

بررسی اثر ناخالصی منگنز بر روی نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده به روش تابش مایکروویو

مسعود کریمی پور* | علیرضا خشاب‌نیا | مهدی ملایی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، رفسنجان

چکیده

در این تحقیق، نانومیله‌های خالص اکسیدروی همراه با ناخالصی منگنز با روش مایکروویو سنتز شدند. نانومیله‌های تولید شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس مشخصه‌یابی شدند. خواص اپتیکی نانومیله‌ها به کمک طیف سنجی جذبی و نورتابی بررسی شدند. اثر غلظت‌های مختلف ناخالصی منگنز بر روی خواص اپتیکی نانومیله‌های اکسیدروی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهدات نورتابی نشان داد که نانومیله‌های خالص اکسیدروی دارای تابش سبز رنگ می‌باشند و زمانی که ناخالصی منگنز وارد ساختار اکسیدروی می‌شود، قله نورتابی به سمت طول موج‌های زرد جابه‌جا می‌شود و همچنین شدت نورتابی آن افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: اکسید روی، ناخالصی منگنز، مایکروویو، نورتابی، پراش پرتو ایکس.

بیوتیک را زمانی که هدف اندام‌های خاصی مانند مغز و کلیه‌ها قرار می‌گیرد، سبب می‌شود. در این میان اکسید روی ناخالص شده با فلز منگنز دارای پتانسیل بالایی برای تبدیل شدن به مواد چند منظوره با خاصیت مغناطیسی و ضد باکتریایی خوب دارد که آن را برای استفاده در بیولوژی و وسایل اسپینترونیک مناسب می‌سازد [۴]. در سال‌های اخیر خواص نورتابی اکسیدروی به دلیل امکان استفاده آن در دیودهای نوری و دیودهای لیزری بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. خواص اپتیکی نانو ساختارهای ناخالص شده‌ی اکسیدروی با از برخی از فلزها، آن‌ها را جهت کاربرد در دستگاه‌های اپتوالکترونیک بسیار مستعد کرده است. روش‌های مختلفی برای تولید نانو ساختارهای اکسیدروی وجود دارد از قبیل روش سل-ژل، هیدروترمال، رسوب بخار شیمیایی، هم رسوبی، رسوب‌دهی لیزر پالسی [۶ و ۵]. که این روش‌های ذکر شده معمولاً یا هزینه‌های بالایی دارند و یا زمان سنتز در آن‌ها بسیار طولانی است. اخیراً گزارشی [۷] توانستیم نانومیله‌های اکسید روی بدون ناخالصی را با روشی ارزان و سریع سنتز کنیم که در ادامه در این تحقیق ما توانستیم نانومیله‌های اکسیدروی با ناخالصی منگنز را با روش مایکروویو تولید کنیم که هم بسیار کم هزینه بوده و هم در یک زمان بسیار کوتاه در حد چند دقیقه عملیات سنتز انجام می‌گیرد.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

در این پژوهش تمام مواد از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. خواص نوری نانوذرات با طیف سنجی جذب و نورتابی با استفاده از دستگاه طیف سنج (UV-Vis (Avantes) با مشخصات (Ava Spec-2048 TEC) تعیین شده است. خواص ساختاری

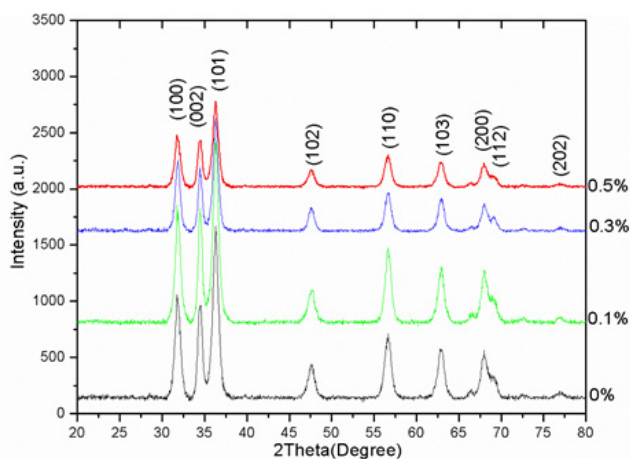
۱ مقدمه

اکسید روی، نیمه رسانایی با گاف انرژی مستقیم و پهن در حدود $3/37 \text{ eV}$ و انرژی بالای اکسیتون در دمای اتاق می‌باشد [۱]. اکسید روی دارای خواص بسیار خوبی از جمله رشد در دمای پایین، پایداری شیمیایی بالا و شفافیت در گستره نور مرئی می‌باشد که منجر به کار برد آن در دستگاه‌های ساطع کننده پرتو ماورای بنفش می‌گردد. استفاده آن در سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی نیز از دیگر کاربردهایش می‌باشد [۱]. نانو ذرات اکسید روی خاصیت ضد باکتریایی دارند و اکسید روی ناخالص شده با فلزات رسانا مانند نیکل [۲]، آهن [۳]، کروم، کبالت خاصیت مغناطیسی دارد، که نانوذرات مغناطیسی در مصارف پزشکی تحویل یک آنتی

اتمی در شبکه میزبان و تغییر ثابت شبکه و بنابراین باعث پهن شدگی طیف و کاهش شدت قله‌ها می‌شود [۸]. نتایج پراش پرتو x با نتایج گزارش اخیر ما [۷] و رحمتی و دیگران [۳] تطابق ساختاری نزدیکی دارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریخت نانوساختارها را چه با ناخالصی و چه بدون ناخالصی به صورت نانومیله‌های با توزیع اندازه یکنواخت قطر ۲۵ تا ۴۱ نانومتر و طول حدوداً یک میکرومتر نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهند که اعمال ناخالصی منگنز ریخت و هندسه نانوساختار اکسید روی را تغییر اساسی نمی‌دهند (شکل ۲).

جدول ۱ زاویه‌های مربوط به قله‌های ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی و دسته صفحات آن‌ها

دسته صفحات	زوایا در ساختار ورتسایت (°)
(۱۰۰)	۳۱/۶۶
(۰۰۲)	۳۴/۳۸
(۱۰۱)	۳۶/۲۵
(۱۰۲)	۴۷/۵۶
(۱۱۰)	۵۶/۵۹
(۱۰۳)	۶۲/۷۵
(۱۱۲)	۶۸/۹۱



شکل ۱ تصویر پراش پرتو ایکس نانورادهای اکسید روی که بیانگر ساختار هگزاگونال ورتسایت می‌باشد

نانوذرات با استفاده از طیف سنجی‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) با کمک دستگاه thermo nicolet 6700، الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از دستگاه d8 burker و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips EM 208 با ولتاژ شتاب ۲۰ KeV تعیین شده‌اند.

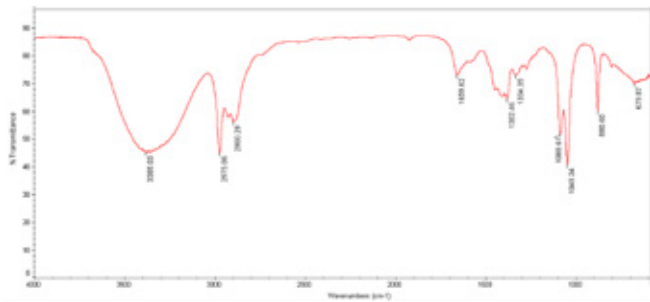
روش آزمایش

در این فرآیند از استات روی دوآبه به عنوان ماده مولد استفاده شده است. ابتدا ۰/۱ گرم استات روی را در ۴۰ سی‌سی اتانول ۹۹/۸٪ حل کرده و هم زده شد تا محلول کاملاً شفاف شود سپس ناخالصی منگنز را با استفاده از ماده اولیه نیترات منگنز با درصدهای مولی مختلف ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و صفر درصد نسبت به استات روی را به محلول اضافه کردیم. بعد از حل شدن منگنز، به محلول ۰/۰۵ گرم عامل پوششی پلی‌واینیل‌پی‌رولیدن (PVP) اضافه کرده و در نهایت از سدیم هیدروکسید به عنوان کاهنده استفاده کردیم. محلول را درون مایکروویو قرار داده و به مدت پنج دقیقه با توان ۳۶۰ وات تحت تابش قرار دادیم و یک محلول کلوئیدی سفید رنگ تشکیل شد.

۳ نتایج و بحث

تحلیل ساختاری

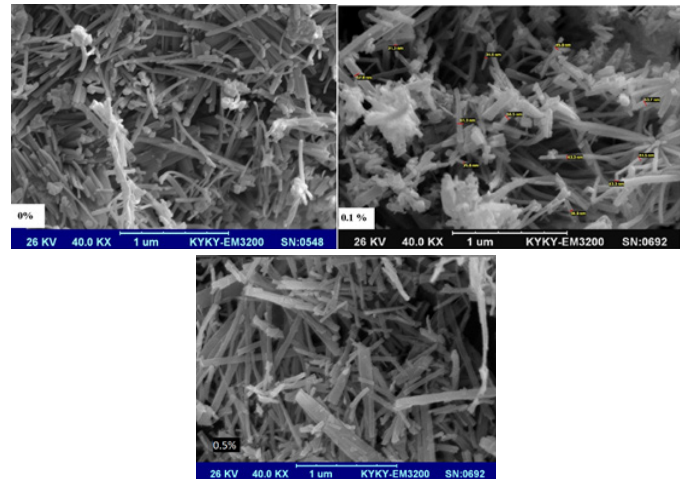
برای تعیین طرح پراش پرتو ایکس، برای آنالیز ساختاری نمونه‌ها، از دستگاه پرتو x با لامپ هدف مسی با طول موج استفاده شد. $\lambda = 1/\text{Å} 54.06$ استفاده شد. طرح پراش پرتو ایکس (شکل ۱) نشان می‌دهد که اعمال ناخالصی منگنز تغییر فازی در ساختار بلوری اکسید روی ایجاد نکرده که به نظر می‌رسد به خاطر پایین بودن غلظت ناخالصی منگنز است. طرح پراش پرتو ایکس مربوط به اعمال ناخالصی منگنز و نانومیله‌های اکسیدروی خالص در شکل ۱ آمده است که قله‌های مربوط به ساختار هگزاگونال ورتسایت در آن نمایان شده است. زوایای مربوط به ساختار هگزاگونال در جدول ۱ آمده است. مقایسه الگوهای پراش نشان می‌دهند که با ورود ناخالصی منگنز ابتدا شدت قله‌های پراش تا مقدار ناخالصی ۰/۱٪ افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر منگنز، کاهش می‌یابند که به دلیل افزایش تنش غیریکنواخت در ساختار ورتسایت می‌باشد. با ورود منگنز و جانشانی آن بجای اتم‌های روی در غلظت کم ناخالصی‌ها، تنش چشمگیر نمی‌باشد اما با افزایش آن میزان تنش افزایش یافته به دلیل تغییر فواصل



شکل ۴ طیف FTIR نانومیله های اکسیدروی که قله های مربوط به پیوندهای PVP و اکسیدروی در آن ظاهر شده اند.

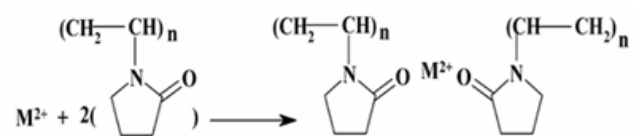
بررسی خواص نورتابی و جذب

خواص نورتابی مربوط به غلظت های مختلف ناخالصی منگنز در نانومیله های اکسیدروی مورد بررسی قرار گرفت نانومیله های خالص اکسیدروی در زیر لامپ نور فرابنفش با طول موج ۳۶۵ نانومتر از خود نورتابی سبز رنگی را نشان دادند که قله مربوط به آن همانطور که در نمودار شکل ۵ مشاهده می کنید در طول موج ۵۵۴ نانومتر است [۷]. با اعمال ناخالصی منگنز، جابه جایی قله نورتابی از طول موج های سبز به سمت طول موج های زرد همراه با افزایش شدت نورتابی مشاهده شد و قله نورتابی در طول موج ۵۶۴ نانومتر قرار گرفت (شکل ۵- چپ). نورتابی سبز رنگ به خاطر تهی جایگاه اکسیژن در ساختار اکسیدروی و نورتابی زرد رنگ به خاطر ترازهای عمقی است که در اثر وارد شدن منگنز در ساختار اکسیدروی ایجاد می شود که با نتیجه شیفت قرمز قله نورتابی برای ناخالصی منگنز و در ساختار مشابه سولفیدروی در گزارش ملایی و همکاران همخوانی دارد [۱۲]. همچنین شکل ۵- راست. نورتابی مربوط به نانومیله های اکسیدروی در مقادیر مختلف عامل پوششی پلی واینیل پیرولیدین همراه با ناخالصی ۰/۱ درصد مولی منگنز نشان می دهد، به بیشترین مقدار نورتابی مربوط به زمانی است که مقدار عامل پوششی ۰/۰۵ گرم می باشد. در شکل ۵ نیز تصویر نورتابی مربوط به نانومیله های اکسیدروی خالص و آلیاژ شده به منگنز به نمایش گذاشته شده، که تغییر رنگ نورتابی از رنگ سبز به رنگ زرد کاملاً مشخص است. شکل ۶. طیف جذب مربوط به نانومیله های اکسیدروی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می کنید با اعمال ناخالصی منگنز در طیف جذب یک جابه جایی آبی ایجاد شده است که بیانگر افزایش گاف نواری با اعمال ناخالصی می باشد.



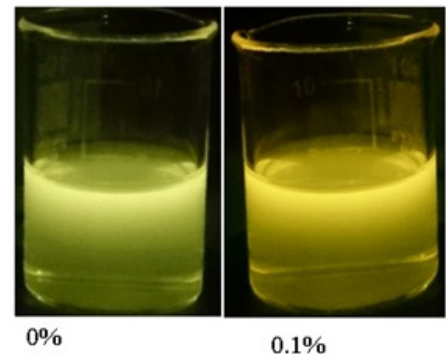
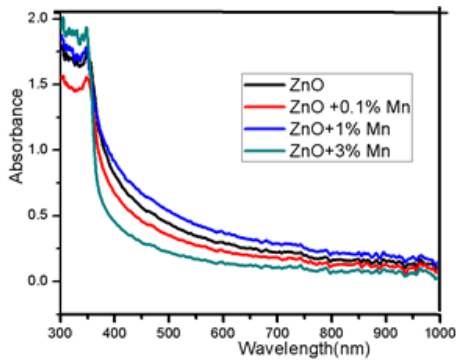
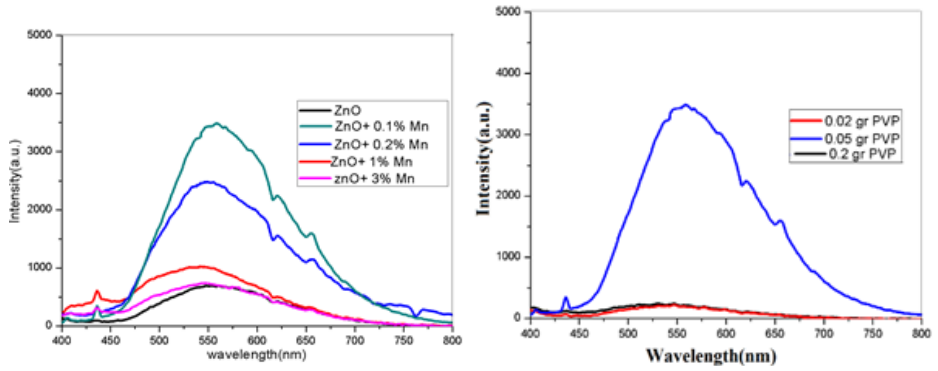
شکل ۲ تصویر SEM مربوط به نانومیله های اکسیدروی همراه با ناخالصی منگنز را نشان می دهد که ضخامت آن ها از ۲۵/۶ نانومتر تا ۴۱/۳ نانومتر متغیر است.

گزارشات مثبتی مبنی بر استفاده از PVP به عنوان هدایت کننده ساختار برای تشکیل یک فراورده مناسب و جود دارد. بر اساس این گزارشات PVP نقش مهمی در تعیین مورفولوژی دارد و احتمالاً سبب سازمان دهی نانو ساختارها به وسیله تشکیل یک ترکیب یون مثبت- PVP می شود و فرض شده که این ترکیب می تواند از رشد ذرات جلوگیری کند. شماتیکی از اساس مکانیزم احتمالی این ترکیب فرض شده در شکل ۳ آمده است. همانطور که مشاهده می کنید یون های فلزی که در اینجا یون های فلز روی هستند با قسمت اکسیژن دار PVP پیوند برقرار می کنند [۹]. بررسی طیف FTIR این نانومیله ها که در شکل ۴ آمده نیز نشان از برقراری پیوند بین عامل پوششی PVP و فلزروی می دهد. قله 3385 cm^{-1} مربوط به پیوند (H-O) از یک گروه هیدروکسیل است. قله هایی که حول $2900-1 \text{ cm}^{-1}$ هستند، یعنی قله های 2975 cm^{-1} و 2930 cm^{-1} با قله های مربوط به پیوند (N-H) همخوانی دارند. سایر قله ها از قبیل 1659 cm^{-1} ، 1382 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند متقارن (O=C) و پیوند (C-C) و دو قله 1088 cm^{-1} و 1049 cm^{-1} مربوط به پیوند (C-N) می باشند [۱۰] و در نهایت قله 679 cm^{-1} ، که مربوط به پیوند (Zn-O) هست [۱۱].



شکل ۳ طرح شماتیکی از تشکیل پیوند بین یون فلزروی با PVP که در آن نقش یون فلزروی را دارد [۸].

شکل ۵ (راست) طیف نورتابی نانوميله های اکسیدروی همراه با مقادير مختلف پلی واینیل پیرولیدین را نمایش می دهد (چپ) طیف نورتابی نانوميله های اکسیدروی همراه با غلظت های مختلف مولی ناخالصی منگنز در مقدار ۰.۰۵ گرم PVP.



شکل ۶ طیف جذب نانوميله های اکسیدروی همراه با غلظت های مختلف ناخالصی منگنز

شکل ۵ تصویر نورتابی سبز رنگ مربوط به نانوميله های اکسیدروی خالص و نورتابی زرد رنگ مربوط به نانوميله های اکسیدروی آلیبده شده با ۰.۱٪ مولی منگنز با طول موج تحریکی ۳۶۵ nm می باشد.

۴ نتیجه گیری

طیف XRD مؤید این است که ساختار شش گوشه اکسیدروی با ثابت شبکه های $a, b = 3.2 \text{ \AA}$ و $c = 5.2 \text{ \AA}$ به دست آمده. همچنین بررسی طیف لومینسانس برای غلظت های مختلف ناخالصی منگنز نشان داد که با افزایش غلظت ناخالصی چون نقص ها زیاد می شوند نورتابی کاهش پیدا می کند و حد بهینه ای که در آن بیشترین شدت نورتابی قابل مشاهده است برابر ۱/۰ درصد مولی منگنز به روی است.

مراجع

- [1] M. Karimipour, A. Mohammad-Sadeghipour, M. Molaei and M. Khanzadeh, "Rapid synthesis of white-light emissive ZnO nanorods using microwave assisted method" *Modern Phys. Lett. B*, vol. 29, pp.1-12, 2015.
- [2] K. Raja, P. S. Ramesh, D. Geetha," Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method " *Spectrochimica Acta Part A: Mol. &Bio. Spect.*, vol.120, pp.19-24, 2014.
- [3] A. Rahmati, A. Balouch Sirgani, M. Molaei, and M. Karimipour," Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by simple co-precipitation route", *Eur. Phys. J. Plus*. vol.129, pp.1-7, 2014.
- [4] K. Ravichandran, K. Karthika, B. Sakthivel, N. Jabena Begum, S. Snega, K. Swaminathan, V. Senthamilselvi, " Tuning the combined magnetic and antibacterial properties of ZnO nanopowders through Mn doping for biomedical applications", *J.MMM*, vol.358, pp.50-55, 2014.
- [5] L. W. Zhong, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858 Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications
- [6] Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska ,Teofil Jesionowski, *Materials* 2014, 7, 2833-2881"Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review"
- [7] M. Karimipour, M. Molaei, S. Allahyar, " Tunable luminescence of pure ZnO nanowires prepared by microwave irradiation in ethanol", *J Mater Sci: Mater Electron* 2016, vol. 27:pp. 4771–4776
- [8] M. Karimipour, J. M. Wikberg, N. Shahtahmasebi, M.Rezaee Rokn Abad, M. M. Bagheri-Mohagheghi, Peter Svedlindh, "Effect of Annealing Temperature on the Structural and Magnetic Properties of Co-Doped TiO₂ Nanoparticles via Complex-Polymer Sol–Gel Method" *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, pp.950-954, 2012.
- [9] M.A. Krimi, S. Haghdar Roozbahani , R. Asadiniya, A. Hatefi-Mehrjardi, M.H.Mashhadizadeh, R. Behjatmanesh-Ardakani, M. Mazloun-Ardakani, Hadi Kargar, S.M. Zebarjad,"Synthesis and Characterization of Nanoparticles and Nanocomposite of ZnO and MgO by Sonochemical Method and their Application for Zinc Polycarboxylate Dental Cement Preparation" *Int. Nano Lett.* vol. 1, pp.43-51, 2011.
- [10] M. Karimipour , E. Shabani, M. Molaei, "Microwave Synthesis of Oleylamine-capped Ag Nanoparticles in Aqueous Solution" *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*. Vol. 21, pp. 182-186, 2015.
- [11] Ziaul Raza Khan¹, Mohd Shoeb Khan, Mohammad Zulfequar, Mohd Shahid Khan" Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method " *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, PP. 340-345, 2011.
- [12] M. Molaei, A.Lotfiani, F. Karimimaskon, M. Karimipour, M. Khanzadeh" A simple one Step Thermochemical Approach for Synthesis of ZnS:Mn Nanocrystals (NCs) " *J. SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY AND SCIENCE*, vol. 14, , PP. 92-95, 2014.

Study of the Effect of Mn Doping on ZnO Nanorods Synthesized Using Microwave Irradiation

M. Karimipour | A. Khashabnia | M. Molaei

Department of Physics, Vali-E-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran

Abstract

In this study, pure and Mn-doped ZnO nanorods were synthesized by microwave method. The obtained nanorods were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The effect of different concentrations of cobalt on optical properties of ZnO nanorods was investigated. Photoluminescence observations showed that pure ZnO nanorods had green emission and the luminescence peak shifted to range of yellow color wavelengths and the intensity of luminescence increased, when Mn doped in ZnO structure.

Keywords

Zinc oxide; Mn-doping; Microwave; Photoluminescence; X-ray diffraction