بررسی اثر بازپخت بر خواص فیزیکی نانوپودرهای اکسید روی تهیه شده به روش رسوب شیمیایی

سالم، مرتضی[۱] ؛ معماریان، نفیسه[۱]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در این مقاله نانوپودرهای اکسید روی به روش رسوب شیمیایی سنتز شده و در چهار دمای مختلف بازپخت شدند. با انجام آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مشخص شد که فاز زینکیت اکسید روی با ساختار هگزاگونال تشکیل شده است. سپس اثر فرایند بازپخت بر روی خواص ساختاری و پیوندهای شیمیایی این نانوپودرها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان بهینه‌ترین دمای بازپخت جهت بهبود بلورینگی و خواص فیزیکی تعیین شد. همچنین با انجام آنالیزهای FT-IR و TGA، مشخص شد که در دمای ۴۶۶/۹ درجه سانتی‌گراد واکنش‌دهنده‌های اضافی از ترکیب خارج شده و بلورینگی افزایش یافته است.

The effect of annealing on physical properties of zinc oxide nanopowders prepared by chemical precipitation

Morteza, Salem[1] ; Memarian, Nafiseh[1]

[1] Department of Physics, University of Semnan, Semnan

Abstract

In this paper, zinc oxide nanopowders were synthesized by chemical precipitation and annealed at four different temperatures. The X-ray diffraction analysis revealed that zincite phase with hexagonal structure has been made. Then the effects of annealing process on crystalline properties and chemical bonds of these nanopowders were studied. It was revealed that 600 ^0C is the optimum annealing temperature for achieving better crystallinity and physical properties. Furthermore, FT-IR and TGA analysis revealed that in 466.9 ^0C extra reagents have left and the crystallinity has increased.

PACS No. 61

مقدمه

در سال‌های اخیر تحقیقات بر روی نیمه‌رساناهای نانوساختاری به طرز چشمگیری افزایش یافته است. از بین این مواد، نانوذرات اکسید روی به دلیل خواص الکترونیکی مناسب، کاربردهایی نظیر کاربردهای فتوکاتالیستی، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و... داشته‌اند. برای تولید نانوذرات اکسید روی از روش‌های مختلفی استفاده شده است که در بین آنها روش‌های شیمیایی به علت سادگی، ارزان بودن و بازدهی بالا مورد توجه فراوانی قرارگرفتند. ازمیان این روش‌ها می‌توان به روش‌های هیدروترمال، سالوترمال، اسپری پایرولیزز، سونو-شیمیایی، سولو-شیمیایی و رسوب از حمام شیمیایی اشاره کرد [۱].

اکسید روی نیمه‌رسانای نوع n است که دارای گاف‌نواری مستقیم وعریض ۳/۳۷ الکترون‌ولت بوده و انرژی بستگی بزرگی در حدود ۶۰ میلی الکترون‌ولت در دمای اتاق دارد [۲]. این ماده دارای دوساختار متفاوت است، یکی ساختار وورتسایت با شبکه هگزاگونال که دارای ثابت شبکه ۰/۳۲۴۹ نانومتر در راستای محور

بلوری a و ۰/۵۲۰۷ نانومتر در راستای محور بلوری c می‌باشد. ساختار دیگر تتراهدرال است که یون Zn^{2+} در مرکز یاخته و یون‌های O^{2-} در گوشه‌ها قرارگرفته و بصورت متناوب در راستای محور c تکرارمی شوند [۳].

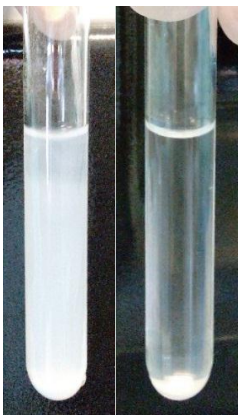
روش انجام آزمایش

فرایند رسوب شیمیایی و تولید نانوپودر اکسید روی طبق واکنش شیمیایی زیر انجام شد.

$$Zn(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NaNO_3 + 6H_2O$$

ابتدا مقدار مشخصی از نیترات روی شش آبه ۹۸٪ ساخت مرک را داخل یک بشر حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته تا محلول ۰/۵ مولار آن حاصل شود. همچنین مقدار معینی از NaOH ساخت مرک با خلوص ۹۸٪ را داخل یک بشر جداگانه حاوی همان مقدار آب ریخته تا محلول ۱ مولار بدست‌آید [٤]. هر دو ظرف به مدت ۳۰ دقیقه روی هم‌زن و در دمای اتاق قرارگرفتند تا محلول یکنواخت گردد. سپس محلول هیدروکسید سدیم را قطره قطره و به آرامی به محلول نیترات روی اضافه کردیم، این کار نیز تحت هم زدن سریع نیترات روی انجام شد. محلول تولید شده در زمان ۲ ساعت هم خورده و به مدت یک شب ساکن ماند تا رسوب تشکیل شود.

در ادامه‌ی فرایند، محلول حاصل را درون لوله‌های آزمایش ریخته و در دستگاه سانتریفیوژ قراردادیم تا با دور ۳۰۰۰ به مدت ۵ دقیقه بچرخد. طی این فرایند رسوب مورد نظر در انتهای لوله ته‌نشین شده و مابقی محصولات واکنش در بالای آن به صورت یک محلول شفاف قرار گرفتند. در شکل ۱ به ترتیب از چپ به راست قبل و بعد از سانتریفیوژ را مشاهده می‌کنید.



شکل۱ : تشکیل رسوب در انتهای لوله در اثر فرایند سانتریفیوژ

محلول را از درون لوله خالی کرده و داخل آن با احتیاط آب مقطر اضافه کرده و مجدداً خالی کردیم، این کار تا جایی انجام شد که به pH ۷ رسیدیم، در این مرحله مطمئن شدیم که محصولات اضافی از لوله خارج شدند. اکنون در انتهای لوله رسوب $Zn(OH)_2$ موجود است که باید با قاشقک از آن خارج شده و برای حرارت‌دهی آماده شود. ماده سفید رنگ حاصل را درون آون به مدت ٤ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دادیم که در انتها نانوپودر اکسید روی مطابق شکل۲ حاصل شد [٤].

شکل۲ : نانوپودر اکسید روی، سنتز شده به روش رسوب شیمیایی

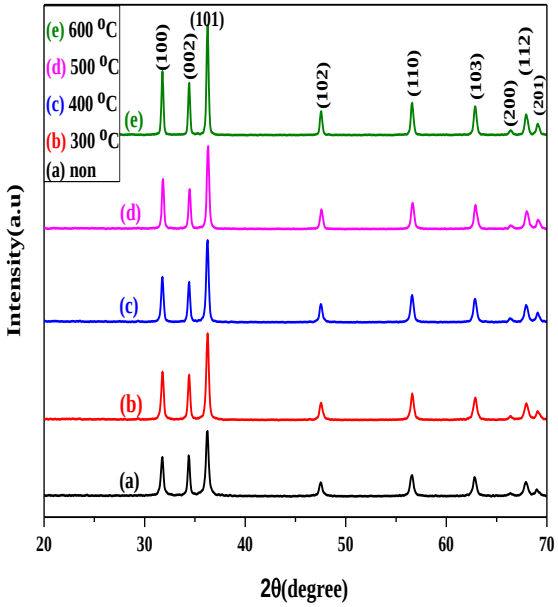
به منظور انجام فرایند بازپخت، پودر را در کوره و در چهار دمای ۳۰۰، ٤۰۰، ۵۰۰ و ٦۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دادیم. درانتها یک نمونه شامل پودر خام اکسید روی و چهار نمونه شامل پودرهای بازپخت شده داریم که جهت تعیین فاز بلوری و سایر کمیت‌ها، مشخصه‌یابی و طیف‌سنجی شدند.

مشخصه‌یابی و تحلیل داده‌ها

برای آنالیز XRD از دستگاه D8 Bruker استفاده شد. پس از گردآوری داده‌ها و تحلیل آن با نرم‌افزار Xpert، قله‌های بدست‌آمده با کارت‌های موجود در نرم‌افزار مطابقت داده شده و تشکیل فاز زینکیت (اکسید روی) با ساختار هگزاگونال (وورتسایت) تایید شد. طبق شکل۳ مشاهده می‌شود که تمامی قله‌ها به ویژه سه قله‌ی اصلی این ماده مربوط به جهت‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) تحت فرایند بازپخت تیزتر شدند، که نشان دهنده بهبود بلورینگی ماده در اثر افزایش دمای بازپخت است. بگونه‌ای که این قله‌ها بطور نسبی

در دمای ٦٠٠ درجه سانتی‌گراد در تیزترین حالت خود قراردارند. بنابراین بین این چهار دمای مختلف، دمای٦٠٠ درجه سانتی‌گراد بهینه‌ترین دمای بازپخت از جهت بهبود خواص بلوری اکسید روی است. ضمناً جهت بلوری (١٠١)، جهت ترجیحی این ساختار بوده و در زاویه‌ی θ=١٨/١٢^{o} قرار دارد.

با کمک رابطه‌ی شرر ($D = 0.9\ \lambda / \beta.\cos\theta$)، اندازه نانوذرات محاسبه شد، که در جدول١ ذکر شدند. در این رابطه D اندازه ذرات، λ طول موج پرتو ایکس برابر ٠/١٥٤٠ نانومتر، β همان پهنای منحنی در نصف بیشینه (FWHM) بوده که از برنامه xpert خوانده شده است و همچنین θ نیز زاویه‌ی قرارگیری قله‌ها برحسب درجه است. طبق نتایج بدست آمده در ٥٠٠ درجه سانتی‌گراد بزرگترین اندازه ذرات حاصل شده است.

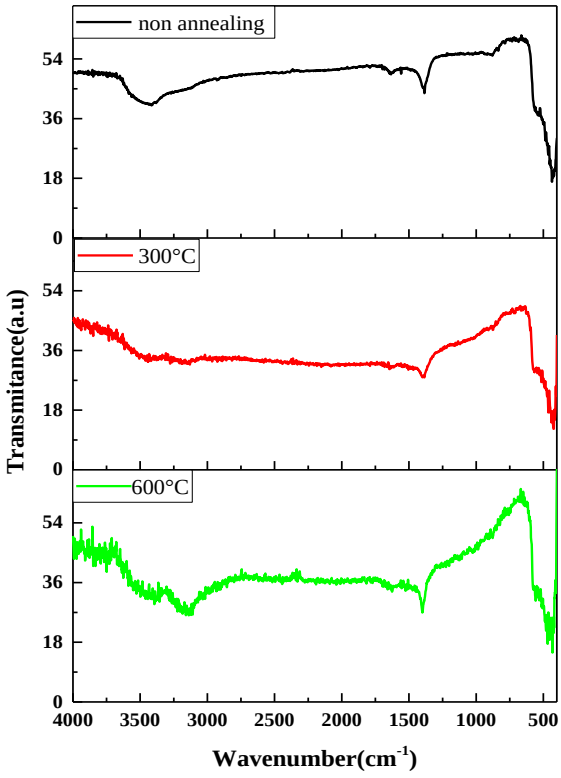


شکل٣ : مقایسه طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های خام و بازپخت شده

جدول١ : اندازه ذرات اکسید روی سنتز شده در فرایند رسوب شیمیایی

دمای بازپخت (^{o}C)	پودر خام	٣٠٠	٤٠٠	٥٠٠	٦٠٠
اندازه ذرات (nm)	٣٠/٩٨	٣٢/٦٩	٣٣/٦٨	٣٥/٦٩	٣٤/٦٨

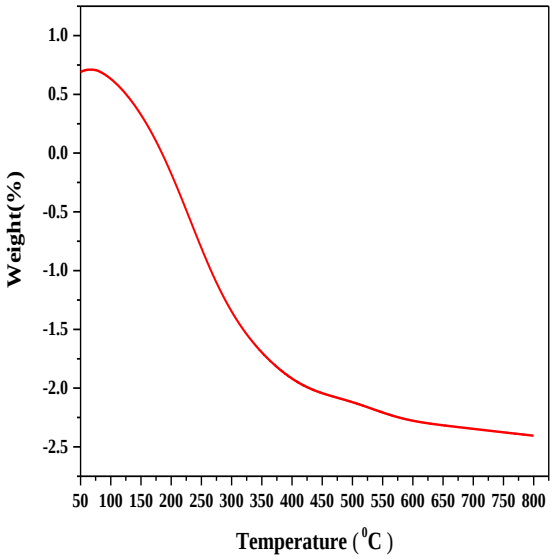
برای انجام آنالیز FT-IR از دستگاه FT-IR 8400 استفاده شده است. مطابق شکل٤، قله‌ی موجود در حدود عدد موج ٣٩٠ cm^{-1} بیانگر تشکیل پیوند یگانه‌ی بین روی و اکسیژن (Zn-O) است. همچنین این قله با افزایش دمای بازپخت تیزتر شده، بطوریکه در ٦٠٠ درجه سانتی‌گراد بهترین بلورینگی اکسید روی حاصل شده است. در ادامه قله‌های نزدیک به ٥٠٠ cm^{-1} و٤٠٠٠ cm^{-1} نیز به ترتیب پیوندهای یگانه‌ی هیدروکسید (-OH) و دوگانه‌ی کربن و اکسیژن (C=O) را نشان می‌دهد که ناشی از مواد اولیه واکنش هستند [٥]. این قله‌ها نیز با افزایش دمای بازپخت پهن‌تر شده و از شدت آنها کاسته شده است، به عبارت دیگر حضور این پیوندها در ترکیب کمتر شده است.



شکل٤ : مقایسه بین طیف FTIR نمونه‌های خام و دمای ٣٠٠ و٦٠٠ درجه

جهت انجام آنالیز توزین حرارتی (TGA) از دستگاه Linseis (Germany) مدل STA PT1600 استفاده شد. منحنی حاصل در شکل٥ آمده است. طبق این منحنی میزان کاهش جرم در ٣٦/٧ درجه برابر ٠/٧٦ میلی‌گرم، در١٨٥/٥ درجه معادل ٠/٠١ میلی‌گرم و در

۴۶۶/۹ درجه برابر ۲/۱۳ میلی‌گرم بوده است. با مقایسه‌ی این منحنی و اعداد ذکر شده در مرجع [۶] درمی‌یابیم که، اولاً الگوی بدست آمده در شکل با نمودار موجود در مرجع یاد شده مطابقت دارد، به عبارت دیگر از تشکیل فاز اکسید روی اطمینان حاصل شد. ثانیاً تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن رخ داده است، اما پس از آن کاهش چشمگیری وجود ندارد. همچنین در ۴۶۶/۹ درجه سانتی‌گراد کاهش شدید وزن به چشم می‌خورد، که به دلیل از بین رفتن پیوند یگانه‌ی هیدروکسید (-OH) در ترکیب می‌باشد.



شکل۵ : منحنی آنالیز توزین حرارتی برای پودر خام اکسید روی

نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانوپودر اکسید روی از پیش‌ماده‌های نیترات روی و هیدروکسید سدیم و به روش رسوب شیمیایی تهیه شد. تاثیر فرایند بازپخت بر خواص ساختاری و فیزیکی ماده مورد مطالعه قرار گرفته و دمای بهینه بازپخت نیز مشخص شد. آنالیز XRD تشکیل فاز زینکیت اکسیدروی با ساختار وورتسایت را تایید کرد. ضمناً مشخص شد که راستای (۱۰۱)، جهت ترجیحی ساختار بوده و بزرگترین اندازه ذرات برابر ۳۵/۶۹ نانومتر در دمای بازپخت ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. همچنین قله موجود در طیف FTIR ضمن تاکید بر تشکیل ساختار اکسید روی بر بهبود کیفیت بلورینگی دراثر بازپخت اشاره داشت. از بین رفتن پیوند هیدروکسید در دمای ۴۴۴/۹ درجه سانتی‌گراد نیز توسط آنالیز TGA تایید شد.

مرجع‌ها

[۱] S. Music, D. Dragevic, S. Popovic, M. Ivanda;“Precipitation of Zno Particles and Their Properties”;*Materials Letters*, (2005) 2388- 2393.
[۲] L. Yang; “Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures”. Department of Science and Technology, SE-601 74 Norrköping, Sweden.
[۳] Z. L. Wang;“Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications; *J. Phys: Condens. Matter* ***16*** (2004) R829–R858.
[۴] A. A. Oladiran , I. A. Olabisi;"Fabrication of dye sensitized solar cell (DSSC) using ZnO nanoparticles frome zinc nitrate hexahydrate”, *Canadian Journal of Pure and Applied Sciences* **7**, No. 3, pp. 2635-2638, October 2013.
[۵] N. S. Rao, V. Mandava; “Structural and Optical Investigation of ZnO Nanopowders Synthesized from Zinc Chloride and Zinc Nitrate”, *American Journal of Materials Science*, (2015) 66-68.
[۶] J. K. Behera, D. K. Bisoyi; “Synthesis and Characterization of ZnO Nano-particles”; Department of physics national institute of technology.