ساخت و مشخصه‌یابی نانوصفحات اکسیدروی (ZnO) آلائیده با منگنز (Mn)

آشکاران، علی اکبر؛ یدالهی هندخاله، مهرشاد

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

چکیده

در این مقاله روشی جدید به منظور ساخت نانوصفحات اکسید روی-منگنز (ZnO-Mn) به روش شیمیایی مرطوب ارائه شد که در آن از $Zn(No_3)_2.6H_2o$ و $Mn(No_3)_2.4H_2o$ جهت ساخت این نانوساختارها استفاده گردید. همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوساختار ZnO خالص و آلائیده شده با ۱۰ درصد مولی منگنز به عنوان ناخالصی مورد مطالعه قرار گرفت. جهت مشخصه‌یابی نانوصفحات ZnO-Mn از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی نوری فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شده است. مشخص شد که شکل‌گیری نانوصفحات ZnO-Mn به درصد وزنی منگنز افزوده شده بستگی بسیار زیادی دارد. نتایج نشان دادند که نسبت منگنز افزوده شده از عوامل بسیار موثر بر هندسه‌ی نهایی نانوساختارها است. تصاویر SEM اثر ناخالصی منگنز را بر چگونگی تغییر شکل نانوساختارها به خوبی نمایش می‌دهند. نتایج حاکی از آن است که ساختار میله‌ای ZnO خالص با افزودن ناخالصی منگنز به وضوح تغییر شکل داده و ساختار صفحه‌ای پیدا می‌کند.

Synthesis and Characterization of Mn Doped ZnO Nanosheets

Ashkarran, Ali Akbar; Yadollahi Hendkhale, Mehrshad

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

Abstract

In this paper, a new route for synthesis of ZnO-Mn nanosheets was reported by an aqueous chemical method using $Zn(No_3)_2.6H_2o$ and $Mn(No_3)_2.4H_2o$ for synthesis of these nanostructures. The physical and chemical characteristics of pure and doped ZnO nanostructures with 10 mol% Mn as an impurity were studied. The ZnO-Mn nanosheets were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), ultra-violet visible spectroscopy (UV-Vis) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). It was found that the formation of ZnO-Mn nanosheets strongly depends on the weight percentage of manganese in the final solution. Results showed that, the added manganese is one of the most important factors that affect the geometry of the nanostructures. SEM images show clearly the effect of manganese impurities on the shape changes of the prepared nanostructures. The results indicated that the geometry of pure ZnO nanorods changes to planar structure through addition of manganese impurity.

مقدمه

امروزه نانوساختارهای تک بعدی هم‌چون نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانوروبان‌ها و نانوصفحات به دلیل دارا بودن خواص گرمایی، اپتیکی و کاتالیستی منحصربه‌فرد، توجه ویژه‌ای را در حوزه‌های مختلف به خود اختصاص داده است [۱،۲]. در این میان نانوصفحات و نانوسیم‌ها به‌علت حساسیت شیمیایی و رسانش الکتریکی بالا برای ساخت دستگاه‌های الکتریکی نانو مقیاس مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳]. اکسید روی یکی از اعضای مهم خانواده نیمه رسانای II-VI با شکاف انرژی مستقیم ۳/۲ الکترون ولت و انرژی بستگی اکسیتونی ۶۰ میلی الکترون ولت در دمای اتاق است

که به خاطر ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن برای کاربردهای الکتریکی و اپتوالکترونیکی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است. اکسید روی توسط روش‌های متعددی از جمله مایسل‌معکوس[1]، هیدروترمال[2]، سل-ژل[3] و ته‌نشینی[4] تولید می‌شوند [٤].

در این تحقیق از روش شیمیایی مرطوب جهت ساخت نانوصفحات اکسید روی-منگنز استفاده شد و اثر درصدهای مولی مختلف منگنز به عنوان ناخالصی در چگونگی شکل‌گیری نانوصفحات مورد بررسی قرار گرفت. در ساخت نانوصفحات ZnO-Mn **به** این روش Mn نقش اساسی را ایفا می‌کند و هندسه نانوساختارها را از حالت میله‌ای به صفحه‌ای تغییر می دهد.

جزئیات آزمایش

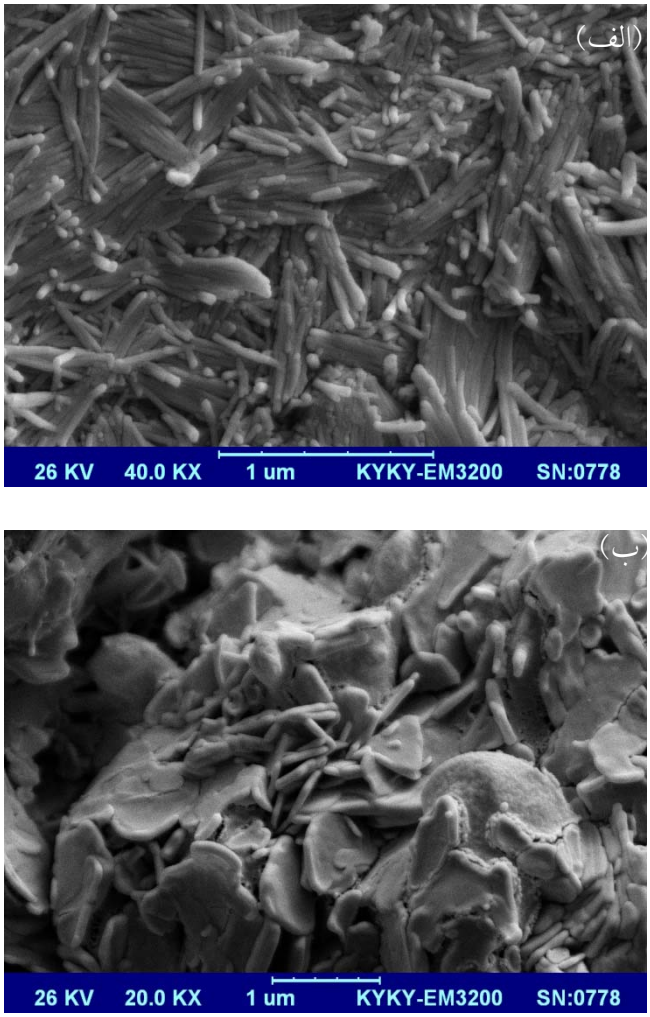
برای ساخت نانو صفحات ZnO-Mn از $Zn(No_3)_2.6H_2o$ و $Mn(No_3)_2.4H_2O$ (نیترات روی شش آبه و نیترات منگنز چهار آبه) استفاده شد. در این پژوهش ۷۵ میلی مولار نیترات روی با ۰٪ و ۱۰٪ مولی نیترات منگنز به‌صورت جداگانه و در دو آزمایش مختلف در ۵۰ میلی لیتر آب بدون یون[5] حل شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و به شدت هم زده شد. سپس آمونیاک به‌صورت قطره قطره به محلول به‌دست آمده اضافه کرده تا زمانی که pH محلول به ۱۰ رسید و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی تحت هم زدن شدید قرارگرفت. در نهایت محلول به دست آمده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ٦ ساعت برای مطالعه بیش‌تر خواص فیزیکی و شیمیایی خشک گردید.

در این پژوهش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی و پراش اشعه ایکس به مطالعه نانوصفحات اکسیدروی آلاییده با منگنز پرداخته شد.

آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Phillips و اشعه‌ی K_α مس، SEM با استفاده از دستگاه KYKY EM3200 در ولتاژ ۵ تا ۳۰ کیلو ولت و آنالیز UV-Vis با استفاده از دستگاه Optizen POP در بازه ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ نانومتر و FT-IR با استفاده از دستگاه Bruker انجام شد.

نتایج

تصاویر مربوط به SEM نانوساختار ZnO **و** ZnO-Mn در شکل (۱) نمایش داده شده است.



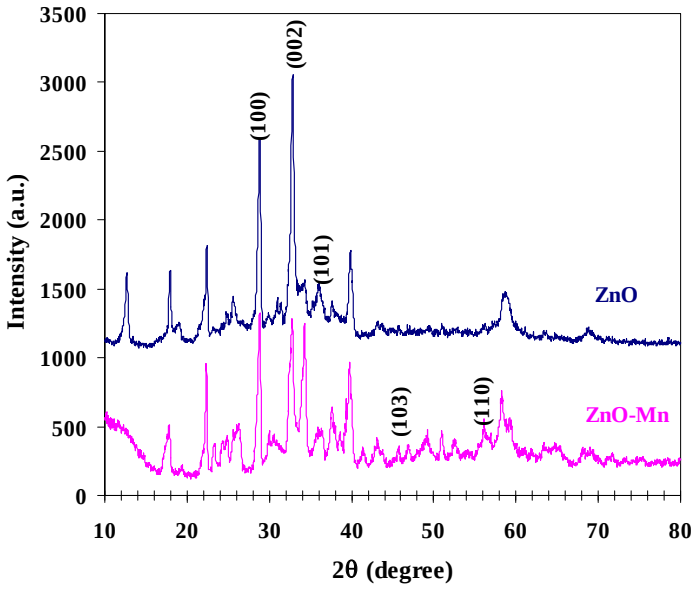
شکل (۱): تصاویر SEM نانومیله‌ها و نانوصفحات اکسید روی با درصدهای مولی (الف) ۰٪ نیترات منگنز و (ب)۱۰٪ نیترات منگنز.

تصویر SEM نانوساختارهای به دست آمده در غیاب ناخالصی منگنز نشان دهنده‌ی تشکیل نانومیله‌های ZnO است که به طور

[1] Reverse micelle
[2] Hydrothermal
[3] Sol-gel
[4] Precipitation
[5] Deionized (DI)

یکنواخت و با توزیع اندازه یکسانی تشکیل شده‌اند. قطر تقریبی نانومیله‌های تشکیل شده تقریباً برابر ۳۶ نانومتر است که با اندازه‌گیری قطر نانومیله‌ها در ۳ تصویر جداگانه و میانگین‌گیری از آنها به دست آمده است. همچنین تصویر SEM نانوساختارهای به دست آمده در حضور ناخالصی منگنز نشان می‌دهد که با افزایش ۱۰ درصد مولی منگنز، ساختار میله‌ای به دست آمده از ZnO خالص به وضوح تغییر شکل داده و به ساختار صفحه‌ای تبدیل شده است. از تصاویر می‌توان دریافت شکل نانوساختار ZnO-Mn به غلظت منگنز افزوده شده بستگی دارد.

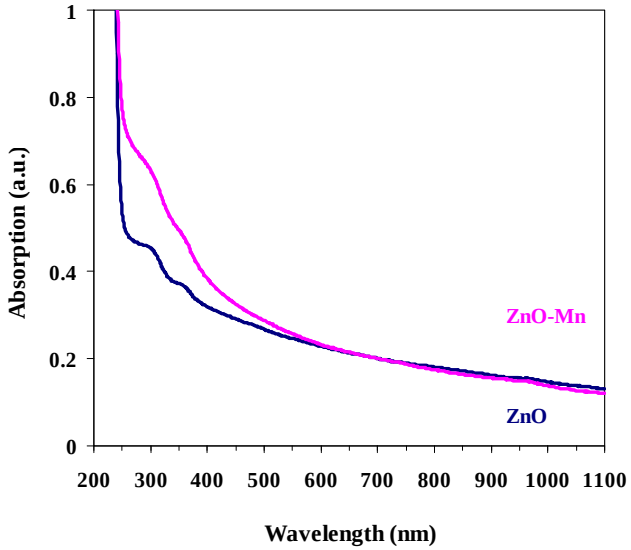
شکل (۲) آنالیز XRD نانوصفحات ZnO و ZnO-Mn را نشان می‌دهد. الگوهای XRD برای نمونه‌های اکسید روی خالص و اکسید روی آلائیده شده با منگنز مشابه یکدیگرند. الگوی پراش نشان می‌دهد نانوساختارهای به دست آمده دارای بلورینگی مناسبی است و ZnO با ساختار شبکه‌ی شش ضلعی و فاز wurtzite تشکیل شده است. قله‌هایی که در زوایای ۳۱/۷، ۳۳/۲ ، ۳۶/۷، ۴۷/۹ و ۵۶/۴ ظاهر شده اند به ترتیب به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) از ساختار بلوری اکسید روی و اکسید روی- منگنز نسبت داده می‌شوند.



شکل (۲): آنالیز XRD نانومیله های اکسید روی خالص و آلائیده شده با منگنز.

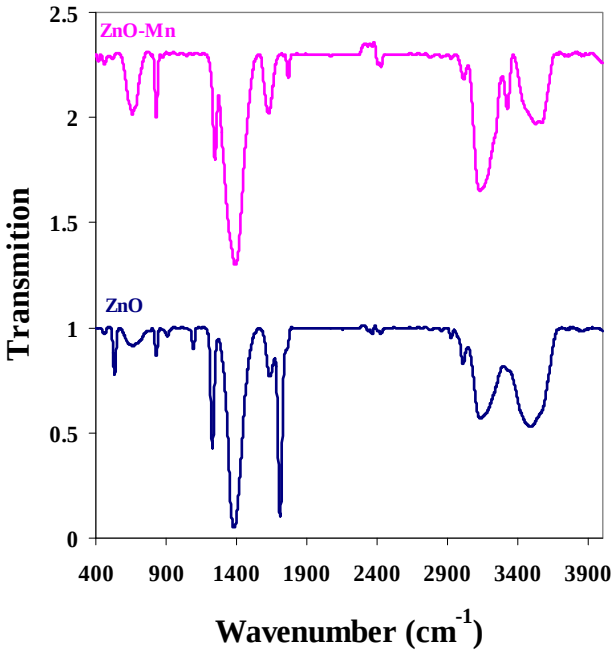
با افزایش درصد مولی منگنز از ۰٪ به ۱۰٪ تعدادی قله‌ی ضعیف در الگوی پراش مربوط به ZnO-Mn مشاهده می‌شود که می‌توان آن‌ها را به اکسیدهای منگنز تشکیل شده در نمونه نسبت داد به این معنی که همه‌ی $Mn(No_3)_2.4H_2O$ افزوده شده در شبکه ZnO تبدیل به منگنز نمی‌شود بلکه درصدی از آن به صورت اکسید منگنز درمی‌آید [۵]. شدت زیاد قله‌های پراش XRD نشان دهنده‌ی بلورینگی نسبتاً خوب ZnO خالص است. مشاهده می‌شود که الگوی پراش مربوط به ZnO-Mn در (۰۰۲) یک قله با شدت کمتر نسبت به ZnO خالص دارد که نشان می‌دهد اضافه کردن ناخالصی بلورینگی را کاهش می‌دهد که این کاهش می‌تواند ناشی از تفاوت اندازه یون روی و ناخالصی باشد.

شکل (۳) طیف UV-Vis نانوساختار ZnO واکسید روی آلائیده شده با منگنز (ZnO-Mn) را نشان می‌دهد. قله‌ی مشاهده شده در ۳۷۵nm مربوط به ZnO خالص و قله‌ی مشاهده شده در ۳۶۰ nm به ZnO-Mn نسبت داده می‌شود. موقعیت قله‌ها با افزایش غلظت منگنز به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود که نشان می‌دهد با افزایش غلظت منگنز، شکاف انرژی ZnO کاهش می‌یابد. این کاهش شکاف انرژی و انتقال به قرمز با اثر Burstein-Moss توجیه می‌شود. این اثر بیان کننده‌ی آن است که سطح فرمی با افزایش غلظت حامل‌ها، به باند رسانش نزدیک‌تر می‌شود. نتایج به دست آمده از طیف سنجی UV-Vis با نتایج گزارش شده توسط محققین دیگر همخوانی دارد [۶].



شکل (۳): طیف جذبی مربوط به نانومیله های اکسید روی خالص و آلائیده شده با منگنز.

جهت بررسی ترکیب، کیفیت و ساختار مولکولی نانومیله‌های ساخته شده از آنالیز FT-IR **استفاده شده است**. در این طیف محل هر یک از قله‌ها نشان‌دهنده‌ی وجود پیوندهای خاصی در ماده می‌باشد.



شکل (۵): طیف FT-IR مربوط به نانومیله های اکسید روی خالص و آلائیده شده با منگنز.

شکل (۵) طیف FT-IR اکسید روی خالص و اکسید روی با ناخالصی ۱۰ درصد مولی منگنز را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل مشخص است، برای نمونه‌ی اکسید روی خالص، قله‌ها در عدد موج‌های ۳۴۸۹ cm^{-1}، ۳۱۳۰ cm^{-1}، ۳۰۰۸ cm^{-1}، ۲۹۲۳ cm^{-1}، ۱۷۰۹ cm^{-1}، ۱۶۳۴ cm^{-1}، ۱۳۸۲ cm^{-1} که به ترتیب مربوط به پیوندهای O-H با پیوند هیدروژنی، N-H کششی متوسط، آلکان کششی، C-H آلکان کششی، اسیدهای کربوکسیلیک، C=C آلکن، C-N آمین‌ها می‌باشد، همچنین ۱۲۲۸ cm^{-1}، ۱۰۹۳ cm^{-1} مربوط به الکل‌ها، اترها و اسیدهای کربوکسیلیک و بازه‌ی ۶۵۰cm^{-1} تا ۱۰۰۰cm^{-1} در رابطه با پیوند آلکن‌ها خارج از صفحه است. در طیف مربوط به نمونه اکسید روی آلائیده شده با منگنز علاوه بر قله‌های مشاهده شده در طیف اکسید روی خالص قله‌ای در عدد موج ۳۳۲۳ cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به پیوند آلکین می‌باشد [۷].

نتیجه‌گیری

نانوصفحات ZnO-Mn به روش شیمیایی مرطوب و با استفاده از نیترات روی و نیترات منگنز ساخته شده‌اند. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که شکل نانوبلورهای اکسید روی می‌تواند به‌وسیله‌ی محیط پیرامون تغییر یابد. در این پژوهش از افزایش غلظت نیترات منگنز به‌عنوان عامل تغییر دهنده‌ی شکل استفاده شده است. مشاهده شد که با افزودن منگنز ساختار میله‌ای ZnO خالص تغییر شکل می‌دهند و به نانوصفحات ZnO-Mn تبدیل می‌شوند. غلظت بهینه منگنز افزوده شده برای تغییر شکل نانوساختار مورد نظر ۱۰٪ مولی می‌باشد به این معنی که تغییر شکل نانوساختار در این درصد مولی به وضوح مشاهده می‌شود. به منظور بررسی خصوصیات ساختاری نمونه‌ها از آنالیز FT-IR استفاده شده است که نشان دهنده‌ی وجود پیوند اضافی آلکین در نمونه‌ی ZnO-Mn است. نتایج حاصل از طیف سنجی فرابنفش مرئی، آنالیز XRD و تصاویر SEM با یکدیگر کاملاً هم‌خوانی دارند و تشکیل نانوساختار ZnO-Mn و همچنین تغییر شکل نانوساختار با افزودن منگنز را تایید می‌کنند.

مرجع‌ها

[1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan; "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications"; *Advanced Materials* **15**, (2003) 353-389.

[2] K. E. Korte, S. E. Skrabalak, and Y. Xia; "Rapid Synthesis of Silver Nanowires through a CuCl-or $CuCl_2$-Mediated Polyol Process"; *J. Mater. Chem.***18**, (2008) 437-441.

[3] S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan; "Polyol Synthesis of Silver Nanowires: an Extensive Parametric Study"; *Crystal Growth & Design* **11**, (2011) 4963-4969.

[4] S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan; "Polyol Synthesis of Silver Nanowires: an Extensive Parametric Study"; *Crystal Growth & Design* **11**, (2011) 4963-4969.

[5] K. Rekha, M. Nirmala, and M. Nair, A. Anukaliani; "Structural, Optical, Photocatalytic and Antibacterial Activity of Zinc Oxide and Manganese Doped Zinc Oxide Nanoparticles"; *Physica B* **405** (2010) 3180-3185.

[6] U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chottopadhyay; "Effect of Mn Doping on the Optical and Structural Properties of ZnO Nano/Micro-Fibrous Thin Film Synthesized by Sol-Gel Technique";*Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 1841-1846.

[۷] پاویا، دونالد؛ لمپمن، گری؛ کریز، جورج؛ "*نگرشی بر طیف‌سنجی*" صفحه ۳۲.