

تحضير تراكيب أكسيد الخارصين النانوية باستعمال تقنية التحلل المائي الحرارية ودراسة خصائصها التركيبية

محمد عبيد كاظم** محمد حسين علي* علي جبر عداي*

*وزارة العلوم والتكنولوجيا/ دائرة بحوث المواد، بغداد/العراق

**وزارة التعليم العالي والبحث العلمي/ جامعة الكرخ للعلوم/ كلية علوم الطاقة والبيئة - قسم علوم الطاقات المتجددة

بغداد - العراق

الخلاصة

حضرت تراكيب نانوية لأوكسيد الخارصين بتقنية التحلل المائي الحراري باستخدام نترات الخارصين كمصدر للزنك وهيدروكسيد الصوديوم. وصف التركيب البلوري والحجم الحبيبي للتراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين المحضر باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطياف رامان. بينت النتائج أن التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين المحضر هي بلورية ذات بنية سداسية الشكل وحجم بلورات بحدود (31.3 nm) كما بينت نتائج SEM بأن التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين منتظمة ومتجانسة وأن توزيع حجم الحبيبات البلورية تتراوح بين (50-100 nm) أما طيف الرامان فقد أظهر وجود النمط المميز E_2 عند العدد الموجي (435 cm^{-1}) وبناءً على النتائج أنفة الذكر يمكن الحصول على أنماذج جيد للجسيمات النانوية ZnO باستخدام تقنية التحلل المائي الحراري.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الخارصين والتراكيب النانوية وتقنية التحلل المائي الحراري

Synthesis ZnO Nanostructure Using Hydrothermal Technique and Study their Structural Properties

**Mohammed Obaid Kadhim

*Mohammed Hussain Ali

*Ali Jabor Addie

*Ministry of Science and Technology/ Directorate of Materials Research, Baghdad/Iraq

**Ministry of Higher Education and Scientific Research/ AL-Karkh University of Science/Energy and Environmental Sciences College-Renewable Energy Sciences Department, Baghdad -Iraq

E_mail: mohhusali68@yahoo.com

Abstract

ZnO nanoparticles have been successfully prepared using Hydrothermal technology and grain size of the obtained ZnO nanoparticles were determined by using X-Ray Diffraction Technique (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Raman Spectrometer. Results showed that the nanostructure of zinc oxide was Wurtzite structure and the size of crystals was (31.3 nm) while the SEM results showed that the nanoparticles of ZnO were uniform and homogeneous and the size of the crystalline granules ranged from (50-100 nm). Raman spectrum confirmed the presence of the distinctive pattern E_2 at the Wave number of 435 cm^{-1} . The obtained results showed that by using Hydrothermal Technology it is possible to produce good quality of ZnO nanoparticles.

Keywords: Zinc oxide, Nanoparticles and Hydrothermal Technique.

المقدمة

الترسيب الكهربائي (Orhan و Baykul 2012) وطريقة التبخير الحراري (Ahn وآخرون 2009). ومن بين كل هذه الطرق تعتبر طريقة التحلل المائي الحراري من أهم الطرائق في تحضير المواد النانوية وذلك لأنها تمتلك عدة مزايا منها، سهولتها، ذات كلفة قليلة، المعالجة في درجات حرارة منخفضة، ظروف التفاعل المعتدلة، ولا تحتاج الى قوالب أو عوامل مساعدة، صديقة للبيئة، لا حاجة للتبريد أو غاز ناقل، ارتفاع درجة التبلور وسهولة التحكم في المعلمات التحضيرية (Lu و Kale 2013). فضلا عن ذلك، فإن الفائدة المهمة لهذه الطريقة هي دراسة تأثيرات معلمات التحضير المختلفة على الحجم والتبلور والمورفولوجيا والخصائص الفيزيائية الكيميائية للمنتج المحضر (Peng وآخرون 2006).

يهدف البحث الحالي الى تحضير التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين بطريقة التحلل المائي الحراري باستخدام نترات الخارصين وهيدروكسيد الصوديوم ودراسة إمكانية التحكم في مورفولوجية الدقائق المنتجة.

المواد وطرائق العمل

المواد المستخدمة بالبحث هي نترات الخارصين المائية $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ من شركة BDH الانكليزية بنقاوة (99.5%) و هيدروكسيد الصوديوم من شركة بيهوا الصينية بنقاوة (98%). في المرحلة الاولى أخذت (0.7) غرام من نترات الخارصين أذيت في (50) مل من ماء لا أيوني بحيث يكون التركيز (0.05) مولاري. ثم أضيف (50) مل بتركيز (0.05) مولاري من محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تحت التحريك المستمر. بعد ذلك نقل ناتج المحلول إلى حاوية تفلون التي تم تعشيقها في الأوتوكلاف المصنوع من الفولاذ المقاوم. حفظ الأوتوكلاف في فرن الذي رفعت درجة حرارته تدريجيا إلى 170 م° لمدة 6 ساعات. بعد الوقت المحدد، برد الأوتوكلاف بشكل طبيعي إلى درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك، جمع المسحوق الناتج، وغسل بالماء اللاأيوني

يعد أوكسيد الخارصين أحد أشباه الموصلات التي تمتلك أهمية كبيرة جدا إذ يمكن استخدامه في العديد من التطبيقات بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية الجيدة والتي تتضمن فجوة طاقة واسعة النطاق eV (3.36)، طاقة ارتباط عالية في درجة حرارة الغرفة (60) meV (Özgür وآخرون 2005) و (Wang 2008) شفافية بصرية عالية في المنطقة المرئية وكهروأجهدية عالية، بالإضافة الى ذلك فهو عند مقارنته بأوكسيد المعادن الأخرى يعد مناسب من حيث كونه أقل تكلفة، صديق للبيئة، وذات كفاءة عالية كشبه موصل، وهو مرشح واعد لمجموعة متنوعة من التطبيقات، مثل الخلايا الشمسية (Zhang وآخرون 2008)، دايود ليزر (Marjin وآخرون 2012)، كهروأجهدية (Riaz وآخرون 2011)، متحسسات غازية (Hongstith وآخرون 2008)، ترانزستورات الأنبيعاثات المرنة (Arnold وآخرون 2003)، المرشحات الضوئية (Jun وآخرون 2009)، التحفيز الضوئي (Akhavan وآخرون 2009)، البلورات الفوتونية (Wang وآخرون 2008) والأجهزة البصرية الألكترونية (Shen وآخرون 2005) كما أن الخصائص المورفولوجية المتنوعة للتراكيب النانوية لهذا الأوكسيد تستقطب العديد من الباحثين لدراساتها والتحكم بها. وقد تم تحضير التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين بطرائق مختلفة وتشمل طريقة الترسيب بالحمام الكهربائي (Shinde وآخرون 2005)، طريقة الترسيب بالبخار الكيميائي (Yousefi وآخرون 2011)، طريقة البلمرة (Jajarmi وآخرون 2009)، طريقة المحلول-هلام (Morsal و Bigdeli 2010)، طريقة المايكروويف (Uma Sangari و Chitra Devi 2013)، طريقة الاستئصال بالليزر (Duan و Lieber 2000)، طريقة الرش بالانحلال الحراري (Shinde وآخرون 2007)، طريقة التحلل المائي الحراري (Kale وآخرون 2014)، طريقة

ذات تركيب بلوري أحادي الطور مع بنية سداسية ولم تظهر أي قمم حيود أخرى للشوائب مما يدل على أن النموذج المحضر ذات نقاوة عالية. حسب الحجم البلوري بواسطة معادلة شيرر:

$$\frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} = D_{av}$$

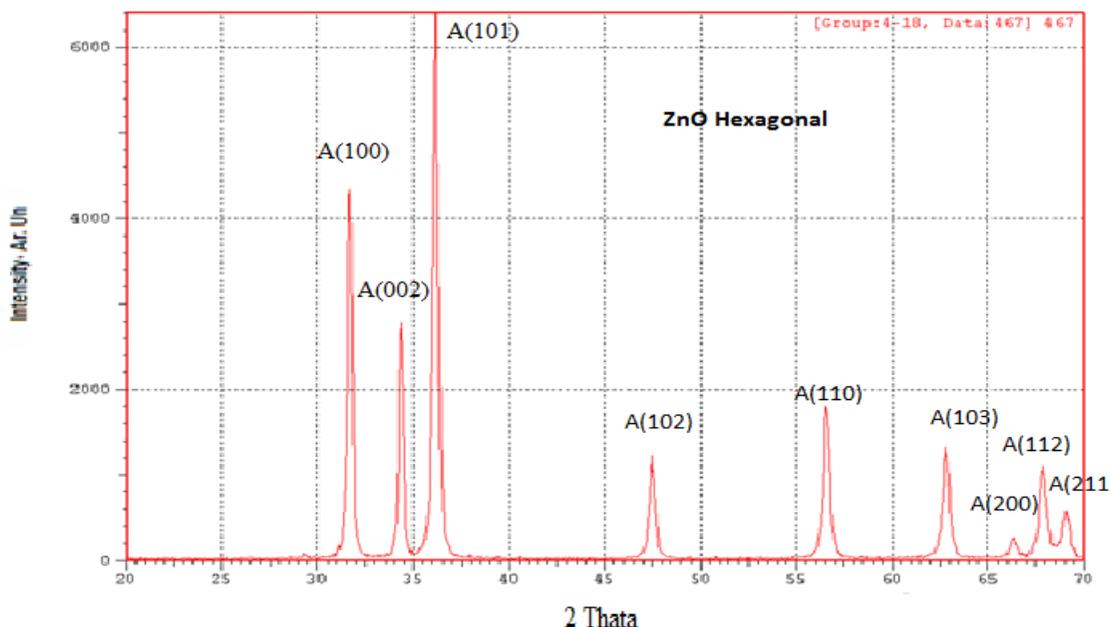
أذ تبين انه يساوي (31.3 nm) حيث D_{av} هي معدل الحجم الحبيبي، β عرض منتصف شدة القمة و θ هي زاوية براك.

الشكل (a2 و b2) يظهر صور بواسطة جهاز المجهر الماسح الالكتروني SEM بتكبيرات مختلفة مما يدل على أن التركيب النانوي لأوكسيد الخارصين يكون على شكل جسيمات نانوية بأحجام حبيبية مختلفة تتراوح ما بين (50-100) nm متجمعة بشكل منتظم ومتجانس. الحسابات النظرية لأطياف رامان الخاصة ببلورة ZnO هي $A1+2E2+E1$ الصيغة القطبية A1، E1 يمكن أن تنقسم الى LO و TO حيث، (TO) هي الأنماط البصرية المستعرضة و (LO) هي الأنماط البصرية الطولية (Gautam وآخرون 2011).

لمنع تلوث النموذج عدة مرات، جفف المنتج الصلب الأبيض الذي حصل عليه في فرن بدرجة حرارة 70 °م. لأجراء الفحوصات التركيبية للمنتج استخدمت كل من تقنية حيود الأشعة السينية (XRD-6000 XRD من Shimadzu المجهر الالكتروني الماسح SEM Vega 3-Czech) وجهاز قياس طيف رامان (The Senterra Raman Microscope from Bruker Optics-Germany).

النتائج والمناقشة

يبين شكل (1) نمط حيود الأشعة السينية XRD لمسحوق أكسيد الخارصين الذي حضر بتقنية التحلل المائي الحراري، وقد أظهرت نتائج الفحص بأن جميع قمم الحيود تعود إلى ZnO كما هو مذكور في بطاقة الدولية (JCPDS) رقم 0511-089-01 ويظهر الاتجاه التفضيلي (101) بشدة أعلى من الاتجاهات الأخرى كما مبين من خلال العلاقة بين زاوية حيود الأشعة السينية (θ) والشدة (Intensity) وهذا يتفق مع نتائج البحث (Ajittha و Brintha 2015)، مما يشير إلى أن المسحوق المحضر هو أكسيد الخارصين



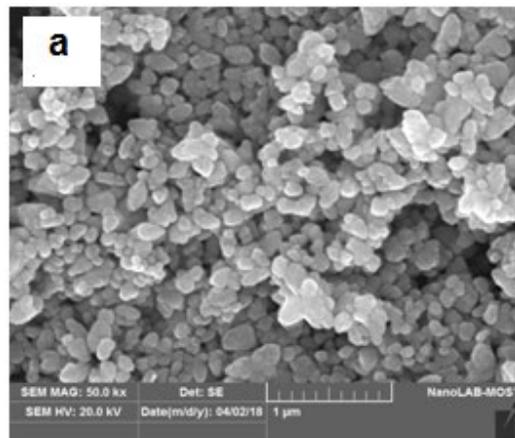
شكل (1) طيف حيود الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الخارصين النانوي

ZNO لبورة (Confinement Quantum) (Alim واخرون 2005).

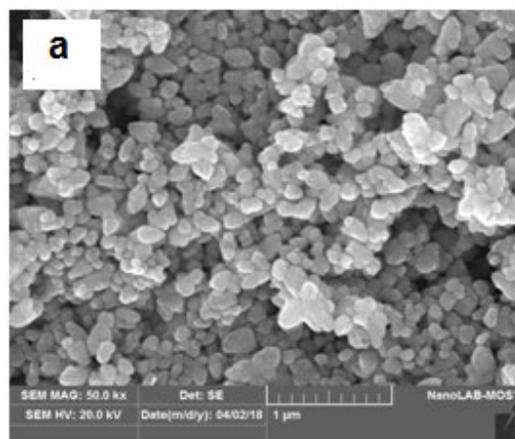
القمة عند العدد الموجي 572 cm^{-1} تقع بين $A_1(LO)$ و $E_1(LO)$ نمط الاهتزاز البشري الذي ينشأ بسبب نقص الاوكسجين (Ma واخرون 2004). النمط الغير قطبي E_2 يظهر عند العدد الموجي 435 cm^{-1} (Samanta و Bandyopadhyay 2012). القمة عند العدد الموجي 380 cm^{-1} هي ل A_1 النمط المستعرض. ومن الجدير بالذكر ان النمط المستعرض A_1 له تردد مختلف عن نمط الاهتزاز المستعرض E_1 .

الاستنتاجات والتوصيات

حضرت بنجاح التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين باستخدام تقنية التحلل المائي الحراري. تقنية حيود الاشعة السينية تبين أن التركيب البلوري لـ ZnO هو سداسي الشكل (Wurtzite) مع معدل حجم بلوري 31.3 nm SEM تظهر مورفولوجية التركيب النانوي لـ ZnO وبينت تجانس وانتظام الحبيبات وبمعدل حجم حبيبي يتراوح ما بين $(50-100) \text{ nm}$ أطياف رامان (Raman Spectra) بينت كل الانماط الاهتزازية للتركيب النانوي لـ ZnO. ونوصي باستمرار الدراسات البحثية للحصول على تراكيب نانوية من ZnO مختلفة الأبعاد والأشكال ودراسة مدى تأثيرها على خواص المادة.



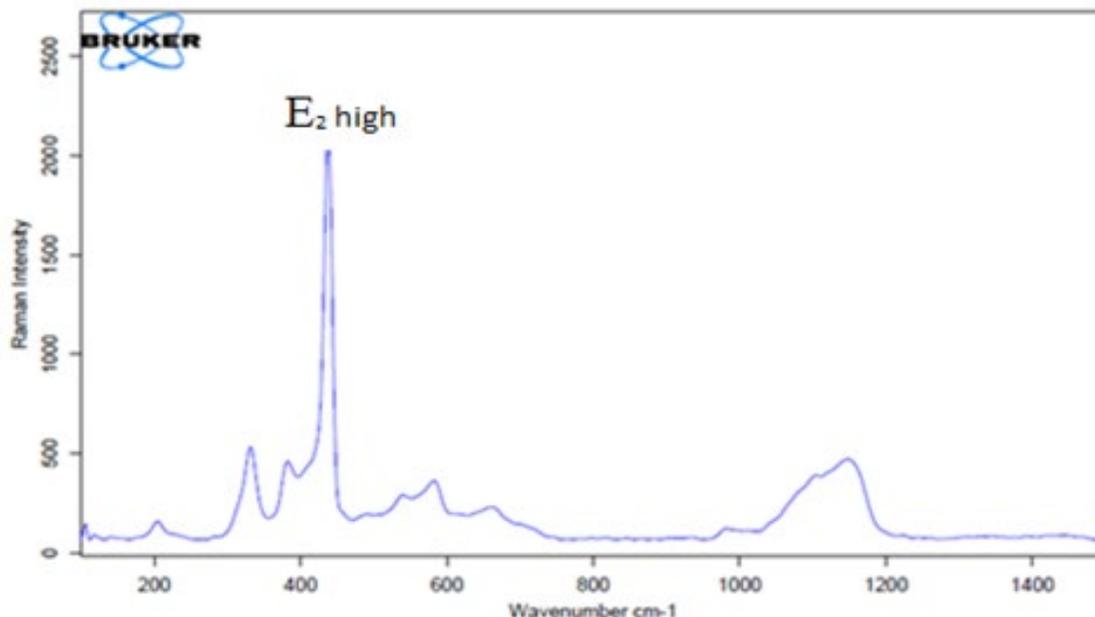
(a) تكبير X 50k



(b) تكبير X 10k

شكل (2) صور SEM للنماذج المحضرة من أوكسيد الخارصين النانوي

E_2) هي النمط غير القطبي ويتكون من نمطين، تردد عالي وتردد منخفض. شكل (3) يبين أطياف الرامان لبورة ZnO المحضرة وتظهر فيها قمم الاهتزازات البارزة عند قيم العدد الموجي وهي كالتالي 572 و 435 و 380 و 324 أقوى شدة تظهر عند قيمة العدد الموجي 435 cm^{-1} والتي تمثل E_2 (High) أن طيف E_2 يكون حاد وقوي قرب 435 cm^{-1} والذي يؤكد التركيب السداسي (Wurtzite) لبورة ZnO. وبالتطابق (بين القيم النظرية والعملية) يتبين أنه يوجد فرق في التردد المنخفض والعالي للعدد الموجي عند قيمة العدد الموجي 435 cm^{-1} للمواد الكتلية مقارنة مع المواد النانوية المحضرة وقد يعزى السبب في ذلك الى التأثيرات الكمية للدقائق النانوية



شكل (3) طيف رامان لمسحوق اوكسيد الخارصين النانوي

References

- Arnold**, M. S.; Avouris P.; Pan, Z. W. and Wang, Z. L. (2003). Field-effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts. *Chem. J. Phys.* 107 (3),659 –663.
- Akhavan**, O.; Mehrabian, M.; Mirabbaszadeh, K. and Azimirad, R. (2009). Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorod Arrays for Photocatalytic Inactivation of Bacteria. *D, Appl.Phys. J. Phys.* 42(22),.225305
- Ahn**, C. H.; Han, W. S.; Kong, B. H. and Cho, H. K. (2009). Ga-doped ZnO Nanorod Arrays Grown by Thermal Evaporation and Their Electrical Behavior. *Nanotech.* 20,.015601
- Alim**, K. A.; Fonoberov, V. A.; Shamsa, M. and Balandin, A. A. (2005). Micro-Raman Investigation of Optical Phonons in ZnO Nanocrystals. *Journal of Applied Physics.* 97,.5-1
- Bigdeli**, F. and Morsali, A. (2010). Synthesis ZnO Nanoparticles from a New Zinc (II) Coordination Polymer Precursor. *Mater. Lett.* 64,4 –5.
- Brintha**, S. R and Ajitha, M (2015). Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Via Aqueous Solution, Sol-gel and Hydrothermal Methods. *Journal of Applied Chemistry.* 2278-5736. Volume 8, 66-72.
- Duan**, X. F. and Lieber, C. M. (2000). General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires. *Adv. Mater.* 12, 298–302.
- Gautam**, M.; Verma, M. and Misra, G. (2011). Structural and Optical Properties of ZnO. *Journal of Biomedical Nanotechnology.* 7, 161-162.
- Hongsith**, N.; Viriyaworasakul C.; Mangkorntong, P.; Mangkorntong, N. and Choopun, S. (2008). Ethanol Sensor Based on ZnO and Au-doped ZnO Nanowires. *Ceram. Int.* 34,823 –826.
- Jajarmi**, P. (2009). Fabrication of Pure ZnO Nanoparticles by Polymerization Method. *Mater. Lett.* 63, 2646–2648.
- Jun**, H. J.; Hojun, S.; Kyoungah, C.; Byung, M. M.; Sangsig, K. (2009). Ultraviolet Photodetectors Based on

- ZnO Nanoparticles. *Ceram. Int.* 35, 2797–2801.
- Kale**, R. B. and Lu, S. Y. (2013). Hydrothermal Growth and Characterizations of Dandelion-like ZnO Nanostructures. *J. Alloys Comp.* 579, 444–449.
- Kale**, R. B.; Hsu, Y. J.; Lin, Y. F., and Lu, S. Y. (2014). Hydrothermal Synthesis, Characterizations, and Photoluminescence Study of Single Crystalline Hexagonal ZnO Nanorods with Three Dimensional Flowerlike Microstructures. *Superlatt. Microstruct.* 69, 239–252.
- Ma**, J. G.; Liu, Y. C.; Mu, R.; Zhang, J. Y.; Lu, Y. M.; Shen, D. Z. and Fan, X. W. (2004). Method of Control of Nitrogen Content in ZnO Films. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 22, 94-98.
- Marijn**, A.; Versteegh, M.; Vanmaekelbergh, D. and Dijkhuis, J. (2012). Room-temperature Laser Emission of ZnO Nanowires Explained by Many-body Theory. *Phys. Rev. Lett.* 108, 157402-1-157402-9.
- Özgür**, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Doğan, S. and Morkoc, H. (2005). A comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied physics.* 98(4), 11.
- Orhan**, N. and Baykul, M. C. (2012). Characterization of Size-controlled ZnO Nanorods Produced by Electrochemical Deposition Technique. *Solid State Electron.* 78, 147–150.
- Peng**, Y.; Xu, A.; Antonietti, M. and Colfen, H. (2006). Polymer-controlled Crystallization of Zinc Oxide Hexagonal Nanorings and Disks. *J. Phys. Chem. B* 110, 2988–2993.
- Riaz**, M.; Song, J.; Nur, O.; Wang, Z. and Willander, M. (2011). Study of the Piezoelectric Power Generation of ZnO Nanowire Arrays Grown by Different Methods. *Adv. Funct. Mater.* 21, 628–633.
- Samanta**, P. K. and Bandyopadhyay, A. K. (2012). Chemical growth of hexagonal zinc oxide. *Appl Nanosci.*, 2, 111-117.
- Shen**, G. Z.; Bando, Y. and Lee, C. J. (2005). Synthesis and Evolution of Novel Hollow ZnO Urchins by a Simple Thermal Evaporation Process. *Chem. J. Phys. B.* 109, 10578–10583.
- Shinde**, V. R.; Gujar, T. P. and Lokhande, C. D. (2007). LPG Sensing Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis Method: Effect of Molarity of Precursor Solution. *Sensors and Actuators B: Chemical* 120, 551–559.
- Shinde**, V. R.; Lokhande, C. D.; Mane, R. S., and Han, S. H. (2005). Effect of Concentration on the Optical and Solid State Properties of ZnO Thin Films Deposited by Aqueous Chemical Growth (ACG) Method. *Appl. Surf. Sci.* 245 (2005)407–413.
- Uma Sangari**, N.; Chitra Devi, S. (2013) Synthesis and characterization of nano ZnO rods Via microwave assisted chemical precipitation method. *Journal of Solid State Chemistry* 197, 483-488.
- Wang**, H.; Yan, K. P.; Xie, J. and Duan, M. (2008). Fabrication of ZnO Colloidal Photonic Crystal by Spin-Coating Method. *Semicond. Process. Mater.* 11(2), 44-47.
- Yousefi**, R.; Muhamad, M. R.; and Zak, A. K. (2011). The Effect of Source Temperature on Morphological and Optical Properties of ZnO Nanowires Grown Using a Modified Thermal

Evaporation Set-up. *Current Appl. Phys.*
11, 767–770.

Zhang, Q.; Cho, u. T.; Russo, B.;
Jenekhe, S., and Cao, G. (2008).
Aggregation of ZnO Nanocrystallites for
High Conversion Efficiency in Dye-
sensitized Solar Cells. *Chem. Int. Ed.* 47,
2402–2406.