سنتز نانوذرات اکسیدمس به روش سل-ژل کمپلکس-پلیمری و بررسی ساختاری و خواص اپتیکی آن

خراشادی زاده، مریم[1و2]*؛ شاه‌طهماسبی، ناصر[1و2]؛ رضایی رکن‌آبادی، محمود[2]؛ باقری‌محققی، محمد مهدی[3]

[1] *مرکز نانوتکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد*
[2] *دانشکده علوم ، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد*
[3] *دانشگاه علوم پایه دامغان، گروه فیزیک*
M_khorashad_ph@yahoo.com

چکیده

در این گزارش سنتز نانوذرات اکسیدمس به روش سل-ژل کمپلکس-پلیمری با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک و عامل پلیمر ساز اتیلن گلیکول در دماهای ۵۰۰ و ۱۰۰۰°C تهیه شد. آنالیزهای ساختاری توسط XRD، تشکیل فاز تک میلی CuO و فاز مکعبی Cu_2O را نشان می‌دهد. تصاویر TEM اندازه نانوذرات اکسیدمس را در گستره ۶۰-۳۰ نانومتر نشان می‌دهد. نانوذرات اکسیدمس دارای گاف eV ۴-۲ است. و در نهایت نقش پارامتر دما روی تشکیل فاز بررسی شد.

Synthesize of copper oxide nano particles by polymerizing-complexing sol-gel method and study structure and optical properties

Khorashadizadeh, Maryam[1,2]; Shahtahmasebi, Nasser[1,2]; Rezaei Roknabadi, Mahmod[2]; Bagheri Mohagheghi, Mohammad Mehdi[3]

[1] *Nanotechnology Research Center of the Ferdowsi University, Mashhad, Iran*
[2] *Physical Departement of the Ferdowsi University, Mashhad, Iran*
[3] *Department of Physics, Damghan University of Basic Sciences, Damghan, Iran*

Abstract

In this work copper oxide nano particles are synthesized with polymerizing-complaxing sol-gel process which include aim of ethylene glycol and citric acid as the polymer and complex agents, respectively in the 500 , 1000°C sintering temperatures. The structural analysis by XRD diffraction confirmed monoclinic phase formation CuO and cubic phase Cu_2O.TEM images show that the size of the nano particle in the range of 30-60nm. The UV-VIS spectra shows copper oxide broadening band gap of about 2-4 eV. Phase formation was controlled by parameter of sintering temperature.

مقدمه

اکسیدمس یکی از ترکیبات بسیار مهم و صنعتی در گروه اکسیدهای نیم رسانای نوع **p** می باشد. به خاطر روند تولید ارزان قیمت، غیر سمی‌بودن، خواص الکتریکی و اپتیکی خوب، بطور وسیع در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. اکسیدمس(**CuO**) دارای ساختار تک میلی با پارامتر شبکه **a=۴/۶۸۳۷Å**، **b=۳/۴۲۲۶Å**، **c=۵/۱۲۸۸Å** و **β=۹۹/۵۴Å** دارای گاف انرژی مستقیم بین**ev**۱.۵۱-۱.۲۱ است. این اکسید به دلیل این که پایه چندین ابررسانای دمای بالا است، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

اکسیدمس(**Cu_2O**) دارای ساختار مکعبی با ثابت شبکه آن برابر **a= ۴.۲۷Å** است. ضریب جذب اپتیکی بالای آن در ناحیه مرئی(**μm**۰.۸۰-۰.۳۵) و خاصیت الکتریکی خوب آن باعث شده است که برای تهیه سلول خورشیدی لایه نازک با بازده بالاتر از ۳۰% مورد استفاده قرار گیرد[۱]. در ضمن دارای گاف انرژی مستقیم **ev**۲.۶-۲ است[۲].

از جمله کاربردهای نانوساختارهای **CuO** و **Cu_2O** می توان به کاربرد وسیع در سلولهای خورشیدی، حسگرهای گازی، فرآیندهای کاتالیستی[۳] و کاربرد در ترانزیستورهای اثر میدان[۴] اشاره کرد. **Cu_2O** نیز برای کاربردهای فتوولتایی با راندمان تبدیل انرژی % ۲۰ مورد استفاده قرار می گیرد[۵]. نانوذرات اکسیدمس

به روشهای مختلفی تولید شده‌اند، که از جمله این روشها می‌توان روش هیدروترمال[۴] و روش تجزیه گرمایی[۶] را نام برد.

در این کار پژوهشی نانوذرات اکسیدمس به روش سل-ژل با عامل کمپلکس‌ساز اسید سیتریک و عامل پلیمرساز اتیلن‌گلیکول سنتز شده است و اندازه‌گیری **XRD** و طیف **UV-VIS** جهت مشخصه‌یابی نانوذرات انجام شده است.

کار آزمایشگاهی

مواد

در این کار از نیترات مس ۳ آبه به عنوان شروع‌کننده، اسید سیتریک و اتیلن‌گلیکول به ترتیب به عنوان عامل کمپلکس‌ساز و پلیمرساز، اتانول خالص و آب به عنوان حلال استفاده شدند.

سنتز

برای تهیه نانوذرات اکسیدمس از فرآیند پایین به بالا سل-ژل استفاده شد. که به طور کلی شامل مراحل زیر است:

ابتدا محلول آغازین که شامل ماده اولیه و حلال است، تهیه می‌شود. سپس کمپلکس‌ساز و پلیمرساز برای تهیه سل اولیه به آن اضافه می‌شود. و بعد از عمل رفلاکس و حصول سل نهایی، فرآیند ژل شدن انجام می شود. ژل بدست آمده، خشک شده و در دماهای مورد نظر بازپخت می‌شود تا نانوذرات بدست آید.

برای تهیه محلول اولیه از ترکیب ۰.۲۵ مول نیترات مس ۳ آبه، ۱۲۵ میلی لیتر آب، ۱۲۵ میلی لیتر اتانول، ۰.۷۵ مول عامل کمپلکس‌ساز اسید سیتریک، ۰.۷۵ مول عامل پلیمرساز اتیلن‌گلیکول استفاده شد. رنگ محلول آبی رنگ بود. محلول در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت برای تهیه محلول کاملا شفاف همزده شد. در این حالت **pH=۳** بود. سپس محلول در دمای **۱۰۰°C** به مدت ۳.۴۵ ساعت در حمام روغن (به منظور گرمادهی غیر مستقیم و یکنواخت) برای تهیه یک سل کاملاً شفاف و همگن رفلاکس شد. به دلیل شروع واکنش شیمیایی و تشکیل کمپلکس، رنگ محلول به سبز تغییر یافت. در مرحله بعد محلول در محدوده دماهای بین **°C** ۱۰۰-۸۰ به مدت ۱۹.۵ ساعت بطور غیر مستقیم حرارت‌دهی شد تا این که ژل قهوه ای رنگی تشکیل شد. ژل تشکیل شده تحت حرارت‌دهی مستقیم در دمای **۱۲۰°C** به مدت ۱.۵ ساعت و سپس تحت تابش **IR** به مدت ۷ ساعت قرار گرفت. در نهایت برای خشک شدن کامل، ژل در داخل کوره تحت دمای **۱۶۰°C** به مدت ۱.۵ ساعت قرار داده شد.

برای مطالعه اثر دمای بازپخت و دستیابی به ساختار کریستالی مورد نظر، پودرهای حاصله در دماهای ۵۰۰ و **°C** ۱۰۰۰ حرارت‌دهی شدند. در جدول ۱ وزن نمونه قبل و بعد از بازپخت، کاهش وزن نسبی، رنگ نمونه در دمای بازپخت مختلف آورده شده است.

جدول ۱- تغییرات وزنی و رنگ نانو ذرات در دماهای باز پخت مختلف

دمای بازپخت (°C)	وزن قبل از کلسینه کردن (gr)	وزن بعد از کلسینه کردن (gr)	رنگ پودر	درصد کاهش وزن نسبی
۵۰۰	۱۸	۳.۶۲۳	سیاه	۷۹.۸۷
۱۰۰۰	۱۸	۳.۴۵۰	قهوه ای سوخته	۸۰.۸۳

اندازه‌گیری

تعیین ساختار بلور با طیف **XRD (D8 Adnance Bruker)** انجام شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری **LEO 912 AB** مورفولوژی نانوذرات بررسی شدند. طیف جذب اپتیکی نانوذرات با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی **Uv-vis** ثبت شد.

نتایج و بحث

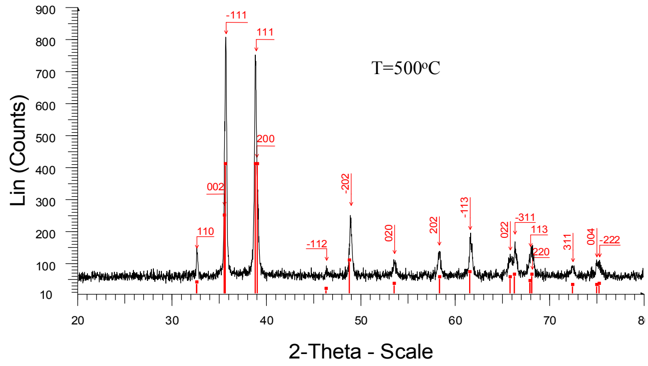
طیف **XRD** نانوذرات اکسیدمس شکل۱ تشکیل فاز تک میلی **CuO** با پارامتر شبکه **a=۴/۶۸۵۰Å**، **b=۳/۴۲۳۰Å**، **c=۵/۱۳۲Å** را در دمای بازپخت **۵۰۰°C** و فاز مکعبی **Cu_2O** با ثابت شبکه **a= ۴.۲۵۲۰Å**

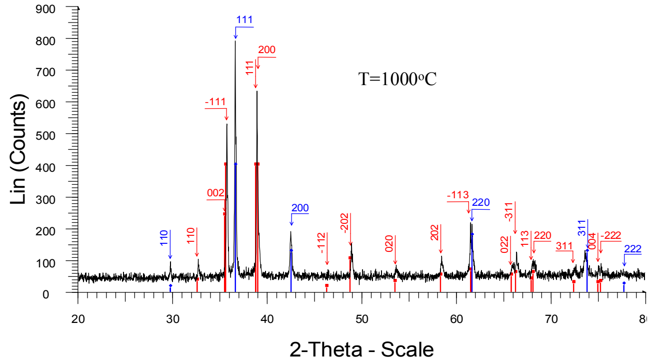
را در دمای بازپخت ۱۰۰۰°C نشان می‌دهد. که به خوبی با پارامترهای استاندارد آن مطابقت دارد[۱]. با استفاده از طیف **XRD** و رابطه ۱ (دبای- شرر) می‌توان اندازه نانوبلورک ها را محاسبه کرد.

$$D_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \qquad (۱)$$

در مورد فاز **CuO** مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت شدت و پهنای پیک جهت بلوری ارجح (111) و $(\bar{1}11)$ کاهش می‌یابد و طبق رابطه شرر با کاهش پهنای پیک اندازه نانوبلورک‌ها زیاد می شود. با افزایش دمای بازپخت از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ °C دسته صفحات مربوط به Cu_2O ظاهر می‌شود که تشکیل ساختار مکعبی آن را نشان می‌دهد.

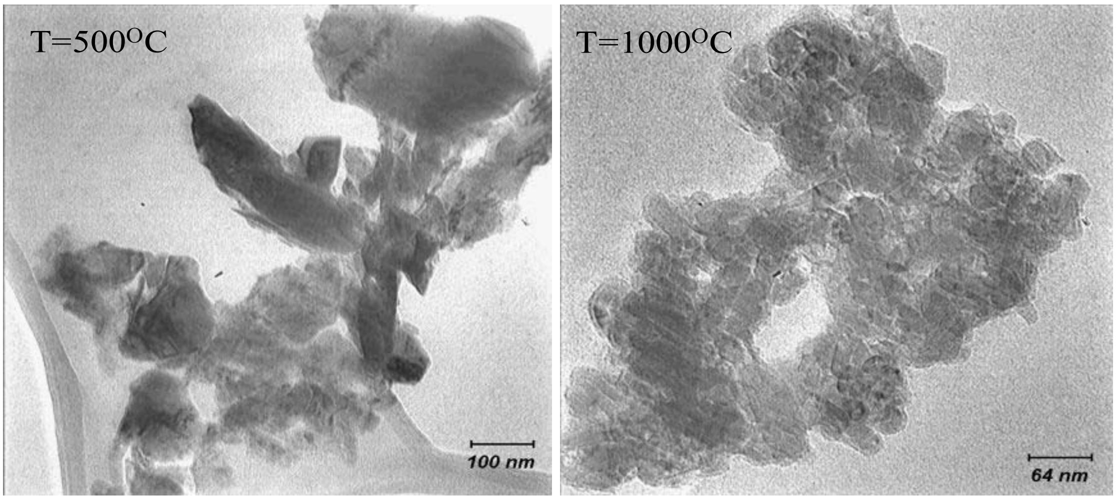
در جدول ۲ اطلاعات ساختاری، پهنای قله ها و اندازه متوسط نانوذرات از آنالیز پراش اشعه **X** در دماهای مختلف بازپخت نشان داده شده است.





شکل ۱- طیف XRD نانوذرات اکسیدمس در دماهای بازپخت مختلف

در شکل۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (**TEM**) نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ و ۱۰۰۰**oC** نشان داده شده است. عدم وجود زمینه تیره و آمورف و وضوح نانوذرات نشان‌دهنده تشکیل ساختار بلوری اکسیدمس می‌باشد که با نتایج **XRD** مطابقت دارد. گستره اندازه نانوذرات ۶۰-۳۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۲- تصاویر TEM نانوذرات اکسیدمس در دماهای بازپخت مختلف

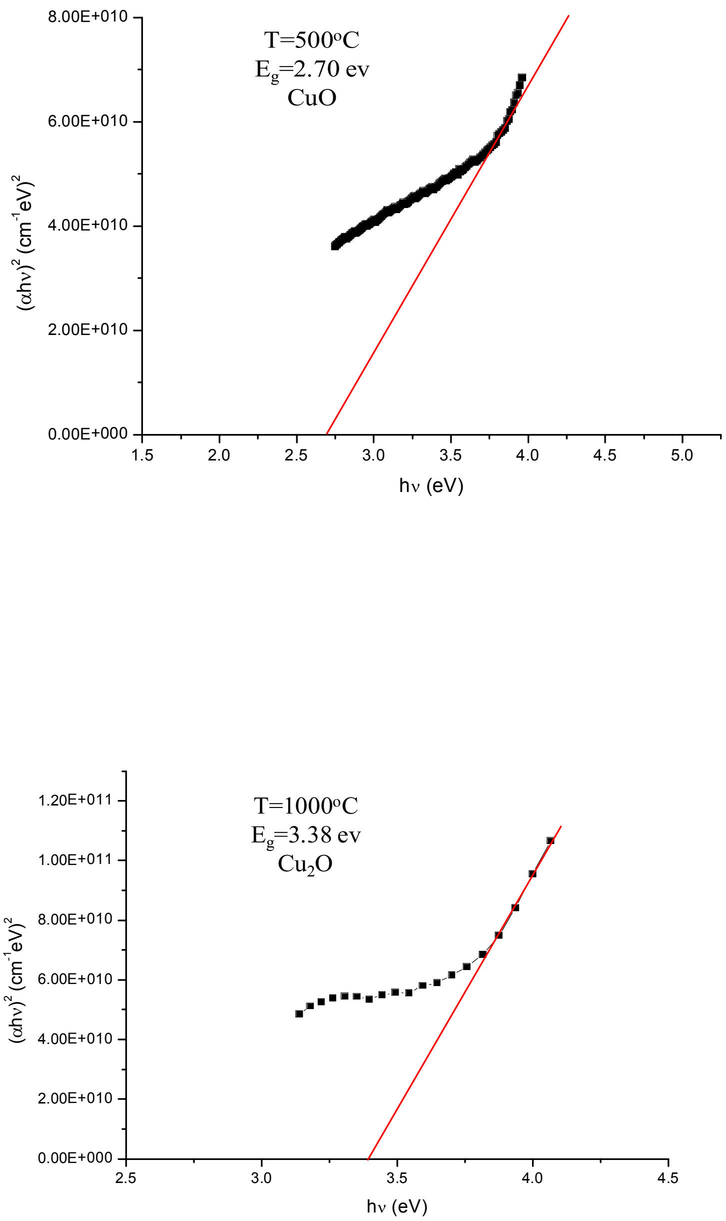
خواص اپتیکی نانوذرات

ضریب جذب(α) با رابطه **$\alpha = 2.303\times A/d$** با فرض اینکه **d** قطر نانوذرات و **A** جذب نانوذرات بدست آمده از طیف جذبی، محاسبه و رسم می‌شود. از فرمول معروف تاوک (**Tauc**) برای بدست آوردن گاف اپتیکی استفاده شد که به صورت کلی $(\alpha h\upsilon)^n = c(h\nu - E_g)$ نوشته می‌شود، که α همان ضریب جذب، $h\upsilon$ انرژی فوتون فرودی، **c** یک ثابت، E_g گاف انرژی است و نمای **n=**۲ برای گذارهای مستقیم مجاز است که گاف مستقیم مجاز را می‌دهد ۱/ ۲ **=n** برای گذارهای غیرمستقیم مجاز که گاف غیرمستقیم مجاز را می‌دهد. با استفاده از طیف **Uv-vis** نمودار $(\alpha h\upsilon)^n$ را برحسب $h\upsilon$ رسم کرده، E_g (گاف انرژی) حاصل می‌شود. شکل۳ نشان می‌دهد نانوذرات اکسیدمس دارای گاف **eV** ۴-۲ است.

hkl	2θ(obs) deg	Intensity (cps)	FWHM (2θ)	D (nm)	Identification with (hkl) value
			T=۵۰۰°C		
-۱۱۱	۳۵.۶۰۹	۸۰۶	۰.۲۶	۳۳.۵۳۳	monoclinic-CuO
۱۱۱	۳۸.۸	۷۴۹	۰.۲۶۷	۳۲.۹۶۲	monoclinic-CuO
-۲۰۲	۴۸.۹۰۱	۲۴۰	۰.۲۹۵	۳۰.۹۱	monoclinic-CuO
-۱۱۳	۶۱.۶۶۸	۱۸۷	۰.۲۸۲	۳۴.۲۷۸	monoclinic-CuO
			T=۱۰۰۰°C		
-۱۱۱	۳۵.۷۰۷	۵۲۹	۰.۱۵۸	۵۲.۸۴۲	monoclinic-CuO
۱۱۱	۳۶.۶۰۷	۷۷۵	۰.۱۵۶	۵۳.۶۶۳	cubic-Cu_2O
۱۱۱	۳۸.۹۱۸	۶۰۰	۰.۱۷۶	۴۷.۸۹۴	monoclinic-

CuO					
cubic-Cu_2O	۳۵.۳۸۴	۰.۲۴۱	۱۸۳	۴۲.۵۰۱	۲۰۰
cubic-Cu_2O	۵۱.۳۸۸	۰.۱۸	۲۱۹	۶۱.۵۵۸	۲۲۰

جدول ۲ ـ اطلاعات ساختاری، پهنای قله و اندازه متوسط نانوذرات ازآنالیز (XRD) در دماهای بازپخت مختلف



شکل ۳ـ نمودار برای محاسبه گاف انرژی مستقیم

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت، گاف انرژی نانوذرات از مقدار ۲/۷۰eV در دمای بازپخت ۵۰۰°C به مقدار ۳/۳۸ eV در دمای بازپخت ۱۰۰۰°C افزایش می‌یابد.

در حالت کلی، جابجایی انرژی با افزایش دمای بازپخت را می‌توان به افزایش نظم بلوری، کاهش پراکندگی، کاهش مقاومت ویژه نانوذرات و به تبع آن افزایش چگالی حامل‌های بار نسبت داد. در مورد اکسیدمس تغییر فاز مشاهده شده با تغییر دما از عوامل مهم تغییر گاف انرژی است.

گاف انرژی بدست آمده، خیلی بزرگتر از مقدار گزارش شده حالت حجمی است، که علت آن به اثرات محدودیت کوانتومی نسبت داده می‌شود[۷].

نتیجه‌گیری

طیف **XRD** نانوذرات اکسیدمس، تشکیل فاز تک میلی **CuO** را در دمای بازپخت **۵۰۰°C** و فاز مکعبی **Cu_2O** را در دمای بازپخت **۱۰۰۰°C** نشان می‌دهد. از تصاویر **TEM** گستره اندازه نانوذرات ۶۰-۳۰ نانومتر می‌باشد. علاوه بر این تشکیل ساختار **CuO** در **۵۰۰°C** و ساختار **Cu_2O** در **۱۰۰۰°C** را تایید می کند.

مرجع‌ها

[1] B.Balamurugan, B R Mehta *Thin Solid Films, 396(1-2),2001 90–96*
[2] Aiping Chen, Hua Long, Xiangcheng Li, Yuhua Li, Guang Yang, Peixiang Lu, Vacum 83(2009) 927-930
[3] Mafalda Guedes, Jose M.F. Ferreira, Alberto C Ferro, Journal of Colloid and interface Science, 330 (2009) 119-124
[4] Wenzhao Jia, Eliot Reitz, Hui Sun, Heng Zhang, Yu Lei, Materials Letters, 63 (2009) 519–522.
[5] Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu, Shoou-Jinn Chang, Pei-Wen Guo, Jang-Hsing Hsieh, I-Cherng Chen, Scripta Materialia, 57 (2007) 53–56.
[6] Masoud Salavati-Niasari, Fatemeh Davar, Materials Letters, 63 (2009) 441–443.
[7] Wenzhao Jia, Eliot Reitz, Hui Sun, Heng Zhang, Yu Lei, Materials Letters 63(2009) 519-522