

مروری بر انواع روش های سنتز نانو ساختارهای اکسید روی

مژده غلامی، تورج عباد زاده

پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده

اکسید روی یک ترکیب نیمه رسانا با باند ممنوعه (۳/۴ eV) می باشد، که دارای ساختار شش گوشه پایدار است. وجود چنین ویژگی هایی، کاربرد ZnO را در ابزارهای نوری، وریستورها و سنسورهای گازی افزایش داده است. خواص جالبی از قبیل نیمه هادی، پیزوالکتریک و پیروالکتریک اکسید روی توجه زیادی را بر روی سنتز کردن و ویژگی این مواد متمرکز نموده است. لذا این مقاله به بررسی روش های مختلف تولید ZnO و بطور خاص به روش های سنتز: VLS، VS، VLS، سل ژل، هیدروترمال و تولید نانو کریستال های ZnO با استفاده از امواج مایکروویو و بررسی خواص آن می پردازد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات، سنتز نانو ذرات، اکسید روی.

Gholami_mozhdeh@yahoo.com

۱- مقدمه

CO و CO₂ دوباره وارد واکنش شده و در نانوکریستال های ZnO منتج میشود. مزیت این روش مربوط به استفاده از گرافیت است زیرا باعث کاهش دمای تجزیه ZnO میشود. با تغییر مکانیسم های شکل گیری نانوساختار، پروسه چگالش از فاز بخار به دو گروه: (۱) پروسه VS (Vapor-solid) بدون حضور کاتالیست و (۲) پروسه VLS (Vapor-liquid-solid) درحضور کاتالیست طبقه بندی می شود. سنتزهایی که از پروسه VS استفاده میکنند توانایی تولید نانوساختارهای گوناگونی مانند نانوسیم ها، نانومیل ها نانونوارها و دیگر ساختارهای پیچیده را دارند. در یک نوع از پروسه VS، نانوساختار پیچیده ZnO مانند نانومارپیچ ها و نانونوارها بوسیله Kong و همکارانش سنتز شده است. (شکل ۱ a,b)

در این پروسه پودر ZnO در دمای حدود ۱۳۵۰ °C به Zn²⁺ و O²⁻ تجزیه میشود، سپس نانو ساختارها تحت گاز حامل آرگون، در یک زیر لایه آلومینا در حدود ۴۰۰-۵۰۰ °C ته نشین خواهد شد. در شکل ۱c برتیب نانوساختارهای ZnO که بوسیله Ren و همکارانش گزارش شده است نمایش داده شده اند. این نانو ساختارها بوسیله گرم کردن پودر مخلوط شده ZnO و In₂O₃ و گرافیت در دمای ۸۷۰-۸۲۰ °C رشد داده شده اند. Yao و همکارانش برای رشد نانوسیم ها، نانورویان ها و نانومیل ها روش ساده ای را گزارش کرده اند. در این روش در حالیکه پودر با گرافیت مخلوط شده است در درجه حرارت ۱۱۰۰ °C گرم میشود. سپس نانوساختارها پس از خنک شدن درحالیکه بشکل میله های میخ شکل ZnO بر روی دیواره کوره شکل گرفته اند یافت می شوند. (شکل ۱ d)

درکنار نانوسیم ها، نانونوارها و نانومیل ها، دیگر نانوساختارهای پیچیده ZnO مانند نانولوله ها و نانوپروانه ها نیز توجه زیادی را جلب میکند. از زمان کشف نانولوله کربن، چندین روش برای رشد دادن نانولوله های ZnO گزارش شده است. در یک فرایند اکسیداسیون تر، پودرهای Zn و ZnO با یکدیگر مخلوط شده و تا بالاتر از ۱۳۰۰ °C در جریان آرگون با یک مقدار آب لازم که در یک ظرف شیشه ای بالای مواد منبع نگهداشته شده بود حرارت داده شد. شکل ۲a نانولوله سنتز شده ZnO با قطر ۱۰۰-۳۰۰ nm را نشان می دهد. نتایج عبور میکروسکوپی (HRTEM) ضخامت دیواره لوله را ۱۰-۴ nm مشخص می کند. از طریق فرایند VS رشد نانوپروانه ها نیز میسر است. Wan و همکارانش یک روش سریع گرم کردن قرص روی را در دمای ۹۰۰ °C گزارش می کند. (شکل ۲ b)

نانو ذرات رایج ترین عناصر در علم و فناوری نانو بوده و خواص جالب توجه آنها باعث شده است که کاربردهای متنوعی در صنایع شیمیایی، پزشکی، دارویی، الکترونیک و کشاورزی داشته باشند. با توجه به ترکیب شیمیایی، این ذرات به انواع فلزی، سرامیکی، پلیمری و نیمه هادی تقسیم می شوند. برای تولید نانوذرات روش های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش ها اساسا به سه گروه تقسیم میشوند که عبارتند از: فرایندهای حالت جامد- سنتز شیمیایی و چگالش از فاز بخار، که دو روش اخیر در ساخت نانوذرات ZnO کاربرد بیشتری دارد که در این جزوه برخی از روش هایی که در این دو گروه قرار می گیرند بررسی می شود.

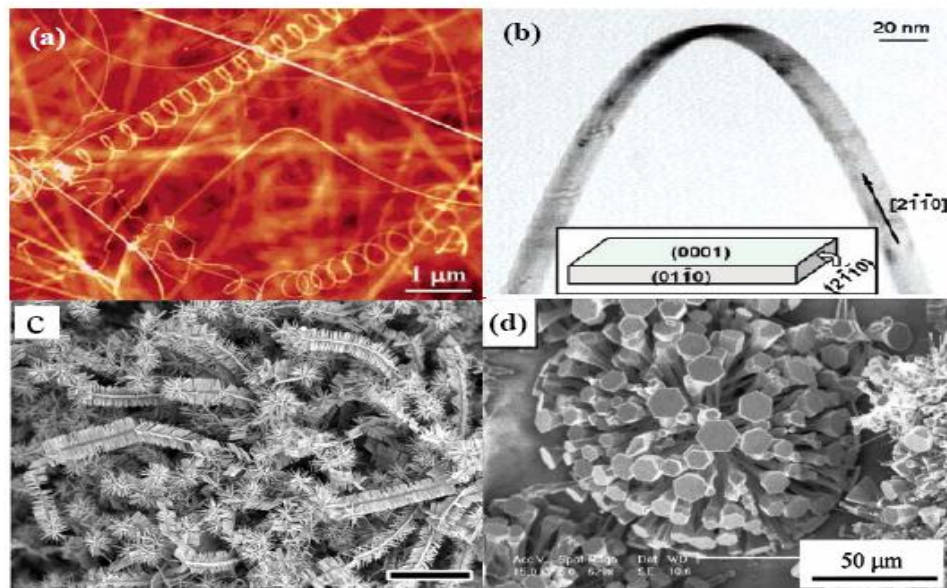
۲- روش های سنتز نانو ذرات اکسید روی

متداول ترین روش های سنتز نانو ذرات و فیلم نازک های اکسید روی شامل (۱) چگالش از فاز بخار، (۲) سنتز شیمیایی است که در ذیل به شرح آن می پردازیم:

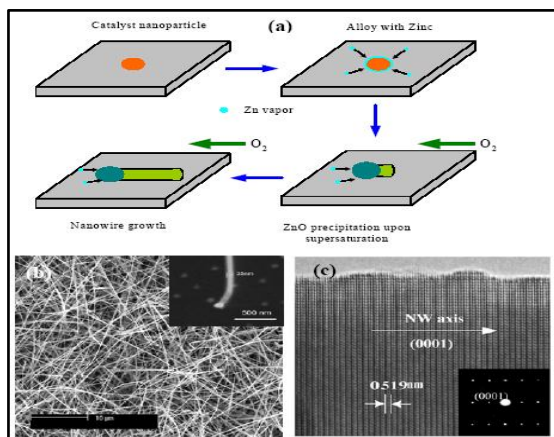
۲-۱- چگالش از فاز بخار

روش چگالش از فاز بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه های نانومتری است که بصورت پودر ته نشین می شوند. در چنین پروسه ای، Zn و اکسیژن یا مخلوط گازی اکسیژن که با چیزهای دیگری فعال شده است منتقل شده و نانوساختار ZnO را شکل می دهد. برای تولید بخار Zn و O چندین روش وجود دارد که دکامپوزیت ZnO اگرچه به درجه حرارت های بسیار بالا (۱۴۰۰-۱۶۰۰ °C) نیاز دارد لیکن یک روش ساده و مستقیم است.

روش مستقیم دیگر حرارت دادن پودر Zn تحت جریان اکسیژن است، در این روش درجه حرارت رشد دادن کمتر از ۷۰۰-۵۰۰ °C است اما نسبت بین فشار بخار Zn و فشار اکسیژن بایستی دقیقاً کنترل شود تا اینکه منجر به ایجاد نانو ساختار مطلوب ZnO شود. زیرا مشاهده شده است تغییر این نسبت باعث تغییر زیادی روی مورفولوژی نانوساختار می شود. در روش های غیرمستقیم برای تهیه بخار Zn شامل فاز بخار همبافت فلز-آلی، در هر ترکیب فلز-آلی Zn (برای مثال دی اتیل روی)، از جریان اکسیژن یا جریان N₂O استفاده میشود. همچنین در روش کربوترمال بطور وسیعی از مخلوط ZnO با پودر گرافیت بعنوان یک ماده منبع استفاده می شود. گرافیت ZnO را در دمای حدود ۸۰۰-۱۱۰۰ °C به شکل Zn و بخارات CO₂، CO تغییر میدهد. سپس Zn،

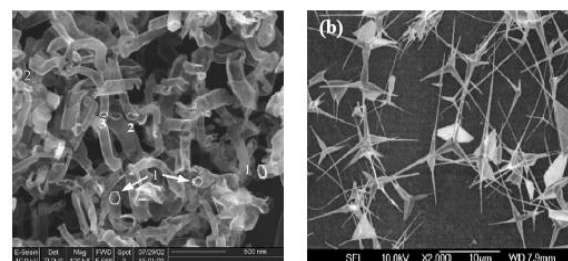


شکل ۱. (a) تصویر SEM از ساختار نانوماریچ ZnO رشد یافته از پروسه VS. (b) تصویر TEM نانونوار ZnO رشد یافته از طریق پروسه VLS. (c) تصویر SEM از ساختارهای متصل ZnO ساخته شده بوسیله یک نوع روش چگالش (d) میله های میخ شکل ZnO.



شکل ۲. (a) شکل شماتیک از پروسه VLS. (b) تصویر SEM از نانوسیم های رشد یافته از طریق پروسه VLS که به شکل یک نانوسیم ZnO با قطر ۲۵ nm است که با نانو ذرات Au پایان می یابد. (c) تصویر بسیار واضح TEM از نانوسیم های ZnO که جهت رشد را در امتداد [۰۰۰۱] نشان می دهد.

نقشه میکروگراف SEM نمایش می دهد که نانوسیم ZnO با یک نانوذره طلا خاتمه می یابد، که نشان واضحی از پروسه VLS است. مطالعه (HRTEM) (شکل ۳) نشان می دهد که رشد نانوسیم ها در امتداد جهت [۰۰۰۱] جاییکه انرژی همبافت کمترین است می باشد. در مکانیزم VLS، قطر نانوسیم ها با استفاده از سایزهای مختلف کاتالیست های نانوذرات تغییر می یابد. در خاتمه یادآور می شود که روش های چگالش از فاز بخار بطور وسیعی به کار گرفته شده و منجر به تشکیل نانو ساختارهایی با کیفیت بالا شده اند ولی گران هستند و انرژی زیادی مصرف می کنند. [۲]



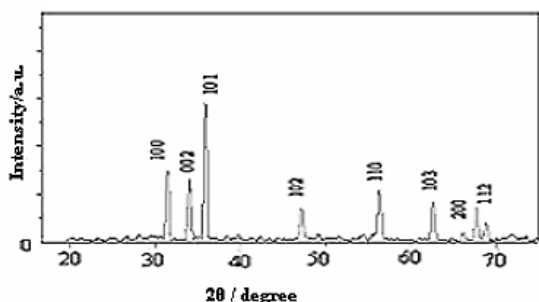
شکل ۳. (a) تصویر SEM نانو لوله های رشد یافته بر روی اکسیداسیون تر. (b) نانو پروانه های ZnO شکل یافته بوسیله حرارت دادن قرص روی در ۹۰۰ °C.

گرچه در فرایند VS نانوساختارهای مختلفی بوسیله چگالش مستقیم از فاز بخار تولید می شوند لیکن این روش کنترل کمتری را روی هندسه و آرایش جهت دقیق نانو ساختارهای ZnO می سازد. درحالیکه در فرایند VLS که نانو ذرات گوناگونی مانند Cu, Co, Sn و غیره بعنوان کاتالیست استفاده می شوند، قطره آلیاژیوتکتیک بروی مکان های کاتالیست شکل گرفته و در ادامه بعلت به فوق اشباع رسیدن این قطرات مایع، جوانه زنی و رشد نانوسیم های ZnO جامد اتفاق می افتد. ادامه رشد نانوسیم ها در فصل مشترک این نانوسیم ها و این قطرات، کاتالیست را بطور مداوم به سمت بالا هل می دهد. بنابراین، چنین روش رشد دادن بطور ذاتی مکان مشخص جوانه زنی را در مکان کاتالیست امکان پذیر می سازد. در یک پروسه سنتز VLS پودر Zn بعنوان ماده منبع مورد استفاده قرار می گیرد و زیرلایه ای که نانو ذرات طلا به قطر حدود ۳۰ nm روی آن رشد داده شده بود در مجاور منبع قرار می گیرد، سپس منبع و زیرلایه در دمای بیش از ۷۰۰ °C همراه با جریان O₂ لازم حرارت داده می شوند که حاصل نانوسیم های ZnO با کیفیت بالاست. (شکل ۳b تصویر SEM نانو سیم ها)

۲-۲- سنتز شیمیایی

سپس فیلمها مدت ۱۰ دقیقه و ۴۰۰ درجه سانتیگراد در معرض حرارت قرار داده میشوند تا اینکه ترکیبات تجزیه شود و اکسیدهای فلزی تشکیل شوند. دمای تجزیه نیترات روی و نیترات Indium هر دو از طریق آنالیز حرارتی مشخص شد. اطلاعات XRD نشان میدهد فیلمهای خالص دارای ساختار بلورین هستند در صورتی که فیلم های ترکیبی مخلوط شده آمورف بودند. اسکنهای AFM نیز اطلاعات XRD را تأیید کرد.[۹]

در سنتز نانوکریستال های ZnO بوسیله امواج مایکروویو، استات روی (II) و تری اتانول آمین (TEA) بعنوان مواد آغازی و آب بعنوان حلال استفاده شده است. بطوریکه ۲۵ ml محلول آبی از ۰/۲M استات روی (II) با ۲۵ml محلول آبی ۰/۴M هیدروکسید سدیم مخلوط شده و بعد از چند دقیقه چرخش مغناطیسی ۱/۲ml (TEA) به آرامی اضافه شد، که سپس زمان چرخش مدت ۲۰ دقیقه تمدید میشود سپس مخلوط تحت امواج مایکروویو (قدرت ۲۰٪) مدت ۲۰ دقیقه قرار میگیرد. محصول جامد سفید، وکیوم شده با آب مقطر شسته شده و در درجه حرارت اتاق در معرض هوا خشک میشود. و سپس در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مدت یک ساعت کلسینه می شود. در این روش در مقایسه با دیگر روشها، نانو ذرات ZnO آسانتر و سریعتر آماده میشوند. نتایج XRD نشان میدهند که نانو ذرات ZnO بدست آمده دارای فاز هگزاگونال با کریستالینته خیلی خوب هستند. سایز ذرات بدست آمده (مثلاً ۴۵-۳۵) با استفاده از فرمول شرمطابق با نتایج TEM میباشد.[۳]

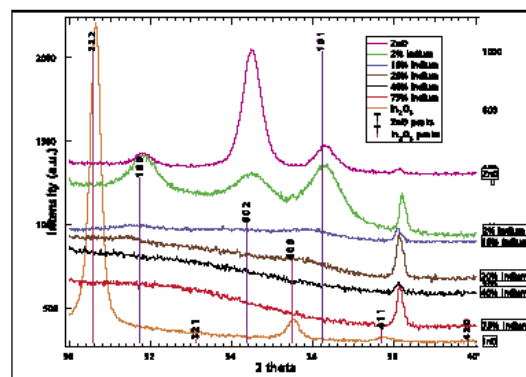


شکل (۵) نمونه XRD نانوذرات ZnO

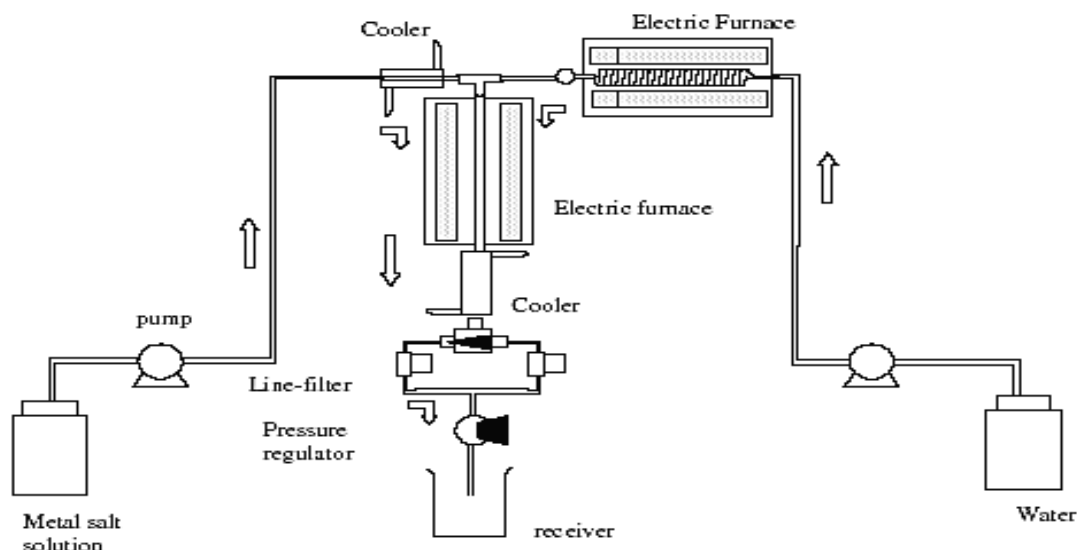
درآماده سازی نانوسیم های اکسید فلزی بوسیله سنتز هیدروترمال درآب فوق بحرانی، سه نوع از اکسیدهای فلزی منفرد (ZnO, MnO₂, Al(OH)₃) و یک اکسید فلزی مرکب (K₂O, 6TiO₂) که دارای ساختار سیم، میله و نوار می باشند به آسانی بوسیله سنتز هیدروترمال درآب فوق بحرانی ساخته میشوند. محلولهای آبی (Mn(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃) و مخلوطی از سل های TiO₂ و محلول های KOH بترتیب بعنوان مواد آغازی استفاده میشوند. محلولهای آغازی بوسیله انحلال این نمکهای فلزی در آب مقطر آماده میشوند.[۴] شکل ۷ نمودار شماتیک از تجهیزات آزمایشی را نشان می دهد:

محلول نمک فلزی بوسیله یک پمپ فشار قوی با سرعت جریان ۴ cm³/min مکیده میشود. سپس کوره الکتریکی عمل پیش گرم کردن را انجام میدهد. در نقطه مخلوط شدن دو نوع بخار مخلوط می شود. واکنش کننده تا دمای واکنش گرم شده سپس واکنش هیدروترمال اتفاق می افتد. واکنش کننده به داخل یک راکتور که بوسیله یک کوره خارجی در دمای واکنش نگه داشته میشود هدایت شده سپس در انتهای کوره کوئچ میشود. زمان واکنش بوسیله تغییر حجم راکتور تنظیم میشود. جامد حاصل بوسیله یک فیلتر خطی (سایز حفرات ۵۰۰nm) گرفته میشود که در جلوی تنظیم کننده فشار قرار دارد. فشار واکنش بوسیله رگلاتور تا ۲۰ MPa کنترل میشود. محصولی که از فیلتر گرفته شده مدت ۲۴ ساعت و دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در یک آون خشک میشود. ساختار بلوری محصول بوسیله XRD بدست می آید. مورفولوژی و اندازه ذرات بوسیله TEM اندازه گیری میشود. که جدول شرایط آزمایش و نتایج تولید ذرات ZnO در ذیل آورده شده است:

اخیرا روشهای شیمیایی تر به جهت دمای پایین شان، کنترل آسان و پتانسیل بالا برای تولید در مقیاس زیاد نانوساختارهای اکسید روی توسعه یافته و مورد توجه قرار گرفته اند و تاکنون موفقترین روشی است که می تواند بر روی لایه های روکش شده با نانوذرات ZnO تکثیر یابد و رشد کند. این روش سنتز شامل رشد نانوذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرهاست که روش سل ژل نمونه چنین روشی است. در روشهای شیمیایی اندازه ذره را می توان با توقف فرایند هنگامی که اندازه مطلوب بدست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. از دیگر روشهای سنتز شیمیایی مانند سنتز نانو کریستال های ZnO با ساختار ورتزیت در آب با استفاده از امواج مایکروویو[۳]، سنتز فیلم نازکهای اکسید روی با استفاده از رسوب حمام شیمیایی، [۷] آماده سازی نانوسیم های ZnO بوسیله سنتز هیدروترمال در آب فوق بحرانی، [۴] سنتز نانوپودرهای ZnO بوسیله روش پلیمریزاسیون کمپلکس از طریق شیمی آلی [۶] و همچنین سنتز نانوکریستال ها و بالک کریستال های ZnO با سایز (میکرو به نانو) [۵] با استفاده از روشهای مختلف سنتز مثلا استفاده از گذار آوره های B₂O₃, V₂O₅, Di₂O₃ یا مخلوط استات روی و اتانول خالص را می توان نام برد. [۵، ۶] در تولید فیلم نازکهای ZnO بروش سل ژل نمکهای فلزی مختلفی شامل استات روی دی هیدرات، نیترات روی هگزا هیدرات، استات و نیترات هیدراته از فلزهای کمیاب در حلالهای مختلفی شامل آب، پروپانول، اسید استیک، اتیلن گلیکول و اتانول بعنوان ماده متشکله برای فیلم نازکهای IZO (Indium-doped zinc oxide) تهیه می شوند. [۸] که بهترین فیلم نازکها از نظر یکنواختی و شفافیت با استفاده از محلولهای نیترات روی هگزا هیدرات و نیترات فلزهای کمیاب هیدراته در اتیلن گلیکول انجام شده است. محلولها با غلظت یکسان از نیترات فلزهای کمیاب هیدراته (یک گرم در سه میلی لیتر اتیلن گلیکول) و نیترات روی هگزا هیدراته (یک گرم در سه میلی لیتر اتیلن گلیکول) آماده شد و در نسبتهای حجمی (۰، ۲، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۵، ۷۵ و ۱۰۰ درصد اتم) مخلوط شد. محلول شفاف منتج در درجه حرارت اتاق از یک روز تا کمتر از یک هفته بمنظور شکل گیری سلنگه داشته شد که ویسکوزیته محلولهای نگه داشته شده با زمان افزایش می یافت. مشاهده شد محلول هایی با دو روز ماندگاری دارای بیشترین یکنواختی و شفافیت بودند. فیلمها روی زیرلایه های شیشه ای رسوب داده شدند و در حالیکه زیرلایه ها با دور ۳۰۰۰ rpm می چرخند محلول از پیپت روی زیرلایه می افتد. مدت زمان چرخش هر زیرلایه ۳۰ ثانیه است.



شکل (۶) نمونه های پراش اشعه x فیلم های ZnO با مقادیر متفاوت دوپینگ

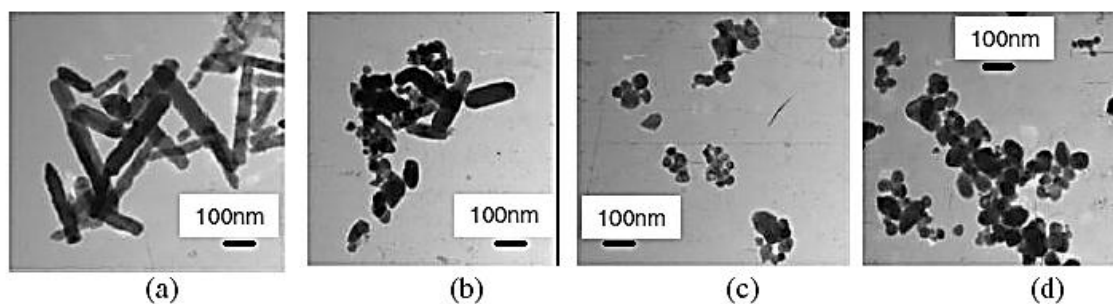


شکل ۶) نمودار شماتیک وسایل آزمایشی در تولید مواد نانو ساختار از طریق سنتز هیدروترمال در آب فوق بحرانی

جدول شرایط آزمایش و نتایج تولید ذرات ZnO

شکل ساختار	دما (°C)	غلظت KOH(M)	pH	تغییر Zn(II)	نمونه
میله	۴۰۰	۰	۵/۴۶	۰/۵۷	Zn1
میله، کره	۴۰۰	۰/۰۲	۶/۵۵	۰/۷۴	Zn2
کره	۴۰۰	۰/۰۴	۱۰/۵۳	۰/۹۱	Zn3
کره	۴۰۰	۰/۰۶	۱۲/۴۵	۰/۹۲	Zn4

با توجه به جدول فوق با افزایش pH شکل ساختار از حالت میله ای به کره ای تغییر می کند. همانطور که مشاهده می شود مورفولوژی ذرات ZnO به تغییر یون روی وابسته است. بطوریکه تغییرات یون روی در حالت اسیدی (Zn1, Zn2) کمتر از حالت بازی می باشد. شکل ۸ تصاویر TEM از ذرات ZnO بدست آمده از محلول نیترات روی با pH مختلف را نشان می دهد. [۴]



شکل ۷) تصویر TEM ذرات اکسید روی با pH مختلف: (a) ۵/۴۶، (b) ۶/۵۵، (c) ۱۰/۵۳ و (d) ۱۲/۴۵

۳- نتیجه گیری

با توجه به روشهای متفاوتی که برای تولید فیلم نازک و ذرات ZnO وجود دارد، تاکنون روشهای چگالش از فاز بخار بصورت موفقیت آمیزی برای تولید ذرات نانوسای ZnO به کار گرفته شده است. این روشها برای تولید ذرات اکسید فلزی با محدوده توزیع اندازه باریک و خلوص بالا مناسب هستند. فواید اصلی این روشها امکان تنظیم راحت دستگاهها برای تولید مقادیر زیاد ماده و امکان بکارگیری تکنیکهای اندازه گیری دائمی برای تعیین سایز ذرات میباشد. ولی این روشها بسیار گرانبه و پرهزینه هستند و نسبت به روشهای سنتز شیمیایی مشکل تر میباشد. در حالیکه در روشهای سنتز شیمیایی تجهیزات ویژه ای مورد استفاده قرار نمیگیرد و نسبتا ساده و ارزان است ولی بهر حال راندمان نهایی روش چگالش از فاز بخار بالاتر است.

۴- منابع

- 4- Yukiya Hakuta, Hiromichi Hayashi and Kunio Arai, Preparation of Metal Oxide Nanowires by Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water, Mat.Res.Soc.Symp.Vol.789,2004 Material Research society.
- 5- Atul Gupta et al. Nano and Bulk Crystals of ZnO: Synthesis and Characterization, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructure Vol.1,No.1, March 2006, P.1-9.
- 6-Yong Jae Kwon et al. Characterization of ZnO Nanopowders Synthesized by the Polymerized Complex Method via an Organochemical Route, Journal of Ceramic Processing Research.Vol.3,No.3,pp.146~149(2002)
- 7- S.Shishiyani et al. Synthesis and Characterization of Functional Nanostructured Zinc Oxide Films, Electrochemical Society,3(9) 65-71(2006)
- 8 - Harish Bahadur et al. Characterization of ZnO Thin Films, Institute of Electrical Engineers (IEE) Vol. 18, 2004.
- 9- Susan huang et al. Conducting and optical properties of transparent conducting indium-doped zinc oxide thin films by sol-gel processing, www. Scied. Science.doe.gov/scied/JUR_v4/PDFs/huang.

- 1-X. Y. Kong and Z. L. Wang, Nano. Lett. 3, 1625 (2003).
- 2-Zhiyong Fan and Jia G. Lu. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, Journal of Nanoscience and Nanotechnology,vol.5,1561-1573,2005.
- 3-N.Faal Hamedani and F.Farzaneh,Synthesis of ZnO Nanocrystals With Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation, Journal of Sciences,Islamic Republic of Iran 17(3):231-234(2006) University of Tehran, ISSN 1016-1104.