ساخت و مطالعه‌ی نانومیله‌های اکسید روی آراییده با طلا در دمای پایین

آشکاران، علی اکبر؛ بهرامی گرجی، معصومه

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

در این مقاله روشی ساده با دمای پایین به‌منظور ساخت نانومیله‌های اکسید روی آراییده با طلا ارائه شد که در آن اثر تغییر غلظت $HAuCl_4$ جهت مطالعه چگونگی آرایش نانوذرات طلا بر روی نانومیله‌های اکسید روی بررسی گردید. جهت بررسی مورفولوژی و مشخصه‌های نانومیله‌های اکسید روی آراییده شده با طلا از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی (UV-Vis) استفاده شد. میزان آرایش نانوذرات طلا بر روی نانومیله‌ها به وسیله‌ی غلظت $HAuCl_4$ کنترل شد. تصاویر SEM نشان‌گر آن است که تشکیل نانوذرات طلا بر روی نانومیله‌ها به‌شدت به غلظت $HAuCl_4$ بستگی دارد. نتایج به‌دست آمده حاکی از آن است که در غلظت‌های کم $HAuCl_4$ تعداد نانوذرات طلای آرایش یافته بر روی نانومیله‌ها کم و شکل آنها کروی بوده و با افزایش غلظت $HAuCl_4$ نانوذرات بیش‌تری بر روی نانومیله‌ها نشسته و نسبت طول به قطرآن‌ها نیز افزایش می‌یابد.

Fabrication and Study of ZnO Nanorods Decorated by Au Nanoparticles at Low Temperature

Ashkarran, Ali Akbar; Bahrami Gorji, Masoume

Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar

Abstract

In this paper a simple route for the synthesis of ZnO nanorods decorated by gold nanoparticles was suggested in which the effect of $HAuCl_4$ concentration for decoration of gold nanoparticles in ZnO nanorods was studied. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and ultra-violet visible (UV-Vis) spectroscopy were used to characterize ZnO-Au nanostructures. Decoration of gold nanoparticles in nanorods is controlled by adjusting the concentration of $HAuCl_4$. SEM images indicated that decoration of gold nanoparticles on the surface of ZnO nanorods strongly depends on the concentration of $HAuCl_4$. The results revealed that a few spherical gold nanoparticles are formed in low concentration of $HAuCl_4$ while at higher concentration the density of nanoparticles decorated on the surface of nanorods enhances and the aspect ratio increases.

مقدمه

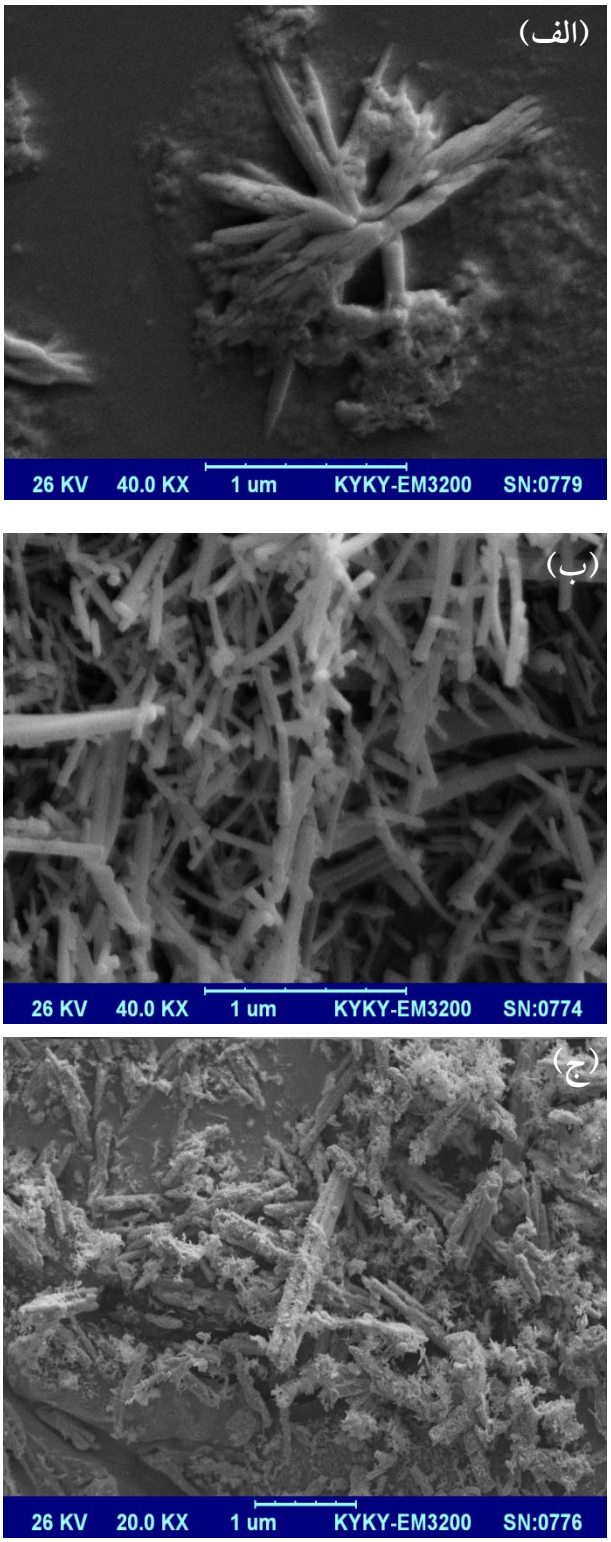
امروزه نانوساختارهای اکسید نیمه‌هادی تک بعدی مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها به‌دلیل دارا بودن خواص گرمایی، اپتیکی و کاتالیستی منحصربه‌فرد، کاربردهای متنوعی در سنسورهای گاز، سلول‌های خورشیدی، تشخیص بیولوژیکی و الکترونیک نوری پیدا کرده‌اند. در این میان نیمه‌هادی ZnO به علت خواص اپتوالکترونیکی مناسب و شکاف انرژی بالا (3.37eV) و انرژی بستگی اکسیتونی بالا در دمای اتاق (60MeV) مورد توجه قرار گرفته است [۱]. در بین فلزات نجیب برای آرایش و بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارها، طلا

به دلیل فعالیت کاتالیزوری زیاد آن، حساسیت نوری، زیست سازگاری و ثبات شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. درواقع نانوساختارهای هیبریدی ZnO-Au برای بهبود خواص در حسگرهای زیستی، دستگاه‌های الکترونیکی، فرایندهای فوتوکاتالیستی و آشکارسازهای نوری به کار گرفته می‌شوند [۲]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی جهت آرایش نانوذرات طلا بر روی نانوساختارهای مختلف انجام گرفت. به عنوان مثال زاو[1] و همکارانش با روش آبی–حرارتی[2] و با استفاده از استات روی و $HAuCl_4$ نانوساختار ZnO-Au را در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای رشد دادند. آنها نشان دادند که آرایش نانوذرات طلا بر روی نانومیله‌های اکسید روی باعث بهبود پراکندگی رامان این نانوساختارها تا ۹۱۰ مرتبه بزرگی خواهد شد [۳].

جزئیات آزمایش

برای ساخت نانومیله‌های اکسید روی از استات روی ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$)، پلی وینیل پیرولیدن (PVP) و هیدروکسید سدیم (NaOH) استفاده شد. به این منظور ابتدا ۰/۵ گرم استات روی و ۰/۰۵ گرم PVP در ۵۰ میلی لیتر آب بدون یون[3] حل شده و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی در حمام روغن ۸۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شد. سپس ۰/۱ گرم NaOH به محلول اضافه شده و به مدت ٤٠ دقیقه فرایند ادامه یافت. درنهایت محلول به دست آمده پس از رسیدن به دمای محیط با آب شستشو داده شد و در دمای ٦٠ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

برای آرایش طلا بر روی نانومیله‌ها، ۰/۱ گرم از پودر نانومیله‌های اکسید روی بدست آمده از مرحله‌ی قبل، در ۲۵ میلی لیتر آب بدون یون حل شد و به مدت ۱ ساعت بر روی هم زن مغناطیسی در حمام روغن و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس بعد از ۱ ساعت ۳ میلی‌لیتر $HAuCl_4$ با غلظت‌های ۲۰ و ۵۰ میلی مولار به صورت جداگانه و در دو آزمایش مختلف به محلول فوق اضافه و به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس ۱ میلی



شکل (۱): تصاویر SEM (الف) نانومیله‌های اکسید روی خالص و اکسید روی آراییده با طلا در غلظت‌های (ب) ۲۰ میلی مولار $HAuCl_4$ و (ج) ۵۰ میلی مولار $HAuCl_4$.

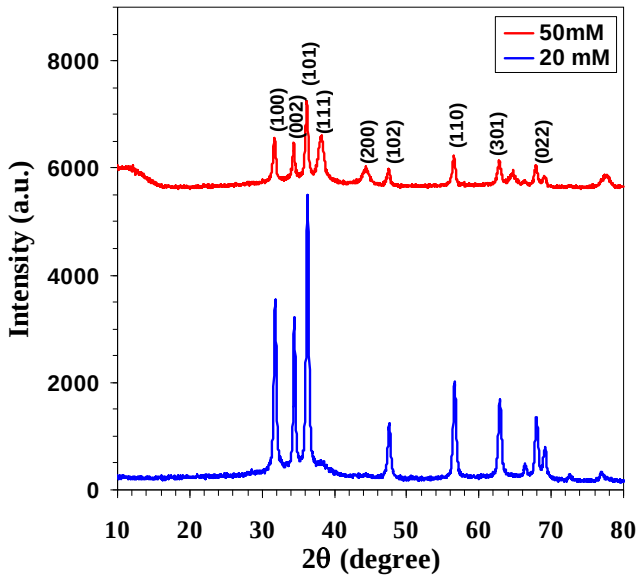
[1] Zao
[2] Hydrothermal
[3] Deionized (DI)

لیتر سدیم سیترات ($Na_3C_6H_5O_7$) و با غلظت ۰/۳ مولار به محلول فوق اضافه و به مدت ۷۰ دقیقه دیگر در همان دما هم زده شد. در نهایت محلول نهایی حاوی نانومیله‌های اکسید روی آرایش یافته با طلا، با آب و اتانول شستشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

نتایج

شکل (۱) تصاویر SEM از نانوساختار ZnO و ZnO-Au را در غلظتهای مختلف نشان می‌دهد. تصاویر حاکی از آن است که نانومیله‌های ZnO به طور نسبتاً یکنواختی و با طولی کمتر از ۱ میکرومتر و قطری کمتر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول $HAuCl_4$ از ۲۰ میلی مولار به ۵۰ میلی‌مولار، نانوذرات طلا به خوبی شکل گرفته‌اند و آرایش آن‌ها روی سطح نانومیله‌ها به وضوح دیده می‌شود. هندسه‌ی نانوذرات در نمونه‌ی با غلظت ۲۰ میلی مولار کروی بوده و فراوانی چشم‌گیری ندارند اما در نمونه‌ی با غلظت ۵۰ میلی مولار فراوانی ذرات قابل ملاحظه است و هندسه‌ی آنها از حالت کروی خارج شده و نسبت طول به قطر آن افزایش یافته است. پس از قرار گرفتن نانومیله‌های اکسید روی ساخته شده در مرحله‌ی اول در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت، به منظور تولید نانوذرات طلا محلول $HAuCl_4$ به آن اضافه می‌شود. سپس با اضافه کردن سیترات سدیم و ادامه‌ی واکنش در دمای ذکر شده جوانه زنی اولیه نانوذرات طلا از حضور یون های طلای موجود در محلول آغاز می‌شود. سپس نانوذرات تشکیل شده در اثر برهمکنش الکتروستاتیکی روی نانومیله‌های اکسید روی آرایش خواهند گرفت.

در شکل (۲) آنالیز XRD نانوساختار ZnO-Au نمایش داده شده است. الگوی پراش ساختار شش وجهی فاز Wurtzite اکسید روی را نشان می‌دهد. قله‌های پراش در زوایای 2θ برابر ۳۲/۱، ۳۴/۸، ۳۶/۲، ۴۷/۵، ۵۷ و ۶۳/۲ با صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۳۰۱) فاز ZnO مطابقت دارد. همچنین قله‌ی نسبتا شدید در (۱۰۱) نشان می‌دهد که نانومیله‌های اکسید روی در یک جهت رشد کرده‌اند و در واقع نانوساختار یک بعدی شکل گرفته است. قله‌هایی که در زوایای 2θ برابر ۳۸/۳۷ ، ۴۴/۴۴ و ۶۴/۶۶ مشاهده می‌شود مربوط به ساختار Fcc طلا بوده و به صفحات (۱۱۱)، (۰۰۲) و (۰۲۲) فاز طلا مرتبط می باشد وحضور طلا روی نانومیله های ZnO را تایید می‌کند [۴]. ضعیف بودن قله‌های پراش طلا نشان دهنده‌ی اندازه‌ی کوچک و مقدار کم طلای موجود در ترکیب است اما هرچه قله‌ی پراش شدیدتر باشد بدان معنی است که با افزایش غلظت $HAuCl_4$ ذرات طلای بیشتری روی سطح نانومیله‌ها شکل گرفته است. همچنین این رفتار را می‌توان به متراکم شدن یا توده‌ای شکل شدن ذرات طلای آرایش یافته نسبت داد [۵]. با توجه به نکات فوق شدت قله‌های مربوط به طلا در نمونه‌ی با غلظت ۲۰ میلی مولار ضعیف‌تر درنتیجه میزان طلای موجود در نمونه‌ی ۲۰ میلی مولار کمتر و اندازه‌ی آن‌ها کوچک‌تر است. قله‌های مربوط به طلا در زوایای 2θ برابر با ۳۸/۳۷ و ۴۴/۴۴ درجه با افزایش غلظت طلا از ۲۰ میلی مولار به ۵۰ میلی مولار شدیدتر شده که نشان دهنده ی آرایش بیشتر طلا و همچنین توده‌ای شدن ذرات طلا در نمونه‌ی ۵۰ میلی مولار است. الگوی پراش نشان دهنده‌ی آن است که ساختار به شدت بلوری شکل گرفته و هیچ قله‌ای ناشی از فازهای ناخالصی مشاهده نشد.



شکل (۲): آنالیز XRD نانوساختار ZnO-Au غلظت‌های ۲۰ و ۵۰ میلی مولار محلول $HAuCl_4$.

نتیجه‌ی آنالیز XRD به خوبی با تصاویر حاصل از SEM هم-خوانی دارد و تشکیل نانوساختار ZnO-Au را تایید می‌کند.

همچنین افزایش آرایش نانوذرات طلا با افزایش غلظت محلول $HAuCl_4$ درتصویر و در الگوی پراشXRD به وضوح قابل مشاهده است.

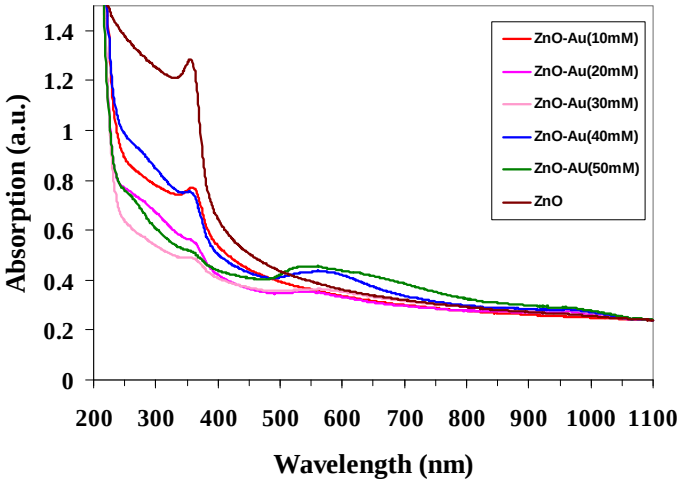
شکل (۳): شکل نانوساختارهای ZnO-Au ساخته شده با غلظت‌های مختلف محلول $HAuCl_4$

در شکل (۳) محلول رقیق شده‌ی نانوساختارهای ZnO-Au ساخته شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و با غلظت‌های مختلف محلول $HAuCl_4$ مشاهده می‌شود. تغییر رنگ نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی تغییرات اندازه وشکل نانوذرات است.

شکل (٤) طیف UV-Vis مربوط به محلول‌های ZnO و ZnO-Au با غلظت‌های مختلف $HAuCl_4$ را نشان می‌دهد. با توجه به طیف در غیاب $HAuCl_4$ تنها یک قله مربوط به اکسید روی در ۳۸۰ نانومتر مشاهده شد. در طیف‌های مربوط به نانوساختار ZnO-Au به وضوح دو قله مشاهده می‌شود که یکی از آن‌ها در ناحیه UV (۳۸۰nm) و دیگری در ناحیه‌ی مرئی (۵۵۰nm) است. قله‌ای که در ناحیه UV قرار دارد مربوط به باند لبه‌ی جذب ZnO و قله‌ای که در ناحیه‌ی مرئی قرار دارد مربوط به جذب پلاسمون‌های سطحی نانوذرات Au است [٦]. باتوجه به شکل با افزایش غلظت از ۰ تا ۵۰ میلی مولار قله‌ی مربوط به طلا جابجایی به قرمز پیدا می‌کند که نشان دهنده‌ی افزایش سایز نانوذرات آرایش یافته در نمونه‌های با غلظت بیشتر است. طیف سنجی نوری فرابنفش- مرئی به خوبی نشان می‌دهد که نانوذرات طلا با موفقیت تشکیل شده و بر روی نانومیله‌های اکسید روی آرایش یافته‌اند که به خوبی با نتایج حاصل از آنالیز XRD و تصاویر SEM هم‌خوانی دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانومیله‌های اکسید روی آراییده با طلا در دمای پایین و با استفاده از استات روی و $HAuCl_4$ ساخته شد و اثر تغییر غلظت محلول $HAuCl_4$ بر چگونگی آرایش نانوذرات طلا روی سطح نانومیله‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد



شکل (٤): طیف UV-Vis مربوط به نانومیله‌های ZnO آراییده با طلا غلظت‌های با مختلف محلول HAuCl .

هر چه میزان غلظت $HAuCl_4$ افزوده شده بیشتر باشد نانوذرات طلا با فراوانی بیشتری بر روی نانومیله‌ها آرایش می‌یابد اما شکل نانو ذرات از حالت کروی خارج شده و نسبت طول به قطر آن‌ها افزایش می‌یابد. غلظت بهینه جهت آرایش قابل توجه نانوذرات طلا بر روی نانو میله‌های اکسید روی ۵۰ میلی‌مولار بوده که در این غلظت نانوذرات طلای بیشتری تشکیل شده و آرایش آن‌ها بر روی نانومیله‌ها به وضوح قابل رویت است.نتایج حاصل از تصاویر SEM، آنالیز XRD و طیف سنجی نوری فرابنش- مرئی با یکدیگر هم‌خوانی دارند و شکل‌گیری نانوساختار ZnO-Au را تایید می‌کنند.

مرجع‌ها

[1] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, Y. Wu, D. Ju, H. Xu, B. Cao; “High-Performance Gas Sensor Based in ZnO Nanowires Functionalized by Au Nanoparticles”; *Sensors and Actuators B* **199**, (2014) 339-345.
[2] M. Zhou, k. Diao, J. Zhang, W. Wu; “Controllable Synthesis of Plasmonic ZnO/Au Core/Shell Nanocable Arrays on ITO Glass”; *physica E*.**56**, (2014) 59-63.
[3] Z. Yi, Y. Yi, J. Luo, X. Li, X. Xu, X. Jiang, Y. Yi, Y. Tang; “Arrays of ZnO Nanorods Decorated with Au Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattring Substrates for Rapid Detection of Trace Melamine”; *physica B* **451**, (2014) 58-62.
[4] K. Shingange, Z.P. Tshabalala, O.M. Ntwaeaborwa, D.E. Motaung, G.H. Mhlongo; “Highly Selective NH_3 Gas Sensor Based on Au Loaded ZnO Nanostructures Prepared Using Microwave-Assisted Method”; *Journal of colloid and Interface science* **479**, (2016) 127-138.
[5] J. Guo, J. Zhang, M. Zho, D. Ju, H. Xu, B. Cao; “High-Performance Gas Sensor Based on ZnO Nanowires Functionalized by Au Nanoparticles”; *Sensors and* Actuators B **199**, (2014) 339-345.
[6] R. Khan, J. Yun, K. Bea, I. Lee; “Enhanced Photoluminescence of ZnO Nanorods Via Coupling with Localized Surface Plasmon of Au Nanoparticles”; *Journal of Alloys and Compounds* **682** (2016) 643-646