

# اثر دمای کلسیناسیون بر روی اندازه و مورفولوژی نانو ذرات اکسید روی

غلامرضا ارگی<sup>i</sup>، اسماعیل ساعی و رایرانی زاد<sup>ii</sup>

چکیده:

اکسید روی به دلیل گاف انرژی عریض (۳/۲۲ الکترون ولت) و انرژی بستگی اکسایتون بالای (۶۰ میلی الکترون ولت) خود نسبت به نیم رساناهای دیگر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. نانو ذرات اکسید روی مانند دیگر نانو ذرات به روشهای مختلف تولید می‌شوند. در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی، به روش رسوب گذاری که یکی از روشهای تولید نانو ذرات است تولید و اثر دمای کلسیناسیون بر روی اندازه و مورفولوژی ذرات به دست آمده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده از آنالیزهای مختلف از قبیل طیف جذبی (UV-VIS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهند که با افزایش دما کلسیناسیون اندازه نانو ذرت تولید شده افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی:

اکسید روی، دما، کلسیناسیون، نانو ذرات، پراش اشعه ایکس، طیف جذبی، میکروسکوپ الکترونی روبشی

## *The Effect of Calcinations' Temperature on the size and Morphology of Zinc Oxide Nanoparticles*

GH. Argi and E. Saievar-Iranizad

### ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO), as a wide band gap (3.2eV at room temperature) semiconductor with high exciton binding energy (60mev) has attracted many of researchers. ZnO nanoparticles are produced by variety of methods. In this research, ZnO nanoparticles were produced by precipitation method and the effect of calcinations temperature on the size and morphology of ZnO nanoparticle were studied. Results of different analyses on the ZnO nanoparticles such as ultraviolet absorption spectroscopy (UV-VIS.), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) show that the increasing of calcinations temperature could increase the ZnO nanoparticles size.

### KEYWORDS

Calcinations' temperature, ZnO, nanoparticle, particle size, morphology, UV-VIS, XRD, SEM

<sup>i</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک دانشکده علو پایه دانشگاه تربیت مدرس

<sup>ii</sup> دانشیار فیزیک دانشکده علو پایه دانشگاه تربیت مدرس Email: saievar@modares.ac.ir

نانوذرات حاصل از آزمایش، سعی شده است که نمونه‌های به دست آمده داری غلظت یکسان باشند.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آنالیز طیف XRD مربوط به نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای کلسیناسیون ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتیگراد، بترتیب در شکل ۱(a-d) نشان داده شده اند. ساختار نمک طعام اکسید روی در فشارهای بالاتر از 10GP پایدار می‌شود، ولی ساختار زینک-بلند ناپایدارترین ساختار آن است. همانطوری که از شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش دما شدت قله‌های به دست آمده افزایش یافته و پهنای آنها کاهش می‌یابد. این امر نشان دهنده افزایش بلورینه (Crystallite) ذرات به دست آمده و افزایش قطر آنهاست. همچنین از این نمودار یک ساختار هگزاگونال ورتسایت برای ذرات تولید شده به دست می‌آید. قطر ذرات تولید شده با استفاده از رابطه دبی شرر [۷]:

$$d = 0.943 / (B \cos \theta)$$

محاسبه می‌شود. که در این رابطه  $d$  قطر ذرات،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $B$  پهنای قله مربوط و  $\theta$  زاویه پراش مربوط به موقعیت قله است. با استفاده از رابطه یاد شده، اندازه ذرات تولید شده در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه به ترتیب ۲۸/۲، ۳۵/۲، ۵۵/۳ و ۹۴ نانومتر است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز SEM مربوط به نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای تکلیس فوق در شکل ۲(a-d) نشان داده شده‌اند. این تصاویر نشان می‌دهند که شکل ظاهری ذرات بصورت کروی بوده و با افزایش دما، ذرات بطور کامل از هم جدا شده که نشان دهنده افزایش بلورینه ذرات است. میانگین اندازه ذرات تولید شده در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه از روی تصاویر SEM مربوط به آنها بترتیب ۲۴، ۳۶، ۵۷ و ۹۸ نانومتر بوده که در توافق با نتایج حاصل از آنالیز XRD است.

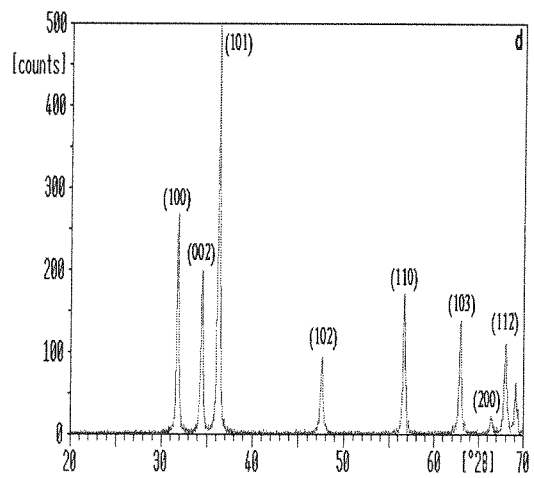
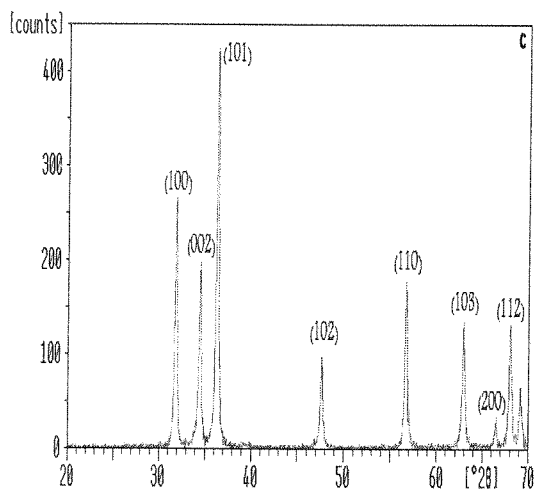
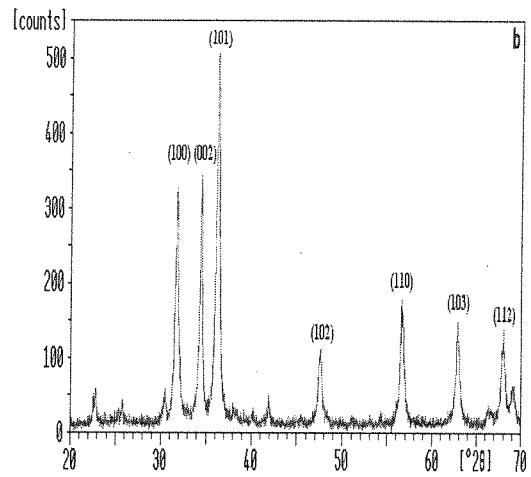
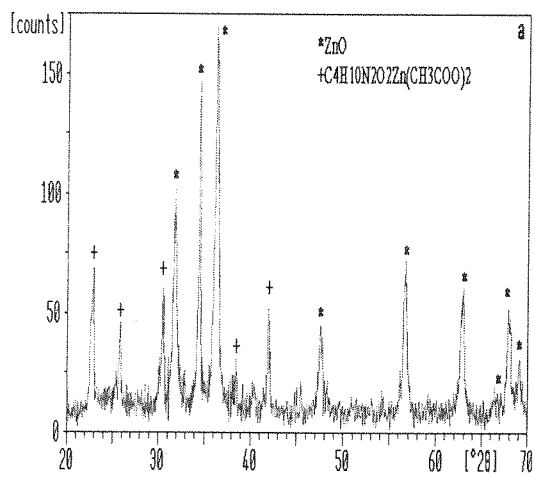
اکسید روی یکی از انواع نیم رساناهای نسبتاً گاف انرژی مستقیم و پهن گروه VI-II است که در حالت حجیم و در دمای اطاق، اندازه آن حدود ۲/۳ الکترون ولت است. اکسید روی که یک ماده معدنی است بصورت پودر سفید رنگ بوده و کاربردهای زیادی در زمینه حسگرهای گازی، مواد اپتیکی، کاتالیزورها، رنگدانه‌ها، صنایع نظامی، داروسازی و وسایل آرایشی دارد [۲۱]. این ماده دارای سه ساختار کریستالی مختلف شامل ورتسایت (Wurtzite) زینک-بلند (Zinc-belende) و نمک طعام (Rocksalt) است [۲ و ۴]. ساختار ورتسایت آن در شرایط متعارف پایدار است و بیشتر در این ساختار دیده می‌شود.

این ماده به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای مانند شفافیت خوب، لومینانس قوی در دمای اطاق، تحرک الکترونی بالا و غیره، امروزه جای بیشتر نیم‌رساناهای دیگر از جمله نیتريد گالیم (GaN) را گرفته [۵] و بعنوان مواد افزودنی در مواد و محصولات زیادی شامل پلاستیک، شیشه، لاستیک (مانند تایر خودروها)، روان کننده‌ها، پمادها، رنگها، رنگدانه‌ها، درز گیرها، چسب‌ها، مواد غذایی، باتری‌ها، کمک‌های اولیه، فریت‌ها، آتش خاموش کن‌ها و موارد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

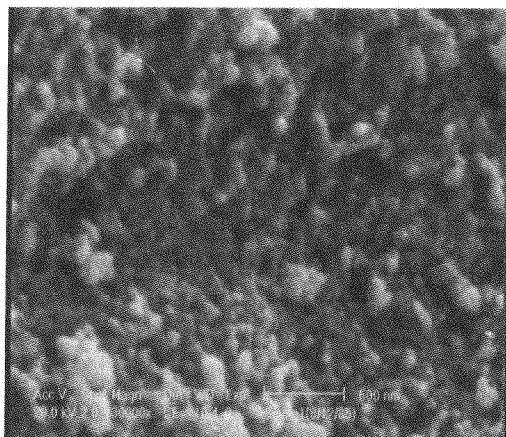
### ۲- آزمایشات

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، استات روی دو آب  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  با خلوص بالای ۹۹/۵٪ ساخت شرکت کارلو اربا (Carlo-Erba)، متانول  $(CH_3OH)$  با خلوص بالای ۹۹/۸٪ ساخت شرکت BDH هستند. در این تحقیق ابتدا مقدار ۰/۵ گرم استات روی در ۱۰۰ میلی لیتر از متانول حل شده و سپس محلول به مدت نیم ساعت در دمای اتاق به هم زده می‌شود. بعد از آن دمای محلول را به ۷۰ درجه سانتیگراد رسانده و در این دما با همان سرعت، محلول به هم زده می‌شود تا تمام حلال داخل ظرف بخار شده و رسوب سفید رنگ در ته ظرف آزمایش تشکیل شود. در ادامه رسوب تشکیل شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار می‌گیرد. سپس نمونه‌های به دست آمده در دماهای مختلف ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند.

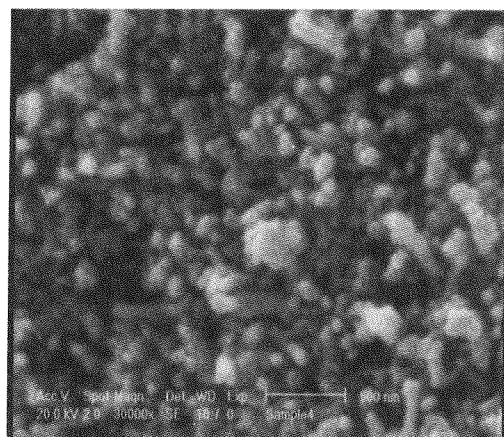
در این تحقیق برای مطالعه اثر دمای کلسیناسیون بر اندازه



شکل ۱. نمودارهای XRD نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای تکلیس (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۳۰۰ و (d) ۴۰۰ درجه سانتیگراد

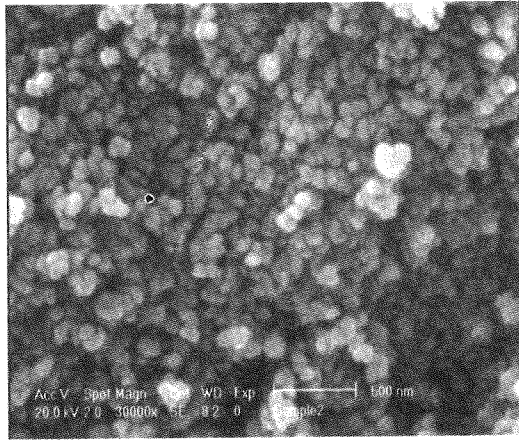


a

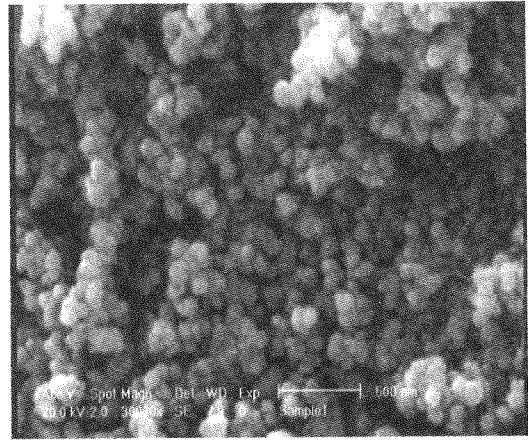


b





c

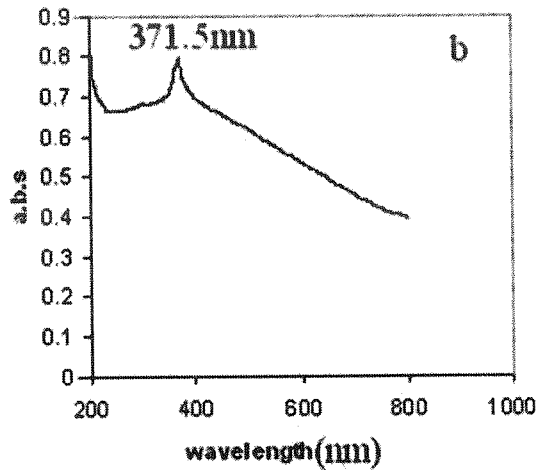
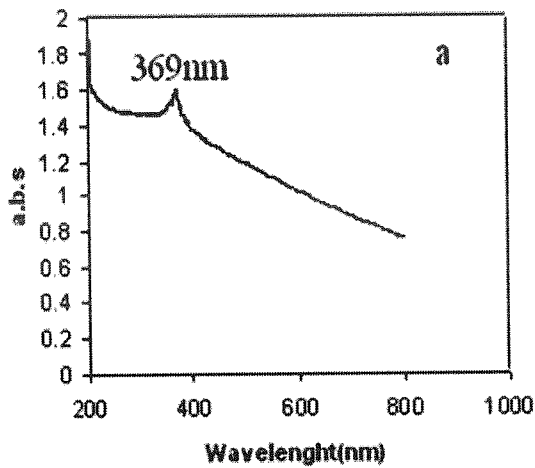


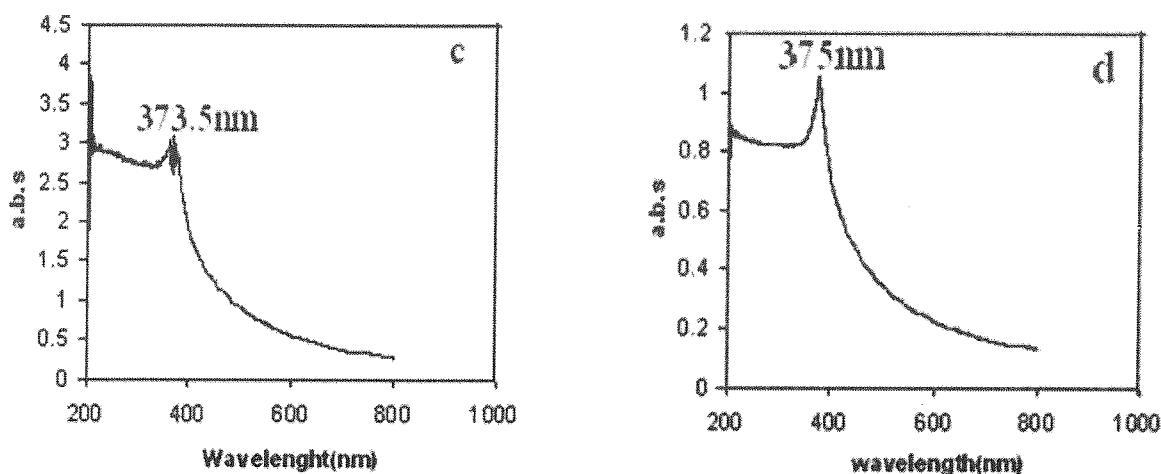
d

شکل ۲. تصاویر SEM نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای تکلیس (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۳۰۰ و (d) ۴۰۰ درجه سانتیگراد

همچنین نمودارهای مربوط به طیفهای جذبی (UV-VIS) نانو ذرات اکسید روی تولید شده، در شکل ۳ (a-d) نشان داده شده‌اند. طول موج لبه جذب به دست آمده برای نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه از روی این نمودارها به ترتیب ۲۶۹، ۳۷۱/۵، ۳۷۳/۵ و ۳۷۵ نانومتر است. با استفاده از این مقادیر و استفاده از رابطه

یافته است.





شکل ۳. نمودارهای طیفهای جذبی (UV-VIS) نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای تکلیس (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۳۰۰ و (d) ۴۰۰ درجه سانتیگراد

شده در دماهای مختلف دیده می‌شود که با افزایش دمای کلسیناسیون، گاف انرژی ذرات به مقدار کمی آن نزدیکتر می‌شود که طبق فرمول جرم مؤثر [۹ و ۱۰] نشان دهنده افزایش قطر ذرات با افزایش دما است. بطور کلی نتایج به دست آمده از آنالیزهای مختلف بر روی نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای مختلف در جدول ۱ خلاصه شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیزهای مختلف که در بالا به آنها اشاره شد، مشاهده می‌شود با افزایش دمای کلسیناسیون اندازه دانه‌های تولید شده افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به نمودارهای حاصل از آنالیز XRD مشاهده شد که با افزایش دما بلورینه ذرات تولید شده افزایش می‌یابد. از طرفی از روی گاف انرژی به دست آمده برای ذرات تولید

جدول ۱. نتایج حاصل آنالیزهای مختلف بر روی نانو ذرات اکسید روی تولید شده در دماهای مختلف

دمای کلسیناسیون نانو ذرات بر حسب درجه سانتیگراد	موقعیت پیک ماکزیم (2θ)	پهنای پیک ماکزیم بر حسب درجه	اندازه نانو کریستالها از روی نمودار XRD (nm)	طول موج لبه جذب (nm)	مقدار انرژی باندگپ (eV)	میانگین اندازه ذرات با استفاده از آنالیز SEM (nm)
۱۰۰	۳۶/۲۲۸	۰/۳۱۵	۲۸۲	۳۶۹	۲/۳۶	۲۴
۲۰۰	۳۶/۱۹۳	۰/۲۲۸	۳۵۲	۳۷۱/۵	۲/۳۳	۳۶
۳۰۰	۳۶/۳۰۳	۰/۱۵۹	۵۵۳	۳۷۳/۵	۲/۳۱	۵۷
۴۰۰	۳۶/۲۷۲	۰/۰۹۳	۹۴	۳۷۵	۲/۳۰	۹۸

- K.M. Parida, S.S. Dash, D.P. Das "Physico-chemical characterization and photo catalytic activity of zinc oxide prepared by various methods" *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 787-793.
- T.S. Ko, S. Yang, H.C. Hsu, C.P. Chu, H.F. Lin, S.C. Liao, T.C. Lu, H.C. Kuo, W.F. Hsieh, S.C. Wang "ZnO nanopowders Fabricated by dc thermal plasma synthesis" *Materials Science and Engineering B* 134 (2006) 54-58.
- Zeshan Hu, Gerko Oskam, and Peter C. Searson "Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles" *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 454-460.
- H.Z. Wu, D.J. Qiu, Y.J. Cai, X.L. Xu, N.B. Chen "Optical studies of ZnO quantum dots grown on Si (0 0 1)" *Journal of Crystal Growth* 245 (2002) 50-55.
- Kuo-Feng Lin, Hsin-Ming Cheng, Hsu-Cheng Hsu, Li-Jiaun Lin, Wen-Feng Hsieh "Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel Method" *Chemical Physics Letters* 409 (2005) 208-211.
- [۶] Weiqin Ao , Junqin Li , Huaming Yang c, Xierong Zeng , Xiaocui Ma "Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline" *Powder Technology* 168 (2006) 148-151.
- [۷] Chung-Hsin Lu, Chi-Hsien Yeh "Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder" *Ceramics International* 26 (2000) 351-357.
- [۸] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadi, T. Benmessabih, N. Hamdadou" Structural and electronic properties of ZnO under high pressures" *Solid State Communications* 137 (2006) 395-399.
- [۹] Jin Xu "Luminescence in ZnO" A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, Virginia Commonwealth University, December 2004.
- [۱۰] Victoria Anne Coleman "Processing and characterization of ZnO for device applications" A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Australian National University April 2006.