

Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubuk Üretimi

ZnO Nanorod Synthesis by Hydrothermal Route

Deniz GÜLTEKİN^{1*}, Fuat KAYIŞ², Hatem AKBULUT³

Özet- Tek boyutlu malzemeler nanobilim ve nanoteknoloji için önem arz etmektedir. Boyutlardaki küçülme ile eşsiz elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler elde edilmektedir. Nanoyapılı ZnO malzemeler elektronik, optik ve fotonik olmak üzere ilgi çekici özelliklere sahiptir. ZnO'nun nanoçubuk, nanotel, nanotarak, nanokemer gibi farklı nanoyapıları yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmada, ZnO nanoçubukların hidrotermal yöntem ile üretilmeleri ve karakterizasyon sonuçları sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler- ZnO, Nanoçubuk, Hidrotermal yöntem

Abstract- One-dimensional materials are important for nanoscience and nanotechnology. Decreasing in size provides unique electrical, mechanical, chemical and optical properties. Nanostructured ZnO materials have attractive properties such as electronics, optics and photonics. Different nanostructures of ZnO such as nanorods, nanowires, nanotcombs, nanobelt have being studied intensively. In this study, hydrothermal synthesis of ZnO nanorods and characterization results have been performed.

Keywords- ZnO, Nanorod, Hydrothermal route.

I. GİRİŞ

Nanobilim ve nanoteknoloji 21. yy'nın başlarından itibaren elektronik, malzeme bilimi, kimya, biyoloji, mekanik ve optoelektronik gibi birçok alanda devrimsel nitelikte gelişmelerle hızla ilerlemektedir. En etkileyici gelişmeler ise yarıiletken teknolojisi alanlarında meydana gelmektedir [1]. Nanoyapılı ZnO malzemeler elektronik, optik ve fotonik performansları ile bilim insanlarının yoğun ilgisini çekmektedir [2]. ZnO, geniş bant aralığına (3.37eV) sahip bir yarıiletkenidir. Bu özelliği ile kısa dalga boyunda çalışan opto-elektronik uygulamalarda önemi büyüktür. Yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir [1-6]. Görünür ışıkta geçirgendir ve dop edilerek iletkenliği artırılabilir. ZnO nanoyapılar yüzey akustik dalga filtreleri, fotonik kristaller, fotodetektörler, fotodiyotlar, gaz sensörleri, bataryalar, varistörler ve güneş pilleri gibi yüksek teknoloji uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır [2, 3, 5]. Son yıllarda, özellikle tek boyutlu malzemeler nanobilim ve nanoteknoloji için önem arz etmeye başlamıştır. Boyutlardaki küçülme ile eşsiz elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler elde edilmektedir. ZnO da bu sebeple önemli bir teknolojik malzemedir. ZnO'nun nanoçubuk, nanotel, nanotarak, nanohalka, nanohelezon, nanokemer gibi farklı nanoyapıları olduğu bildirilmektedir. Bu yapılar belirgin büyüme şartları altında başarıyla üretilmektedir [2, 3].

ZnO nanoyapılar ayrıca gaz fazından da büyütülebilmektedir ancak gaz fazından üretim yöntemleri daha komplike ve pahalı olduğundan genellikle solüsyon esaslı üretim teknikleri tercih edilmektedir. Solüsyon esaslı üretimler genel olarak sulu çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmekte ve bu proses hidrotermal üretim metodu olarak adlandırılmaktadır. Hidrotermal yöntemler son yıllarda oldukça ilgi çekmekte ve yönlendirilmiş nanomalzemelerin üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanoçubuklar oksijen boşlukları sebebiyle diğer yöntemlerle üretilenlere göre daha fazla hatalı bölge içermektedir. İç hatalar barındıran nanoçubuklar geçiş metalleri ile katkılama yapılmadan da görünür ışıkta fotokataliz yeteneğine sahiptir [7].

Genel olarak hidrotermal yöntem ile bir altlık üzerinde dikey yönlendirilmiş ZnO nanoçubuk büyütülmesi prosesi için çekirdekleyici bir tabakanın mevcut altlık üzerine kaplanması gerçekleştirilir. Çekirdekleyici tabaka termodinamik bariyeri düşürerek ZnO nanoçubuk büyümesi için çekirdeklenmeyi teşvik eder. Bir diğer önemli adım NaOH ya da HMT (hegzaminitilentetramin) gibi alkali bir reaktif ve Zn⁺² tuzunun (Zn(NO₃)₂, ZnCl₂, vs.)

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: dkurt@sakarya.edu.tr

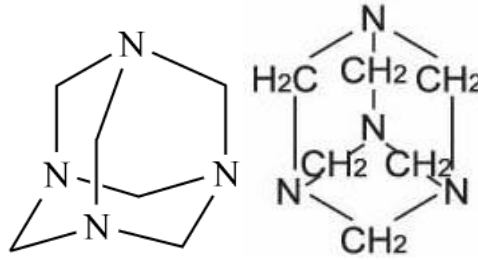
^{1*,2,3}Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Esentepe Kampüsü, Sakarya

^{2,3}İletişim: fkayis@sakarya.edu.tr, Akbulut@sakarya.edu.tr

sulu çözeltisinin başlangıç solüsyonu olarak kullanılmasıdır. Çekirdekleyici kaplanmış altlıklar bu sulu çözeltinin içerisine daldırılır, belirli sıcaklık ve sürelerde solüsyon içerisinde bekletilerek çekirdekleyici tabaka üzerinde nanoçubukların büyütülmesi gerçekleştirilir [7].

Hidrotermal üretim prosesinde OH⁻ iyon kaynağı olarak kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), hegzametilentetramine (HMTA), sodyum karbonat (Na₂CO₃), amonyak (NH₃) ve etilendiamine gibi çok çeşitli kimyasal bulunmaktadır. NaOH, KOH ya da Na₂CO₃ kullanıldığında üretim prosesi genellikle yüksek sıcaklıklarda (>100 °C) ve mutlaka otoklav içerisinde belirli bir basınçta gerçekleştirilmektedir. HMTA ya da NH₃ seçildiğinde ise proses sıcaklığı 100 °C'nin altında olur ve bu malzemeler atmosferik şartlarda çalışma imkanı sunar [7]. Zn(NO₃)₂ ve HMTA, ZnO nanoçubukların hidrotermal yöntem ile üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler içinde muhtemelen en yaygın kullanılan malzemelerdendir. Zn(NO₃)₂, ZnO yapımında gerekli Zn⁺² iyonlarını sağlarken, solüsyondaki H₂O molekülleri de O⁻² iyon kaynağı olmaktadır [8]. HMTA, iyonik olmayan halkalı tertiyer amine olarak da bilinmektedir (Şekil 1) [7-10].

HMT ve Zn-Nitrat kombinasyonu başlangıç malzemesi olarak seçildiğinde ZnO nanoçubukların büyüme prosesi boyunca solüsyon içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [11-17].



Şekil 1. HMTA moleküler yapısı [8].

HMTA'nın solüsyon içerisindeki tüm fonksiyonları tam olarak anlayamamasına rağmen Lewis bazı gibi davranarak iki Zn⁺² iyonu arasında bir köprü görevi üstlendiği bilinmektedir. Böylece würtzit ZnO'nun doğası gereği polar yüzeyleri boyunca hızlı büyümesinin yanı sıra, HMTA'nın da polar olmayan yan yüzeylerine bağlanmasıyla yan yüzeylere Zn⁺² girişini engelleyerek [0001] yönünde anizotropik büyümesi kolaylaşır. HMTA ayrıca zayıf bir baz ve pH dengeleyici olarak davranarak [7, 8-10, 18-20] termal dekompozisyon esnasında OH⁻ iyonlarını yavaş yavaş serbest bırakarak ortam pH'sını ayarlar. Katı bir molekül olup suda hızlıca hidrolize olarak denklemlerde gösterildiği gibi kademeli olarak HCHO ve NH₃ üretir ve moleküler yapısı ile ilişkili olan gerilim enerjisi serbest kalır. Bu kritik bir sentez prosesidir. Eğer HMTA çok hızlı hidrolize olursa çok kısa sürede çok büyük miktarda OH⁻ iyonu üretilir ki bu durumda solüsyondaki Zn⁺² iyonları yüksek pH ortamından dolayı çöker. Dolayısıyla ZnO nanoçubuk büyüme prosesi durur [7].

(1.2), (1.3) ve (1.4) reaksiyonlarındaki HMTA dekompozisyonu ile açığa çıkan NH₃'ün iki önemli görevi vardır. İlki Zn(OH)₂ oluşumu için gerekli bazik ortamı hazırlar. İkinci olarak ise Zn⁺² iyonları ile koordine olur ve sulu Zn⁺² iyonlarını stabilize eder. Zn(OH)₂ ısı işlem esnasında dekompoze olarak ZnO yapısını oluşturur. Tüm bu reaksiyonlar kesin bir dengededir ve başlangıç malzemesi konsantrasyonu, büyüme sıcaklığı, büyüme süresi gibi reaksiyon parametrelerinin ayarlanması ile kontrol edilebilir. Genel olarak başlangıç malzeme konsantrasyonu nanoçubuk yoğunluğunu belirlemektedir. Büyütme süresi ve sıcaklık ZnO nanoçubuk morfolojisini ve en-boy oranını etkilemektedir [8-10].

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Hidrotermal yöntem ile üretilecek ZnO nanoçubukların büyütülmesi için öncelikle FTO kaplı cam altlık malzemesi üzerine çekirdekleyici bir tabakanın biriktirilmesi gerekmektedir. Elektrod olarak çalışacak parçanın

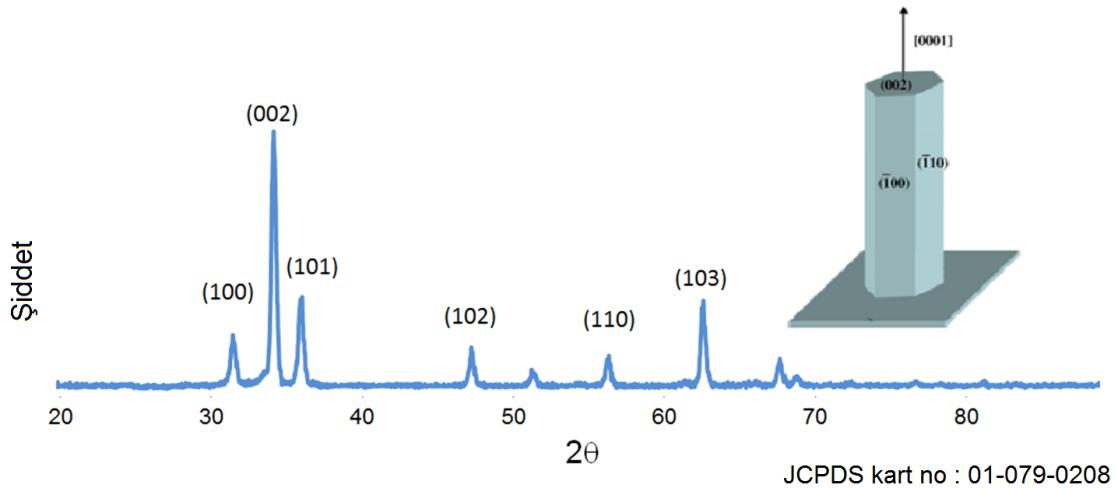
hazırlanması için FTO kaplı cam altlıklar öncelikle su ve etanol ile yapılan yüzey temizleme işlemini takiben, kaplanacak yüzey maskelenerek çekirdekleyici tabaka kaplanması için hazırlanmıştır. Çekirdekleyici tabaka ZnO'nun altlık üzerindeki çekirdeklenme prosesini önemli düzeyde etkilemektedir. Çekirdekleyici içerisindeki nanotaneler ve aktif çekirdekleyici bölgeler çekirdeklenmeyi ve ZnO kristal büyümesini hızlandırmakta ve ZnO nanoçubuk oluşumunu tetiklemektedir [21]. Aktif çekirdeklenme bölgelerinin bulunması termodinamik bariyeri düşürerek çekirdeklenme ve kristal büyümesi prosesini desteklemektedir [7, 21].

Çekirdekleyici ZnO tabakasının üretilmesi amacıyla Zn kaynağı olarak kullanılan çinko asetat dihidrat, 100 ml etanol içerisinde çözülmüştür. OH- iyon kaynağı olarak MEA ilave edilerek solüsyon 1 saat boyunca karıştırılmış, 24 saat yaşlandırma işlemine tabii tutulmuştur. Daldırma kaplama yöntemi ile 5 kat olmak üzere çekirdekleyici tabaka kaplama gerçekleştirilmiştir. 400° C'de 1 saat ısı işlem uygulandıktan sonra geçirgen ince film kaplama elde edilmiş daha sonra ZnO nanoçubuk üretim prosesine geçilmiştir.

ZnO nanoçubukların üretilmesi için Zn kaynağı olarak Zn Nitrat ($Zn(NO_3)_2$), çözücü olarak ise saf su (H_2O) kullanılmıştır. 100 ml saf su içerisinde 0,025 molariteye sahip solüsyon elde edilecek miktarda Zn-Nitrat ve sisteme gerekli OH- iyonlarının kazandırılması amacıyla 1:1 oranlarında hegzametilentetramine (HMTA) ilave edilerek solüsyon 1 saat boyunca önce oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Kaplama işlemine başlamadan önce çekirdekleyici tabaka kaplanmış cam altlıklar, ZnO nanoçubuk büyütülmesi hedeflenen yüzeyleri dışında kalan tüm alanlar tekrar maskelenmiştir. Zn-Nitrat-HMTA sulu çözeltisi içerisinde gömülen altlıklar 90 °C'de 1 saat bekletilerek ZnO nano-çubukların büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen nanoçubuklar saf su ile yıkandıktan sonra kurutularak SEM ve XRD analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

III. SONUÇLAR

Hidrotermal yöntem ile sulu solüsyondan ZnO nanoçubukların büyütülmesi prosesi ardından yapılan XRD karakterizasyonu sonucu Şekil 2'de görülmektedir. Analiz sonucu elde edilen kırınım incelendiğinde nanoçubukların (002) c-ekseninde baskın yönlenme gösterdiği, bununla birlikte (100) ve (101) yönlenmelerinin de mevcut olduğu görülmektedir. Yönlenme, ZnO nanoçubukların önemli parametrelerinden biridir ve özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Çok sayıda araştırmacı çalışmalarında [8, 22, 23] yönlenmenin altlık ve çekirdekleyici tabakanın özelliklerinden etkilendiğini, çekirdekleyici tabakanın kalınlık, pürüzlülük ve kristal kalitesinin ZnO nanoçubukların yönlenmesi üzerine etkilerini bildirmişlerdir. Ancak yine de yönlenmeyi etkileyen parametreler halen tam olarak anlaşılamamış ve çalışılmakta olan bir durumdur.

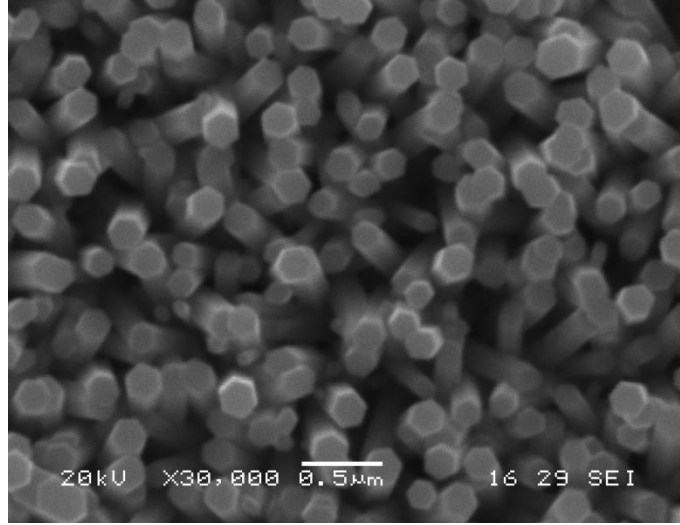


Şekil 2. ZnO nanoçubukların XRD analiz sonuç grafiği

Zayıf kristal karakteristiğine sahip ince çekirdekleyici tabaka zayıf yönlenme düzenine sebep olurken, düzgün dikey yönlenmiş nanoçubuklar kaliteli kristalin yapıdaki daha kalın çekirdekleyici tabaka üzerinde elde edilebilir [22].

Şekil 3'de verilen SEM analiz görüntüsü incelendiğinde, düzgün dikey yönlenmiş hegzagonal şekle sahip ZnO nanoçubukların varlığı görülmekle birlikte, nanoçubukların yaklaşık olarak 150-250 nm arasında bir çap

boyut dağılımına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Çekirdekleyici tabakanın dikey olarak iyi yönlenmiş ZnO nanoçubuklarının üretimine imkan verdiği ve nanoçubukların morfolojisi, yoğunluk ve boyutları gibi özelliklerinin çekirdekleyici tabakaya bağlı olarak da kontrol altında tutulabileceği anlaşılmıştır.



Şekil 3. ZnO nanoçubukların yüksek büyütme elde edilmiş SEM görüntüleri.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmaya 2009-50-02-023 ve 2010-01-08-016 numaralı bilimsel araştırma projeleri ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (BAPK) teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Steiner, T., *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*, Artech House, Londra, 2004.
- [2] Baruah, S., Dutta, J. “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, 013001, pp.18, 2009.
- [3] Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., “Zinc oxide—from synthesis to application: a review”, *Materials*, vol. 7, pp. 2833-2881, 2014.
- [4] Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 041301, pp 103, 2005.
- [5] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Vertruyen, B., “Optical characterization of sol-gel ZnO:Al thin films”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 85, pp.101-111, 2015.
- [6] Wang, Z. L., “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 16, pp. 829-858, 2004.
- [7] Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., Goswami, D.Y., “Synthesis, characterization and applications of ZnO nanowires”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 624520, pp. 22, 2012.
- [8] Xu, S., Wang, Z.L., “One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties”, *Nano Res.*, vol. 3,no.9, pp. 676–684, 2010.
- [9] Sun, Y., Rogers, J.A., “Semiconductor nanomaterials for flexible technologies from photovoltaics and electronics to sensors and energy storage/harvesting devices”, *Micro and Nano Technologies*, vol. A, pp. 291, 2010.
- [10] Kuncser, V., Miu, L., *Size effects in nanostructures, basics and applications*, Springer-Verlag. 1.st ed., 2014, pp. 321.

- [11] Fujihara, S., Sasaki, C., Kimura, T., “Crystallization behavior and origin of c- axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films in glass substrates”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 180, pp. 341–350, 2001.
- [12] Lv, J., Liu, C., Wang, F., Zhou, Z., Zi, Z., Feng, Y., Chen, X., Liu, F., He, G., Shi, S., Song, X., Sun., Z. “Influence of solution concentrations on surface morphology and wettability of ZnO thin films”, *Electronic Materials Letters*, vol. 9, no.2, pp. 171-176, 2013.
- [13] Rao, J., Winfield, R.J., Koh, L.H.K., O'Brien, S., Crean, G.M., “Patterned transparent zinc oxide films produced by sol–gel embossing”, *Physica status solidi (a)*, vol. 205, no.8, pp. 1938-1942, 2008.
- [14] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., “Dye-sensitized solar cells”, *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 6595–6663, 2010.
- [15] Znaidi, L., Chauveau, T., Tallaire, A., Liu, F., Rahmani, M., Bockelee, V., Vrel, D., Doppelt, P., “Textured ZnO thin films by sol–gel process: synthesis and characterizations”, *Thin Solid Films*, in press, 2015.
- [16] Sakthivelu, A., Saravanan, V., Anusuya, M., Prince, J.J., “Structural, morphological and optical studies of molarity based ZnO thin films”, *Journal of Ovonic Research*, vol. 7, no. 1, pp.1-7, 2011.
- [17] Jiwei, Z., Liangying, Z., Xi, Y., “The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol-gel process”, *Ceram. Int.*, vol. 26, no. 8, pp. 883-885, 2000.
- [18] Wang, S.-F., Tseng, T.-Y., Wang, Y.-R., Wang, C.-Y., Lu, C.-C., “Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays”, *Ceramics International*, vol. 35, pp.1255–1260, 2009.
- [19] Zhitao, H., Sisi, L., Jinkui, C., Yong, C., “Controlled growth of well aligned ZnO nanowire arrays using the improved hydrothermal method”, *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 6, pp. 1-6, 2013.
- [20] Polsongkram, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S., Schulte, A., “Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method”, *Physica B.*, vol. 403, pp. 3713– 3717, 2008.
- [21] Gao, X.-D., Li, X.-M., “ZnO submicron structures of controlled morphology synthesized in zinc-hexamethylenetetramine-ethylenediamine aqueous system”, *J. Mater. Res.*, vol. 22, pp. 7, 2007.
- [22] Ji, L.-W., Peng, S.-M., Wu, J.-S., Shih, W.-S., Wu, C.-Z., Tang, I.-T., “Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.70, 1359–1362, 2009.
- [23] Amin, G., Asif, M.H., Zainelabdin, A., Zaman, S., Nur, O., Willander, M., “Influence of pH, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of ZnO nanostructures grown by the hydrothermal method”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 269692, pp.9 , 2011.