



اثر عوامل کمپلکس ساز بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش حلال - گرمایی

مریم ملکیان | محمد رضا فدوی اسلام* | مهدی اردیانیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده: در این پژوهش نانوذرات نیمرسانای اکسید روی (ZnO) با استفاده از نمک اولیه نیترات روی به روش حلال - گرمایی تهیه شدند. سپس اثر عوامل کمپلکس ساز مختلف از جمله اوره، اسید سیتریک، اتیلن گلیکول و آمونیوم فلوراید بر روی خواص فیزیکی نانوذرات بررسی شد. ساختار بلوری و مورفولوژی سطح نمونه های تهیه شده توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) مطالعه شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه ها دارای قله های ارجح مربوط به صفحات (100)، (002)، (101)، (102)، (110) و (103) فاز اکسید روی و دارای ساختار بلوری هگزاگونال هستند. محاسبات بر مبنای آنالیز پرتو ایکس نشان داد که اندازه نانو بلورکها در گستره 14 تا 32 نانومتر است. تصاویر FESEM نمونه ها شکل یکنواختی از آنها را نشان داد. منحنی های جذب حاصل از طیف سنجی UV-Vis نشان دهنده جابجایی لبه جذب با تغییر عامل کمپلکس ساز است، که بیانگر تغییرات گاف انرژی نانوذرات در گستره 2/13 تا 2/95 eV بصورت تابعی از نوع عامل کمپلکس ساز است.

واژگان کلیدی: نانوذرات اکسید روی، پراش پرتو ایکس، کمپلکس.

m.r.fadavieslam@du.ac.ir

۱- مقدمه

اکسید روی (ZnO) از خانواده عنا صر II-VI است که به دلیل گاف انرژی پهن و مستقیم (3/37 eV) به علاوه انرژی پیوند اکسیتونی بالا (60 MeV)، به عنوان یک ماده نیمرسانای مطرح در قطعات اپتوالکترونیک است [1-2]. خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد نانو ذرات این ترکیب منجر به بکارگیری آنها در حسگرهای گازی، بیوسنسورها، سلولهای خورشیدی، سلولهای الکتروشیمیایی، وریستورها، فوتودیودهای فرابنفش، مبدلها، آشکارسازهای نوری، فوتوکاتالیستها، دیودهای نور گسیل و ذخیره سازی شده است [3-5]. از دیگر ویژگی های نانو ذرات ZnO، توانایی جذب گسترده پرتوهای فرابنفش است که در لوسیونهای ضد آفتاب، لوازم آرایشی، ضد میکروبی، آنتی اکسیدانها، و عوامل ضد سرطان فراوانی دارد [1].

با تغییر اندازه ماده از مقیاس حجمی به ابعاد از مرتبه نانو متر، خواص ویژه و جالبی در آنها نمایان می گردد. یکی از این تغییرات ناشی از افزایش نسبت سطح به حجم است که موجب ایجاد خواص شیمیایی و فیزیکی قابل توجه در آنها مانند، افزایش شدید در سرعت واکنش شیمیایی است [1 و 2]. به علاوه حالت های الکترونی به علت اثر محدودیت کوانتومی دچار تغییر شده که به نوبه خود منجر به تغییرات خواص فیزیکی آنها مانند تغییر در انرژی نورتابی (فوتولومینسانس) مواد در مقیاس نانو می شود [3].

مستقیم به مدت دو ساعت بر روی گرمکن در دمای 120°C خشک شد. نهایتاً ماده باقی مانده در هاون شیشه‌ای پودر و در دمای 450°C به مدت دو ساعت بازپخت شد. تمام مراحل سنتز نانو ذرات در اتمسفر هوا انجام گردیده است.

جهت تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو X مدل D8 ADVANCE-BRUKER استفاده شد. برای مطالعه مورفولوژی سطح میکرو سکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مدل HITACHI S4160 بکار گرفته شد. بمنظور بررسی خواص اپتیکی از دستگاه UV-Vis مدل UV-Vis double مدل ۴۸۰۲ beam spectrometer استفاده شد.

جدول ۱: شرایط سنتز نمونه ها به روش حلال - گرمایی

نمونه	نمک اولیه	مولار نمک اولیه	عامل کمپلکس ساز	مولار عامل کمپلکس ساز	حجم محلول (cc)
S ₁	نیترات روی	۰٫۰۳	اوره	۰٫۰۲	۱۰۰
S _۲	نیترات روی	۰٫۰۱	آمونیم فلوراید	۰٫۰۱۵	۱۰۰
S _۳	نیترات روی	۰٫۰۱	اسید سیتریک	۰٫۰۱۵	۱۰۰
S _۴	نیترات روی	۰٫۰۲	اتیلن گلیکول	۰٫۰۳	۱۰۰

۳- نتایج و بحث

تحلیل ساختاری

الگوی پراش توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج 0.15406 نانو متر در گستره زوایای $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ تهیه شد. شکل (۱) طیف های مقایسه ای XRD نمونه های تهیه شده را نشان می دهد نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه ها دارای قله های ارجح مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)،

(۱۱۰) و (۱۰۳) فاز ZnO با ساختار بلوری هگزاگونال بر طبق کارت استاندارد JCPDS no. 36-1451 بودند [۱۹]. در تحقیقات گذشته قله های فوق برای نانو ذرات ZnO گزارش شده است [۸، ۱۲، ۱۴ و ۲۰]. اندازه نانو بلورک ها از رابطه ی شرر [۲۱]:

از آنجا که اندازه نانو ذرات ZnO بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی آن تاثیر دارد، بنابراین اندازه و ریخت شناسی آنها دو پارامتر مهم شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمی آنها هستند. اندازه و شکل بلورهای رشد کرده ZnO در محلول بوسیله شرایط واکنش، انتخاب پیش ماده، اضافه کردن مولکول های آلی شامل سورفکتانت، آمین و دیگر حلال ها کنترل می شوند. کنترل شکل و اندازه نانو ذره برای ایجاد خصوصیات شیمیایی، نوری و الکترونیکی جدید ضروری است. نانو ذرات ZnO با روشهای مختلفی همچون سل- ژل [۶]، هیدروترمال [۱۲]، شیمیایی مرطوب [۱۳]، همرسوبی [۱۴]، پالس لیزری در مایع [۱۵]، زیستی [۷]، حلال - گرمایی [۸ و ۱۶] و اسپری پایرولیز [۱۷] سنتز شده اند. در میان این روشها، سنتز به روش حلال گرمایی دارای مزایای ویژه ای مانند: کنترل آسان و مؤثر پارامتر های سنتز مانند دمای پایین، زمان واکنش کوتاه- بلند و هزینه کم فرایند است. بعلاوه روشی سریع، آسان در عمل، ساده و اقتصادی بوده و زیست سازگار است [۱۸]. هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات ZnO با روش حلال - گرمایی و بررسی اثر عوامل کمپلکس ساز اوره، آمونیم فلوراید، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول بر خواص فیزیکی نانو ذرات است.

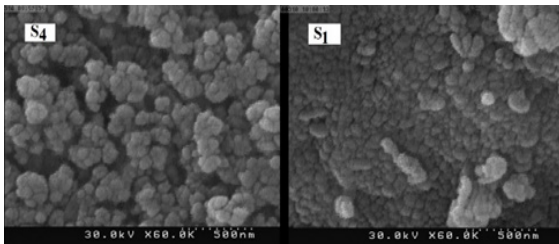
۲- روش آزمایش

در تحقیق حاضر از نیترات روی $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ شرکت مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٫۵٪ به عنوان پیش ماده نمک اولیه تمام سنتزها استفاده شد. جهت عامل کمپلکس ساز از اوره، آمونیم فلوراید، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

در سنتز نانوذرات ZnO ابتدا نمک اولیه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ ml آب مقطر یون زدایی شده بر روی گرمکن با دمای 40°C حل شد. پس از حل شدن نمک اولیه در حلال، عوامل کمپلکس ساز مورد نظر مطابق جدول (۱) به آرامی به محلولی که در حال هم زدن بود، اضافه شد تا محلول یکنواخت بدست آید. سپس محلول به بالن منتقل شد و به مدت سه ساعت در دمای 120°C رفلاکس گردید. در مرحله بعد محلول به بشر منتقل و با حرارت دهی غیر مستقیم در حمام روغن در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت تبخیر شد. سپس محلول باقی مانده با حرارت دهی

جدول ۲: مشخصات ساختاری حاصل از آنالیز XRD نمونه ها

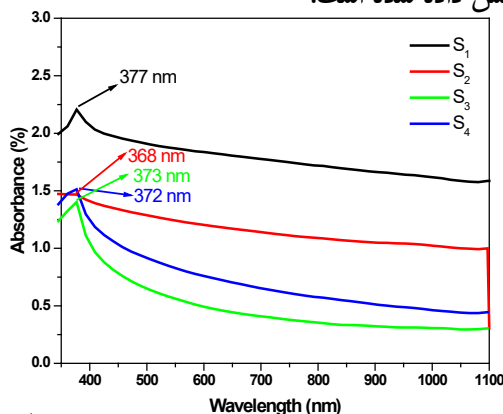
D (nm)	d (Å)	FWHM (°)	2θ (°)	hkl	نمونه
۳۲	۲,۸۰۸	۰,۲۵۶	۳۱,۸۴	۱۰۰	S _۱
۳۲	۲,۵۹۸	۰,۲۵۸	۳۴,۵۰	۱۰۲	
۳۰	۲,۴۷۱	۰,۲۷۲	۳۶,۳۲	۱۰۱	
۲۱	۲,۸۱۰	۰,۳۸۴	۳۱,۸۱	۱۰۰	S _۲
۱۹	۲,۵۹۶	۰,۴۳۲	۳۴,۵۱	۱۰۲	
۲۴	۲,۴۷۳	۰,۳۳۶	۳۶,۴۹	۱۰۱	
۱۹	۲,۸۱۰	۰,۴۱۷	۳۱,۸۵	۱۰۰	S _۳
۱۸	۲,۶۰۲	۰,۴۴۸	۳۴,۴۳	۱۰۲	
۱۷	۲,۴۷۵	۰,۴۸۱	۳۶,۲۷	۱۰۱	
۱۶	۲,۸۱۰	۰,۵۱۰	۳۱,۷۹	۱۰۰	S _۴
۱۵	۲,۵۹۹	۰,۵۲۹	۳۴,۴۳	۱۰۲	
۱۴	۲,۴۷۸	۰,۵۵۹	۳۶,۲۶	۱۰۱	



شکل ۲: تصاویر مقایسه‌ای FESEM نمونه‌های S_۱ و S_۴

خواص نوری

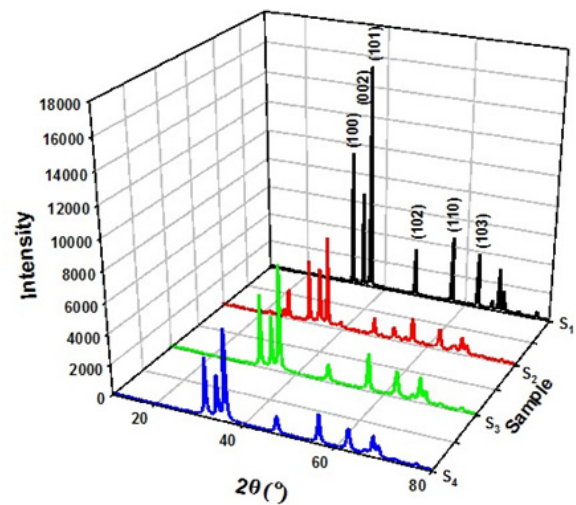
طیف‌های جذب اپتیکی نانوذرات ZnO با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی در گستره طول موجهای ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر توسط دستگاه UV-Vis بدست آمد. نمودار مقایسه‌ای تغییرات جذب و عبور نمونه‌ها بر حسب طول موج بترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نمایش داده شده است.



شکل ۳: نمودارهای جذب اپتیکی بر حسب طول موج نمونه‌ها

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

بدست آمد که در آن $K=۰,۹$ ، λ طول موج و β (FWHM) پهنا در نیمه شدت قله و θ زاویه پراش قله ارجح در راستاهای صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) است. نتایج محاسبات اندازه نانو بلورکها در جدول (۲) ارائه شده است. این نتایج نشان دارند که اندازه نانو بلورکها برای نمونه‌های S_۱ الی S_۴ روند کاهشی دارد.

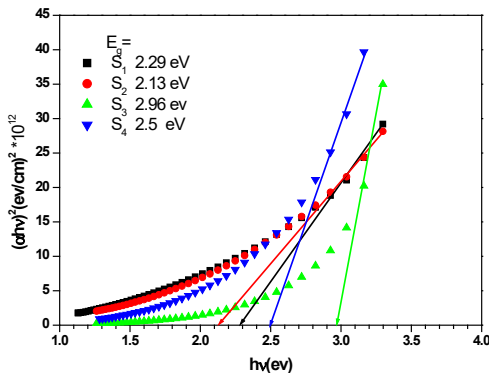


شکل ۱: طیف‌های مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

مقایسه طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان می‌دهد که شدت قله‌ها برای نمونه‌های S_۱ تا S_۴ روند کاهشی دارد که بیانگر کاهش بلورینگی نانوذرات با تغییر عامل کمپلکس‌ساز و محلول‌های اولیه متفاوت است.

تصاویر FESEM نمونه‌های S_۱ و S_۴ در شکل (۲) نشان داده شده است. این تصاویر شکل یکنواخت از نمونه‌ها را نشان می‌دهند. با توجه به محدودیت ابزاری میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان بررسی دقیق اندازه دانه‌ها امکان پذیر نبود. بررسی کیفی تصاویر FESEM نشان می‌دهند که دانه‌های تهیه شده با عامل کمپلکس‌ساز اتیلن گلیکول در مقایسه با عامل کمپلکس‌ساز اوره کلوخه‌ای‌تر می‌باشند اگرچه اندازه دانه‌ها یکنواخت‌تر هستند.

بدست آمد. که در آن انرژی فوتون و A مقداری ثابت است. گاف مستقیم نوری با برون یابی قسمت خطی منحنی رسم شده $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست می آید. گاف انرژی نمونه ها با عوامل کمپلکس ساز متفاوت بر اساس گاف مستقیم (رابطه ۳) در شکل (۵) نشان داده شده است. بیشترین گاف انرژی برای نمونه S_3 و کمترین آن برای نمونه S_4 بود.



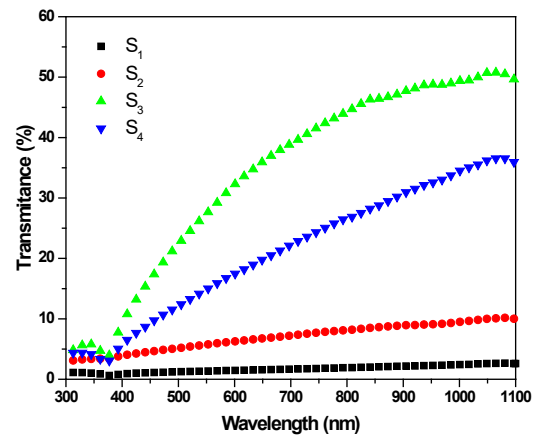
شکل ۵: نمودارهای گاف انرژی بر حسب انرژی فوتون عبوری

۴- نتیجه گیری

نتایج بررسی الگوهای پراش حاصل از آنالیز XRD نشان داد که نمونه ها ZnO دارای ساختار بلوری هگزاگونال می باشند. تغییر در عامل کمپلکس ساز سبب تغییر در اندازه نانو بلورکها، جذب، عبور و گاف انرژی می شود و بیشترین و کمترین گاف انرژی بترتیب مربوط به نمونه های تهیه شده با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک و آمونیوم فلوراید می باشد.

مراجع

- [1] R. Javed, M. Usman, S. Tabassum, M. Zia, "Effect of capping agents: Structural, optical and biological properties of ZnO nanoparticles", Applied Surface Science, 386, 319-326, 2016.
- [2] V. Srivastava, D. Gusain, Y.C. Sharma, Synthesis, "characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)", Ceramics International, 39, 9803-9808, 2013.



شکل ۴: نمودارهای عبور اپتیکی بر حسب طول موج نمونه ها

نتایج جذب نشان می دهند که بیشترین جذب اپتیکی برای نمونه S_1 با عامل کمپلکس ساز اوره و کمترین جذب اپتیکی برای نمونه S_3 با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک بود.

لبه جذب برای نمونه های S_1 تا S_4 بترتیب ۳۶۸، ۳۷۷، ۳۷۳ و ۳۷۲ نانومتر بود. نانو ذرات ZnO در مقایسه با نمونه کپه ای که لبه جذب ۳۸۶ نانومتر دارد، یک جابجایی آبی به علت محدودیت کوانتومی دارند [۴، ۱۰، ۲۲ و ۲۳]. در مقابل نتایج عبور نمونه ها نشان دادند که بیشترین عبور اپتیکی مربوط به نمونه S_3 و کمترین عبور مربوط به نمونه S_1 بود. روند افزایشی عبور برای نمونه های S_1 الی S_4 با توجه به نتایج XRD، احتمالاً بدلیل روند کاهشی اندازه نانو بلورکها در آنها است [۱۹]. نمودار عبور اپتیکی در شکل (۴) نشان دهنده تغییر قابل توجه در شفافیت نانو ذرات با تغییر عامل کمپلکس ساز است و بیشترین شفافیت در نمونه S_3 با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک است.

ضریب جذب نمونه ها با استفاده از رابطه زیر برای نانو ذرات بدست می آید [۲۳-۲۵]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (2)$$

که در آن A جذب و t اندازه متوسط قطر نمونه مورد مطالعه می باشد.

گاف انرژی نمونه ها با استفاده از رابطه تاوک [۲۱]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

the effects of Nitrogen bubbling, Cobalt doping and thioglycolic acid", *Journal of Luminescence*. 178, 234-240, 2016.

[12] O. R. Vasile, I. Serdaru, E. Andronescu, R. Trușcă, V.A. Surdu, O. Oprea, A. Ilie, B. Ș. Vasile, 'Influence of the size and the morphology of ZnO nanoparticles on cell viability', *Comptes Rendus Chimie*, 18, 1335-1343, 2015.

[13] P. K. Samanta, A. Saha, T. Kamilya, "Morphological and optical property of spherical ZnO nanoparticles", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 126, 1740-1743, 2015.

[14] M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guerhazi, "Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method", *Superlattices and Microstructures*, 85, 7-23, 2015.

[15] G. G. Guillén, M. I. M. Palma, B. Krishnan, D. Avellaneda, G. A. Castillo, T. K. D. Roy, S. Shaji, "Structure and morphologies of ZnO nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid: Effects of temperature and energy fluence", *Materials Chemistry and Physics*. 162, 561-570, 2015.

[16] M. R. Vaezi, S. K. Sadmezhaad, "Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing", *Materials & Design*, 28, 515-519, 2007.

[17] B. K. Ozcelik, C. Ergun, "Synthesis of ZnO nanoparticles by an aerosol process", *Ceramics International*, 40, 7107-7116, 2014.

[18] B. Pal, S. Dhara, P.K. Giri, D. Sarkar, "Room temperature ferromagnetism with high magnetic moment and optical properties of Co doped ZnO nanorods synthesized by a solvothermal route", *Alloys & Comp*, 615, 378–385, 2014.

[19] L. Soto-Vázquez, M. Cotto, C. Morant, J. Duconge, F. Márquez, "Facile synthesis of ZnO nanoparticles and its photocatalytic activity in the degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 331-336, 2017.

[3] K. P. Raj, K. Sadayandi, "Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence studies on ZnO nanoparticles synthesized by the standard co-precipitation method", *Physica B: Condensed Matter*, 487, 1-7, 2016.

[4] M. M. Hasan Farooqi, R.K. Srivastava, Structural, "optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 275-286, 2017.

[5] G. del C. Pizarro, O.G. Marambio, M. Jeria-Orell, D.P. Oyarzún, K.E. Geckeler, "Size, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles prepared under the influence of honeycomb-porous poly [(2-hydroxyethylmethacrylate)m -block-poly(N-phenyl maleimide)n] copolymer films", *Materials & Design*, 111, 513-521, 2016.

[6] J. Ungula, B.F. Dejene, "Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method", *Physica B: Condensed Matter*, 480, 26-30, 2016.

[7] M. Anbuvaran, M. Ramesh, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, N. Kannadasan, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 304-308, 2015.

[8] S. Kimiagar, "Preparation of ZnO nanoparticles by different pulsed laser energy", *Superlattices and Microstructures*, 77, 12-17, 2015.

[9] M.R. Parra, F.Z. Haque, "Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles", *Journal of Materials Research and Technology*, 3, 363-369, 2014.

[10] E. Solati, L. Dejam, D. Dorrnian, "Effect of laser pulse energy and wavelength on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles", *Optics & Laser Technology*, 58, 26-32, 2014.

[11] M. Karimipour, A. Khashabnia, M. Molaei, "Red luminescence of Zn /ZnO core-shell nanorods in a mixture of LTZA/Zinc acetate matrix: Study of

- [20] R. Ashraf, S. Riaz, Z.N. Kayani, S. Naseem, "Effect of Calcination on Properties of ZnO Nanoparticles", *Materials Today: Proceedings*, 2, 5468-5472, 2015.
- [21] M. R. Fadavieslam, H. Azimi-Juybari, M. Marashi, "Dependence of O₂, N₂ flow rate and deposition time on the structural, electrical and optical properties of SnO₂ thin films deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD)", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 921-930, 2016.
- [22] S. K. Mishra, R. K. Srivastava, S. G. Prakash, "ZnO nanoparticles: Structural, optical and photoconductivity characteristics", *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 1-6, 2012.
- [23] M. K. Debanath, S. Karmakar, "Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method", *Materials Letters*, 111, 116-119, 2013.
- [24] M. Biçer, İ. Şişman, "Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films", *Applied Surface Science*, 257, 2944-2949, 2011.
- [25] V. Ramasamy, G. Vijayalakshmi, "Effect of Zn doping on structural, optical and thermal properties of CeO₂ nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*, 85, 510-521, 2015.



Effect of Complexing Agents on Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Solvothermal Method

M. Malekiyan, M. R. Fadavieslam*, M. Ardyanian

School of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract: In this study, Zinc Oxide (ZnO) semiconductor nanoparticles were synthesized by solvo thermal method using Zinc nitrate as the precursor; the effect of different complexing agents as Urea, citric acid, ethylene glycol and ammonium fluoride on physical properties of nanoparticles was studied. Crystal structure and surface morphology of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). Results of XRD patterns describe the preferred peaks corresponding (100), (002), (101), (102), (110) and (103) planes with hexagonal wurtzite structure of Zinc Oxide. Nano crystallite sizes were calculated in the range of 14 to 32 nm. FESEM images show uniform shapes of the samples. Absorbance curves based on UV-Vis spectroscopy describe a shift in absorption edge. This shift could be attributed to change in Optical gap of the nanoparticles in the range of 2.13 to 2.95 eV. as a function of the kind of complexing agent.

Keywords: Zinc oxide nanoparticles, Solo thermal