

# سنتز سبز نانوذرات اکسید روی دوپ شده با طلا و تحلیل پراش پرتو ایکس به دو روش نمودار اندازه-کرنش و فرمول شرر

نادیا محمودی خطیر\*

گروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

**چکیده:** سنتز نانوذرات ZnAuO با استفاده از فرایند سل-ژل و به روش سبز انجام شد. افزودن ناخالصی با فرمول  $Zn_{1-x}Au_xO$  است که X برابر ۰،۰۳، ۰،۰۶، ۰،۰۹ و در نظر گرفته شده است. این ترکیبات به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد در کلسیناسیون ثابت باقی ماندند. ریخت‌شناسی و ساختار این نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. کاهش در پیک‌های شدت در الگوهای XRD نشان می‌دهد که اندازه‌های بلوری ZnO با افزایش غلظت طلا کاهش می‌یابد که می‌تواند مربوط به نقص‌هایی باشد که به دلیل وجود اتم‌های طلا در شبکه ZnO رخ می‌دهد. تصاویر TEM نانوذرات تک بلوری و نزدیک به کروی را بیان می‌کنند و با کاهش غلظت آلاینده، اندازه ذرات نمونه‌های دوپ شده کاهش می‌یابد. برای محاسبه کرنش شبکه و اندازه بلور از روش نمودار اندازه-کرنش (SSP) و فرمول شرر استفاده شد. تفاوت پیش‌بینی شده بین روش‌های SSP و شرر به این دلیل است که SSP سهم کرنش را در گسترش پیک محاسبه می‌کند، اما روش شرر نمی‌تواند این سهم کرنش را نشان دهد.

**واژگان کلیدی:** اکسید روی، سنتز سبز، نانوذره، زیست‌بسپار، روش سل-ژل.

\*n.khatir@alzahra.ac.ir

[۹ و ۱۰] فوق‌العاده است. همچنین، نانوذرات ZnO را می‌توان در آشکارسازهای نور فرابنفش (UV) به عنوان واحدهای کنترل استفاده کرد [۱۱]. با توجه به انرژی اتصال نانوذرات ZnO در دمای اتاق، یک انتقال برانگیخته امکان‌پذیر است. این امر منجر به کاهش ولتاژ مورد نیاز برای انتشار لیزر می‌شود. با این وجود، دارای پتانسیل نوترکیبی پرتویی بالایی از انتشار خود به خودی است. با تغییر در ساختار نانوذرات و افزودن ناخالصی ویژگی‌های متفاوتی از جمله خواص الکترونیکی و نوری ZnO را می‌توان تغییر داد. برخی ویژگی‌ها ZnO را برای کاربردهای متفاوت مانند زیست‌سازگاری، غیرسمی و مقرون‌به‌صرفه بودن

## ۱-مقدمه

اکسید روی (ZnO) بعنوان یکی از نانومواد پرکاربرد است که تغییرات گسترده‌ای در مشخصات میکرو و نانوالکترونیکی، الکتروشیمیایی، مغناطیسی و نوری آنها ایجاد کرده است [۱]. ZnO، با یک باند مستقیم بزرگ در دمای اتاق ۳،۲ الکترون ولت [۳، ۴]، با انرژی اتصال اکسایش زیاد (~۶۰ meV) است [۵]. افزون بر این، کاربرد آن برای طول موج کوتاه نوری (سبز یا سبز/آبی) [۶ و ۷]، حافظه سوئیچینگ مقاومتی (RRAM) [۸]، برچسب‌گذاری فلورسانس در زیست‌شناسی و پزشکی

[۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵] و داشتن سرعت اشباع  $10^7 \times 3,2$  سانتی متر بر ثانیه جذاب می‌کنند [۱۶]. روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات اکسید روی گزارش شده است که شامل میکروویو [۱۷]، آب-گرمایی [۱۸، ۱۹ و ۲۰]، سنتز احتراق، تجزیه در اثر حرارت، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۲۱ و ۲۲]، تجزیه در اثر حرارت [۲۳]، رسوب [۲۴ و ۲۵]، سنتز سوخت [۲۶] و سل-ژل [۲۷، ۲۸ و ۲۹] است. ویژگی‌های الکترونیکی کامل به اندازه، شکل، آلایدن، دوپینگ و ترکیب بستگی دارد.

افزون بر این، اندازه ذرات بلوری و strain relaxation dynamics به طور همزمان روی ویژگی‌های نانوساختار ZnO قابل توجه است. به طور قابل ملاحظه‌ای، ساختارهای الکترونیکی نانوذرات ZnO تحت تأثیر وجود نقص و اندازه کوانتومی آن‌ها و همچنین مواد ناخالص قرار می‌گیرند [۳۰، ۳۱ و ۳۲]. پس از آن، شعاع یونی مواد ناخالص با میزبان روی آن‌ها متفاوت است. تفاوت در اندازه بلورک در طول پارامترهای شبکه نیز قابل توجه است. به طور کلی، مقدار نقص واسطه در کرنش شبکه و تغییرات اندازه بلورک باعث گسترش در پیک‌های پراش می‌شود. افزون بر این، عدم تطابق شبکه یا کمبود مواد ناخالص باعث ایجاد کرنش شبکه می‌شود که در امتداد شبکه پخش می‌شود. بر این اساس، کرنش‌های شبکه از طریق جفت شدن الکترون-فونون منجر به تغییر موقعیت پیک و شدت آن می‌شود. کرنش غیریکنواخت باعث گستردگی پیک می‌شود و کرنش یکنواخت موقعیت پیک را تغییر می‌دهد [۳۳]. افزون بر این، ZnO به‌عنوان یک عنصر مهم برای توسعه فناوری در نظر گرفته می‌شود که ویژگی‌های نوری، الکتریکی و شیمیایی عالی را نشان می‌دهد که به طور گسترده به عنوان نیم رساناها [۳۴ و ۳۵] در دستگاه‌های امواج صوتی سطحی، الکترودهای شفاف، حسگرها، سلول‌های خورشیدی و دستگاه‌های پیزوالکتریک، فعالیت ضد باکتریایی و غیره عمل می‌کند [۳۶، ۳۷، ۳۸، ۳۹، ۴۰، ۴۱، ۴۲، ۴۳ و ۴۴].

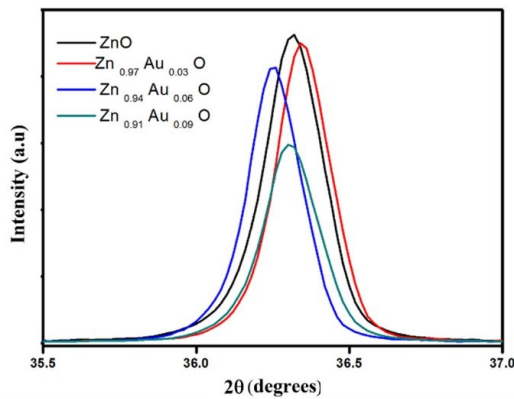
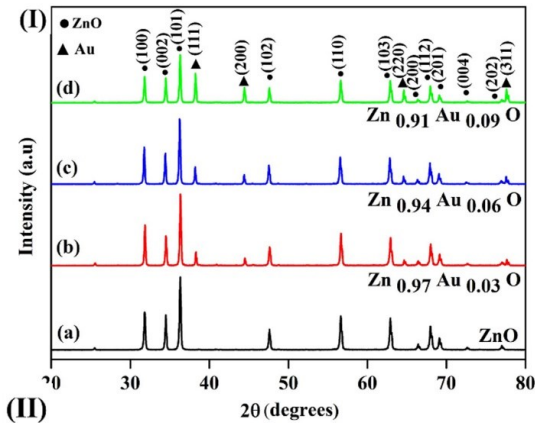
نانوذرات طلا به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، در زمینه‌های شیمی، مهندسی، زیست‌شناسی و پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذرات طلا دارای خواص منحصر به فردی مانند ویژگی‌های نوری و الکترونیکی وابسته به اندازه و شکل، نسبت سطح به حجم بالا، و سطوحی هستند که می‌توانند

به راحتی با لیگاندهای حاوی گروه‌های عاملی مانند تیول‌ها، فسفین‌ها و آمین‌ها اصلاح شوند [۴۵، ۴۶ و ۴۷]. در این مطالعه، نانوذرات  $Zn_{1-x}Au_xO$  در دمای اتاق با استفاده از روش سل-ژل در حضور زیست‌سپار ژلاتین با درصدهای متفاوت تهیه شد. برای جلوگیری از تجمع نانوذرات، ژلاتین در طول فرایند کلسینه کردن افزوده شد که به عنوان یک عامل بسپارش برای جلوگیری از رشد نانوذرات استفاده می‌شود. این نانوذرات با دوپینگ طلا ساخته می‌شوند تا تغییرات ساختار بلوری، اندازه و ریخت‌شناسی آنها مورد بررسی قرار گیرند. این تغییرات به دلیل آرایش در ذرات طلا ایجاد می‌شود.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱ سنتز نانوذرات ZnO

به منظور ایجاد نانوذرات ZnO دوپ شده با طلا به شکل  $Zn_{1-x}Au_xO$ ، مواد اولیه شامل تتراهیدرات نیترات روی  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، ژلاتین  $[n(R-1CO-NH_2)]$ ، اسید آمینه، نوع A، پورسین، تری‌هیدرات کلرید طلا (III)  $(HAuCl_4 \cdot 3H_2O)$  و آب مقطر استفاده می‌شود. مقدار دقیقی از روی و نیترات طلا در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل می‌شود تا دو گرم فرآورده نهایی تولید شود. از فرمول  $Zn_{1-x}Au_xO$  برای محاسبه مقدار نیترات‌ها استفاده می‌شود که در آن  $x = 0, 0,3, 0,6, 0,9$  است. ۴ گرم ژلاتین، به ۶۰ میلی لیتر به آهستگی و طی چند مرحله افزوده می‌شود. ژلاتین یک زیست‌سپار است و به عنوان عامل بسپارش و تثبیت کننده استفاده می‌شود. محلول به طور مداوم در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد تا انحلال کامل هم-زده شد و شفاف به نظر می‌رسد. سپس  $Zn^{2+}$  و  $Au^{3+}$  به محلول افزوده شدند. محیط آزمایش به طور مداوم در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت و در حال هم زدن نگه داشته شد. محلول نهایی ژل خالص، عسل مانند و چسبناک است. از طریق فرایند کلسینه کردن، مقدار کمی از ژل بر روی دیواره‌های داخلی یک بوته آلومینا بطور یکنواخت و نازک قرار داده می‌شود و سپس، در کوره‌ای قرار می‌گیرد که در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارت ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه به مدت دو ساعت کار می‌کند.



شکل ۱: (I) صفحه بلوری XRD از (a) ZnO، (b) Zn<sub>0.97</sub>Au<sub>0.03</sub>O، (c) Zn<sub>0.94</sub>Au<sub>0.06</sub>O و (d) Zn<sub>0.91</sub>Au<sub>0.09</sub>O NPs در چهار مرحله ارائه شده است، (II) قله های اصلی XRD طلا با غلظت های متفاوت

دو فاز تکامل و ساختار نانوذرات اکسید روی خالص و دوپ شده با طلا با استفاده از پراش پرتو ایکس (پراش سنج D5000) با تابش Cu-Kα1 (λ=1.540Å) در ۴۰ کیلو ولت و ۱۰۰ میلی آمپر اندازه گیری می شوند. محدوده اسکن ۲θ از ۰ تا ۴۰ درجه است. برای این کار از سرعت آهسته اسکن ۱.۲ %/min با وضوح ۰.۰۱۱ استفاده شد. افزون بر این، ما از TEM (میکروسکوپ الکترونی هیتاچی H-7100) برای تشخیص ریخت شناسی، اندازه و شکل سطح نانوذرات استفاده کردیم.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تحلیل ساختاری

پیک های XRD به عنوان نانوذرات ZnO دوپ شده با طلا در شکل ۱ (I) نشان داده شده است. هر دو پیک متفاوت طلا و ZnO به عنوان الگوهایی که به طور جداگانه نمایه می شوند مشاهده می شوند. الگوهای XRD نشان می دهند که اتم های طلا وارد ساختار ZnO شده اند. پیک های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) این ساختار جدید را تایید می کند. بنابراین، قله های طلایی متفاوت شبکه در کنار پیک های پراش اکسید روی در الگوبرداری XRD مشاهده می شود. پیک های پراش اکسید روی به ساختار wurtzite شش ضلعی (PDF Code: 00-001-1136) نسبت داده می شود که در آن قله طلا مربوط به ساختار مکعبی است (PDF Code: 00-001-1172). کاهش در پیک های شدت در الگوهای XRD نشان می دهد که اندازه های بلوری ZnO با افزایش غلظت طلا کاهش می یابد که می تواند مربوط به نقص هایی باشد که به دلیل وجود اتم های طلا در شبکه ZnO رخ می دهد، شکل ۱ (II).

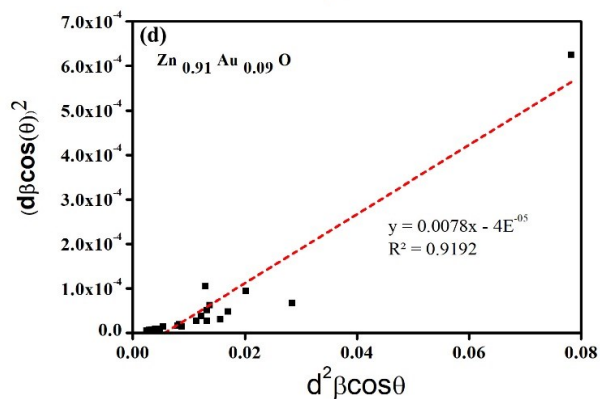
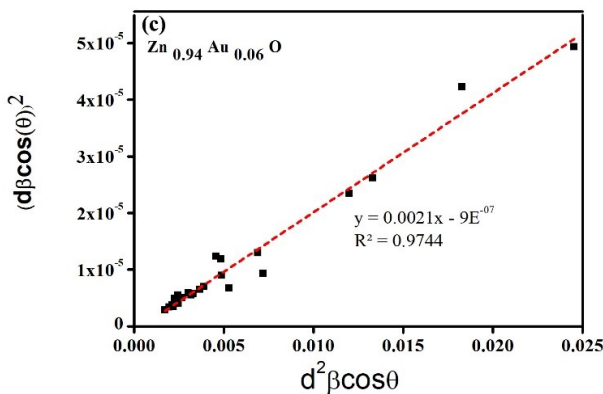
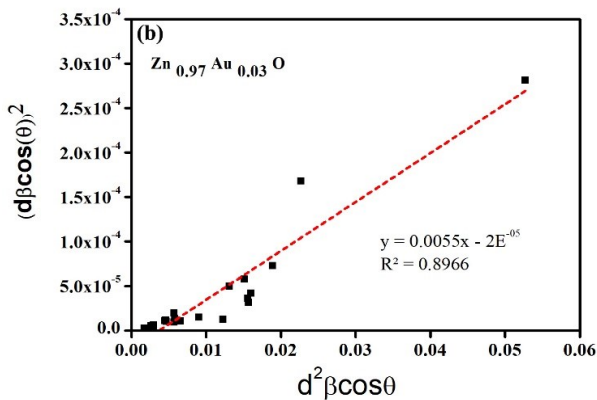
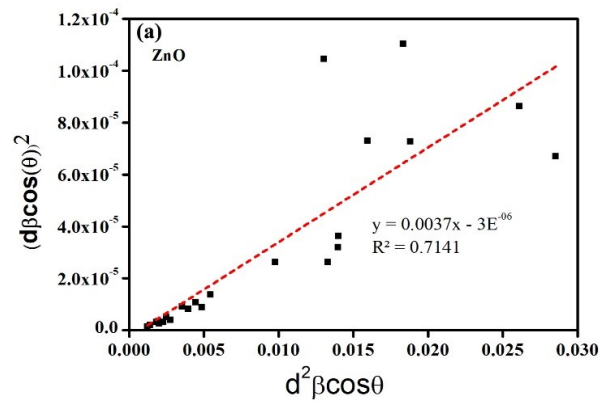
معادله براگ به صورت  $(\lambda = 2d \sin \theta)$  است. در این معادله d فاصله بین دو اندیس میلر (hkl) است که برای محاسبه پارامترهای شبکه استفاده می شود. این داده ها در جدول ۱ ارائه شده است، سایر پارامترها از معادله هندسه شبکه به دست آمده اند. برای ساختار شش ضلعی [۱] توسط:

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

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (2)$$

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2)}} \quad (3)$$

نشان می‌دهد که کرنش شبکه و اندازه بلورک از بریدگی و شیب  $y$  به دست می‌آید.



جدول ۱: ترکیبات متعدد پیک ZnO و دوپ های متفاوت آن با طلا، پارامترهای شبکه، ساختار بلوری و حجم آنها

ترکیب	$2\theta \pm 0.01$	hkl	$d_{hkl}(nm) = 0.000285$	ساختار	پارامتر شبکه (nm) $\pm 0.0005$	$V (\text{\AA}^3) \pm 0.0002$
ZnO	۳۱.۸۲۹۱	(۱۰۰)	۰.۲۸۱۱	شش وجهی	$a = 0.37465$	۰.۳۷۴۳۷
	۳۴.۹۸۸۴	(۰۰۲)	۰.۲۶۰۰		$c = 0.520112$	
Zn <sub>۰.۹۷</sub> Au <sub>۰.۰۳</sub> O	۳۱.۷۶۲۵	(۱۰۰)	۰.۲۸۱۷	شش وجهی	$a = 0.375313$	۰.۳۷۴۹۷
	۳۴.۴۳۷۳	(۰۰۲)	۰.۲۶۰۵		$c = 0.521016$	
Zn <sub>۰.۹۴</sub> Au <sub>۰.۰۶</sub> O	۳۱.۸۱۲۲	(۱۰۰)	۰.۲۸۱۳	شش وجهی	$a = 0.373818$	۰.۳۷۴۶۳
	۳۴.۴۸۶۵	(۰۰۲)	۰.۲۶۰۰		$c = 0.52015$	
Zn <sub>۰.۹۱</sub> Au <sub>۰.۰۹</sub> O	۳۱.۸۶۰۵	(۱۰۰)	۰.۲۸۰۸	شش وجهی	$a = 0.374438$	۰.۳۷۴۵۱
	۳۴.۵۱۶۵	(۰۰۲)	۰.۲۵۹۸		$c = 0.51971$	

آنالیز گسترش پیک XRD اندازه نانوبلورک را مورد ارزیابی قرار داده است. اندازه ها با معادله شرر:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (۴)$$

محاسبه می‌شوند که در آن  $D$  اندازه بلورک،  $K$  ثابت حدود  $0.94$  است،  $\lambda$  طول موج تابش است ( $1.54056 \text{\AA}$  برای تابش  $(Au-K\alpha)$ ،  $\beta$  عرض کامل در نیمه حداکثر (FWHM)، و  $\theta$  موقعیت اوج است. در این تحقیق از پیک پراش  $(100)$  با حداکثر شدت استفاده شده است. مقایسه اندازه تخمینی این دو روش در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است که معادله شرر برای تخمین اندازه دقیق نانوبلورک با محدودیت همراه است. به دلیل نقص یا آلودگی در شبکه، این فرمول نمی‌تواند کرنش شبکه فعلی را شمارش کند. با این حال، در مورد گسترش خط همسانگرد، ارزیابی بهتری وجود دارد که به آن روش کرنش اندازه (SSP) می‌گویند. اینکه وزن کمتری به داده‌های به دست آمده در زوایای بالا داده می‌شود را می‌توان از دیگر مزایای روش حاضر دانست. رابطه بین اندازه بلورک، کرنش و گسترش پیک با استفاده از [۴۸] محاسبه می‌شود:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{k}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (۵)$$

در این فرمول،  $k$  شبیه شکلی است که برای نانوذرات کروی شکل به عنوان  $3/4$  انتخاب شده است.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، برای تمام پیک های پراش ۲ درجه از ۲۰ تا ۸۰ درجه، یک نمودار بین در مقابل ایجاد می‌شود و یک اتصال خطی اعمال می‌شود. جدول ۲،

ترتیب	طرح کرنش اندازه					
	شُرر	D(nm)	$\varepsilon \times 10^3$	$Y \times 10^7$	$\sigma \times 10^7$	$u \times 10^4$
O	۷۱	۴۶	۲.۴۶	۳۶۰	۱۲.۴۸	۲۱.۶۱
1.97 Au <sub>0.03</sub> O	۷۰.۹	۴۶	۸.۹۴	۳۶۰	۲۲.۱۲	۱۴.۴۱
1.94 Au <sub>0.06</sub> O	۷۱	۲۵	۱.۹۰	۳۶۰	۶۸.۳۵	۶۴.۸۴
1.91 Au <sub>0.09</sub> O	۷۰.۹	۱۸	۱.۲۶	۳۶۰	۴۵.۵۷	۲۸.۸۲

### ۲-۳ تجزیه و تحلیل TEM

در این مطالعه، بر اندازه ذرات و ریخت شناسی نمونه های دوپ نشده و طلائی متمرکز شده است. یک میکروگراف TEM از نمونه های ZnO, Zn<sub>0.97</sub>Au<sub>0.03</sub>O, Zn<sub>0.94</sub>Au<sub>0.06</sub>O, Zn<sub>0.91</sub>Au<sub>0.09</sub>O در بزرگنمایی کم، که از هیستوگرام های اندازه ذرات مربوطه پشتیبانی می کند در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس سازگاری نتایج XRD، با کاهش غلظت آلاینده، اندازه ذرات نمونه های دوپ شده کاهش می یابد. افزون بر این، مشخص شد که ریخت شناسی ذرات تقریباً کروی است. اندازه نانوذرات ZnO, Zn<sub>0.97</sub>Au<sub>0.03</sub>O, Zn<sub>0.94</sub>Au<sub>0.06</sub>O و Zn<sub>0.91</sub>Au<sub>0.09</sub>O به ترتیب ۴۱±۱۲ نانومتر، ۳۱±۸ نانومتر، ۲۶±۱۰ و ۲۴±۷ نانومتر محاسبه شد.

شکل ۲: نمودار  $(d\beta\cos\theta)^2$  در برابر  $d^2\beta\cos\theta$  برای تمام نمونه های آماده شده. تنش شبکه از کرنش حاصله به قانون هوک،  $\sigma=Y\varepsilon$ ، که  $\sigma$  تنش و  $Y$  مدول یانگ است، به دست می آید. با این حال، اعتبار این رابطه خطی به نابعایی ها و کرنش های یکنواخت کوچک محدود می شود. روش SSP برای محاسبه ساختار شش ضلعی استفاده می شود، برای به کارگیری معادله (۶)، مدول یانگ به صورت زیر است [۴۹]:

$$Y_{hkl} = \frac{\left[ h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c}\right)^2 \right]^2}{s_{11} \left( h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + s_{33} \left(\frac{al}{c}\right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left( h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c}\right)^2} \quad (6)$$

در فرمول ۵، انطباق الاستیک  $s_{11}$  ZnO،  $s_{13}$ ،  $s_{33}$  و  $s_{44}$  مقادیر  $23.57 \times 10^{-12}$ ،  $7.858 \times 10^{-12}$ ،  $-2.206 \times 10^{-12}$ ،  $6.940 \times 10^{-12}$   $m^2N^{-1}$  هستند [۵۲]. مقدار به دست آمده از  $Y$  برای نانوذرات اکسید روی ۳۶۰ گیگا پاسکال است. افزون بر این، چگالی انرژی شبکه با استفاده از

$$u = \frac{\sigma^2}{2Y_{hkl}} = \frac{\varepsilon^2 Y_{hkl}}{2} \quad (7)$$

جدول ۲، نتایج روش های SSP و شرر را نشان می دهد. بیان می دارد که با افزایش غلظت ناخالص طلا، اندازه بلور نانوذرات بدست آمده از روش SSP و شرر کاهش می یابد. افزون بر این، سینتیک رشد بلور به طور جدی تحت تأثیر واکنش شیمیایی ماده ناخالص قرار می گیرد [۵۳]. به طور کلی، از آنجایی که طلا در مقایسه با روی واکنش شیمیایی کمتری دارد، اگر طلا به عنوان یک ماده ناخالص به ماتریس روی افزوده شود، سرعت رشد بلور و اندازه نانوذرات کاهش می یابد. تفاوت تخمین زده شده بین روش های SSP و شرر به این دلیل است که SSP سهم کرنش را در گسترش پیک محاسبه می کند، اما روش شرر نمی تواند این سهم کرنش را نشان دهد. به طور خلاصه، همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، ریخت شناسی رشد نانوذرات توسط اثر نقص طلا انجام می شود.

جدول ۲: نانوذرات ثابت الاستیک و اندازه وابسته به غلظت طلا

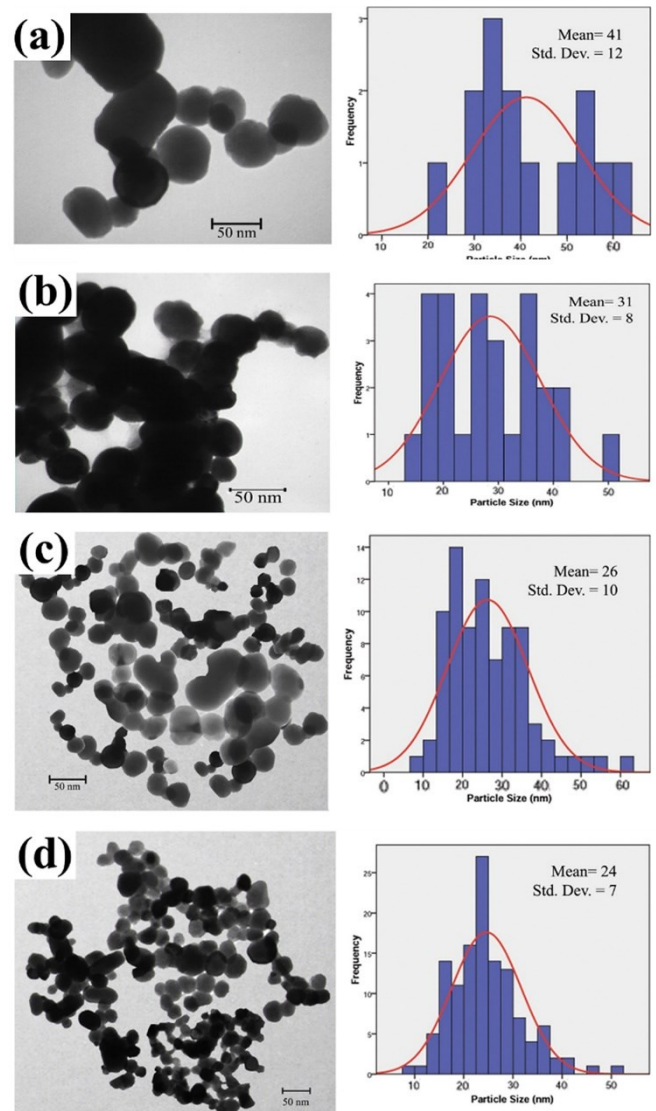
است که SSP سهم کرنش را در گسترش پیک محاسبه می کند، اما روش شرر نمی تواند این سهم کرنش را نشان دهد. ظاهراً چنین برهم کنش های کرنشی ناشی از نقص برای تقویت اکسایش قدرت نانوذرات اکسید روی مفید است [۲۹ و ۵۰].

## تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (Iran National Science Foundation: INSF) با شماره گرنت ۹۴۰۲۷۶۰۰ قدردانی می کند.

## مراجع

- [1] Pham, C.V., S. Repp, R. Thomann, M. Krueger, S. Weber, and E. Erdem. "Charge transfer and surface defect healing within ZnO nanoparticle decorated graphene hybrid materials", *Nanoscale*, 8, 9682-9687, 2016.
- [2] Sharma, D.K., S. Shukla, K.K. Sharma, and V. Kumar. "A review on ZnO: Fundamental properties and applications", *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [3] Hu, F., L. Tao, H. Ye, X. Li, and X. Chen. "ZnO/WSe 2 vdW heterostructure for photocatalytic water splitting", *Journal of Materials Chemistry C*, 7, 7104-7113, 2019.
- [4] Wu, H., H. Jile, Z. Chen, D. Xu, Z. Yi, X. Chen, J. Chen, W. Yao, P. Wu, and Y. Yi. "Fabrication of ZnO@ MoS2 nanocomposite heterojunction arrays and their photoelectric properties", *Micromachines*, 11, 189, 2020.
- [5] Galdámez-Martínez, A., G. Santana, F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, and A. Dutt. "Photoluminescence of ZnO nanowires: a review", *Nanomaterials*, 10, 857, 2020.



شکل ۳: TEM: (الف) ZnO، (ب) Zn<sub>0.97</sub>Au<sub>0.03</sub>O، (ج) Zn<sub>0.94</sub>Au<sub>0.06</sub>O و (د) Zn<sub>0.91</sub>Au<sub>0.09</sub>O NPs

## ۴- نتیجه گیری

نانوذرات Zn<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>O با غلظت های طلای متفاوت با استفاده از روش سل-ژل و دمای ۶۵۰ درجه سانتی-گراد برای کلسینه سازی تهیه و از نظر ساختاری مورد بررسی قرار گرفتند. الگوی XRD وقوع ساختار wurtzite نانوذرات Zn<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>O را نشان داد که فاقد هر گونه فاز پیروکلاست است. با اجرای تکنیک نمودار اندازه-کرنش و فرمول شرر، گسترش قابل توجه در پیک XRD محاسبه می شود. با افزایش غلظت طلا، اندازه نانوبلورک کاهش یافت. با توجه به اینکه طلا در مقایسه با روی واکنش شیمیایی کمتری دارد، سرعت رشد بلور و اندازه نانوذرات کاهش می یابد. تفاوت تخمین زده شده بین روش های SSP و شرر به این دلیل

time grown by chemical vapor deposition technique”, *Semiconductor Science and Technology*, 33, 125012, 2018.

[12] Abbasi, B.H., M. Shah, S.S. Hashmi, M. Nazir, S. Naz, W. Ahmad, I.U. Khan, and C. Hano. “Green bio-assisted synthesis, characterization and biological evaluation of biocompatible ZnO NPs synthesized from different tissues of milk thistle (*Silybum marianum*)”, *Nanomaterials*, 9, 1171, 2019.

[13] Dincă, V., A. Mocanu, G. Isopencu, C. Busuioc, S. Brajnicov, A. Vlad, M. Icriverzi, A. Roseanu, M. Dinescu, and M. Stroescu. “Biocompatible pure ZnO nanoparticles-3D bacterial cellulose biointerfaces with antibacterial properties”, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 3521-3533, 2020.

[14] Theerthagiri, J., S. Salla, R. Senthil, P. Nithyadharseni, A. Madankumar, P. Arunachalam, T. Maiyalagan, and H.-S. Kim. “A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications”, *Nanotechnology*, 30, 392001, 2019.

[15] Huaxu, L., W. Fuqiang, Z. Dong, C. Ziming, Z. Chuanxin, L. Bo, and X. Huijin. “Experimental investigation of cost-effective ZnO nanofluid based spectral splitting CPV/T system”, *Energy*, 194, 116913, 2020.

[16] Burke-Govey, C.P., ZnO nanowires and their application in field-effect transistors. 2018, Victoria University of Wellington.

[17] Mohammadi, E., M. Aliofkhazraei, M. Hasanpoor, and M. Chipara. “Hierarchical and complex ZnO nanostructures by microwave-assisted synthesis: morphologies, growth

[6] Wang, Y., J. Song, H. Zhang, X. Zhang, G. Zheng, J. Xue, B. Han, X. Meng, F. Yang, and J. Li. “High optoelectronic performance of ZnO films co-doped with ternary functional elements of F, Al and Mg”, *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153688, 2020.

[7] Bouziani, I., M. Kibbou, Z. Haman, Y. Benhouria, I. Essaoudi, A. Ainane, and R. Ahuja. “Electronic and optical properties of ZnO nanosheet doped and codoped with Be and/or Mg for ultraviolet optoelectronic technologies: density functional calculations”, *Physica Scripta*, 95, 015804, 2019.

[8] Zheng, P., B. Sun, Y. Chen, H. Elshekh, T. Yu, S. Mao, S. Zhu, H. Wang, Y. Zhao, and Z. Yu. “Photo-induced negative differential resistance in a resistive switching memory device based on BiFeO<sub>3</sub>/ZnO heterojunctions”, *Applied Materials Today*, 14, 21-28, 2019.

[9] Zhao, D., Z. Wu, J. Yu, H. Wang, Y. Li, and Y. Duan. “Highly sensitive microfluidic detection of carcinoembryonic antigen via a synergetic fluorescence enhancement strategy based on the micro/nanostructure optimization of ZnO nanorod arrays and in situ ZIF-8 coating”, *Chemical Engineering Journal*, 383, 123230, 2020.

[10] Lee, S.-C., H.-H. Park, S.-H. Kim, S.-H. Koh, S.-H. Han, and M.-Y. Yoon. “Ultrasensitive fluorescence detection of alzheimer’s disease based on polyvalent directed peptide polymer coupled to a nanoporous ZnO nanoplatfom”, *Analytical chemistry*, 91, 5573-5581, 2019.

[11] Saroj, R.K., S. Deb, and S. Dhar. “n-ZnO/p-GaN heterojunction ultraviolet (UV) photo detectors with high responsivity and fast response

and M. Maaza. "Synthesis and characterization of ZnO–CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation", *Journal of semiconductors*, 39, 033001, 2018.

[24] Adam, R.E., G. Pozina, M. Willander, and O. Nur. "Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH", *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 32, 11-18, 2018.

[25] Anitha, S. and S. Muthukumaran. "Structural, optical and antibacterial investigation of La, Cu dual doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method", *Materials Science and Engineering: C*, 108, 110387, 2020.

[26] Shkir, M., B. Palanivel, A. Khan, M. Kumar, J.-H. Chang, A. Mani, and S. AlFaify. "Enhanced photocatalytic activities of facile auto-combustion synthesized ZnO nanoparticles for wastewater treatment: An impact of Ni doping", *Chemosphere*, 291, 132687, 2022.

[27] Sabbagh, F., K. Kiarostami, N.M. Khatir, S. Rezaia, I.I. Muhamad, and F. Hosseini. "Effect of zinc content on structural, functional, morphological, and thermal properties of kappa-carrageenan/NaCMC nanocomposites", *Polymer Testing*, 93, 106922, 2021.

[28] Sabbagh, F., K. Kiarostami, N. Mahmoudi Khatir, S. Rezaia, and I.I. Muhamad. "Green synthesis of Mg<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>O nanoparticles for the fabrication of κ-Carrageenan/NaCMC hydrogel in order to deliver catechin", *Polymers*, 12, 861, 2020.

mechanism and classification", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43, 475-541, 2018.

[18] Basnet, P. and S. Chatterjee. "Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review", *Nano-Structures & Nano-Objects*, 22, 100426, 2020.

[19] Gerbreders, V., M. Krasovska, E. Sledevskis, A. Gerbreders, I. Mihailova, E. Tamanis, and A. Ogurcovs. "Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change", *CrystEngComm*, 22, 1346-1358, 2020.

[20] Agarwal, S., P. Rai, E.N. Gatell, E. Llobet, F. Güell, M. Kumar, and K. Awasthi. "Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292, 24-31, 2019.

[21] Saini, S., P. Mele, T. Oyake, J. Shiomi, J.-P. Niemelä, M. Karppinen, K. Miyazaki, C. Li, T. Kawaharamura, and A. Ichinose. "Porosity-tuned thermal conductivity in thermoelectric Al-doped ZnO thin films grown by mist-chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 685, 180-185, 2019.

[22] Vallejos, S., I. Gràcia, T. Lednický, L. Vojkuvka, E. Figueras, J. Hubálek, and C. Cané. "Highly hydrogen sensitive micromachined sensors based on aerosol-assisted chemical vapor deposited ZnO rods", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 268, 15-21, 2018.

[23] Saravanakkumar, D., S. Sivaranjani, K. Kaviyarasu, A. Ayeshamariam, B. Ravikumar, S. Pandiarajan, C. Veeralakshmi, M. Jayachandran,



semiconductor photocatalysts: A review”, *Frontiers of Materials Science*, 13, 1-22, 2019.

[36] Nguyen, V.H., J. Resende, D.T. Papanastasiou, N. Fontanals, C. Jiménez, D. Muñoz-Rojas, and D. Bellet. “Low-cost fabrication of flexible transparent electrodes based on Al doped ZnO and silver nanowire nanocomposites: impact of the network density”, *Nanoscale*, 11, 12097-12107, 2019.

[37] Lee, B.R., J.S. Goo, Y.W. Kim, Y.-J. You, H. Kim, S.-K. Lee, J.W. Shim, and T.G. Kim. “Highly efficient flexible organic photovoltaics using quasi-amorphous ZnO/Ag/ZnO transparent electrodes for indoor applications”, *Journal of Power Sources*, 417, 61-69, 2019.

[38] Bhati, V.S., M. Hojamberdiev, and M. Kumar. “Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review”, *Energy Reports*, 6, 46-62, 2020.

[39] Wibowo, A., M.A. Marsudi, M.I. Amal, M.B. Ananda, R. Stephanie, H. Ardy, and L.J. Diguna. “ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications”, *RSC advances*, 10, 42838-42859, 2020.

[40] Consonni, V. and A.M. Lord. “Polarity in ZnO nanowires: a critical issue for piezotronic and piezoelectric devices”, *Nano Energy*, 83, 105789, 2021.

[41] Abebe, B., E.A. Zereffa, A. Tadesse, and H. Murthy. “A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: Mechanisms and microscopic investigation”, *Nanoscale research letters*, 15, 1-19, 2020.

[29] Mahmoudi Khatir, N., Z. Abdul-Malek, A.K. Zak, A. Akbari, and F. Sabbagh. “Sol-gel grown Fe-doped ZnO nanoparticles: antibacterial and structural behaviors”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78, 91-98, 2016.

[30] Ashour, A., A.I. El-Batal, M.A. Maksoud, G.S. El-Sayyad, S. Labib, E. Abdeltwab, and M. El-Okr. “Antimicrobial activity of metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel technique”, *Particuology*, 40, 141-151, 2018.

[31] Maleki, A., N. Hosseini, and A. Taherizadeh. “Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process”, *Ceramics International*, 44, 8576-8581, 2018.

[32] Bethke, K., S. Palantöken, V. Andrei, M. Roß, V.S. Raghuvanshi, F. Kettmann, K. Greis, T.T. Ingber, J.B. Stückrath, and S. Valiyaveetil. “Functionalized cellulose for water purification, antimicrobial applications, and sensors”, *Advanced Functional Materials*, 28, 1800409, 2018.

[33] Ramgir, N.S., Y.K. Hwang, I.S. Mulla, and J.-S. Chang. “Effect of particle size and strain in nanocrystalline SnO<sub>2</sub> according to doping concentration of ruthenium”, *Solid State Sciences*, 8, 359-362, 2006.

[34] Jung, H.J., R. Koutavarapu, S. Lee, J.H. Kim, H.C. Choi, and M.Y. Choi. “Enhanced photocatalytic degradation of lindane using metal-semiconductor Zn@ ZnO and ZnO/Ag nanostructures”, *Journal of Environmental Sciences*, 74, 107-115, 2018.

[35] Kumari, V., A. Mittal, J. Jindal, S. Yadav, and N. Kumar. “S-, N-and C-doped ZnO as

- [49] Zhang, J.-M., Y. Zhang, K.-W. Xu, and V. Ji. "General compliance transformation relation and applications for anisotropic hexagonal metals", *Solid State Communications*, 139, 87-91, 2006.
- [50] Pala, R.G.S. and H. Metiu. "Modification of the oxidative power of ZnO (1010) surface by substituting some surface Zn atoms with other metals", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 8617-8622, 2007.
- [42] da Silva, B.L., B.L. Caetano, B.G. Chiari-Andréo, R.C.L.R. Pietro, and L.A. Chiavacci. "Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: Influence of size and surface modification", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 177, 440-447, 2019.
- [43] Shen, J., S. Fu, R. Su, H. Xu, F. Zeng, C. Song, and F. Pan. "Systematical study of the basic properties of surface acoustic wave devices based on ZnO and GaN multilayers", *Electronics*, 10, 23, 2020.
- [44] Fu, S., W. Wang, L. Qian, Q. Li, Z. Lu, J. Shen, C. Song, F. Zeng, and F. Pan. "High-frequency surface acoustic wave devices based on ZnO/SiC layered structure", *IEEE Electron Device Letters*, 40, 103-106, 2018.
- [45] Giljohann, D.A., D.S. Seferos, W.L. Daniel, M.D. Massich, P.C. Patel, and C.A. Mirkin. "Gold nanoparticles for biology and medicine", *Spherical Nucleic Acids*, 55-90, 2020.
- [46] Darabdhara, G., M.R. Das, S.P. Singh, A.K. Rengan, S. Szunerits, and R. Boukherroub. "Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: synthesis and application in diagnostics and therapeutics", *Advances in colloid and interface science*, 271, 101991, 2019.
- [47] Liu, Y., Q. Chen, D.A. Cullen, Z. Xie, and T. Lian. "Efficient hot electron transfer from small Au nanoparticles", *Nano Letters*, 20, 4322-4329, 2020.
- [48] Zak, A.K., W.A. Majid, M.E. Abrishami, and R. Yousefi. "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods", *Solid State Sciences*, 13, 251-256, 2011.

## Facile green synthesis of Au-doped ZnO nanoparticles prepared and X-ray analysis by Scherrer and size-strain plot methods

Nadia Mahmoudi Khatir\*

Department of Biotechnology, Faculty of Biological Science, Alzahra University, Tehran, Iran

**Abstract:** Synthesizing of ZnAuO Nanoparticle is made using the sol-gel process. The sol-gel process is a friendly and green synthesis technique in gelatin media. This formula is  $Zn_{1-x} Au_xO$ , which x is equal 0.0, 0.03, 0.06 and 0.09. This component, for 2 hours, remained at fixed calcination at 650 °C temperature. Morphology and structure of these NPs were investigated utilizing transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). The decrease in intensity peaks in XRD patterns shows that the ZnO crystalline sizes decreased as the Au concentration increases that can be related to defects that occur due to the presence of Au atoms in ZnO lattice. TEM images express mono-crystalline, closely spherical NPs. By decreasing dopant concentration, the particle size of the doped samples decreases. The single crystalline nature of the samples also proved by XRD patterns, and that exhibits the hexagonal wurtzite phase. Size-strain plot (SSP) method and the Scherrer formula were used to calculate lattice strain and crystallite size. The estimated difference between SSP and Scherrer methods is because SSP calculates the strain contribution on the peak broadening, but the Scherrer method cannot demonstrate this strain contribution.

**Keywords:** ZnO, green synthesis, nanoparticle, Biopolymer, Sol-gel method