

سنتز هیدروترمال و مشخصه‌یابی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) آلاینش یافته با آنتیموان (Sb)

حسین پور، آيسان؛ رحمانی، محمدباقر^{۱*}؛ رضائی، فرخنده^۲

۱- دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۲- بخش کشاورزی، دانشگاه پیام نور

e-mails: mbrahmani@shahroodut.ac.ir; mbrahmani@yahoo.com

چکیده

آلودگی‌های زیست‌محیطی و نیاز به مواد پیشرفته برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، حسگری و اپتوالکترونیکی، نانوساختارهای ZnO آلاینش یافته با آنتیموان (Sb) را به گزینه‌ای کلیدی تبدیل کرده است. در این پژوهش، نانوساختارهای ZnO آلاینش یافته با Sb از طریق روش هیدروترمال با کلرید آنتیموان سنتز شد و نمونه‌های خالص (Z0) و آلاینش یافته (ZS1-ZS5) تهیه گردید؛ پراش پرتو ایکس (XRD) فاز ورتزیت شش وجهی ZnO را تایید کرد، جایگزینی Sb^{3+} را به جای Zn^{2+} را نشان داد و اندازه بلورک را از ۱۹/۷ نانومتر (Z0) به ۱۲/۵ نانومتر (ZS5) کاهش داد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ریختار صفحه ای یکنواخت و EDX خلوص و حضور تدریجی Sb را اثبات نمود و طیف‌سنجی رامان پیک‌های مشخصه ZnO را در 328 cm^{-1} ($A_1\text{ TO}$) و 437 cm^{-1} (E_{2h}) نشان داد که با آلاینش Sb پیک E_{2h} به فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا شد و حاکی از تغییر در پیوندهای Zn-O است؛ این نانوساختارها پتانسیل بالایی در فناوری‌های پیشرفته دارند.

کلیدواژه‌ها: اکسید روی، هیدروترمال، آلاینش آنتیموان، اندازه بلورک

Hydrothermal synthesis and characterization of antimony (Sb)-doped zinc oxide (ZnO) nanostructures

Hosseinpour, Aisan ;Rahmani, Mohammad Bagher^{1*} ; Rezaii, Farkhondeh²

¹Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

²Department of agriculture, Payame Noor University, Iran

e-mails: mbrahmani@shahroodut.ac.ir; mbrahmani@yahoo.com

Abstract

Environmental pollution and the need for advanced materials in photocatalytic, sensing, and optoelectronic applications have positioned Sb-doped ZnO nanostructures as a key solution. In this study, Sb-doped ZnO nanostructures were synthesized via the hydrothermal method using $SbCl_3$, preparing pure (Z0) and doped (ZS1-ZS5) samples; XRD confirmed the hexagonal wurtzite ZnO phase, indicated Sb^{3+} substitution at Zn^{2+} sites, and reduced crystallite size from 19.7 nm (Z0) to 12.5 nm (ZS5). FESEM revealed uniform plate-like morphology, EDX confirmed purity and gradual Sb incorporation, and Raman spectroscopy showed characteristic ZnO peaks at 328 cm^{-1} ($A_1\text{ TO}$) and 437 cm^{-1} (E_{2h}), with the E_{2h} peak shifting to lower frequencies upon Sb doping, indicating changes in Zn-O bonds; these nanostructures hold high potential for advanced technologies.

Keywords: Zinc oxide, hydrothermal, antimony doping, crystallite size

۱- مقدمه

در سال های اخیر، نانوذرات اکسید فلزی مانند TiO_2 ، ZnO ، Fe_3O_4 و CuO به دلیل خواص ساختاری، الکترونیکی و نوری منحصر به فرد توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. اکسید روی (ZnO) به عنوان یک نیمه‌رسانای با شکاف نوری پهن (~ 3.2 eV)، با انرژی اکسیتون بالا، پایداری شیمیایی عالی و خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد، یکی از مواد نانویی پرکاربرد در حوزه‌های مختلف از جمله حسگرها، الکترونیک و انرژی به شمار می‌رود. نانوساختارهای ZnO به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و اثرات کوانتومی، قابلیت تنظیم خواص ساختاری و مورفولوژیکی را فراهم می‌آورند و سنتز آن‌ها از طریق روش‌های شیمیایی مرطوب، مانند هیدروترمال، امکان کنترل دقیق اندازه، شکل و توزیع را فراهم می‌کند [1]. این ماده می‌تواند با کاهش اندازه ذرات و افزودن ترکیبات دیگر به آن، خواص خود را بهبود بخشد و از سایر نانو اکسیدهای فلزی متمایز شود. با این حال، پهنای باند وسیع و جذب ضعیف فوتون در ZnO ، استفاده از آن را عمدتاً به ناحیه فرابنفش طیف الکترومغناطیسی محدود می‌کند [2].

با این حال، برای دستیابی به عملکرد بهینه، آرایش با عناصر خارجی ضروری است تا نقص‌های شبکه، کرنش ساختاری و خواص الکترونیکی را تنظیم نماید. در میان آرایش دهنده‌های فلزی، آنتیموان (Sb) به دلیل طبیعت سه‌ظرفیتی (Sb^{3+})، شعاع یونی مشابه Zn^{2+} و توانایی ایجاد حالات واسطه در شبکه، گزینه‌ای جذاب برای اصلاح ZnO محسوب می‌شود. این آرایش می‌تواند منجر به تغییرات سیستماتیک در ساختار بلوری، ریختاری و توزیع عنصری شود و پتانسیل کاربردهای پیشرفته را افزایش دهد [3].

هدف از این مطالعه، سنتز نانوساختارهای ZnO آرایش‌یافته با آنتیموان (Sb) از طریق روش هیدروترمال به منظور بررسی اثر غلظت‌های مختلف آرایش بر خواص ساختاری و ریختاری است. در این راستا، آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی رامان به ترتیب برای ارزیابی فاز کریستالی، ریختار و حالات فونونی نمونه‌ها انجام شد. این رویکرد به دنبال بهینه‌سازی سنتز و توسعه کاربردهای ZnO آرایش‌یافته در حوزه‌های نانوتکنولوژی است.

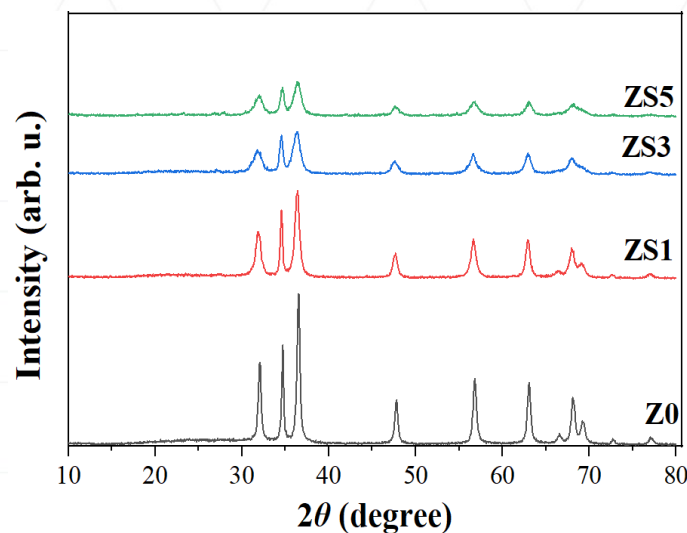
۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، مواد اولیه شامل استات روی دی‌هیدرات، آب دیونیزه، پلی‌اتیلن گلیکول، سدیم هیدروکسید، اتانول و کلرید آنتیموان (SbCl_3) بودند. نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش هیدروترمال سنتز شدند. در این فرآیند، استات روی دی‌هیدرات در آب دیونیزه حل شده و پلی‌اتیلن گلیکول به عنوان عامل پایدارکننده به محلول افزوده شد. سپس با افزودن محلول سدیم هیدروکسید، pH سیستم تنظیم گردید و مخلوط در شرایط هیدروترمال حرارت داده شد. پس از سرد شدن، محصول شستشو، سانتریفیوژ و خشک شد و نمونه خالص با نام Z0 مشخص گردید. نانوساختارهای ZnO آرایش‌یافته با آنتیموان (Sb) با درصدهای اتمی ۱، ۳ و ۵ نیز با همین روش و با افزودن مقادیر محاسبه شده SbCl_3 به محلول اولیه سنتز شدند. نمونه‌های حاصل به ترتیب ZS1، ZS3 و ZS5 نام‌گذاری شدند.

۳- بحث

الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. در الگوی XRD نمونه Z0، قله‌هایی در زوایای 32.04° ، 34.69° ، 36.51° ، 47.80° ، 56.82° ، 63.06° ، 66.55° ، 68.1° و 69.2° مشاهده شد که به ترتیب با صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) ساختار شش‌گوش و رتزیت ZnO مطابقت دارند و با کارت JCPDS شماره ۳۶-۱۴۵۱ مطابقت کامل دارد [۴].

در الگوهای XRD نمونه‌های ZS1، ZS3 و ZS5، قله‌های اصلی و رتزیت ZnO حفظ شده، اما آرایش با Sb منجر به شیفت جزئی موقعیت قله‌ها و کاهش شدت آن‌ها با افزایش غلظت شده است. این تغییرات، نشان‌دهنده ورود موفقیت‌آمیز یون‌های Sb^{3+} به شبکه ZnO و ایجاد کرنش ناشی از تفاوت شعاع یونی در مقابل Zn^{2+} است. همچنین، قله ضعیفی در حدود 28° در XRD نمونه‌های آرایش یافته مشاهده شد که نشان‌دهنده حضور جزئی فاز ثانویه Sb_2O_3 است که با کارت JCPDS شماره ۰۵-۰۵۳۴ مطابقت دارد [۵]؛ شدت پایین آن حاکی از آرایش غالب Sb در شبکه ZnO و تجزیه جزئی $SbCl_3$ در فرآیند حرارتی است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده

برای بررسی تاثیر آرایش آنتیموان بر خواص بلوری ZnO، اندازه بلورک (D) و کرنش شبکه (ϵ) با استفاده از روش ویلیامسون-هال محاسبه و نتایج در جدول ۱ آمده است. این محاسبات بر اساس رابطه زیر انجام شد:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

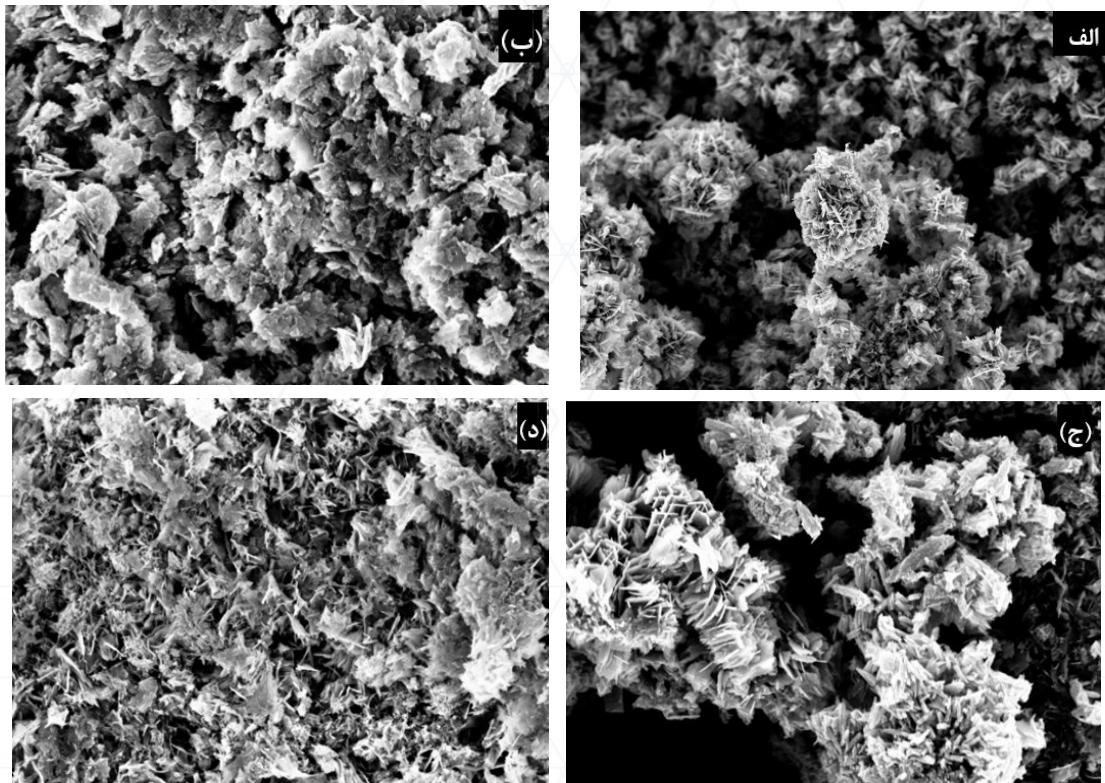
که در آن β پهنای قله در نیمه بیشینه بر حسب رادیان، θ زاویه براگ، k ضریب شکل، و λ طول موج پرتو ایکس، D اندازه متوسط بلورک‌ها و ϵ کرنش شبکه‌ای است [۶].

با توجه به جدول ۱ نمونه Z0 کرنش بسیار ناچیز دارد که پایداری بلوری را تایید می‌کند. با افزایش غلظت Sb در ZS1، ZS3 و ZS5، اندازه بلورک کاهش و کرنش افزایش یافت که این تغییرات، ناشی از جایگزینی Sb^{3+} در شبکه‌ی Zn^{2+} و ایجاد تنش‌های داخلی در شبکه ZnO است.

جدول ۱: نتایج محاسبات ویلیامسون - هال برای اندازه بلورک (D) و کرنش (ε) نمونه‌های سنتز شده

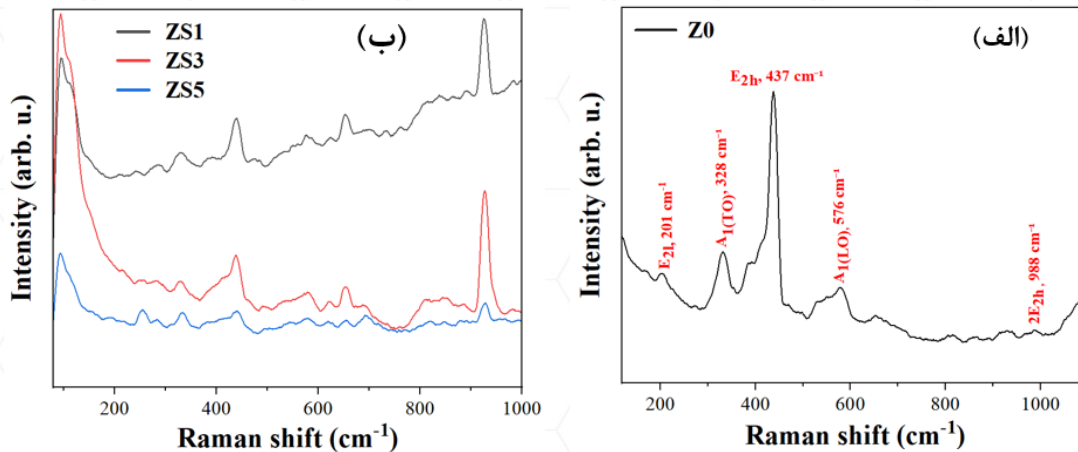
Sample	β (rad)	2θ (deg.)	D (nm)	ε
Z0	0.2952	32.40	30.97	0.00001
	0.1968	34.69		
	0.2952	36.51		
ZS 1	0.5904	31.87	19.69	0.00012
	0.2952	34.54		
	0.4920	36.36		
ZS 3	0.8856	31.79	14.50	0.00032
	0.4428	34.53		
	0.4428	36.35		
ZS 5	0.8856	31.98	12.54	0.00027
	0.4428	34.68		
	0.8856	36.42		

شکل ۲ ریخت شناسی سطحی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) را نشان می‌دهد. در نمونه Z0 (شکل ۲ الف)، نانوصفحات صاف و یکنواخت با توزیع پراکنده مشاهده می‌شود که بیانگر رشد بلوری منظم است. در نمونه ZS1 (شکل ۲ ب)، نانوصفحات حفظ شده، اما لبه‌ها زبرتر و سطوح ناهموارتر گردیده و کاهش جزئی اندازه صفحات همراه با شروع روی هم افتادگی دیده می‌شود. در ZS3 (شکل ۲ ج)، صفحات نازک‌تر، توزیع کمتر یکنواخت و زبری سطحی افزایش یافته که نشان‌دهنده نقص‌های شبکه‌ای ناشی از ورود Sb^{3+} و اختلال در رشد بلورها است. در ZS5 (شکل ۲ د)، ساختار متراکم‌تر شده و نانوصفحات به صورت خوشه‌های انباشته با حاشیه‌های نامنظم ظاهر می‌گردند، که حاکی از اختلال شدید در مسیر رشد بلوری به دلیل غلظت بالاتر Sb است.



شکل ۲: تصاویر FESEM برای نمونه‌های (الف): Z0، (ب): ZS1، (ج): ZS3، (د): ZS5

طیف‌های رامان نمونه‌ها در شکل ۳ نمایش داده شده است. برای نمونه Z0 (شکل ۳ (الف)) چندین قله رامان در اعداد موج ۲۰۱، ۳۲۸ و 437 cm^{-1} مشاهده شد که مربوط به فونون‌های نوری ساختار شش‌گوش ورتزیت ZnO هستند. مد $A_1(\text{TO})$ در cm^{-1} ۳۲۸ مربوط به یک مد ارتعاشی مرتبط با پیوندهای قطبی شبکه است [۱]. بالاترین قله شدت در طیف رامان ZnO در cm^{-1} ۴۳۷ مشاهده شد که مربوط به مد ارتعاشی E_{2h} بوده و به نوسان اتم‌های اکسیژن در ساختار بلوری مربوط است. این قله، قله شاخص و فعال رامان برای فاز شش‌گوش ورتزیت ZnO محسوب می‌شود و حضور آن نشان‌دهنده‌ی حفظ ساختار بلوری منظم در نمونه است [۷]. مدهای E_{2h} و E_{2l} به ترتیب به زیرشبکه Zn^{2+} و زیرشبکه O^{2-} مربوط می‌شوند. در نمونه‌های ZS1 تا ZS5 (شکل ۳ (ب))، مدهای فونونی مشابه نمونه ZnO خالص مشاهده شدند، اما با برخی تفاوت‌ها. مهم‌ترین تفاوت، انتقال مد ارتعاشی E_{2h} به سمت اعداد موج پایین‌تر است. این جابه‌جایی معمولاً به رفتار نوع p حاصل از آلیش با Sb نسبت داده می‌شود، چرا که ورود اتم‌های Sb به شبکه، ساختار بلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۸]. این پدیده با نتایج به‌دست‌آمده از XRD نیز همخوانی دارد و می‌تواند نشان دهد که اتم‌های Sb احتمالاً جایگزین اتم‌های Zn در شبکه‌ی ZnO شده‌اند.



شکل ۴: طیف رامان برای نمونه‌های (الف): ZnO, (ب): ZnS1 تا ZnS5

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) آلاینش‌یافته با آنتیموان (Sb) با موفقیت از طریق روش هیدروترمال سنتز شد و خواص ساختاری مطلوب آن‌ها از جمله فاز خالص و رتزیت، ریختار صفحه‌ای و جایگزینی موفق Sb تایید گردید. کاهش اندازه بلورک و جابه‌جایی پیک‌های رامان، اثرات مثبت آلاینش را بر دینامیک شبکه نشان داد که عملکرد نوری و الکتریکی را بهبود می‌بخشد. این نتایج، کاربردهای عملی در حذف آلاینده‌های آلی، حسگری کارآمد و سلول‌های خورشیدی را نوید می‌دهد و تحقیقات آینده را به سمت بهینه‌سازی عملکرد هدایت می‌کند.

۵- مراجع

- [۱] Hosseinpour, A., M.B. Rahmani, and F. Rezaei, *Hydrothermally Synthesized Ag Decorated ZnO/MWCNT Nanocomposites: Characterization and Enhanced Antibacterial Efficacy*. Journal of Cluster Science, 2025. **36**(5): p. 193.
- [۲] Pant, B., et al., *Hydrothermally synthesized ZnO/WS₂ composite with impressive photocatalytic, antibacterial, and electrochemical performances*. Inorganic Chemistry Communications, 2024. **166**: p. 112630.
- [۳] Shiny, D., et al., *Tailoring Sb-F doped ZnO nanoparticles for dual-functionality: Photocatalytic and supercapacitor applications*. Chemical Engineering Journal, 2024. **498**: p. 155720.
- [۴] Sadanandan, B., et al., *Zinc oxide nanoparticles exhibit anti-cancer activity against human cell lines*. Journal of Molecular Structure, 2024. **1305**: p. 137.۷۲۳
- [۵] Qi, W., et al., *Synthesis and characterization of Sb₂O₃ nanoparticles by liquid phase method under acidic condition*. Journal of Crystal Growth, 2022. **588**: p. 126642.
- [۶] Soleimani, F. and M.B. Rahmani, *Investigating the structural, optical, and photocatalytic activity of TiO₂/SnO₂ nanocomposites synthesized by the facile sol-gel technique for dye degradation*. Physica Scripta, 2022. **97**(12): p. 125822.
- [۷] Gatou, M.-A., et al., *ZnO Nanoparticles from Different Precursors and Their Photocatalytic Potential for Biomedical Use*. Nanomaterials, 2023. **13**(1): p. 122.
- [۸] Kasapoğlu, A.E., et al., *The effect of the change in the amount of Sb doping in ZnO nanorods for hydrogen gas sensors*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(41): p. 21715-21725.