

سنتز نانومیله‌های تک کریستال اکسید روی به روش هیدروترمال

نادی شجاعی* و علیرضا آقایی

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۴/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۱۰/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۳/۵

چکیده در این مقاله، رشد نانومیله‌های جهت‌دار اکسید بر روی زیرلایه شیشه سودالایم در شرایط هیدروترمال انجام گرفت. با این روش، رشد نانوذرات اکسید روی بدون استفاده از تمپلیت و سورفکتانت در دمای کمتر از 100°C ، در مقیاس زیاد و با هزینه بسیار اندک ممکن است. نمونه‌ها با آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهد که نانومیله‌های تک کریستال، با جهت گیری [002] و ساختار هگزاگونال وورترتیت می‌باشند. همچنین اثر غلظت واکنشگرها و زمان ماندگاری بر روی مورفولوژی و خواص اکسید روی به دست آمده بررسی شد.

کلمات کلیدی هیدروترمال، نانومیله، اکسید روی.

Synthesis of Single-Crystalline Zinc Oxide Nanorods via Hydrothermal Processing

N. Shojaee* and A. Aghaei

Materials and Energy Research Center

Abstract The orientation control of ZnO nanocrystallites and the ability of assembling them in three dimensional arrays are essential for creating functional materials, such as solar cells, photonic devices, etc. In this article, the hydrothermal growth of large surface area, high quality, ZnO nanorods on glass substrate is reported. This route permits large scale fabrication of ZnO nanorods with a relatively low cost and potentially applicable in optoelectronic nano devices. The orientation of ZnO rods and wires can be controlled by controlling the temperature, pH of the reacting systems and the concentration of reactants. The products prepared under different conditions of the reacting precursors confirmed that the resulted nanorods are single crystals of hexagonal wurtzite structure and highly oriented along [002] direction in their structure.

Keywords Hydrothermal, Nanorod, zinc Oxide.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۲۷۰۱۸۴۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۱۸، پیام‌نگار: n_shojaee@merc.ac.ir

۱- مقدمه

مزیت این روش‌ها دمای کم و تجهیزات ساده است که برای تولید نانومیله‌های ZnO در مقیاس صنعتی مناسب‌ترند؛ ولی در مقالات فوق تنها زیرلایه‌های کریستالی برای سنتز نانومیله‌ها استفاده شده است. لذا این پژوهش برای کاربردهای نوری، نانومیله‌های تک کریستال ZnO به صورت هیدروترمال بر روی زیرلایه شیشه رشد داده شدند و تأثیر متغیرهای غلظت و زمان بر روی مورفولوژی و نانوساختار ZnO بررسی شده است.

۲- نحوه انجام آزمایش

در این مقاله، از نیترات روی $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ و هگزامتیلن تترامین $(HMT, C_6H_{12}N_4)$ محصول MERK به منزله مواد اولیه استفاده شد. همچنین از شیشه‌های سودالایم برای زیرلایه استفاده شد که قبل از آزمایش ۱۰ دقیقه در اتانول، استون و آب مقطر در حمام ماورای صوت تمیز شدند. محلول اولیه با انحلال نیترات روی و هگزامتیلن تترامین با نسبت مولی ۱:۱ در آب مقطر به دست آمد. برای بررسی اثر غلظت بر روی مورفولوژی و ساختار، نمونه‌هایی با غلظت‌های یون Zn^{2+} ۰/۱، ۱/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار تهیه شد. سپس در یک محفظه تفلونی، زیرلایه‌ها در محلول تهیه شده قرار گرفتند و نحوه رشد در دمای $95^\circ C$ و در زمان‌های مختلف بررسی شد. در پایان فرایند زیرلایه‌های لایه‌نشانی شده با آب مقطر شسته و خشک شدند.

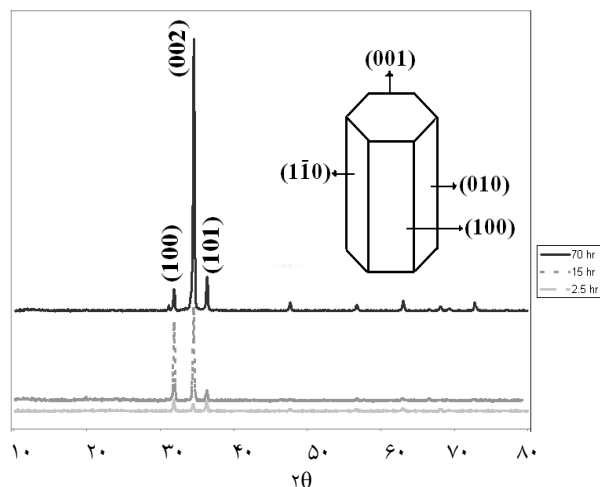
برای بررسی فازی از دستگاه پراش پرتو X مدل PHILIPS- PW3710 مجهز به لامپ Cu که تابش $K\alpha_1$ آن در طول موج ۱/۵۴ آنگستروم است استفاده شد. بررسی‌های مورفولوژیکی نانوساختار حاصل با میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) مدل Leica/Cambridge-Stereo Scan360 انجام شد.

اکسید روی (ZnO)، درنقش یک نیمه هادی با باند ممنوعه وسیع $3.37 eV$ و انرژی پیوند اکسایتونی $6.0 meV$ ، در صنایع الکترونیک و فوتونیک بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱]. این خواص موجب کاربردهای بسیار گسترده‌ای است؛ مانند موج آکوستیک سطحی [۲]، کریستال‌های فوتونیک [۳]، دیودهای گسیل نور [۴]، فوتودتکتورها [۵]، فوتودیودها [۶]، وریستورها [۷]، حسگرهای گازی [۸] و پیل‌های خورشیدی [۹]. در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای کنترل اندازه و شکل نانوکریستال‌های اکسید روی به علت اثر تعیین‌کننده آنها در خواص اپتیکی و الکتریکی انجام شده است [۱۰].

به تازگی گزارش‌هایی از نانومیله‌های جهت‌دار ZnO در لیزر منتشر شده است که اهمیت طراحی نانومواد تک بعدی ZnO را به صورت کاملاً جهت‌دار نشان می‌دهد [۱۱]. روش‌های مختلف شیمیایی، الکتروشیمیایی و رسوب فیزیکی برای دستیابی به ساختار جهت‌دار نانومیله‌ها و نانوسیم‌های ZnO گزارش شده است. ابعاد به دست آمده در این ساختارها میانگین قطر $20-200 nm$ و طول چند میکرومتر تا $10 \mu m$ با نسبت جانبی $50-500$ دارند. این روش‌ها عبارت‌اند از: سنتز باکمک تمپلیت [۱۲، ۱۳]، رشد اپیتاکسی ترکیبات متال ارگانیک از فاز گاز (MOCVD) [۱۴]، مکانیزم رشد بخار-مایع-جامد (VLS) [۱۵]، رسوب‌نشانی با لیزر پالسی [۱۶]، رسوب‌نشانی شیمیایی متالو ارگانیک از فاز بخار (MOCVD) [۱۷] می‌باشند. این فرایندها معمولاً به تجهیزات خلأ و استفاده از کاتالیست در دمای بالا نیاز دارند. از این رو علاوه بر صرف هزینه زیاد، قدرت انتخاب زیرلایه نیز محدود است.

به تازگی روش‌های شیمیایی برای تهیه نانومیله‌های جهت‌دار ZnO بر روی زیرلایه‌های پلی کریستالین یا تک کریستالی از محلول‌های آبی گزارش شده است [۱۸-۲۳].

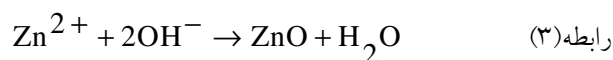
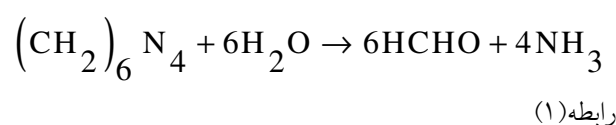
۳. نتایج و بحث



شکل ۱. طرح تفرق اشعه ایکس نانومیله های اکسید روی با غلظت اولیه ۰/۱ مولار در دمای ۹۵°C با مدت زمان ماندگاری متفاوت.

نبود فازهای ناخالصی در رسوبات است. با افزایش زمان رشد درحین سنتز، جهت گیری درجهت (۰۰۲) کاملاً غالب می شود که نشان دهنده رشد ناهمسانگرد بیشتر نانومیله ها به صورت عمود بر سطح بستر است. اکسید روی درنقش یک کریستال قطبی، سطوحی با بار مثبت و منفی دارد. انرژی تورق سطح {۰۰۱}، {۰۱۰}، {۱۰۰} و {۱۱۰} بیشتر از سطوح غیرقطبی {۱۰۰} و {۱۱۰} است. همچنین اکسید روی یک گشتاور دوقطبی در جهت <۰۰۱> دارد. این خواص موجب می شود که معمولاً محور C سریع ترین جهت رشد باشد و سطح {۰۰۱} اکسید روی بیشترین انرژی سطحی با اندیس کم را داشته باشد و ZnO به سادگی در طول این جهت رشد کند [۲۶، ۲۷]. همچنین باتوجه به نتایج پراش پرتو ایکس، به نظر می رسد در مراحل اولیه رسوب دهی هیدروترمال، رشد درجهت شعاعی انجام شود. به بیان دیگر نانومیله های اکسید روی با نسبت جانبی کم در این مرحله تشکیل می شوند. پس از مرحله اولیه، نرخ رشد شعاعی به شدت، کاهش و نرخ رشد محوری افزایش می یابد که به

در این آزمایش از نیترات روی درنقش منبع روی و از هگزامتیلن تترامین (متن آمین) برای تأمین یون های هیدروکسی (OH⁻) استفاده شده است. به محض افزودن متن آمین، رسوبی ایجاد نمی شود؛ بلکه با افزایش دما متن آمین به تدریج تجزیه می شود و آمونیاک موردنیاز برای افزایش pH و هیدرولیز به آهستگی تأمین می شود [۲۴]. با افزایش pH محلول، هیدرولیز یون های روی رخ می دهد که در شرایط هیدروترمال، به تشکیل جوانه های ZnO بر روی بستر منجر خواهد شد. واکنش های انجام شده در محلول را می توان به صورت زیر نشان داد [۲۵]:

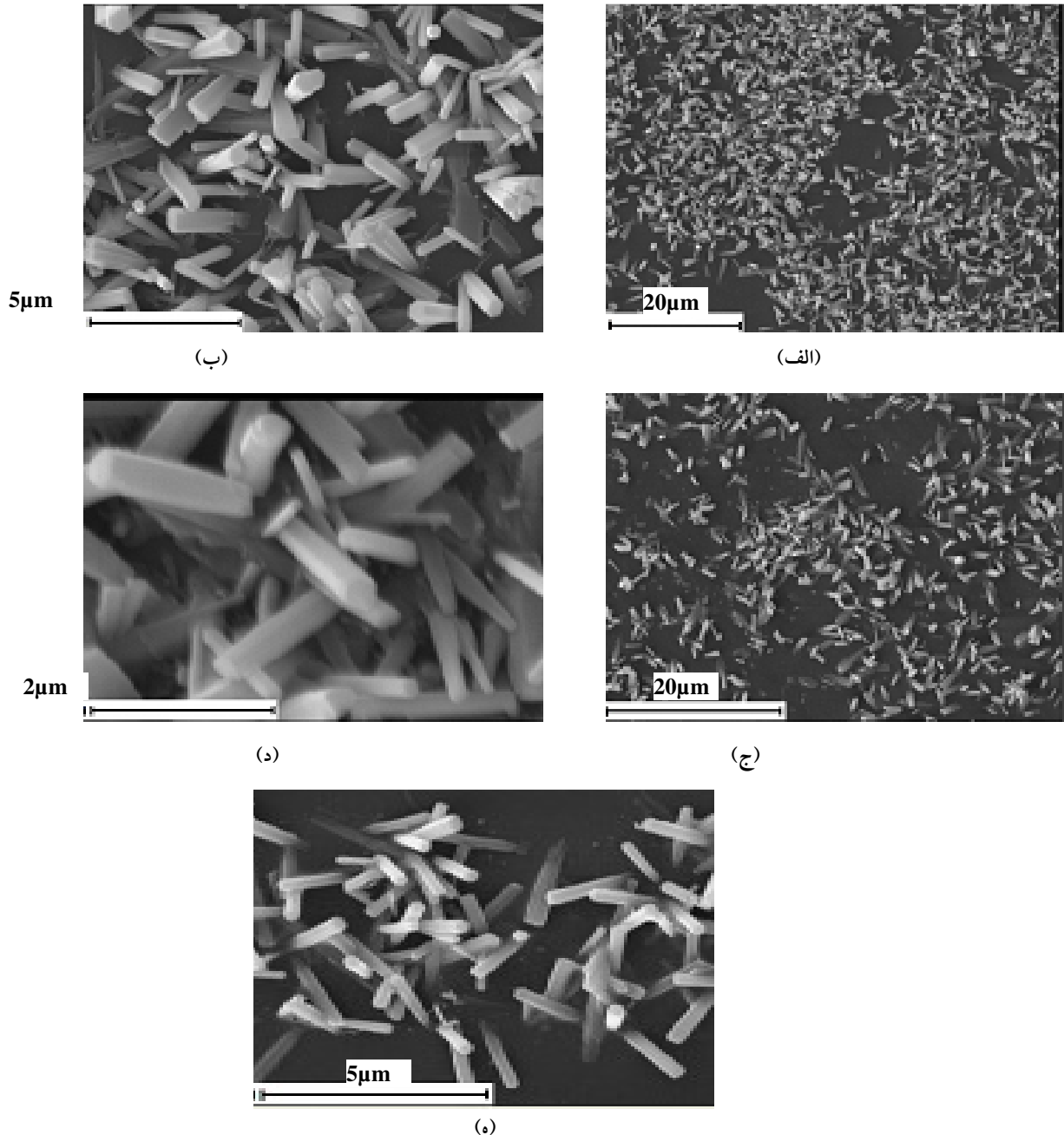


غلظت کم OH⁻ یک عامل کلیدی در رشد ردیف های نانومیله اکسید روی است. نرخ هیدرولیز HMT کند و یکنواخت است؛ بنابراین غلظت OH⁻ محلول در حد کم و پایدار نگه داشته شده و اکسید روی جوانه می زند [۲۵].

تأثیر غلظت محلول و زمان رشد روی کریستالینیتیه نمونه ها با پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد (شکل ۱). نتایج نشان می دهد که نانومیله های رشد یافته از محلول آبی به ساختار وورترزیت (گروه فضایی P6₃mc, No. 36- JCPDS, 1451) با ثوابت شبکه a=۰/۳۲۴۹۸nm و c=۰/۵۲۰۶۶nm تعلق دارند. به جز سه پیک متعلق به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) که به ترتیب در ۲θ برابر با: ۳۱/۸۳، ۳۴/۵۷، و ۳۶/۳۷ حضور یافته اند، پیک دیگری مشاهده نمی شود که نشان دهنده

مختلف به مدت ۱۵ ساعت بر روی زیرلایه شیشه به دست آمده‌اند، در شکل ۲ آمده است که بیانگر رشد نانومیله‌های ZnO از محلول آبی با روش هیدروترمال است. وجوه شش ضلعی

میله‌های طولی با نسبت جانبی زیاد منجر می‌شود. این مطلب Min Guo و همکارانش [۲۸] نیز تأیید کرده‌اند. تصاویر SEM نانومیله‌های ZnO که در غلظت‌های



شکل ۲. تصویر SEM نانومیله‌های اکسید روی با غلظت مواد اولیه ۰/۱ در بزرگنمایی الف. ۱۵۰۰ برابر، ب. ۷۰۰۰ برابر و غلظت ۰/۰۱ در بزرگنمایی ج. ۲۰۰۰ برابر، د. ۲۰۰۰۰ برابر و ه. ۰/۰۰۱ مولار در بزرگنمایی ۸۵۰۰ برابر.

هیدرولیز محلول حاوی یون های روی در شرایط هیدروترمال امکان رشد تک بعدی بلورهای ZnO را فراهم می کند. آسانی این فرایند از مزایای آن محسوب می شود. نتایج بررسی های فازی و ریزساختاری مؤید این امر است ولیکن شرایط بهینه رشد برای کاهش قطر نانومیلها در روش هیدروترمال باید بیشتر بررسی شود.

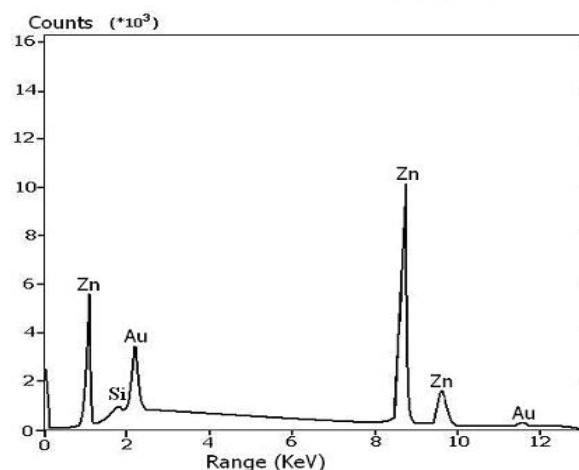
مراجع

1. Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W. and Steiner, T., "Recent Progress In Processing and Properties of ZnO", *Progress in Materials Science*, Vol. 50 Issue 3 (2005) 293-340.
2. Emanetoglu, N.W., Gorla, C., Liu, Y., Liang, S. and Lu, Y., "Epitaxial ZnO Piezoelectric Thin Films for Saw Filters", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 2 Issue 3 (1999) 247-252.
3. Chen, Y., Bagnall, D. and Yao, T., "ZnO as A Novel Photonic Material for the UV Region", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 75 Issues 2-3 (2000) 190-198.
4. Saito, N., Haneda, H., Sekiguchi, T., Ohashi, N., Sakaguchi, I. and Koumoto, K., "Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-Assembled Monolayers", *Advanced Materials*, Vol. 14 Issue 6 (2002) 418-421.
5. Liang, S., Sheng, H., Liu, Y., Hio, Z., Lu, Y. And Shen, H., "ZnO Schottky Ultraviolet Photodetectors", *J. Cryst. Growth*, Vol. 225 Issues 2-4 (2001) 110-113.
6. Lee, J.Y., Choi, Y.S., Kim, J.H., Park, M.O. and S., Im, "Optimizing N-ZnO/P-Si Heterojunctions for Photodiode Applications", *Thin Solid Films*, Vol. 403-404 (2002) 533-557.
7. Han, J.H. and Kim, D.Y., "Fabrication of Dense ZnO Varistors by Atmosphere Sintering", *J. of the European Ceramic Society*, Vol. 18 Issue 7 (1998) 765-770.
8. Golego, N., Studenikin, S.A. and Cocivera, M., "Sensor Photoresponse of Thin-Film Oxides of Zinc and Titanium to Oxygen Gas", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147 Issue 4 (2000) 1592-1594.
9. Keis, K., Magnusson, E., Lindstrom, H., Lindquist, S.E. and Hagfeldt, A., "A 5% Efficient Photo Electrochemical Solar Cell Based On Nanostructure ZnO Electrodes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.73 (2002) 51-58.
10. Qu, F., Santos D.R., Dantas, N.O., Monte, A.F.G. and Morais, P.C., "Effects Of Nanocrystal Shape On The Physical Properties Of Colloidal ZnO Quantum Dots", *Physica E*, Vol.23 (2003) 410-415.

نانومیلها در تصاویر با بزرگنمایی بالا مشاهده می شود. نمونه های رشد یافته در بیشترین غلظت محلول (۱/۰ مولار) تراکم و یکنواختی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها نشان می دهند؛ ولی با افزایش غلظت اولیه محلول، میانگین قطر میله های به دست آمده نیز افزایش می یابد. به طوری که میانگین قطر نانومیلهایی که به مدت ۱۵ ساعت در غلظت های اولیه ۰.۱ - ۰.۰۱ و ۰.۰۰۱ بوده اند؛ به ترتیب برابر با ۴۰۰، ۲۷۸ و ۱۰۰ نانومتر است. با کاهش غلظت محلول تا حد ۰.۰۰۱M علاوه بر پراکندگی و عدم یکنواختی نمونه ها، مشکل جوانه زایی نیز بروز می کند و رسیدن به شرایط مطلوب نیاز به بررسی بیشتری دارد.

در شکل ۳ نتیجه آنالیز EDX نانومیلها نشان داده شده است. مطابق شکل ساختار به دست آمده خالص است و هیچگونه ناخالصی در آن وجود ندارد. حضور پیک طلا و سیلیسیم بترتیب به علت آماده سازی نمونه ها و زیرلایه شیشه ای است.

۴- نتیجه گیری



شکل ۳. آنالیز EDX ردیف های منظم نانومیل اکسید روی.

20. Zhang, J., Sun, L.D., Pan, H.Y., Liao, C.S. and Yan, C.H., "ZnO nanowires fabricated by a convenient route", *New J. Chem.*, Vol.26 (2002) 33-34.
21. Vayssieres, L., "Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions", *Adv. Mater.*, Vol.15 (2003) 464-466.
22. Vayssieres, L., Keis, K., Lindquist, S.E. and Hagfeldt, A., "Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod-array of ZnO", *J. Phys. Chem. B*, Vol.105 (2001) 3350-3352.
23. Vayssieres, L., Keis, K., Hagfeldt, A. and Lindquist, S.E. "Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO Microtubes", *Chem. Mater.*, Vol.13 (12) (2001) 4395-4398.
24. Yang, J., Lang, J., Yang, L., Zhang, Y., Wang, D., Fan, H., Liu, H., Wang, Y. and Gao, M. "Low-temperature growth and optical properties of ZnO nanorods", *J. of Alloys and Comp.*, Vol.450 (2008) 521-524.
25. Chen, Z. and Gao, L., "A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method", *J. of cryst. growth*, Vol.293 (2006) 522-527.
26. Wander, A., Schedin, F., Steadman, P., Norris, A., McGrath, R., Turner, T.S., Thornton, G. and Harrison, N.M., "Stability of polar oxide surfaces", *Phys. Rev. Lett.* Vol.86 (2001) 3811-3814.
27. Meyer, B. and Marx, D. "Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces", *Phys. Rev. B*, Vol.67 (2003) 035403-035414.
28. Guo, M., Diao, P. and Cai, S., "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.178 (2005) 1864-1873.
11. Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., Yang, P., "Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers", *Science*, Vol. 292 (2001) 1897-1899.
12. Li, Y., Meng, G.W., Zhang, L.D. and Phillipp, F., "Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.76 (2000) 2011-2013.
13. Wang, Y.C., Leu, I.C. and Hon, M.H., "Preparation of Nanosized ZnO Arrays by Electrophoretic Deposition", *J. Mater. Chem.*, Vol.12 (2002) 2439-2444.
14. Park, W.L., Kim, D.H., Jung, S.W. and Yia, G.C., "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80 (2002) 4232-4233.
15. Huang, M., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E. and Yang, P., "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport", *Adv.Mater.*, Vol.13 (2001) 113-116.
16. Choi, J.H., Tabata, H. and Kawai, T. "Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition", *J. Cryst. Growth*, Vol.226 (2001) 493-500.
17. Kim, S.W., Kotani, T., Ueda, M., Fujita, S. and Fujita, S. "Selective formation of ZnO nanodots on nanopatterned substrates by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.83 (2003) 3593-3595.
18. Guo, L., Cheng, J.X., Li, X.Y., Yan, Y.J., Yang, S.H., Yang, C.L., Wang, J.N. and Ge, W.K., Biomimetic Supramol. Syst., *Mater. Sci. Eng.C*, Vol.16 (2001) 123-127.
19. Guo, L., Yang, S.H., Yang, C.L., Wang, J.N. and Ge, W.K., "Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc Oxide Nanoparticles", *Chem. Mater.*, Vol.12 (2000) 2268-2274.