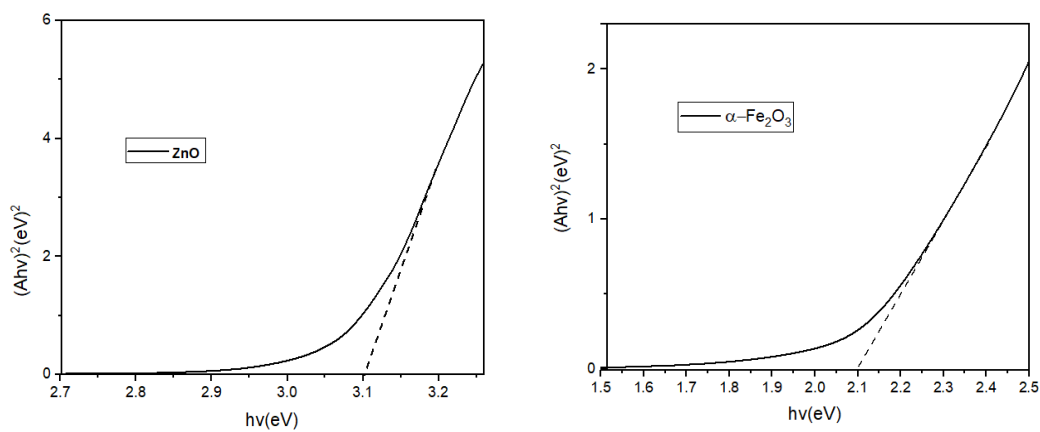
۴-۳-۶ طیف های جذب

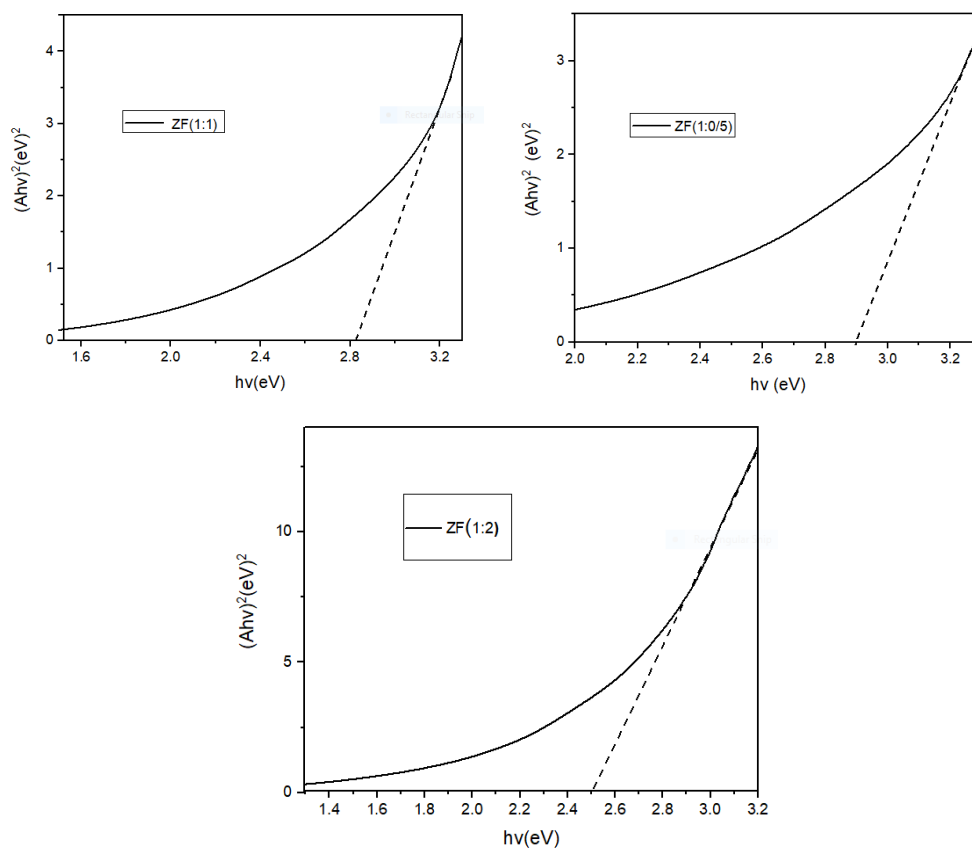
شکل (۴-۶) طیف های جذب (A) نمونه های ZnO و α -Fe₂O₃ خالص و همچنین نانوکامپوزیت های ZnO/Fe₂O₃ سنتز شده با نسبت های وزنی مختلف α -Fe₂O₃ را در دمای اتاق نشان می دهد. در نمونه ZnO خالص لبه جذب از حدود ۴۰۰ نانومتر شروع شده است. در حالی که در نمونه Fe₂O₃ α - لبه جذب حدود ۶۶۰ نانومتر شروع شده که به راحتی می تواند نور مرئی را جذب کند. در نمونه های نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ لبه های جذب به سمت طول موج های بزرگتر و لبه جذب جابجایی قرمزی را نشان می دهد. جابجایی قرمز با افزایش مقدار α -Fe₂O₃ افزایش پیدا می کند. این موضوع نشانگر آن است که حضور فاز ثانویه اکسید آهن به طور موثر لبه جذب را در ناحیه مرئی گسترش می دهد. این نتیجه با دیگر گزارش ها در توافق خوبی است [۲۲، ۴۹]



شکل (۴-۶): طیف های جذب نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO و نانوکامپوزیت های با درصد های وزنی مختلف ZnO/Fe₂O₃

با توجه به طیف جذب، نمودارهای $(Ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) نمونه های در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. مقادیر انرژی گاف نواری نمونه ها (E_g) با استفاده از رابطه تاوک (معادله ۳-۸) در جدول ۴-۲ گزارش شده اند.





شکل (۴-۷): نمودارهای گاف نواری مستقیم نمونه ها

جدول ۴-۲: مقادیر گاف نواری نمونه ها

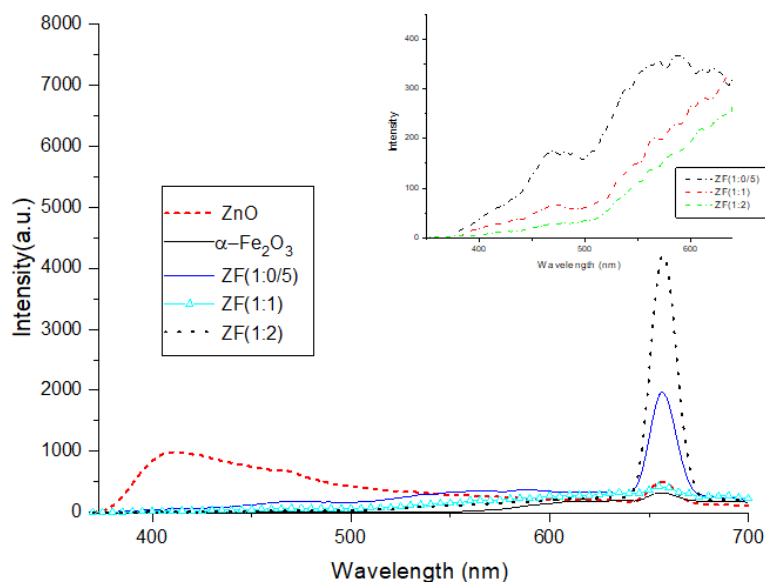
نمونه	E_g (eV)
ZnO	۳/۱
α -Fe ₂ O ₃	۲/۱
ZF(۱ : ۰/۵)	۲/۹
ZF(۱:۱)	۲/۸
ZF(۱:۲)	۲/۵

با افزایش غلظت α -Fe₂O₃، گاف نواری نانوکامپوزیت ها درمقایسه با نمونه ZnO خالص به دلیل تشکیل کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ کاهش می یابد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش غلظت α -Fe₂O₃، همانگونه که انتظار داریم انرژی گاف نواری نانوکامپوزیت ها درمقایسه با نمونه خالص α -Fe₂O₃ افزایش می یابد [۵۲]. کاهش قابل توجه گاف نواری سبب کاهش میزان انرژی مورد نیاز برای

ایجاد زوج الکترون - حفره و افزایش فعالیت نانوکامپوزیت ها در نور مرئی می شود. این نتایج در توافق خوبی با کارهای دیگران است [۲۹].

۷-۳-۴ طیف نورتابی (PL)

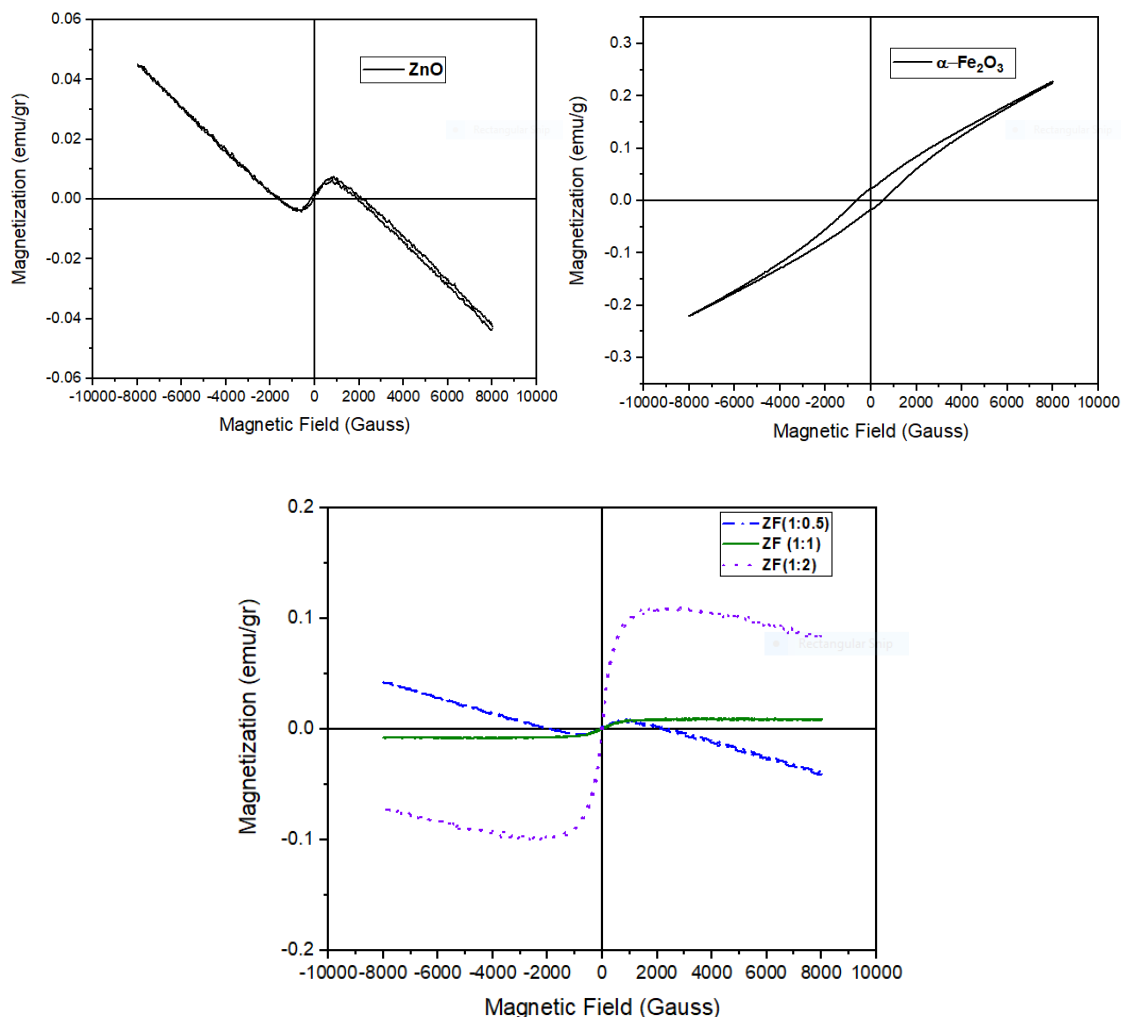
طیف PL نمونه ZnO و خالص $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و همچنین نانوکامپوزیت های ZnO/Fe₂O₃ تهیه شده با نسبت های وزنی مختلف با طول موج تحریک ۳۳۰ nm در دمای اتاق در شکل (۸-۴) نشان داده شده است. برای نمونه ZnO خالص قله گسیل پهن PL در محدوده مرئی تقریباً ۴۱۵ و ۶۶۰ nm دیده می شود. قله های گسیل گسترده در ناحیه مرئی به نواقص موجود در اکسید روی عموماً مربوط به اتم های Zn میان شبکه ای و تهی جاهای اکسیژن است. قله گسیل در طول موج حدود ۶۶۰ nm مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ است [۵۷]. شدت قله PL در نانوکامپوزیت ها با افزایش مقدار Fe₂O₃ کاهش پیدا می کند. [۵۰]. این تغییرات می تواند ناشی از کاهش نقص بلوری (تهی جاهای اکسیژن) باشد که در تطابق خوبی با گزارش دیگران است [۵۳].



شکل (۸-۴) : طیف نورتابی نمونه های ZnO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانوکامپوزیت های با درصد وزنی مختلف ZnO/Fe₂O₃

۸-۳-۴ خواص مغناطیسی

شکل (۹-۴) منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO و همچنین نانوکامپوزیت های $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ تهیه شده با درصد های وزنی مختلف در دمای اتاق را نشان می دهد. نمونه ها در میدان مغناطیسی اعمالی در محدوده ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰- گوس مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که شکل نشان می دهد ZnO خالص رفتار دیا مغناطیسی دارد در حالی که نانو پودر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص رفتار فرومغناطیسی نرم و مغناطش اشباع نشده را در بازه میدان اعمالی نشان می دهد. این رفتارهای مغناطیس و مقدار مغناطش در میدان ۱۰۰۰۰ گوس برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در تطابق

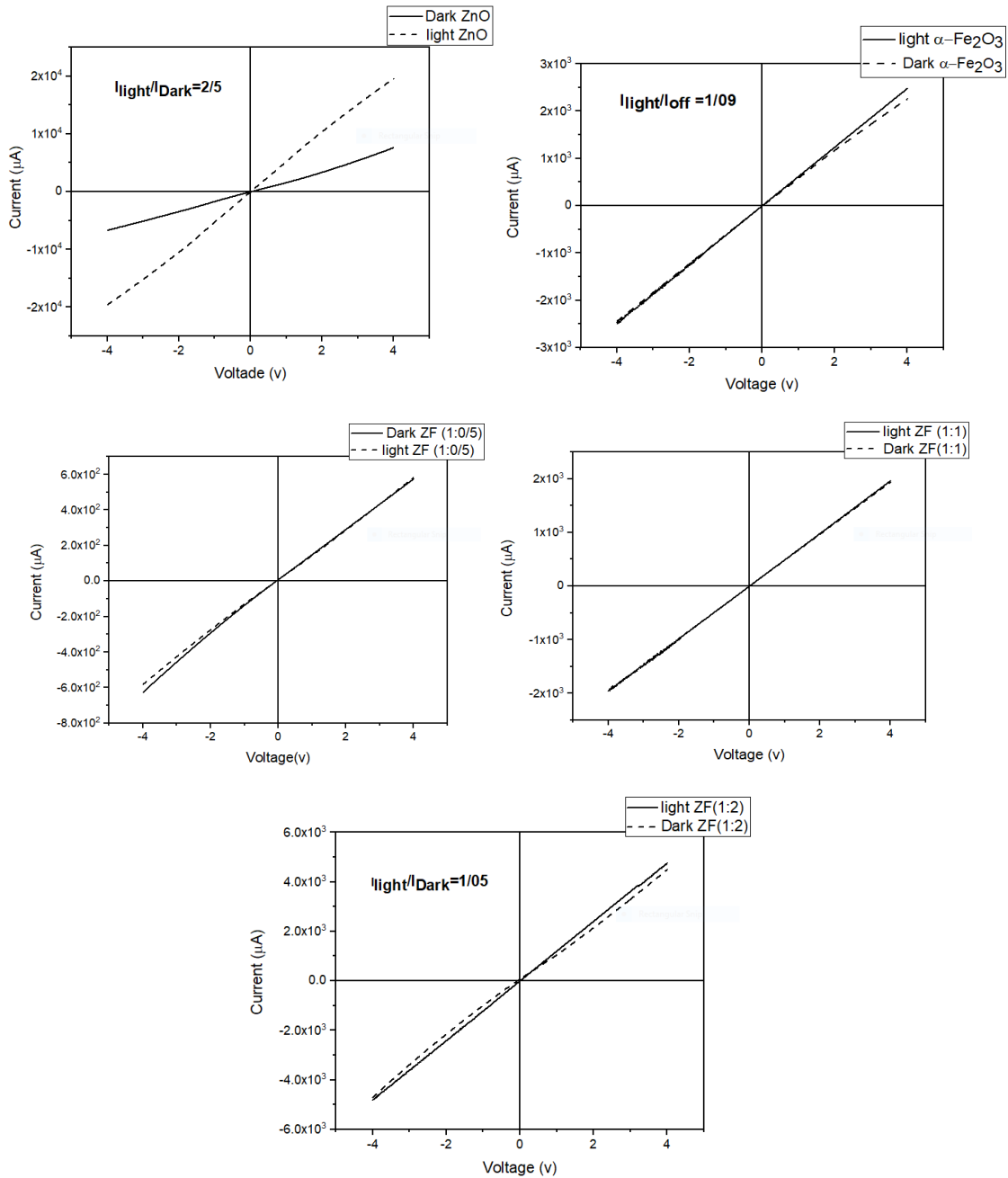


شکل (۹-۴): منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO و نانوکامپوزیت های $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

کامل با گزارش خزاسی و همکاران می باشد [۳۰]. منحنی پسماند نانوکامپوزیت با در صد وزنی (۵/۰): ZF(۱) رفتار دیامغناطیس و نانوکامپوزیت های با درصد وزنی ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲) رفتار فرومغناطیسی نرم را در دمای اتاق نشان می دهند. با افزایش غلظت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در نانوکامپوزیت ها مقدار مغناطش افزایش می یابد، به گونه ای که در نانوکامپوزیت ZF(۱:۲) مقدار مغناطش 0.084 emu/gr است. نتایج تجربی ما نشانگر آن است که مقدار مغناطش اشباع (M_s) و پسماند مغناطیسی (M_r) و میدان وارندگی (H_c) برای نانوکامپوزیت ZF(۱:۱) 0.0087 emu/gr ، 0.0011 emu/gr و 126 G است. مقادیر مغناطش، پسماند مغناطیسی و میدان وارندگی برای نمونه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص به ترتیب برابر با 0.022 emu/gr ، 0.024 emu/gr و $57/1 \text{ G}$ است. با افزایش غلظت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در نانو کامپوزیت ها رفتار فرومغناطیسی و متعاقبا مقادیر پارامترهای مغناطیسی (H_c و M_r ، M_s) افزایش می یابند. منشا این تفاوت در این است که در نمونه ها درصد ترکیب مغناطیسی اکسید آهن در حال افزایش است. تغییرات در میدان وادارندگی نمونه ها ممکن است به دلیل تغییر در اندازه متوسط بلورک ها با افزایش غلظت اکسید آهن (طبق محاسبات ویلیامسون هال و شرر) باشند [۵۴]. این نتیجه با گزارش های دیگر در تطابق خوبی است [۲۹].

۹-۳-۴ خواص الکتریکی

شکل (۴-۱۰) نمودارهای I-V نمونه ها را در شرایط تاریکی و روشنایی در بازه ولتاژ -۴ تا +۴ تحت تابش نور UV با طول موج 373 nm و شدت اپتیکی $61/5 \mu\text{W/cm}^2$ را نشان می دهند.



شکل (۴-۱۰): مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور UV.

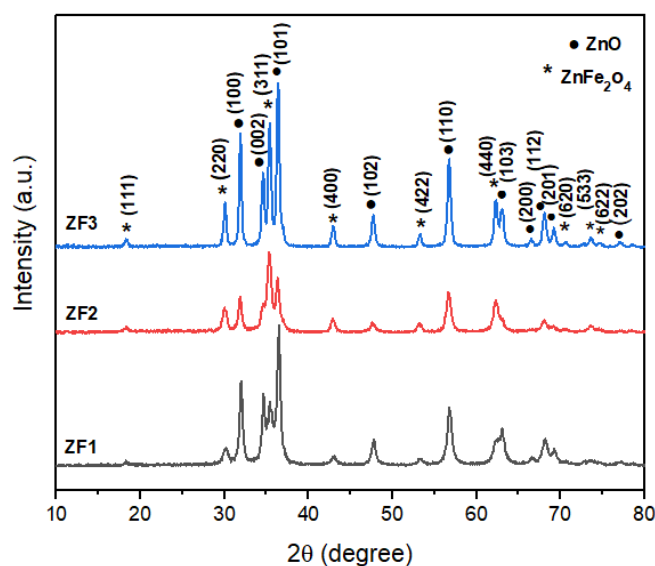
نمودارها به صورت خطی و متقارن هستند و موید رفتار اهمی می باشند. نتایج ما نشانگر آن است که نمونه ZnO از بیشترین میزان نسبی جریان روشنایی به جریان تاریکی (۲/۵) برخوردار است. این مقدار برای نمونه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و ZF (۱:۲) برابر ۱/۰۹ و ۱/۰۵ است.

۴-۴ بررسی اثر بازپخت نانوکامپوزیت روی ZF(1:1) سنتز شده به روش گرما آبی

در این بخش به مطالعه نمونه نانوکامپوزیت ZF (1:1) سنتز شده به روش گرما آبی و بازپخت شده در دماهای بازپخت 500°C ، 600°C و 700°C در اتمسفر آزمایشگاه که جزئیات روش تهیه آنها در بخش ۲-۴ ارائه شده است، می پردازیم. نمونه های نانوکامپوزیت بازپخت شده در دماهای 500°C ، 600°C و 700°C به ترتیب ZF1، ZF2 و ZF3 نامگذاری شدند.

۴-۴-۱ خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو X برای نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 که در دماهای بازپخت 500°C ، 600°C و 700°C تهیه شده به روش گرما آبی در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. مطابق با نتایج به دست آمده از بخش ۳-۴ نمونه ZF1 تشکیل ساختار ورتسایت ZnO، ساختار شش گوشه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و وجود قله های ناخالصی ZnFe_2O_4 مورد بررسی واقع گردید. حال با مقایسه دو نمونه ZF2 و ZF3 نسبت به ZF1، مشاهده شده است که علاوه بر قله های پراش برای نمونه ZnO مطابق با کارت استاندارد شماره ۰۱-۰۷۵-۰۵۷۶ تشکیل ساختار ورتسایت را تأیید می کند، قله های پراش مشاهده شده در زوایای $18/2$ ، $29/91$ ، $35/31$ ، $42/81$ ، $53/31$ ، $56/81$ و $62/31^{\circ}$ به ترتیب از صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مطابق با کارت استاندارد شماره ۱۱۰۸-۰۰-۰۰۱ ساختار اسپینل مکعبی ZnFe_2O_4 را بدون ناخالصی تأیید می کند. نتایج ما نشانگر آن است که در دماهای بازپخت بالا انرژی لازم برای تشکیل ساختار ZnFe_2O_4 به جای ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ فراهم شده است.



شکل (۴-۱۱): الگوهای XRD نمونه های پودری ZF1، ZF2 و ZF3

آرجون بهرا^۱ و همکاران [۵۰] خواص ساختاری $ZnFe_2O_4$ بازیخت شده در دماهای $400^\circ C$ ، $500^\circ C$ ، $600^\circ C$ و $700^\circ C$ را مورد بررسی قرار دادند. در دمای $400^\circ C$ قله های ساختار نانو بلورهای $ZnFe_2O_4$ در الگوی XRD وجود نداشت زیرا دمای فعال سازی کافی نبود. الگوهای پراش نمونه های بازیخت شده در دماهای $500^\circ C$ – $700^\circ C$ تشکیل ساختار $ZnFe_2O_4$ را تأیید کرده است.

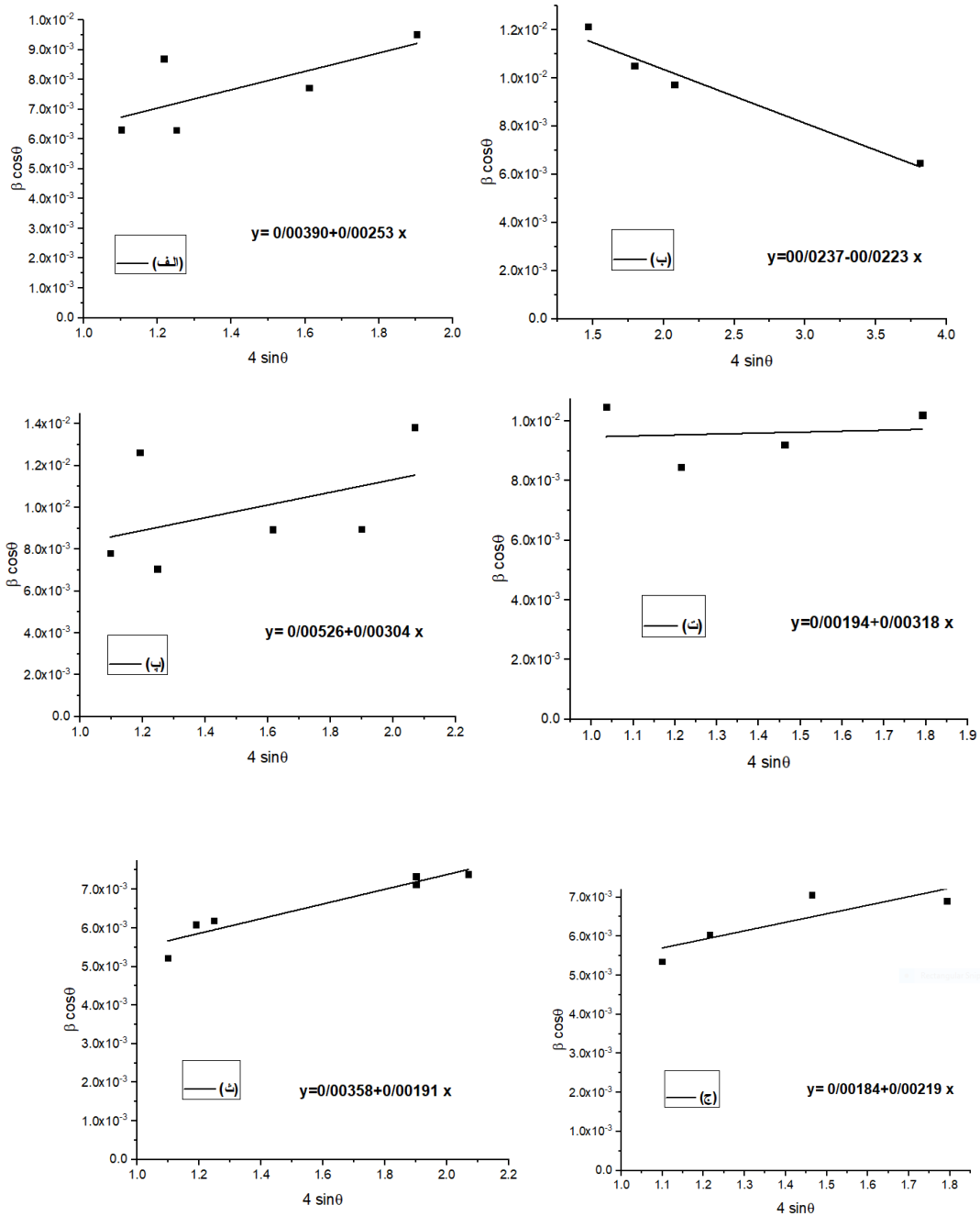
در شکل (۴-۱۱) مشاهده می شود با افزایش دمای بازیخت نمونه ها، شدت قله های مرتبط با فاز $ZnFe_2O_4$ به دلیل رشد بلورها افزایش می یابند. با استفاده از رابطه شرر (معادله ۳-۳) اندازه بلورک ها (D_s) نمونه ها محاسبه گردید. مقدار متوسط اندازه بلورک برای نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 (در دماهای بازیخت $500^\circ C$ ، $600^\circ C$ و $700^\circ C$) در جدول ۳-۴ درج شده است. اندازه متوسط بلورک ها در حین بازیخت در نتیجه رشد دانه و همچنین جایگزینی یک یون Fe^{+3} کوچکتر (0.64 \AA) با یک یون بزرگتر Zn^{+2} (0.74 \AA) افزایش یافته است [۳۰].

جهت بررسی دقیقتر خواص ساختاری نمونه ها، کرنش شبکه (ϵ)، اندازه بلورکها (D_s) و (D_w)، تراکم در رفتگیها (δ) و همچنین ثابت های شبکه (a) و (c) در نمونه ها پودری با استفاده از روابط (۳-۷)،

^۱ Arjun Behera

(۳-۶)، (۳-۵) محاسبه شدند. نمودارهای مربوطه در شکل (۴-۳) نشان داده شده است. مقادیر

پارامترهای شبکه بلوری (ϵ , D_d , δ , a و c) محاسبه شده در جدول ۴-۲ گزارش شده است.



شکل (۴-۱۲): نمودارهای ویلیامسون-هال ترسیم شده برای نانوکامپوزیت (الف) و (ب) ZF1، (پ) و (ت) ZF2، (ث) و (ج) ZF3

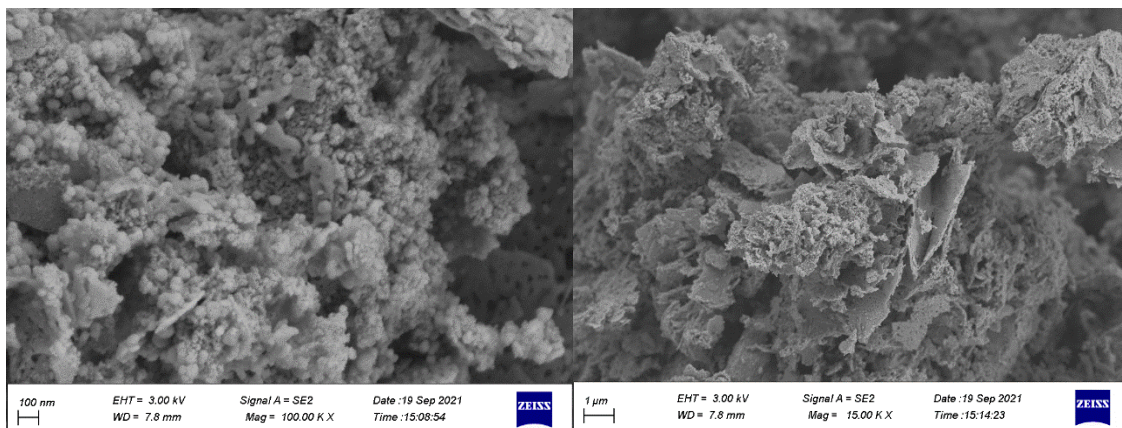
علاوه بر این الگوهای XRD نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت نمونه ها پهنای قله در نصف بیشینه (FWHM) بسیار باریک برای نمونه های ZF2 و ZF3 در مقایسه با ZF1 به دست می آید که ممکن است ناشی از اشغال جایگاه ها توسط یون های فلزی (Zn و Fe) در مکان های چهار وجهی و هشت وجهی ساختار بلوری فاز اسپینل باشد. به دلیل اندازه نسبتاً کوچکتر چهار وجهی نسبت به مکانهای هشت وجهی، اشغال بیشتر مکانهای چهار وجهی توسط یونهای فلزی بزرگتر باعث بزرگ شدن بلور و متعاقباً افزایش پارامتر شبکه می شود. اندازه متوسط بلورک گزارش شده در جدول ۳-۴ تقریباً متناظر با دیگر گزارشات بوده است [۱۸]. فاز فریت روی نمونه ZF3 دارای بزرگترین اندازه بلورک و کمترین کرنش است به همین دلیل از بلورینگی بهتری برخوردار است. همانطور که انتظار می رفت با افزایش دمای بازپخت، میانگین اندازه بلورک نمونه فریت روی افزایش یافته و میزان کرنش کاهش می یابد.

۳-۴: نتایج حاصل از برازش داده ها با رابطه ویلیامسون هال: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی و ثابت های شبکه

نمونه	ساختار	D_s ave (nm)	D_w (nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$	a (Å)	c (Å)
ZF1	ZnO	۲۰/۲	۳۵/۸	۰/۶۳۲	۰/۷۹۳	۳/۲۴۷	۵/۲۲۰
	α -Fe ₂ O ₃	۲۹/۸	۵۸/۶	-۰/۵۵۷	۰/۲۹۱	۵/۰۲۱	۱۳/۵۵
ZF2	ZnO	۱۸/۳	۲۶/۳	۰/۷۶۰	۰/۳۶۱	۳/۲۳۱	۵/۲۱۸
	ZnFe ₂ O ₄	۳۲/۵	۷۱/۴	۰/۷۹۵	۰/۱۹۶	۸/۴۲۱	---
ZF3	ZnO	۲۷/۱	۳۸/۷	۰/۴۷۷	۰/۶۶۷	۳/۲۴۹	۵/۲۱۵
	ZnFe ₂ O ₄	۳۴/۶	۷۵/۲	۰/۵۴۷	۰/۱۷۶	۸/۴۴۰	---

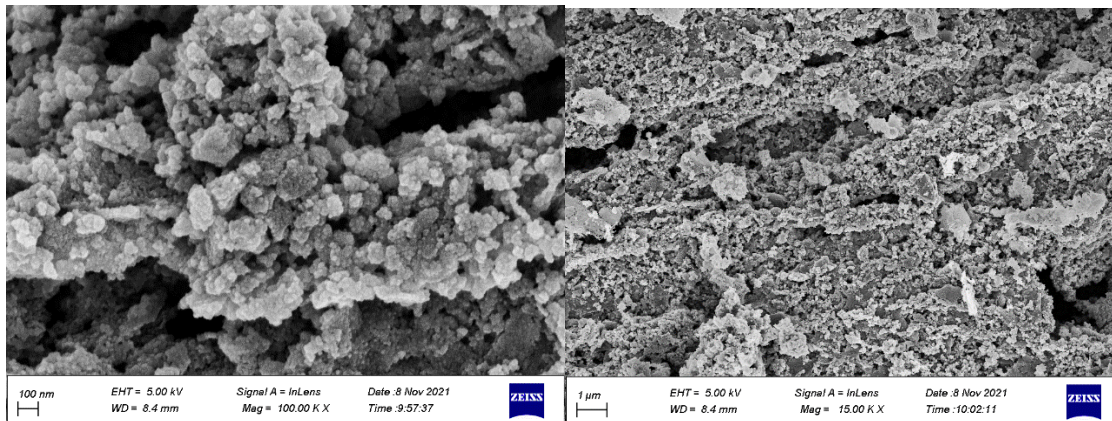
۲-۴-۴ ریخت شناسی سطح

تصاویر FESEM نانوکامپوزیت های بازپخت شده در دماهای مختلف در دو مقیاس 100 nm و μm در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است. با افزایش دمای بازپخت از $500\text{ }^\circ\text{C}$ به $700\text{ }^\circ\text{C}$ ، تجمعی از نانوکامپوزیت های تقریبا کروی با میانگین قطر ذرات به ترتیب $43/3\text{ nm}$ و $50/4\text{ nm}$ مشاهده شد. آشکار است که افزایش دمای بازپخت باعث افزایش اندازه دانه شده است. تصاویر ریختار کروی بهم چسبیده و آگلومره^۱ دارد [۱۸].



(الف)

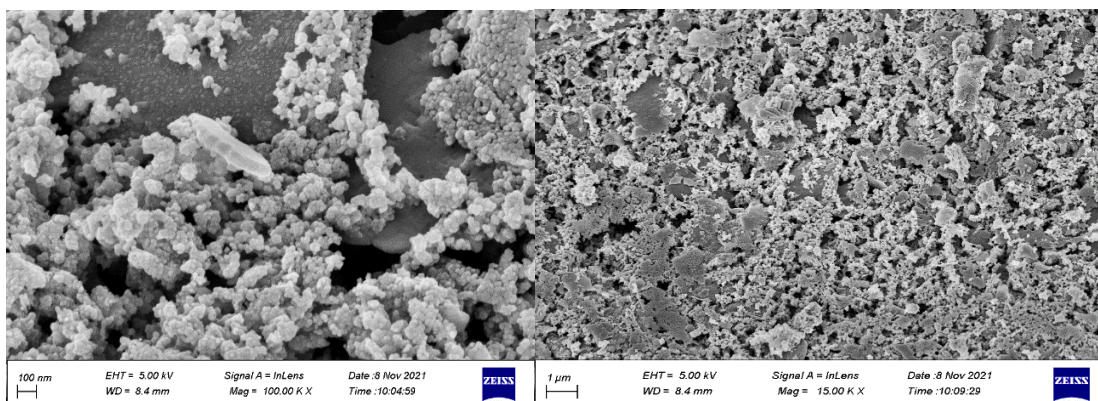
(ب)



(پ)

(ت)

^۱ Agglomerated



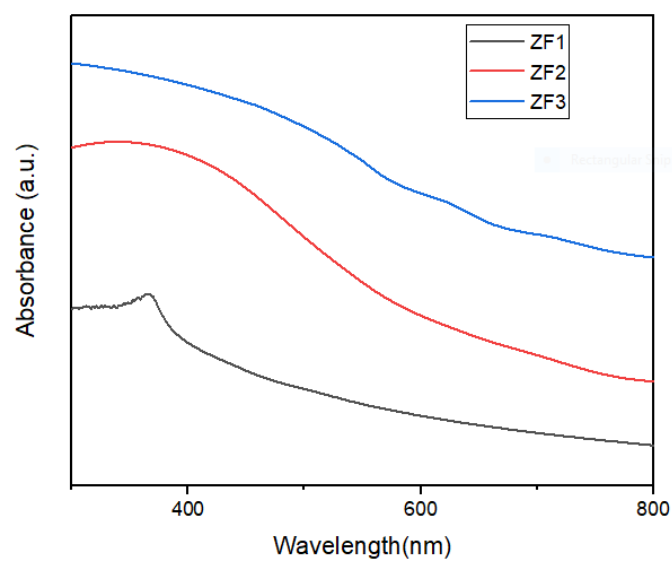
(ث)

(ج)

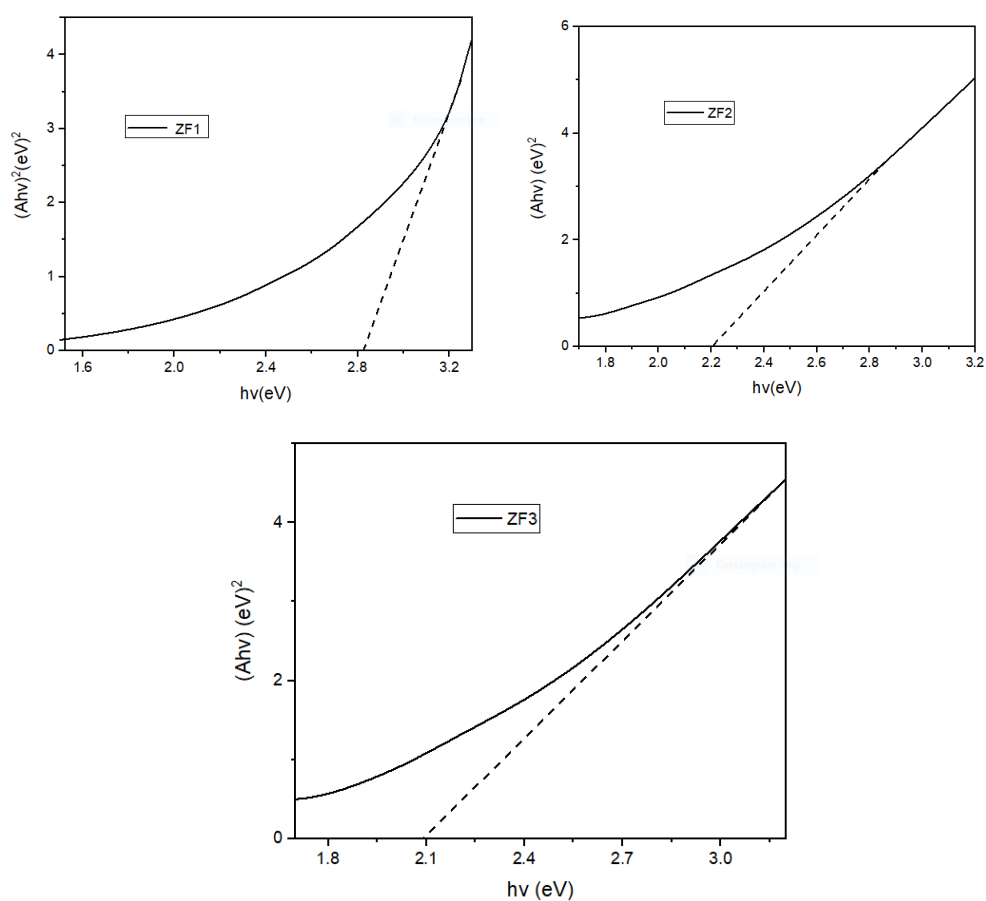
شکل (۴-۱۳): تصاویر FESEM مربوط به نمونه های پودری (الف) و (ب) ZF1، (پ) و (ت) ZF2 و (ث) و (ج) ZF3 در دو مقیاس ۱۰۰ nm و ۱ μm

۴-۴-۳ طیف های جذب

طیف های جذب در ناحیه UV-vis نانوکامپوزیت های بازپخت شده در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. بررسی طیف ها نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت میزان جذب افزایش یافته است که با گزارش های دیگران مطابقت دارد [۵۱]. مقادیر گاف نواری برای نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3 به ترتیب حدود ۲/۸، ۲/۲ و ۲/۱ eV بدست آمد. همانطور که نتایج XRD نشان داد با افزایش دمای بازپخت از ۵۰۰ °C به ۷۰۰ °C، تشکیل فاز ZnFe₂O₄ به جای فاز Fe₂O₃ گردید. از آنجا که گاف نواری ZnFe₂O₄ حدود ۲/۳ می باشد، مشاهده می گردد که با افزایش بلورینگی گاف نواری به مقدار این فاز تمایل پیدا می کند. [۵۶].



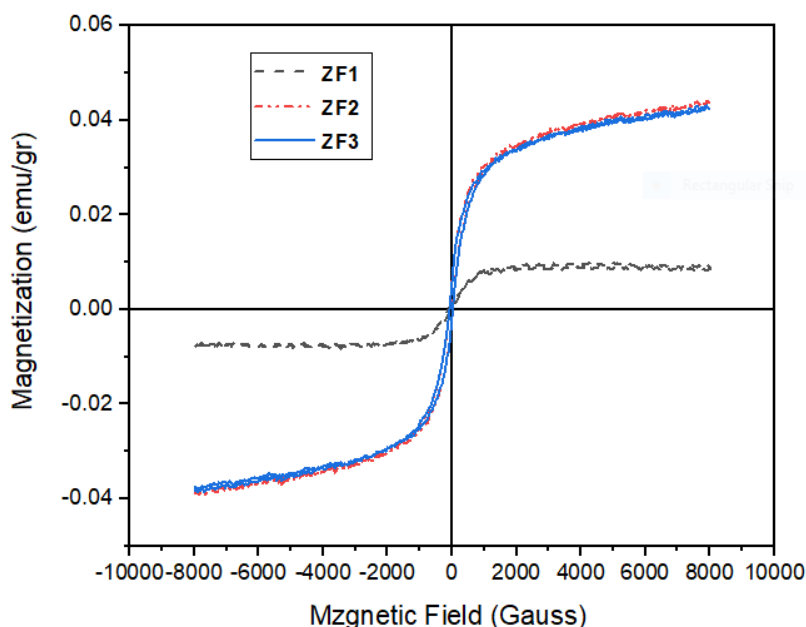
شکل (۴-۱۴): طیف های جذب نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3



شکل (۴-۱۵): نمودارهای گاف نواری مستقیم نمونه های نانوکامپوزیت ZF1، ZF2 و ZF3

۴-۴-۴ خواص مغناطیسی

شکل (۴-۱۶) منحنی های پسماند نمونه های ZF1، ZF2 و ZF3 را نشان می دهد. نمونه ها در میدان مغناطیسی اعمال شده (دمای اتاق) در محدوده ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰- گوس مورد بررسی قرار گرفتند. نمودارها رفتار فرومغناطیسی نرم را در دمای اتاق نشان می دهند. نمودارهای پسماند نشان می دهند که با افزایش دمای باز پخت از 500°C به 600°C و 700°C ، منجر به تشکیل فاز فریت روی می شود (همانطور که داده های اشعه ایکس نشان دادند) مقدار مغناطش نمونه ها افزایش می یابد و به اشباع نزدیک می شوند. مقدار مغناطش اشباع برای نمونه ZF2 و ZF3 در حدود 0.44 emu/gr و 0.42 و همچنین مقادیر مغناطش پسماند و میدان وارندگی به ترتیب 0.0613 emu/gr ، $42/5\text{ G}$ و 0.0611 emu/gr و $41/5\text{ G}$ است. برای نمونه ZF1 این مقادیر به ترتیب 0.0087 emu/gr ، 0.0011 emu/gr و 126 G است.



شکل (۴-۱۶): منحنی های پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت های ZF1، ZF2 و ZF3

با افزایش دما مقادیر پارامترهای مغناطیسی (M_r , M_s و H_c) از 500°C به 700°C افزایش یافته است. تغییرات در خواص مغناطیسی نمونه ها را می توان به تغییر در اندازه بلورک ها با دمای بازپخت نسبت داد. کاهش مقادیر M_s با کاهش اندازه ذرات را می توان به اثرات سطحی (نسبت سطح به حجم) که در نانوبلورها ایجاد می شود، نسبت داد [۵۵].

خزومی و همکارانش نانوکامپوزیت های $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ را در دماهای 500°C ، 600°C و 700°C بازپخت کردند و مورد بررسی قرار دادند. قله های XRD نمونه ها تشکیل فاز اسپینل مکعبی فریت روی را تأیید کرد [۳۰]. رفتار مغناطیسی پودری نانوکامپوزیت ها فاز فرومغناطیسی نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، مغناطش اشباع به میزان قابل توجهی کاهش می یابد آنها مشاهده کردند که با افزایش دمای بازپخت تغییر فاز ساختاری رخ داده و در دمای 700°C درجه سانتی گراد فاز فریت روی به Fe_2O_3 - α تبدیل می گردد که احتمالاً منشا این تغییرات مغناطیسی است.

سینگ یاداو^۱ و همکاران [۵۶] اثر بازپخت را روی نانو ذرات ZnFe_2O_4 بررسی کردند. آنها افزایش اندازه بلورک را با افزایش دمای بازپخت و افزایش گاف نواری از $1/9$ تا $2/4 \text{ eV}$ مشاهده کردند. اندازه گیری خواص مغناطیسی نشان داد که مغناطش اشباع با افزایش دمای بازپخت کاهش می یابد. اشاره شده است که خواص فرومغناطیسی این ترکیب به دلیل این اتفاق می افتد که یونهای آهن به جایگاههای چهار وجهی می روند که باعث برهمکنش قوی ابر تبادلی بین کاتیونهای جایگاههای چهاروجهی و هشت وجهی می شود.

^۱ Singh Yadav

۴-۵: نتیجه گیری

در این پایان نامه خواص فیزیکی نانو ساختارهای ZnO خالص، α -Fe₂O₃ خالص و نانوکامپوزیت های ZnO/Fe₂O₃ را با نسبت های وزنی مختلف به روش گرما آبی و همچنین اثر دماهای مختلف بازپخت مورد مطالعه قرار گرفت.

الف) سنتز نمونه های ZnO/ α -Fe₂O₃ به روش گرما آبی

در این کار برای سنتز نانوکامپوزیت ها به روش گرما آبی در دو مرحله انجام شد. نانو پودر ZnO به روش گرما آبی در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۵ ساعت و دمای بازپخت ۵۰۰ °C سنتز شد سپس در مرحله دوم پودر تهیه شده ZnO بدون بازپخت با نسبت های وزنی متفاوت نیترا آهن ۹ آبه ترکیب و در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰۰ °C بازپخت گردید. الگوی XRD نمونه ها تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی و اکسید آهن را تأیید کرد. با افزایش غلظت اکسید آهن اندازه بلورک ZnO در نمونه های نانوکامپوزیت کاهش و اندازه بلورک α -Fe₂O₃ افزایش می یابد. تصاویر FESEM نشان داد که نانوذرات کروی Fe₂O₃ بر روی نانو ورقه های ZnO قرار گرفته اند. جذب نمونه ها نشان داد که با افزایش مقدار اکسید آهن جابجایی قرمز افزایش می یابد و جذب نور به سمت ناحیه مرئی گسترش می یابد. با استفاده از رابطه تاوک گاف نواری نمونه ها نشان داد که با افزایش غلظت Fe₂O₃ گاف نواری نمونه ها ی نانو کامپوزیت در اثر ترکیب کاهش می یابد. نتایج حاصل از طیف PL نشان داد که قله ها در نانوکامپوزیت ها با افزایش مقدار Fe₂O₃ کاهش پیدا می کند که می تواند ناشی از کاهش نقص بلوری باشد. خواص الکتریکی اتصالات اهمی قطعه ها را تأیید کرد. خواص مغناطیسی انجام شده برای نانوکامپوزیت ها ، افزایش مقادیر پارامترهای مغناطیسی در نتیجه افزایش میزان Fe₂O₃ را نشان می دهد.

(ب) بررسی اثر بازپخت روی نانوکامپوزیت ZF(1:1) سنتز شده به روش گرماآبی

برای از بین بردن وجود اندکی فاز ناخالصی اسپینل مکعبی $ZnFe_2O_4$ نانوکامپوزیت سنتز شده با نسبت ترکیب یکسان در دماهای $600^\circ C$ و $700^\circ C$ بازپخت گردید. الگوهای پراش X نمونه ها نشانگر آن است که ساختار مکعبی $ZnFe_2O_4$ خالص تهیه شده است و انرژی لازم برای تشکیل این فاز به جای فاز شش گوشه $\alpha-Fe_2O_3$ فراهم شده است. با افزایش دمای بازپخت، برای فاز فریت روی افزایش میانگین اندازه ذرات و کاهش کرنش شبکه را به همراه داشت. تصاویر FESEM نشان داد که افزایش دمای بازپخت باعث افزایش اندازه دانه می شود. مطالعه طیف جذب نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت جابجایی قرمز افزایش می یابد و جذب نور به سمت ناحیه مرئی گسترش می یابد. گاف نواری با افزایش دمای بازپخت به مقدار گاف نواری فریت روی تمایل پیدا می کند. با افزایش دمای بازپخت، پارامترهای مغناطیسی افزایش می یابد.

پیشنهاد می شود در مطالعات بعدی به منظور خلوص ساختار نانوکامپوزیت و نتایج بهتر موارد زیر انجام

پیشنهادهات:

شود.

- ✓ تغییر pH محلول نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3
- ✓ سنتز نانوکامپوزیت ها با استفاده از روش های دیگر نظیر سل- ژل به منظور کاهش دمای تشکیل فاز و غیره مقایسه آنها با نمونه های سنتز شده به روش گرما آبی
- ✓ بررسی کاربردی نمونه ها در حوزه های مختلف مانند بررسی خواص فوتوکاتالیستی، خواص

حسگری وغیره

1. Hussain, C.M. and R. Keçili., 2020. *Chapter 11 - Use of nanomaterials for environmental analysis*, in *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*, Elsevier. p. 277-322.
2. Rabouw, F.T. and de Mello Donega, C., 2017. Excited-state dynamics in colloidal semiconductor nanocrystals. *Photoactive Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, pp.1-30.
3. Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R.A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., Maiyalagan, T. and Kim, H.S. 2019. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology*, 30(39), p.392001.
4. Sen, M., 2020. Nanocomposite materials. In *Nanotechnology and the Environment*. IntechOpen.
5. Billah, S.M.R., 2019. *Composites and Nanocomposites*, in *Functional Polymers*, M.A. Jafar Mazumder, H. Sheardown, and A. Al-Ahmed, Editors, Springer International Publishing: Cham. p. 447-512.
6. Omanović-Miklićanin, E., Badnjević, A., Kazlagic, A. and Hajlovac, M., 2020. Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology*, 10(1), pp.51-59.
7. Zhang, W., Chen, X., Xu, N., Xiang, R., Zhu, Y. and Tang, Z., 2013. Morphology and optical property of zno nanostructures grown by solvothermal method: effect of the solution pretreatment. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
8. Sharma, D.K., Shukla, S., Sharma, K.K. and Kumar, V., 2020. A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*.
9. Coleman, V.A. and Jagadish, C., 2006. Basic properties and applications of ZnO. In *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures* (pp. 1-20). Elsevier Science Ltd.
10. Seabra, A.B., Pelegriño, M.T. and Haddad, P.S., 2017. Antimicrobial applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Perspectives and challenges. In *Nanostructures for Antimicrobial Therapy* (pp. 531-550). Elsevier.
11. Taghizadeh, S.M., Berenjian, A., Zare, M. and Ebrahiminezhad, A., 2020. New Perspectives on Iron-Based Nanostructures. *Processes*, 8(9), p.1128.
12. Ali, A., Hira Zafar, M.Z., ul Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S. and Hussain, A., 2016. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, science and applications*, 9, p.49.
13. Dimopoulos, T., 2018. All-oxide solar cells. *The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells*, pp.439-480.
14. Li, L., Liu, C., Qiu, Y., Mitsuzak, N. and Chen, Z., 2017. The influence of the hydrothermal temperature and time on morphology and photoelectrochemical response of α -Fe₂O₃ photoanode. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, pp.980-987.
15. Shekofteh-Gohari, M., Habibi-Yangjeh, A., Abitorabi, M. and Rouhi, A., 2018. Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 48(10-12), pp.806-857.
16. Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. and Kim, W.S., 2015. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and technology of advanced materials*.

17. Yadav, S.K. and Jeevanandam, P., 2016. Synthesis of ZnO@ γ -Fe₂O₃ core-shell nanocomposites by a facile thermal decomposition approach and their application in photocatalytic degradation of congo red. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(7), pp.1-25.
18. Mishra, M. and Chun, D.M., 2015. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, pp.126-141.
19. Zhu, W., Winterstein, J., Maimon, I., Yin, Q., Yuan, L., Kolmogorov, A.N., Sharma, R. and Zhou, G., 2016. Atomic structural evolution during the reduction of α -Fe₂O₃ nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(27), pp.14854-14862.
20. Pawar, R. and Lee, C.S., 2015. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. William Andrew.
21. Rahmah, M.I., Sabry, R.S. and Aziz, W.J., 2021. Synthesis and study photocatalytic activity of Fe₂O₃-doped ZnO nanostructure under visible light irradiation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101(15), pp.2598-2611.
22. Bu, X., Liu, F., Zhang, Z., Wang, Z., Liu, J. and Liu, W., 2018. Facile synthesis of flower-like ZnO@ Fe₂O₃ hierarchical nanostructures with enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Materials Letters*, 219, pp.33-36.
23. Achouri, F., Corbel, S., Aboulaich, A., Balan, L., Ghrabi, A., Said, M.B. and Schneider, R., 2014. Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(10), pp.1081-1087.
24. Ordon, K., 2018. *Functionalized semiconducting oxides based on bismuth vanadate with anchored organic dye molecules for photoactive applications* (Doctoral dissertation, Le Mans).
25. Zhang, J., et al., 2014. α -Fe₂O₃ nanospindles loaded with ZnO nanocrystals: Synthesis and improved gas sensing performance. *Crystal Research and Technology*, 49(7): p. 452-459.
26. Sett, A., Dey, S., Guha, P.K. and Bhattacharyya, T.K., 2019. ZnO/ γ -Fe₂O₃ Heterostructure Toward High-Performance Acetone Sensing. *IEEE Sensors Journal*, 19(19), pp.8576-8582.
27. Zhou, X., et al., 2015. *Highly enhanced sensing properties for ZnO nanoparticle-decorated round-edged α -Fe₂O₃ hexahedrons*. ACS applied materials & interfaces. 7(16). p. 8743-8749.
28. Fan, K., et al., 2017. *Atomic layer deposition of ZnO onto Fe₂O₃ nanoplates for enhanced H₂S sensing*. Journal of Alloys and Compounds, 698. p. 336-340.
29. Dhiman, P., et al., 2020. *Rapid visible and solar photocatalytic Cr (VI) reduction and electrochemical sensing of dopamine using solution combustion synthesized ZnO-Fe₂O₃ nano heterojunctions: mechanism elucidation*. Ceramics International, 46(8), p. 12255-12268.
30. Khezami, L., Alwqyan, T.S., Bououdina, M., Al-Najar, B., Shaikh, M.N., Modwi, A. and Taha, K.K., 2019. Dependence of phase distribution and magnetic properties of milled and annealed ZnO/Fe₂O₃ nanostructures as efficient adsorbents of heavy metals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(10), pp.9683-9694.

31. Yang, G. and Park, S.J., 2019. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, 12(7), p.1177.
32. Shandilya, M., Rai, R. and Singh, J., 2016. Hydrothermal technology for smart materials. *Advances in Applied Ceramics*, 115(6), pp.354-376.
33. Bunaciu, A.A., UdrişTioiu, E.G. and Aboul-Enein, H.Y., 2015. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), pp.289-299.
34. Oolman, K.B., 2017. *Magneto-Optical Properties of Iron Oxide Nanoparticles for Use in Medical Imaging* (Doctoral dissertation, University of Wyoming. Libraries).
35. Castro-Lopes, S., Guerra, Y., Silva-Sousa, A., Oliveira, D.M., Gonçalves, L.A.P., Franco, A., Padrón-Hernández, E. and Peña-García, R., 2020. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. *Solid State Sciences*, 109, p.106438.
36. Noruozi, A. and Nezamzadeh-Ejhih, A., 2020. Preparation, characterization, and investigation of the catalytic property of α -Fe₂O₃-ZnO nanoparticles in the photodegradation and mineralization of methylene blue. *Chemical Physics Letters*, 752, p.137587.
37. Saadi, H., Rhouma, F.I.H., Benzarti, Z., Bougrioua, Z., Guermazi, S. and Khirouni, K., 2020. Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnO nanopowders. *Materials Research Bulletin*, 129, p.110884.
38. Jones, R.R., Hooper, D.C., Zhang, L., Wolverson, D. and Valev, V.K., 2019. Raman techniques: fundamentals and frontiers. *Nanoscale research letters*, 14(1), pp.1-34.
39. Rostron, P., Gaber, S. and Gaber, D., 2016. Raman spectroscopy, review. *laser*, 21, p.24.
40. El-Eskandarany, M.S., 2020. *Mechanical Alloying: Energy Storage, Protective Coatings, and Medical Applications*. William Andrew.
41. Semnani, D., 2017. Geometrical characterization of electrospun nanofibers. In *Electrospun Nanofibers* (pp. 151-180). Woodhead Publishing.
42. Torres-Rivero, K., Bastos-Arrieta, J., Fiol, N. and Florido, A., 2021. Metal and metal oxide nanoparticles: An integrated perspective of the green synthesis methods by natural products and waste valorization: applications and challenges.
43. Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajjadi, S.M. and Issaabadi, Z., 2019. Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 199-322). Elsevier.
44. Aoki, T., 2019. Photoluminescence. *Optical Properties of Materials and Their Applications*, pp.157-202.
45. Mirzaie, R.A., Kamrani, F., Firooz, A.A. and Khodadadi, A.A., 2012. Effect of α -Fe₂O₃ addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), pp.311-316.
46. Trpkov, D., Panjan, M., Kopanja, L. and Tadić, M., 2018. Hydrothermal synthesis, morphology, magnetic properties and self-assembly of hierarchical α -Fe₂O₃ (hematite) mushroom-, cube- and sphere-like superstructures. *Applied Surface Science*, 457, pp.427-438.
47. Bharathi, P., Mohan, M.K., Shalini, V., Harish, S., Navaneethan, M., Archana, J., Kumar, M.G., Dhivya, P., Ponnusamy, S., Shimomura, M. and Hayakawa, Y.,

2020. Growth and influence of Gd doping on ZnO nanostructures for enhanced optical, structural properties and gas sensing applications. *Applied Surface Science*, 499, p.143857.
48. Van Duy, L., Hanh, N.H., Son, D.N., Hung, P.T., Hung, C.M., Van Duy, N., Hoa, N.D. and Van Hieu, N., 2019. Facile Hydrothermal Synthesis of Two-Dimensional Porous ZnO Nanosheets for Highly Sensitive Ethanol Sensor. *Journal of Nanomaterials*, 2019.
 49. Zaman, F.U., Xie, B., Zhang, J., Gong, T., Cui, K., Hou, L., Xu, J., Zhai, Z. and Yuan, C., 2021. MOFs Derived Hetero-ZnO/Fe₂O₃ Nanoflowers with Enhanced Photocatalytic Performance towards Efficient Degradation of Organic Dyes. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 11(12).
 50. Behera, A., et al., 2018. Facile synthesis of ZnFe₂O₄ photocatalysts for decolourization of organic dyes under solar irradiation. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), p. 436-446.
 51. Al Haiqi, O., Nour, A.H., Ayodele, B.V. and Bargaa, R., 2021. Interaction Effect of Process Variables on Solar-Assisted Photocatalytic Phenol Degradation in Oilfield Produced Water Over ZnO/Fe₂O₃ Nanocomposites. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 78(1), pp.100-121.
 52. Yadav, R.S., Kuřitka, I., Vilcakova, J., Urbánek, P., Machovsky, M., Masař, M. and Holek, M., 2017. Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, pp.87-99.
 53. Yang, Y., Li, X., Zhao, R., Yang, J., Sun, Q., Chen, X. and Wu, X., 2018. The study on degradation and separation of RhB under UV light by magnetically ZnO/Fe₂O₃ nanoparticles. *physica status solidi (a)*, 215(23), p.1800416.
 54. Długosz, O., Szostak, K., Krupiński, M. and Banach, M., 2021. Synthesis of Fe₃O₄/ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of anionic and cationic dyes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(3), pp.561-574.
 55. Gharagozlou, M., 2011. Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis (2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor. *Chemistry Central Journal*, 5(1), pp.1-7.
 56. Yadav, R.S., Kuřitka, I., Vilcakova, J., Urbánek, P., Machovsky, M., Masař, M. and Holek, M., 2017. Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, pp.87-99.
 57. Rufus, A., Sreeju, N. and Philip, D., 2016. Synthesis of biogenic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. *RSC advances*, 6(96), pp.94206-94217.

Abstract

In this thesis ZnO, α -Fe₂O₃ and ZnO/Fe₂O₃ nanocomposites powders with weight ratios (1:0/5), (1: 1) and (1: 2) were prepared using hydrothermal method. Then the effects of different annealing temperatures on properties of ZnO/Fe₂O₃ (1:1) nanocomposites were investigated. The X-ray diffraction (XRD) technique was used to study the structural properties, The optical properties and magnetic of the samples were studied using an ultraviolet-visible (UV-vis) spectrometer and a vibrating sample magnetometer (VSM) respectively. The electrical properties was measured by voltage-current (I -V) characteristic. In the first stage to prepare ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite, firstly the ZnO nanopowder was synthesized by hydrothermal method. Then in the second stage, the prepared ZnO powder was combined with different weight ratios of iron nitrate and annealed at temperature 500 °C. The results of the XRD patterns for the samples confirmed the formation of the hexagonal structures for ZnO and Fe₂O₃. The measured absorption spectra of the synthesized samples showed that the ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite increases the absorption in the visible region and its band gap value reduces compared to the zinc oxide. The obtained from VSM results showed that ZnO has a diamagnetic property and α -Fe₂O₃ shows soft ferromagnetic behavior and for the nanocomposites the magnetization values increased with increasing the Fe₂O₃ concentration. The results indicated as the annealing temperature increased, the ZnFe₂O₄ phase forms instead of the Fe₂O₃ phase, The band gap energy decreases compared to the ZnO and the magnetic parameters values increased.

Keywords: Hydrothermal method, ZnO/Fe₂O₃ nanocomposites, optical property, magnetic property



Shahrood University of
Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc Thesis in Nano Physics

Synthesis and characterization of ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite

By:
Maede saidi

Supervisor:
Dr.Mohammad Ebrahim ghazi
Dr.Morteza Izadifard

January 2022