

سنتز نانوساختارهای گل خوشه‌ای اکسید روی بوسیله‌ی یک روش ساده‌ی هیدروترمال

شاه طهماسبی، ناصر^{۱،۳}؛ عطاران کاخکی، ابراهیم^{۲،۳}؛ حیدری، زهرا^{۱،۲}؛

متولی زاده، لیلی^۲؛ کریمی پور، مسعود^{۱،۳}

^۱مرکز تحقیقات نانوفناوری دانشگاه فردوسی، مشهد

^۲گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد

^۳دانشکده‌ی فیزیک دانشگاه فردوسی، مشهد

چکیده

نانوکریستال‌های گل مانند اکسید روی بدون استفاده از بستری، کاتالیزور و دستگاه اتوکلاو، در دمای پائین با استفاده از یک روش هیدروترمال ساده فرآوری شدند. پودر به‌دست آمده به‌وسیله‌ی آنالیزهای پراش پرتوی (XRD) ، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز XRD ساختار یگانه‌ی فاز ورتزایت و تصاویر SEM به‌دست آمده وجود نانوساختارهای گل مانند اکسید روی را تایید می‌کنند.

Synthesis of ZnO Nano flowers by a Simple Hydrothermal Method

Shahtahmassebi, Nasser^{1,3}; Attaran, Ebrahim^{2,3}; Heidary, Zahra^{1,2}; Motevali zadeh, Leili²; Karimi pour, masoud^{1,3}

¹Nano thechnology Research center of Ferdowsi university, Mashhad

² Department of Physics, Islamic Azad University, Mashhad

³ Department of Physics, Ferdowsi University, Mashhad

Abstract

ZnO nanoflowers have been synthesized in low temperature by a novel simple hydrothermal method without using any substrates, catalysts and autoclave.

The samples have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD pattern confirm that the prepared ZnO powder has the single-phase Wurtzite structure. SEM images show that the sample was in the form of ZnO nanoflowers. The surface related optical properties have been investigated by photoluminescence (PL) spectrum.

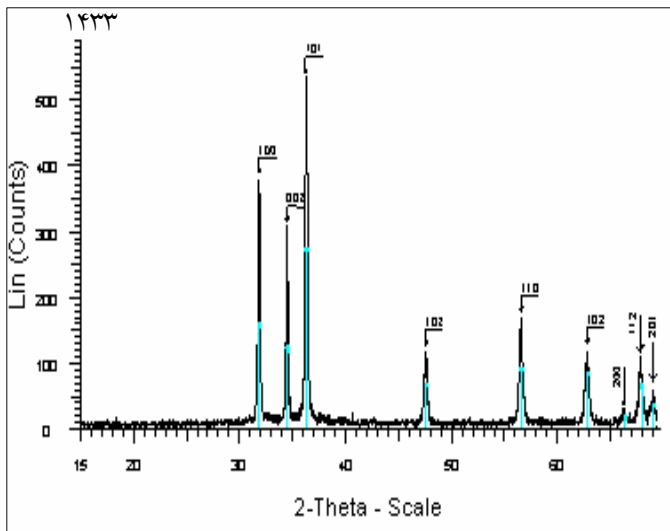
PACS No.81

بازهی زمانی سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰ با مطالعه بر روی خواص کپه‌ای اکسید روی، روش‌های رشد، ساختار نواری، برانگیزش، قطبش پذیری و آنالیز طیفی این ترکیب به اوج خود رسید و هم اکنون نیز این پژوهش‌ها با مطالعه بر روی ترکیبات و نانوساختارهای متعدد اکسید روی، روش‌های سنتز این ترکیب‌ها و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها دنبال می‌شود [۱، ۲، ۳].

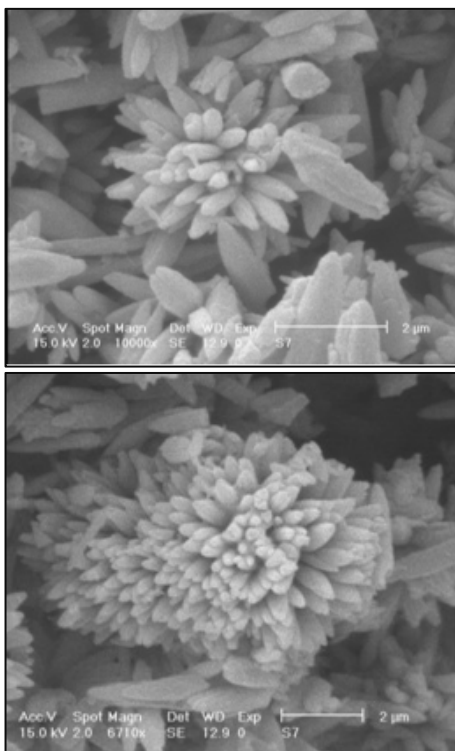
برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی هم روش‌های فیزیکی نظیر لایه‌نشانی بخار شیمیایی و هم روش‌های شیمیایی نظیر

مقدمه:

اکسید روی ترکیبی نیمه‌رسانا با گاف نواری پهن حدود ۳/۴eV و ساختار کریستالی ورتزایت از معدود موادی است که از یک سو با دارا بودن خواص نیمه رسانایی و پیروالکتریکی و از سوی دیگر تنوع چشمگیر در تشکیل نانوساختارها (نظیر نانو فنرها، نانو نوارها، نانو شانه‌ها، نانو قفس‌ها، ...) کانون توجه محققان قرار گرفته‌است. مطالعه بر روی خواص اکسید روی از سال ۱۹۳۰ به تدریج آغاز شد و در



شکل ۱- طرح پراش پرتو ایکس تهیه شده از پودر حاصل



شکل ۲- نمایی از نانو ساختارهای سنتز شده

مورد بررسی قرار گرفتند.

مشخصه یابی و نتایج:

مشخصه یابی ساختاری:

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی X پودر تهیه شده را نشان می دهد بررسی الگوی پراش بیانگر آن است که فاز ورتزایت تشکیل شده و نمونه کاملاً تک فاز می باشد، هیچگونه قله‌ی مربوط به ناخالصی در شبکه مشاهده نمی شود که به کیفیت بالای

سل-ژل گزارش شده است [۴، ۵، ۶]. از میان روش های شیمیایی روش هیدروترمال به علت دمای نسبتاً پایین مورد نیاز برای رشد نانوکریستال ها، هزینه‌ی کم و سهولت انجام مراحل از اهمیت خاصی برخوردار است، مراحل فرایند هیدروترمال را می توان اینگونه تقسیم بندی کرد: تهیه‌ی محلول اولیه، قراردادن محلول در محیط کاملاً ایزوله‌ی اتوکلاو تحت شرایط دمایی مطلوب، خشک کردن محصول نهایی و بدست آوردن پودر مورد نظر [۷].

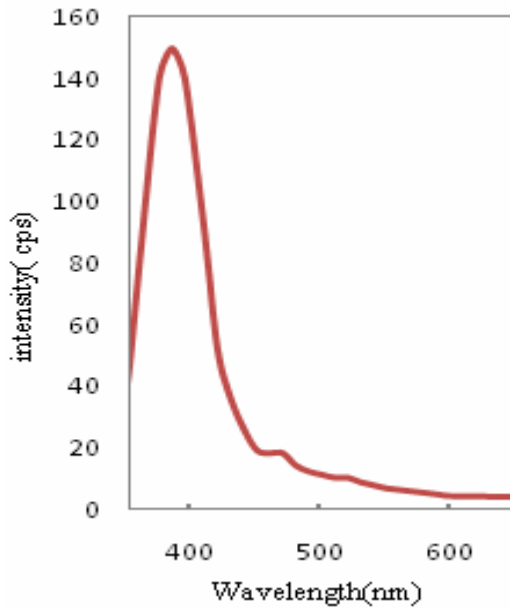
در اینجا به تشریح یک روش هیدروترمال ساده، در دمای پایین و بدون استفاده از اتوکلاو می پردازیم که نهایتاً به سنتز نانو ساختارهای گل مانند اکسید روی می انجامد.

روش ساخت:

نانو ساختارهای گل مانند اکسید روی به وسیله ی یک فرآیند هیدروترمال سنتز شدند (تمام محصولات شیمیایی استفاده شده بدون هیچگونه ناخالصی و در شرکت آلدریج تولید شده اند).

محلول کلرید روی ۰/۱ مولار با استفاده از آب دیونیزه تهیه و برای مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. پس از این مرحله با استفاده از آمونیاک، PH محلول به مقدار تقریبی ۱۰ رسید. محلول شیری رنگ تقریباً غلیظ بدست آمده داخل ظرفی بسته و تحت حضور گاز آرگون در دمای 90°C به مدت ۵ ساعت در حمام روغن به طور غیر مستقیم حرارت داده شد. پس از سپری شدن این زمان با خاموش کردن هیتر دمای محلول به طور طبیعی کاهش یافت. رسوب حاصل چندین مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد و نهایتاً در دمای 60°C تحت فشار جو خشک شد و پودر آن جمع آوری گردید.

برای بررسی و مشخصه یابی ساختار پودری بدست آمده از دستگاه پراش پرتوی X (XRD) مدل D8 ساخت شرکت بروکر استفاده شد. تصاویر SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس تهیه شدند، خواص لومینسانس نیز بوسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل RF540 ساخت شرکت شیمادزو



شکل ۳- طیف فوتولومینسانس ثبت شده از نمونه در دمای اتاق

مشخصه‌یابی اپتیکی:

در بررسی طیف گسیلی فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌ی تهیه شده همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود سه قله قابل تشخیص هستند: یک قله با شدت زیاد در طول موج تقریبی ۳۷۵ nm که در محدوده‌ی طیف فرابنفش قرار می‌گیرد و دو قله‌ی دیگر که نسبت به قله‌ی اول بسیار ضعیف‌ترند و در طول موجهای تقریبی ۴۶۰ nm (محدوده‌ی طیفی نور آبی) و ۵۱۰ nm (محدوده‌ی طیفی نور سبز) واقع شده‌اند.

قله‌ی واقع شده در محدوده‌ی فرابنفش به طول موج تحریک اکسید روی ناشی از جذب فوتون‌های تابشی توسط الکترون‌های نوار ظرفیت نقاط کوانتومی ترکیب مذکور با گاف انرژی ۳/۳۷ eV و انتقال آنها به نوار رسانش نسبت داده می‌شود [۱۰]، طول موج‌های ۴۶۰ nm و ۵۱۰ nm نیز مربوط به گسیل ترازهای ناشی از نقابص سطحی، تهیج‌های اکسیژن و ناخالصی‌های شبکه می‌باشند [۱۱].

نتیجه‌گیری:

در این مجموعه با استفاده از یک روش هیدروترمال ساده و در دمای پائین بدون استفاده از کاتالیزور و قالب موفق به سنتز نانوساختارهای گل مانند اکسید روی شدیم.

محصولات اشاره دارد. مقدار ثابت‌های شبکه نیز برای ساختار ورتزایت تشکیل شده بدست آمد، $a = b = ۳/۲۴۹۸۲ \text{ nm}$ و مقدار $c = ۵/۲۰۶۶۱ \text{ nm}$ که با نتایج تحقیقات متعدد دیگر بر روی نانوساختارهای اکسیدروی کاملاً همخوانی دارد [۸۰۹].

در جدول ۱ نتایج XRD گرفته‌شده از نمونه‌ها و همچنین اندازه‌ی بلورک‌ها برای جهت‌های مختلف بلورنگاری با استفاده از رابطه‌ی شرر که در پی می‌آید محاسبه شده‌است:

$$D = \frac{K\lambda}{\delta\omega \cos\theta}$$

که در این رابطه D سایز متوسط ذرات، K مقدار ثابتی است که برابر یک انتخاب می‌شود، λ طول موج پرتوی X تابشی به نمونه (در دستگاه بکار رفته $\lambda = ۰/۱۵۴۰۵۶ \text{ nm}$)، θ زاویه‌ی براگ تابشی و $\delta\omega$ نیم پهنای قله‌ی پراش می‌باشد

جدول ۱- خلاصه‌ای از داده‌های مربوط به آنالیز XRD گرفته‌شده از نمونه

hkl	$2\theta(^{\circ})$	Lattice distance($^{\circ}A$)	FWHM	Mean grain Size(nm)
100	31,779	31,78	0,223	41,17
002	34,425	34,421	0,186	49,77
101	36,253	36,251	0,233	39,92
102	47,529	47,52	0,283	34,14
110	56,553	56,51	0,344	29,15
103	62,796	62,747	0,394	26,27
200	66,238	66,258	0,182	58,02
112	67,894	67,86	0,325	32,75
201	68,991	69,081	0,279	38,49

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نانوساختارهای به‌دست‌آمده طی فرآیند هیدروترمال مذکور را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود طول هر خوشه از نانوساختارهای تشکیل شده بین $۱ \mu\text{m}$ تا $۲ \mu\text{m}$ متغیر بوده و قطر آنها را می‌توان بین ۱۰۰ nm تا ۵۰۰ nm تخمین زد.

نتایج حاصل از تصاویر SEM و الگوی پراش XRD کاملاً گویا و نشان دهنده‌ی بس بلور بودن ساختار و تشکیل فاز ورتزایت می‌باشد.

طیف سنجی فوتولومینسانس نیز با توجه به شدت قله‌های مربوط به طول موج تحریک و ناخالصی‌های شبکه بر کیفیت اپتیکی بالای محصولات اشاره دارد.

سپاسگذاری:

با سپاس فراوان از همکاری صمیمانه‌ی آقای دکتر محمدمهدی باقری محقق‌ی و سرکار خانم دکتر خشایارمنش در آزمایشگاه آنالیز دانشکده‌ی داروسازی دانشگاه علوم پزشکی مشهد.

مرجع‌ها:

- [1] C. Klingshirn; "ZnO: From basics towards applications"; *Phys.Stat.sol.(b)* **244**, No. 9, (2007) 3027-3028.
- [2] Shubra. Singh, P. Thiagarajan, K. Mohan. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, Birajesh. Tiwari, M. Kottaisamy, M. S. Ramachandra; "Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano"; *J.Phys.D:Appl.Phys.* **40** (2007) 6312-6327.
- [3] Michele. Goano, Francesco. Bertazzi, Michele. Penna, Enrico. Bellotti; "Electronic structure of wurtzite ZnO"; *Journal of Applied Physics.* **102**,083709 (2007).
- [4]Ye. Sun, Gareth. M. Fuge, Michael. N. R. Ashfold; "Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition method"; *Chemical Physics Letters* **396** (2004) 21-26.
- [5] Yiwen. Tang, Lijuan. Luo, Zhigang. Chen, Yun. Jiang, Bihui. Li, Zhiyong. Jia, Liang. Xu; "Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates"; *Electrochemistry Communications.* **9** (2007) 289-292.
- [6] Chia. Ying. Lee, Tseung. Yuen. Tseng, Sue. Yi. Li, Pang. Lin; "Growth of ZnO nanowires on Silicon(100)"; *Tomkang Journal of Science and Engineering*, Vol6, **2**, pp. (2003)127-133.
- [7] J. H. Yang, J. H. Zheng, H. J. Zhai, L. L. Yang; "Low temperature hydrothermal growth and optical properties of ZnO nanorods"; *Crys.Res.Technol.***44** 1(2009)87.
- [8]U. Ozgur, Ya. L. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin; "A comprehensive review of ZnO materials and devices"; *Journal of Applied physics*, **98**,041301(2005).
- [9]Yuewen wang Zuolin Cui; "Synthesis and photoluminescence of well aligned ZnO nanotube arrays by a simple chemical solution method"; *Journal of physics* , **152**(2009) 012021.
- [10] J. H. Yang, J. H. Zhang, J. H. Lang, M. Gao, H. J. Zhai, L. L. Yang, Y. J. Zhan;"Growth mechanism and optical properties of ZnO nanotube by hydrothermal method on Si substrates"; *Journal Alloys Compd*, **10,1016** (2008).
- [11] S. K. Panda, N. Singh, J. Hooda, C. Jacob;"Growth and luminescence properties of large-scale ZnO nanotetrapods"; *Cryst.Res.Technol*,**43**,No. 7, (2008) 751-755