

## ساخت نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS به روش آبی-حرارتی و بررسی خواص ساختاری و نوری آنها

عبدالمحمد قلمبر دزفولی<sup>1,2\*</sup>، حدیث گودرزی<sup>1</sup>، زهرا صیدالی لیر<sup>2</sup>

<sup>1</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

<sup>2</sup>مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت: 1396/07/05 ویرایش نهائی: 1397/03/27 پذیرش: 1397/04/11

### چکیده

در این تحقیق، ساخت نانومیله‌های ZnO و نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS گزارش شده است. نانوساختارهای حاصل توسط روش‌های مختلفی شامل: پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Visible) و طیف‌سنج فوتولومینسانسی (PL) مورد مطالعه و مشخصه‌یابی قرار گرفتند. نتایج حاصل از الگوهای XRD برای نانومیله‌های اکسید روی ساختار بلوری ورتسایت شش‌وجهی و برای نانوذرات ZnS رشد یافته روی نانومیله‌های ZnO ساختار بلوری بلندروی مکعبی را به وضوح نشان می‌دهد. مطالعه ریخت‌شناسی این ساختارها توسط SEM و FESEM قطر را برای نانومیله‌های اکسید روی، نانوذرات ZnS و نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS به ترتیب 70، 20 و 120 نانومتر نشان می‌دهد. طیف جذبی نانومیله‌های ZnO/ZnS در مقایسه با نانومیله‌های ZnO و نانوذرات ZnS به وضوح یک جابه‌جایی به سمت طول‌موج‌های بلندتر را برای ساختار هسته/پوسته نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌بینی شده است، این جابه‌جایی ناشی از کاهش گاف نواری مؤثر ساختار هسته/پوسته می‌باشد. مطالعات طیف PL نانوساختارها نشان داد که پوشش دهی نانومیله‌های اکسید روی توسط ZnS باعث کاهش برخی نواقص ساختاری و در نتیجه کاهش تابش مرئی حاصل از آن نقص می‌شود.

**کلیدواژگان:** نانومیله ZnO، نانومیله هسته/پوسته ZnO/ZnS، روش آبی-حرارتی، روش تجزیه حرارتی، نقص‌های سطحی

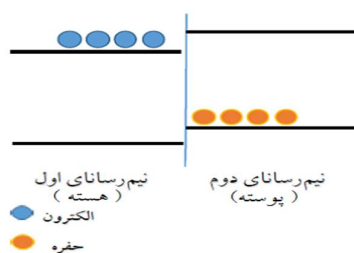
### مقدمه

نواری و مکان نسبی ترازهای انرژی الکترونی نیم‌رساناهای مورد نظر، پوسته می‌تواند عملکردهای متفاوتی در نانوبلورهای هسته/پوسته داشته باشد. در حالتی که ماده پوسته دارای گاف نواری بزرگ‌تری نسبت به ماده هسته و چیدمان نواری آنها به صورت شکل 1 باشد، لبه نوار رسانش و یا لبه نوار ظرفیت ماده پوسته در گاف نواری هسته قرار می‌گیرد. در این ساختار به محض تحریک نانوبلور، چیدمان نواری حاصل منجر به جدایش فضایی الکترونها و حفره‌ها در

یک راهکار مهم برای بهبود غیرفعال‌سازی سطح نانوبلورها، پوشش دادن آنها با یک پوسته با نیم‌رسانای ثانویه است که منجر به ایجاد سامانه‌های هسته/پوسته می‌شود. در این روش بازده فلورسانس و پایداری در مقابل اکسیداسیون نوری به طور چشمگیری بهبود می‌یابد. به علاوه با انتخاب مناسب ماده هسته و پوسته، تنظیم طول‌موج گسیلی در یک محدوده طیفی وسیع‌تر از هر دو ماده به‌تنهایی ممکن می‌شود. بسته به گاف

\* نویسنده مسئول: aghalambor@yahoo.com

گردد. یکی از کاندیداهای مناسب برای پوشش‌دهی ZnO، سولفید روی (ZnS) با گاف بزرگ‌تر از ZnO می‌باشد. ZnS یک ماده غیرسمی و لومینسنت معروف می‌باشد که به دلیل دارا بودن گاف انرژی بزرگ (حدود 3/77 eV) برای دستگاه‌های مبتنی بر نور فرابنفش-مرئی مانند حسگرها و آشکارسازهای نوری و برای کاربردهای الکترولومینسانس مناسب می‌باشد [10-13]. در این پژوهش نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS به روش آبی-حرارتی<sup>1</sup> ساخته می‌شوند و خواص ساختاری و نوری آنها مورد بررسی و مطالعه قرار خواهد گرفت.



شکل 1. چیدمان نواری ساختار هسته/پوسته با پوسته دارای گاف بزرگتر.

## کارهای آزمایشگاهی

### مواد شیمیایی

در این تحقیق از استات روی دو آبه ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) خریداری شده از شرکت سامچون<sup>2</sup> کره، به عنوان پیش‌ماده سنتز نانومیله‌های اکسید روی، و از تیواستامید (TAA) ( $CH_3CSNH_2$ ) تهیه شده از شرکت ری‌ادل دهان<sup>3</sup> آلمان به عنوان منبع گوگرد در فرآیند ساخت نانومیله‌های هسته/پوسته استفاده شده است.

نواحی مختلف ساختار می‌گردد. در چنین سامانه‌ای رشد پوسته منجر به یک جابه‌جایی به سمت قرمز در طول موج گسیلی نانوبلورها می‌شود. مطالعات مختلف بیانگر این است که گاف نواری مؤثر سیستم هسته/پوسته با پوسته دارای گاف بزرگ‌تر، از گاف نواری ماده هسته و پوسته به‌طور مجزا کوچک‌تر خواهد بود [3-1]. نکته حائز اهمیت در این سامانه‌ها، امکان دست‌کاری ضخامت پوسته و بنابراین تنظیم طول موج گسیلی به سمت نواحی طیفی است که دستیابی به آنها با دیگر مواد کاری دشوار است [3]. امروزه اکسید روی به‌عنوان یک اکسید فلزی نیم‌رسانای دارای گاف نواری بزرگ (3/37 eV)، انرژی اکسایتونی بالا (60 meV)، شفافیت بالا در ناحیه نور مرئی و توانایی جذب در ناحیه فرابنفش بسیار مورد توجه قرار گرفته است [4، 5]. این خواص ZnO را به ماده‌ای مطلوب برای کاربردهایی چون دیوهای گسیلنده نور، لیزرهای فرابنفش، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، پیزوالکترونیک، کاربردهای فوتوکاتالیستی و سلول‌های تجزیه آب خورشیدی تبدیل کرده است [5، 6]. در میان اشکال مختلف نانو ساختارهای ZnO، نانو ساختارهای تک بعدی مانند نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها، به دلیل خواص اپتوالکترونیکی و الکترونیکی منحصر به فردشان توجه زیادی را برای کاربرد در حوزه‌هایی چون اپتیک، الکترونیک، پیزوالکترسیسته و خواص فوتوکاتالیستی به خود معطوف ساخته است [7، 9]. اصلاح سطح نانو ساختار ZnO با پوشش سطحی از نیم‌رسانای دیگر به دلیل کاربردهای بالقوه در اپتوالکترونیک فرابنفش بسیار مورد توجه قرار گرفته است [9]. برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی ZnO، جفت‌شدگی آن با نیم‌رساناهایی با گاف نواری بزرگ‌تر می‌تواند باعث بهبود جفت الکترون-حفره‌های تولید شده توسط نور

<sup>3</sup> Riedel Dehan

<sup>1</sup> Hydrothermal

<sup>2</sup> SUMCHON

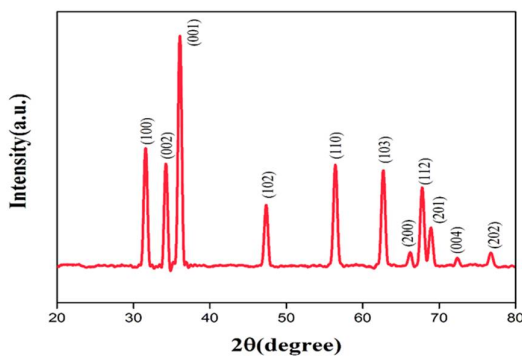
داشته می‌شود. سپس پودر ته‌نشین شده سه مرتبه با آب یون زدایی شده شستشو داده می‌شود و برای مدت 10 ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در آون خشک می‌گردد.

### مشخصه‌یابی

محصولات آزمایش‌های فوق توسط دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Visible) و طیف‌سنج فوتولومینسانسی (PL) مورد بررسی و مطالعه قرار داده شدند.

### نتایج و بحث

در تصویر 2 الگوی XRD نانومیله‌های اکسید روی تهیه شده به‌روش تجزیه حرارتی نمایش داده شده است.



شکل 2. الگوی XRD نانومیله‌های ZnO

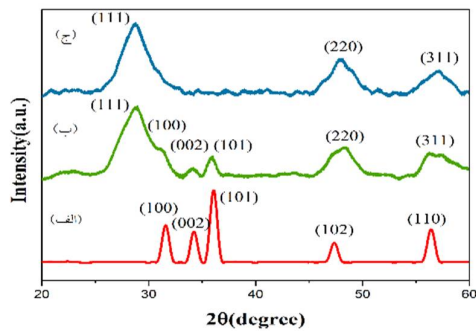
در شکل 3 الگوی پراش پرتو ایکس نانومیله‌های ZnO، نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS و نانومیله‌های ZnS نشان داده شده است. نمودار 3-الف) مربوط

## ساخت نانومیله‌های ZnO به‌روش تجزیه حرارتی 1:

در این روش تنها پیش‌ماده مورد استفاده، استات روی دو آبه می‌باشد. به این ترتیب که مقداری از استات روی درون یک کروزه کاسه‌ای شکل قرار داده شد و با استفاده از یک کوره الکتریکی تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  گرم شد و برای مدت 5 ساعت در این دما نگه داشته شد. در این فرآیند یکی از مؤثرترین عوامل بر تشکیل اکسید روی، نرخ گرمادهی می‌باشد. به منظور دستیابی به ساختاری با فاز مطلوب و واکنش‌دهی کامل پیش‌ماده، باید دمای کوره در مدت 30 دقیقه به  $300^{\circ}\text{C}$  برسد [14، 15].

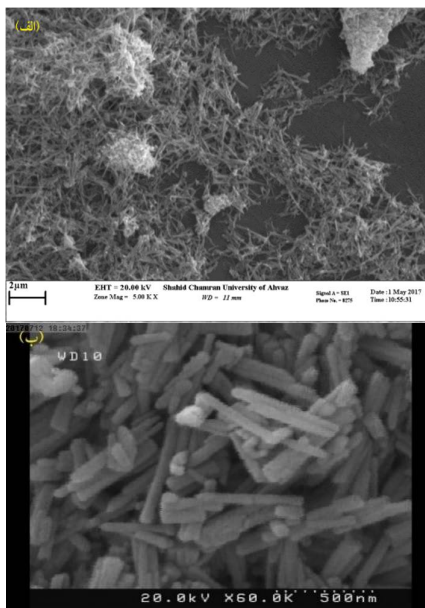
## ساخت نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS به روش آبی-حرارتی:

برای سنتز نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS از روش آبی-حرارتی استفاده شده است [16، 17]. برای این آزمایش، مقدار مناسب از نانومیله‌های ساخته شده به‌روش تجزیه حرارتی در آب یون‌زدایی شده توسط دستگاه امواج فراصوتی پخش شده تا محلولی کلوییدی تهیه گردد. به‌طور هم‌زمان، 0/2 g از تیواستامید را به‌عنوان منبع تأمین‌کننده  $\text{H}_2\text{S}$  در آب یون‌زدایی شده حل خواهد شد. محلول حاوی میله‌های اکسید روی به‌محلول تیواستامید در آب یون‌زدایی شده افزوده می‌شود. مخلوط حاصل به اتوکلاو شیشه‌ای منتقل می‌گردد و برای مدت زمان‌های 10، 15 و 30 دقیقه در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  تحت هم‌زن مغناطیسی با سرعت بالا نگه



شکل 3. الگوی XRD الف: نانومیله‌های ZnO؛ ب: نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS و ج: نانوساختارهای ZnS.

ریخت‌شناسی و اندازه نانومیله‌های حاصل توسط تصاویر SEM و FESEM مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل 4 بخش‌های الف و ب به ترتیب تصاویر SEM و FESEM نانومیله‌های اکسید روی تهیه‌شده به روش تجزیه حرارتی، نشان داده شده است. قطر نانومیله‌های حاصل در حدود 70nm می‌باشد و یکنواختی در قطر نانومیله‌ها در تصویر SEM مشهود است.



شکل 4. تصویر الف: SEM و ب: FESEM نانومیله‌های ZnO

به زمان واکنش دهی 10 دقیقه می‌باشد. همان‌گونه که در تصویر گویاست در این مدت زمان هیچ واکنشی رخ نداده و ساختار حاصل همان نانومیله‌های ZnO اولیه می‌باشد. نمودار 3- (ب) محصول به دست آمده در مدت زمان 15 دقیقه را نشان می‌دهد. در این نمودار قله‌های هر دو ماده ZnO و ZnS قابل مشاهده است و تشکیل نانوساختار هسته/پوسته ZnO/ZnS را تأیید می‌نماید. نمودار 3- (ج) متعلق به پودر حاصل از واکنش برای مدت زمان 30 دقیقه می‌باشد که تنها قله‌های ZnS در آن قابل مشاهده است و بیان‌کننده این است که تمامی ZnO به ZnS تبدیل شده است. بررسی تعداد و مکان قله‌های نمونه‌های حاصل در شکل 2 و شکل 3- (الف)، نشان می‌دهد که نانومیله‌های ZnO دارای ساختار بلوری ورتسایت شش وجهی می‌باشد و الگوی XRD آن با کارت استاندارد (JCPDS Card No 36-1451) کاملاً مطابقت دارد. همچنین قله‌های موجود در الگوی XRD مربوط به ZnS در توافق کامل با کارت استاندارد (JCPDS Card No 05-0566) است که نشان می‌دهد پوسته ZnS دارای ساختار بلوری بلندروی مکعبی می‌باشد. عدم وجود قله اضافی در الگوی XRD هر دو نمونه ZnO و ZnS نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌های مذکور می‌باشد.

بیان‌کننده افزایش قطر نانومیله‌های ZnO به دلیل ایجاد پوششی از نانوذرات ZnS است.



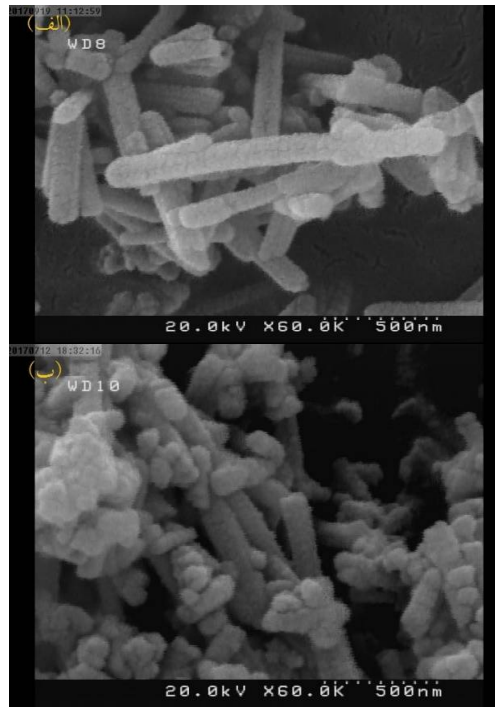
شکل 6. تصویر FESEM نانولوله ZnS.

پس از ساخت و مطالعه تشکیل پوششی از نانوذرات ZnS روی سطح نانومیله‌های اکسید روی توسط الگوی XRD و تصاویر FESEM، خواص نوری نانو ساختارهای فوق مورد بررسی قرار گرفت.

طیف جذبی نانومیله‌های اکسید روی، نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS و نانو ساختارهای ZnS به ترتیب در قسمت‌های الف، ب و ج شکل 7 به تصویر کشیده شده است.

با توجه به طیف UV، نانومیله‌های اکسید روی دارای جذب قوی در ناحیه 250-400nm می‌باشد. در نانو ساختارهای ZnS بیشینه جذب در ناحیه 250-200nm رخ خواهد داد. همان‌گونه که انتظار می‌رفت با پوشش‌دهی نانو ساختار اکسید روی توسط ماده‌ای با گاف نواری بزرگ‌تر، گاف نواری مؤثر ساختار هسته/پوسته کاهش یابد، منحنی جذب نانومیله‌های ZnO/ZnS نسبت به منحنی جذب برای ZnO و ZnS

در شکل 5 قسمت‌های الف و ب به ترتیب تصاویر FESEM متعلق به نانومیله‌های ZnO/ZnS و میله‌های ZnS نمایش داده شده است.

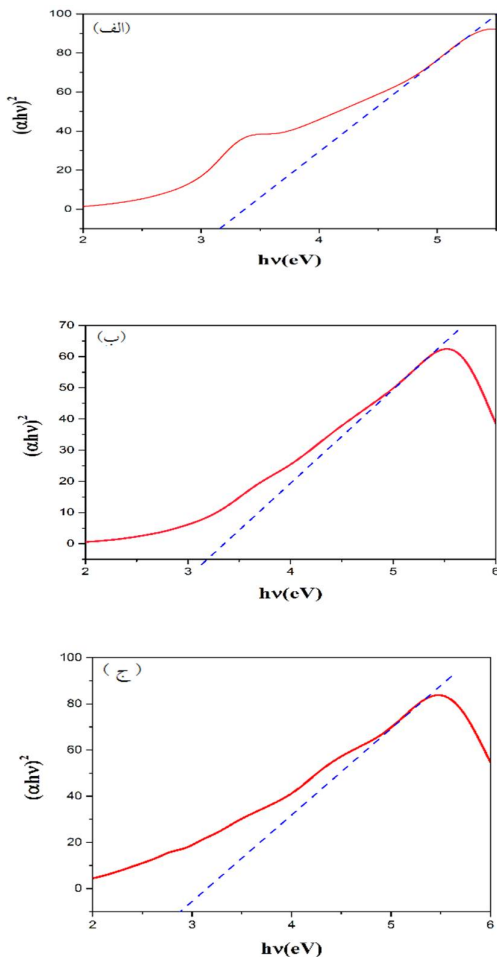


شکل 5. تصویر FESEM الف: نانومیله‌های ZnO/ZnS ب: نانو ساختارهای ZnS.

با مقایسه بین شکل‌های 4 ب و 5 الف می‌توان هسته‌سازی و رشد نانوذرات ZnS را روی سطح نانومیله‌های اکسید روی مشاهده نمود. این نانوذرات که به طور یکپارچه نانومیله‌ها را احاطه نموده‌اند، دارای قطری در حدود 20nm می‌باشند. در شکل 5 ب تشکیل ساختارهای توده‌ای شکل ZnS در نتیجه افزایش زمان قابل مشاهده است. در برخی نقاط شکل 5 الف وجود نانولوله‌های ایجاد شده در طی فرآیند تبدیل نانومیله‌های اکسید روی به میله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS کاملاً مشهود می‌باشد (شکل 6). قطر نانومیله‌های ZnO/ZnS تقریباً 120nm می‌باشد که

برای گذار مستقیم 1/2 و برای گذار غیرمستقیم برابر با 2 می‌باشد.

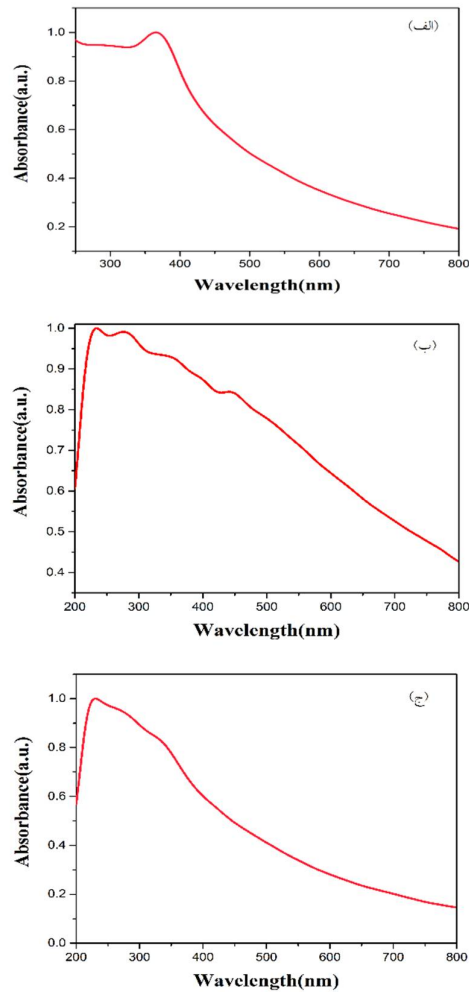
در شکل 8 نمودار  $(\alpha hv)^{1/n}$  برحسب انرژی تابش فرودی برای نانوميله ZnO و نانوميله ZnS هسته/پوسته ZnO/ZnS رسم گردیده است. با استفاده از برون‌یابی، محل تقاطع خط مماس و محور افقی تعیین کننده گاف انرژی می‌باشد [18-21].



شکل 8. نمودار گاف انرژی نانوميله‌های الف: ZnO، ب: ZnS و ج: ZnO/ZnS.

با توجه به تصاویر فوق، گاف انرژی برای نانوميله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS نسبت به ماده هسته و پوسته

به سمت طول‌موج‌های بلندتر در ناحیه مرئی جابجا شده است.

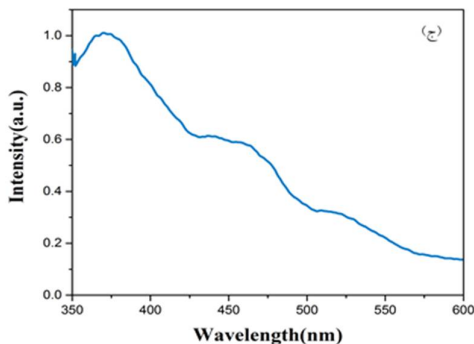


شکل 7. طیف جذبی الف: نانوميله‌های ZnO، ب: نانوميله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS، ج: نانوساختارهای ZnS.

با استفاده از منحنی جذب به دست آمده برای هر ساختار می‌توان مقدار عددی گاف انرژی آن را تخمین زد. برای این منظور، براساس منحنی جذب و رابطه 1 گاف انرژی را محاسبه می‌شود:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad 1$$

A یک مقدار ثابت،  $hv$  انرژی تابش فرودی،  $E_g$  گاف نواری انرژی و n نشان دهنده نوع گذار می‌باشد. n

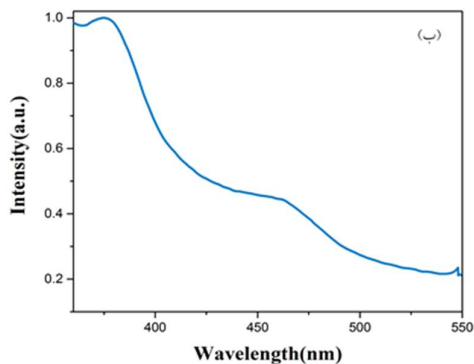
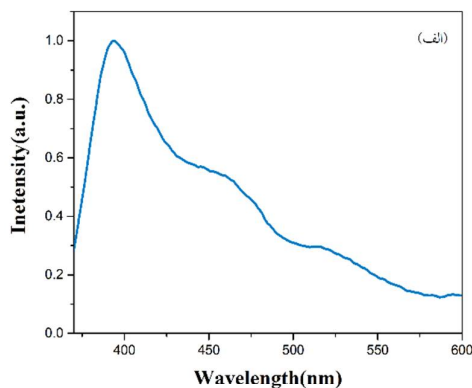


شکل 9. طیف PL الف: نانومیله‌های ZnO، ب: نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS، ج: نانوساختارهای ZnS

با توجه به طیف PL نانومیله‌های ZnO، قله تابشی متمرکز در ناحیه UV، نشان دهنده گسیل نزدیک لبه نوار<sup>1</sup> (NBE) می‌باشد. این قله ناشی از بازترکیب اکسایتون‌های آزاد است که مشخصه کلیدی نانوساختارهای اکسید روی می‌باشد. در طیف PL حاصل از نانومیله‌های اکسید روی در ناحیه مرئی یک قله متمرکز در 430-470 nm وجود دارد که بیانگر گسیل آبی‌رنگ می‌باشد. این تابش، ناشی از حضور نقص تهی جای روی  $V_{Zn}^2$  می‌باشد [22-24]. قله دیگر که در ناحیه 510-550 nm قرار دارد، گسیل تابش سبز می‌باشد که به حضور تهی جای اکسیژن  $V_O$  نسبت داده شده است [23]. منشأ گسیل سبز بسیار بحث برانگیز می‌باشد، اما به این دلیل که این تابش بیشتر در ساختارهایی با نقص کمبود اکسیژن بالا دیده می‌شود، آن را ناشی از تهی جای اکسیژن دانسته‌اند [25].

در طیف PL نانوساختارهای ZnS نیز، گسیل برجسته در ناحیه UV نشان دهنده گسیل نزدیک لبه نوار (NBE) می‌باشد که ناشی از بازترکیب اکسایتون‌هاست. با توجه به طیف PL نانومیله‌های ZnS در قسمت ج

به‌طور مجزا کاهش یافته است. مقدار گاف انرژی برای نانومیله هسته/پوسته حدود  $2/8 \text{ eV}$  اندازه‌گیری شد. به‌منظور بررسی و مطالعه طیف تابشی و خواص نوری نانوساختارهای حاصل و همچنین اثر پوشش‌دهی نانومیله‌های ZnO به وسیله ZnS، نمونه‌های حاضر تحت آزمون PL قرار گرفتند. در بخش‌های الف، ب و ج در شکل 9 به ترتیب طیف PL نانومیله‌های ZnO، نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS و نانوساختارهای ZnS نمایش داده شده است.



<sup>1</sup> Near Band-edge Emission

<sup>2</sup> Zinc Vacancy

سازوکار هسته‌سازی و رشد نانوذرات در سطح نانومیله‌های ZnO را می‌توان به صورت زیر بیان نمود: در گام اول با انحلال تیواستامید در آب یون‌زدایی شده، مطابق با معادله<sup>1</sup> واکنش هیدرولیز رخ داده و مولکول‌های H<sub>2</sub>S در محلول آزاد می‌گردند. در مرحله بعدی یون‌های S<sup>2-</sup> ناشی از تجزیه H<sub>2</sub>S با یون‌های Zn<sup>2+</sup> که به آرامی از سطح نانومیله جدا گشته‌اند واکنش داده و نانوذرات ZnS شروع به هسته‌سازی می‌نمایند (معادله<sup>2</sup>). در این مرحله پوسته غیریکنواخت و ناهمگنی از نانوذرات ZnS اطراف نانومیله هسته را می‌پوشاند. با افزایش زمان واکنش، تعداد و اندازه نانوذرات سولفید روی افزایش یافته و لایه‌ای یکنواخت از ZnS اطراف نانومیله ZnO را در بر می‌گیرد. پس از تشکیل لایه متراکمی از ZnS اطراف هسته، پوسته یون‌های گوگرد محلول را از هسته درونی جدا نموده و مانع رخ دادن واکنش شیمیایی مستقیم بین واکنش‌گرها می‌شود. این فرآیند باعث ایجاد اختلاف غلظت بین یون‌های S<sup>2-</sup> و Zn<sup>2+</sup> در محلول بیرون از پوسته و سطح هسته ZnO درون پوسته می‌گردد. تحت نیروی محرکه اختلاف غلظت، یون Zn<sup>2+</sup> به سمت بیرون از پوسته و یون S<sup>2-</sup> به سمت درون پوسته نفوذ می‌کند. مطابق اثر کیرکندال<sup>4</sup> انتقال به سمت بیرون یون‌های روی خیلی سریع‌تر از انتقال به سمت درون یون‌های گوگرد است. این پدیده موجب ایجاد یک شکاف بین هسته و پوسته می‌گردد. در نتیجه اندازه هسته کوچک و کوچک‌تر شده تا در نهایت ساختار هسته/پوسته به نانولوله ZnS تبدیل خواهد شد. [28 و 9].

شکل 8. قله متمرکز در 430-470 nm (تابش آبی‌رنگ) ناشی از حضور تهی‌جای گوگرد Vs می‌باشد و قله قرارگرفته در ناحیه 510-550 nm (تابش سبز) از وجود نقص‌های تهی‌جای گوگرد و بین‌نشینی S<sub>in</sub><sup>3</sup> آن نشأت می‌گیرد [26].

طیف PL نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS دارای دو قله یکی در ناحیه UV و دیگری در ناحیه 470-400 (تابش آبی‌رنگ) می‌باشد. این منحنی با تقریب بسیار خوبی همان طیف PL ناشی از نانومیله‌های اکسید روی است که شدت کلی آن کاهش یافته است. این کاهش شدت در اثر جدایش فضایی مؤثر الکترون‌ها و حفره‌ها (انتقال الکترون‌ها به هسته و انتقال حفره‌ها به پوسته) و کاهش اثرات اکسایتونی رخ داده است. جدایش فضایی حامل‌های بار در نتیجه نحوه چیدمان نوارهای انرژی رخ خواهد داد. به‌ویژه قله در ناحیه UV که ناشی از بازترکیب اکسایتونی است دچار کاهش شدت قابل ملاحظه‌ای شده است [27].

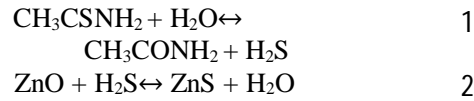
با مقایسه بین طیف‌های PL نانومیله‌های ZnO و ZnO/ZnS حذف قله تابش سبز به‌وضوح دیده می‌شود. به‌دنبال پوشش دهی نانومیله‌های ZnO با ZnS، اتم‌های گوگرد جایگاه‌های کمبود اکسیژن را اشغال نموده و باعث از بین رفتن این نقص و حذف تابش ناشی از آن در طیف تابشی می‌شوند. اما به‌دلیل اینکه نقص‌های تهی‌جای Zn و تهی‌جای S منجر به گسیل آبی‌رنگ می‌شوند، این قله همچنان در طیف دیده می‌شود.

<sup>4</sup> Kirkendall

<sup>3</sup> Sulfur Interstitial



کاهش داد. این نتیجه برای بهره‌وری از این نانوساختارها در کاربردهایی در ناحیه طیفی فرابنفش مطلوب می‌باشد.



### بحث و نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، نانومیل‌های اکسید روی به‌روش تجزیه حرارتی تهیه شدند. با توجه به تصاویر SEM و FESEM نمونه حاصل، قطر میله‌ها در حدود 70 نانومتر اندازه‌گیری شد. الگوی XRD، ساختار بلوری ورتسایت شش‌وجهی و خالص نانومیل‌های ZnO را تأیید می‌کند.

در ادامه با روشی بسیار مقرون به‌صرفه، با مصرف انرژی کم و صرف مدت زمان کوتاهی، موفق به سنتز نانومیل‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS از طریق روش آبی-حرارتی شدیم. تصاویر SEM حاصل از این نانوساختارها رشد نانوذرات ZnS با قطری حدود 20 نانومتر روی سطح میله‌های ZnO از قبل تهیه شده را نشان می‌دهد. قطر نانومیل‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS در حدود 120nm می‌باشد. با توجه به الگوی XRD نانومیل‌های هسته/پوسته، تمامی قله‌های ZnO و ZnS دیده می‌شود و قله‌های متناظر با ماده ZnS، ساختار بلوری بلندروی مکعبی این ذرات را نشان می‌دهد. نتایج همچنین بیانگر این است که با افزایش زمان واکنش آبی-حرارتی نانومیل‌های ZnS نیز حاصل می‌شود.

با مقایسه طیف جذبی نمونه‌ها، از جابه‌جایی منحنی جذب به سمت طول‌موج‌های بلندتر برای نانومیل‌های هسته/پوسته ZnO/ZnS، می‌توان کاهش گاف نواری مؤثر این نانوساختار را نسبت به دو ماده مجزا ZnO و ZnS نتیجه گرفت.

مطالعه طیف تابشی نانوساختارها و مقایسه آنها نشان می‌دهد که می‌توان با پوشش‌دهی نانومیل‌های اکسید روی توسط ZnS برخی نقص‌های ساختاری همچون تهی‌جای اکسیژن و در نتیجه تابش در ناحیه مرئی را

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از دانشگاه شهید چمران اهواز به‌خاطر حمایت از تمامی مراحل تحقیق انجام شده، تشکر و قدردانی می‌شود.

### مرجع‌ها

- [1] P.V. Raleaooa, A. Roodt, G.G. Mhlongo, D.E. Motaung, R.E. Kroon, O.M. Ntwaeaborwa, Luminescent, magnetic and optical properties of ZnO-ZnS nanocomposites, *Physica B: Condensed Matter* **507** (2017) 13-20.
- [2] R. Mastria, A. Rizzo, Mastering heterostructured colloidal nanocrystal properties for light-emitting diodes and solar cells, *Journal of Materials Chemistry C* **4** 27 (2016) 6430-6446.
- [3] P. Reiss, M. Protiere, L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small* **5** 2 (2009) 154-168.
- [4] S. Baruah, J. Dutta, Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures, *Science and Technology of Advanced Materials* **10** 1 (2009) 013001.
- [5] J. Arbiol, Q. Xiong, Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications, Elsevier, (2015).
- [6] R.S. Zeferino, J.A. Ramos Ramon, M.E. de Anda Reyes, R. Silva González, U. Pal, Large Scale Synthesis of ZnO Nanostructures of Different Morphologies through Solvent-free Mechanochemical Synthesis and their Application in Photocatalytic Dye Degradation, *American Journal of Engineering and Applied Sciences* **9** 1 (2016) 41-52.
- [7] Z.L. Wang, Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators, *Mrs Bulletin* **32** 2 (2007) 109-116.

- [18] M. Janbazi, Production of electrospun ZnO yarns from aligned nanofibers and study of their optical and structural properties, MSc Thesis, Shahid Chamran University Of Ahvaz (2016).
- [19] M.M. Khan, M.W. Khan, M. Alhoshan, M.S. AlSalhi, A.S. Aldwayyan, Influences of Co doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructured, *Applied Physics A* **100** 1 (2010) 45-51.
- [20] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi b* **15** 2 (1966) 627-637.
- [21] M. Mohammadian-Kohol, M. Asgari, H.R. Shakur, A detailed investigation of the gamma-ray radiation effects on the optical properties of polyvinyl butyral film, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* **127** 19 (2016) 7459-7468.
- [22] Y. Li, B.-P. Zhang, J.X. Zhao, Z.H. Ge, X.K. Zhao, L. Zou, ZnO/Carbon Quantum Dots Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Properties, *Applied Surface Science* **279** (2013) 367-373.
- [23] R. Amiruddin, M.S. Kumar, Enhanced Visible Emission from Vertically Aligned ZnO Nanostructures by Aqueous Chemical Growth Process, *Journal of Luminescence* **155** (2014) 149-155.
- [24] Y. Leung, C. Chan, A. Ng, H. Chan, M. Chiang, A. Djuricic, Y. Ng, W. Jim, M. Guo, F. Leung, Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles with a Modified Surface under Ambient Illumination, *Nanotechnology* **23** 47 (2012) 475703.
- [25] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. J. Choi, Controlled Growth of ZnO Nanowires and their Optical Properties, *Advanced Functional Materials* **12** 5 (2002) 323.
- [26] X. Wang, J. Shi, Z. Feng, M. Li, C. Li, Visible Emission Characteristics from Different Defects of ZnS Nanocrystals, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** 10 (2011) 4715-4723.
- [8] J. Li, D. Zhao, X. Meng, Z. Zhang, J. Zhang, D. Shen, Y. Lu, X. Fan, Enhanced Ultraviolet Emission from ZnS-Coated ZnO Nanowires Fabricated by Self-Assembling Method, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** 30 (2006) 14685-14687.
- [9] F. Li, Y. Jiang, L. Hu, L. Liu, Z. Li, X. Huang, Structural and Luminescent Properties of ZnO Nanorods and ZnO/ZnS Nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds* **474** 1 (2009) 531-535.
- [10] X. Huang, M. Wang, M.G. Willinger, L. Shao, D.S. Su, X.M. Meng, Assembly of Three-Dimensional Hetero-Epitaxial ZnO/ZnS Core/Shell Nanorod and Single Crystalline Hollow ZnS Nanotube Arrays, *ACS Nano* **6** 8 (2012) 7333-7339.
- [11] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, ZnS Nanostructures: from Synthesis to Applications, *Progress in Materials Science* **56** 2 (2011) 175-287.
- [12] Y. Wang, Q. Guo, S. Lin, B. Chen, D. Zheng, Growth and Properties of ZnO/ZnS Core/Shell Nanostructures, *Journal of Physics: Conference Series* **152** 1 (2009) 012018.
- [13] X. Gao, J. Wang, J. Yu, H. Xu, Novel ZnO-ZnS Nanowire Arrays with Heterostructures and Enhanced Photocatalytic Properties, *CrystEngComm* **17** 33 (2015) 6328-6337.
- [14] C.C. Lin Y.Y. Li, Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, *Materials Chemistry and Physics* **113** 1 (2014) 334-337.
- [15] M. Farbod, E. Jafarpour, Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties, *Ceramics International* **40** 5 (2014) 6605-6610.
- [16] R. Yi, G. Qiu, X. Liu, Rational Synthetic Strategy: From ZnO Nanorods to ZnS Nanotubes, *Journal of Solid State Chemistry* **182** 10 (2009) 2791-2795.
- [17] B. Li, Y. Wang, Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of Flower-like ZnO Hierarchical Microstructures, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** 2 (2010) 890-896.

[27] L. Wang, X. Huang, J. Xia, D. Zhu, X. Li, X. Meng, Three Dimensional ZnO Nanotube Arrays and their Optical Tuning through Formation of Type-II Heterostructures, *CrystEngComm* **18** 14 (2016) 2517-2523.

[28] X. Shuai W. Shen, A facile chemical conversion synthesis of ZnO/ZnS core/shell nanorods and diverse metal sulfide nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** 14 (2011) 6415-6422.