



مهندس مسعود سبزی،
نویسنده‌ی مسئول مقاله،
دانشگاه آزاد اسلامی واحد
دزفول

* mas.metallurg88@gmail.com

مروري بر متداول‌ترین روش‌های سنتز و فرآوری فیلم‌های نازک اکسید روی

مسعود سبزی*، رقیه کلانتری پور

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، دزفول، ایران

چکیده: در این پژوهش به بررسی متداول‌ترین روش‌های سنتز و فرآوری فیلم‌های نازک اکسید روی پرداخته شده است. فیلم‌های نازک اکسید روی به دلیل مقاومت پایین، خواص پیزوالکتریکی مناسب، شفافیت بالا در ناحیه مرئی و وجود جنبه‌های تزیینی، دارای کاربردهای وسیعی در ادوات نیمه رساناها، دستگاه‌های موج آکوستیکی و وسائل اپتیکی - آکوستیکی می‌باشد. درمجموع فیلم‌های نازک اکسید روی دارای ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی خوبی بوده و همچنین هزینه‌های ساخت پایینی دارند. روش‌های رسوب گذاری متفاوتی مانند کند و پاش، رسوب گذاری باریکه مولکولی، رسوب گذاری فاز بخار، تبخیر حرارتی، تبخیر واکنشی، رسوب گذاری بخار شیمیایی، اسپری پایرولیزر و فرآیند سل - ژل برای ساخت فیلم‌های نازک اکسید روی به کار می‌روند.

کلمات کلیدی: اکسید روی، سنتز و فرآوری، فیلم‌های نازک.

۱- مقدمه

روی عنصری است شیمیایی با علامت اختصاری Zn که دارای عدد اتمی ۳۰ است. روی فلزی است به رنگ سفید متمایل به آبی که بر اثر رطوبت هوا تیره رنگ می‌شود و در حین احتراق رنگ سبز برآقی تولید می‌کند. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس، چهارمین فلز مورد استفاده در دنیا می‌باشد. از موارد استفاده روی می‌توان آلیاژهای مختلف و فولاد گالوانیزه را نام برد. روی یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که نماد آن Zn و عدد اتمی آن ۳۰ می‌باشد. روی فلزی است با چگالی ۱/۷ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه ذوب ۴۱۹ درجه سانتیگراد و نقطه جوش ۹۱۱ درجه سانتیگراد. فلز روی یکی از فلزات اصلی در دنیا امروز است. اگرچه فراوانی زیادی ندارد (۷۶ میلیونیم پوسته زمین)، تولید سالیانه ۸/۵ میلیون تن روی، آن را بعد از آهن، آلومینیوم و مس در مقام چهارم قرار داده است. بیشترین کاربرد روی، به عنوان پوشش محافظ به منظور تأخیر در خوردگی و سخت کاری سطح فولاد است. اما روی در ساخت آلیاژهای برنج و آلیاژهای ریختگی تحت فشار Zn نیز استفاده می‌شود [۱-۳].

اکسید روی، پودری سفید مایل به زرد و بسیار نرم، همراه با سطح ویژه بسیار بالا است. نانوپودر اکسید روی با شکل ذرات و توزیع دانه بندی کنترل شده بسیار مطلوب بوده و برای ساخت سرامیک‌هایی با ریزساختار بهینه و خواص کاربردی پیشرفتی مورد نیاز می‌باشد. اکسید روی نانومتری را می‌توان از طریق روش‌هایی مانند میکروامولسیون، روش سنتز کلوویدی، رسوب دهی، روش‌های سل ژل و سنتز حرارتی با اسپری تولید کرد. روی اکسید یا اکسید روی (ZINC OXIDE) که در کتابهای کهن توتیا نامیده می‌شود، ترکیب غیرآلی با فرمول ZnO و به شکل پودری سفید رنگ و غیر محلول در آب است. اخیراً اکسید روی (ZnO) در انجمان‌های علمی به عنوان یک ماده آینده‌دار، توجه بسیار زیادی به خود جلب کرده است. با این وجود تا حد زیادی با نام غلط به عنوان ZnO به طور گسترده‌ای از سال ۱۹۳۵ مورد مطالعه و بررسی قرار داده شده است [۳-۶].

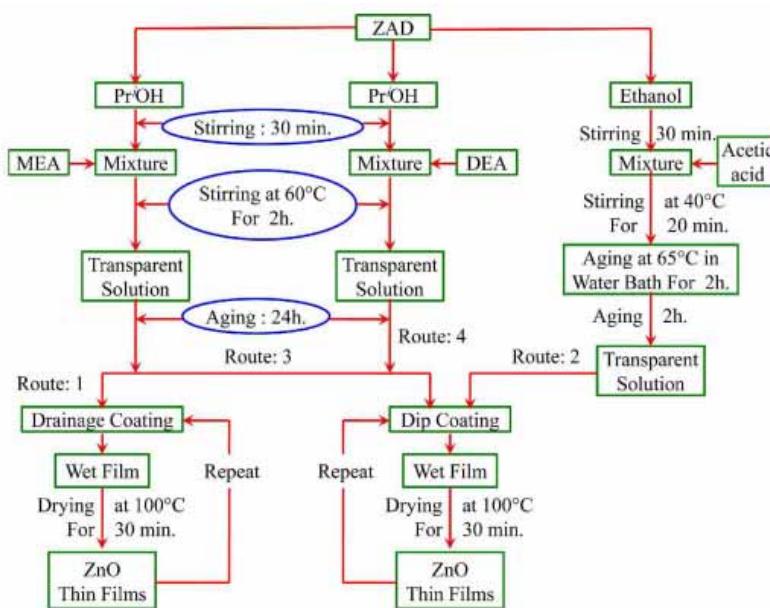
با بسیاری از صنایع فعلی ما و پیشرفت روز به روز زندگی، از لحاظ اساس و کاربرد، این ماده (ZnO) مورد مطالعه و بررسی قرار داده شده است. شهرت و معروفیت زیاد این ماده ناشی از رشد و توسعه تکنولوژی و فناوری ساخت لایه‌های واحد (کریستالی) و همبافته با کیفیت بسیار بالا

می‌باشد که باعث تحقق این امر شده است که ZnO به عنوان وسایل و ابزار آلات الکترونیکی و نوری مورد استفاده قرار گرفته است. با فاصله باند زیاد $\frac{3}{4} \text{ eV}$ و القاء الزام آور و بسیار زیاد انرژی 60 meV در دمای اتاق، ZnO مانند GaN نقش مهمی در ابزار آلات و وسایل نوری فرابنفش و آبی ایفا می‌کند. با این حال در این کاربردها، ZnO نسبت به GaN از چندین مزیت برخوردار می‌باشد که مهمترین آنها القاء الزام آور انرژی و قابلیت رشد و بزرگ شدن مواد واحد بلوری (کریستالین) می‌باشد [۶-۵]. اکسید روی یکی از موادی است که به خاطر پتانسیل بالا در کاربردهای مختلف در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی، نیمه رسانایی با گاف انرژی مستقیم و پهن در حدود $\frac{3}{3} \text{ meV}$ در دمای اتاق است که در مقیاس نانو دارای خواصی مانند فوتولومینینسنس و لیزر، اپتیک غیر خطی و پیزوالکتریسیته، مقاومت غیر خطی بالا و پایداری مکانیکی خوب است. نانو ذرات اکسید روی از نظر جذب اشعه مأموره بنفس نیز دارای کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند که از آن جمله می‌توان به کاربرد آنها در پمادهای سوختگی و کرم‌های ضدآفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتو UV و فتوکاتالیست برای حذف آلودگی‌های محیط زیست اشاره کرد [۷ و ۵ و ۲].

۲- روش‌های سنتز و فرآوری فیلم‌های نازک اکسید روی

۲-۱- روش سل-ژل

روش سل-ژل به دلیل داشتن مزیت‌های فراوانی از جمله توانایی ایجاد فیلم در سطوح نسبتاً کوچک، کنترل استوکیومتری بالا، هزینه‌های پایین تولید و ... نسبت به سایر روش‌ها به طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد. خواص اپتیکی و ساختاری فیلم‌های نازک اکسید روی به طور مستقیم به پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مانند تکنیک رسوب گذاری، فرآیند خشک سازی، دمای بازپخت، PH محلول، غلظت محلول و ... بستگی دارد. فیلم‌های نازک اکسید روی که به روش سل-ژل تهیه شده‌اند، دارای ساختار آمورفی هستند و هیچ قله‌ای در فاز کریستالی آنها دیده نمی‌شود. تمام نمونه‌هایی که تحت این شرایط تهیه شده‌اند نیز بدین صورت دارای ساختار آمورف هستند. می‌توان فیلم‌های نازک اکسید روی متخلخل را با استفاده از رویه‌های مناسب روش سل-ژل و تکنیک پوششی فروکشی به دست آورد. خواص اپتیکی و ساختاری فیلم‌های نازک تهیه شده، به شدت به شرایط تهیه آنها بستگی دارد. ساختار فیلم‌های نازک با تعییر روش تهیه سل و همچنین تکنیک لایه‌نشانی تعییر می‌کند. زمانی که از اتانول و اسید اسیتیک به ترتیب به عنوان حلal و کاتالیزور استفاده می‌شود، سطح فیلم نایکنواخت و زبر بست دست می‌آید. اگر از دی اتانول امین به جای مونو اتانول امین استفاده شود و تکنیک غوطه‌وری نیز به کار گرفته شود، سطح فیلم‌ها کاملاً نکنواخت و صاف به دست می‌آید [۱۰ و ۹ و ۸ و ۲].



شکل ۱- سیکل کاری تهیی فیلم‌های نازک اکسید روی با استفاده از نمونه‌ها و تکنیک‌های مختلف روش سل-ژل [۸].

۲-۲- روش سنتز احتراقی

سنتز احتراقی در محلول (SCS) فرآیند ساده و سریعی است که اخیراً گسترش یافته و سنتز نانومواد گوناگونی را درپی دارد. این روند شامل یک فرآیند گرمایی ردوکسی (اکسیداسیون - احیا) بین محلول همگن اکسید کننده‌ها (بطور مثال نیترات‌های فلزی) و سوخت‌های مختلف (بطور مثال اوره، گلاسیسین و هیدرازیدها) می‌باشد و بطور موفقیت آمیزی برای سنتز اکسیدهای فلزی نانوساختار مورد استفاده قرار می‌گیرد. بسته به نوع ماده اولیه و نیز شرایط مورد استفاده برای سازماندهی فرآیند، سنتز احتراقی در محلول ممکن است که به دو صورت احتراق لایه به لایه و احتراق حجمی صورت گیرد [۱۰ و ۹ و ۶].

بطور خلاصه مزایای روش سنتز احتراقی در محلول شامل موارد زیر است [۱۱ - ۱۳]:

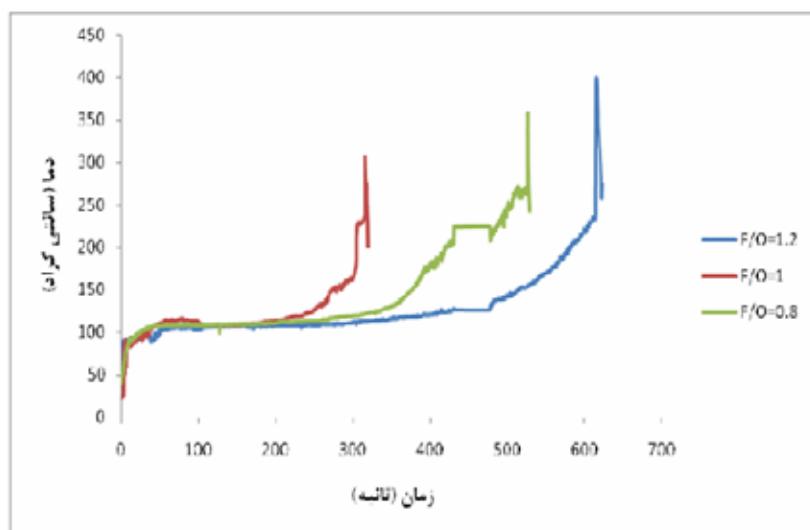
۱- بعلت حل شدن مواد اولیه در آب، اختلاط مواد اولیه در مقیاس مولکولی امکان پذیر است. بنابراین، تشکیل ترکیب موردنظر در مقیاس مولکولی امکان پذیر است.

۲- دمای بالای واکنش باعث تولید ماده‌ای خالص و بلوری می‌شود. ضمن اینکه دمای بالا به همراه سرعت سرمایش سریع، باعث می‌شود که بتوان به فازهای دما بالا دست یافت.

۳- زمان کوتاه فرآیند و تشکیل محصولات گازی در حین واکنش احتراق، مانع از رشد ذرات شده و باعث تشکیل پودر با اندازه نانومتری و سطح ویژه بالا می‌گردد.

۴- ساده بودن تجهیزات مورد استفاده در این روش، هزینه نسبتاً کم مواد اولیه، تک مرحله‌ای بودن فرآیند سنتز و صرفه‌جویی در انرژی از مزیت‌های دیگر روش سنتز احتراقی در محلول می‌باشد.

در تحقیقات صورت گرفته مشخص گردیده است که اکسید روی نانو ساختار بطور موفقیت آمیزی به روش سنتز احتراقی در محلول تولید می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که فاز اصلی در اکسید روی با نسبت سوخت به اکسید کننده $0/8$ ، $1/2$ و $1/3$ ، فاز هگزاگونال است. نتایج نشان داده است که با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، ابتدا اندازه کریستالیست‌ها افزایش و سپس کاهش می‌باید. همچنین دمای احتراق (T_c) برای نمونه‌های با نسبت سوخت به اکسید کننده برابر با $0/8$ ، $1/2$ و $1/3$ به ترتیب $358/14$ ، $399/45^{\circ}\text{C}$ و $304/74^{\circ}\text{C}$ و همچنین دمای اشتعال (T_{ig}) به ترتیب $231/89$ ، $264/92$ و $232/91^{\circ}\text{C}$ اندازه‌گیری شده است [۱۴ و ۱۶ و ۵].



شکل ۲- نمودار دمای واکنش بر حسب زمان انجام آن برای نمونه‌های اکسید روی با نسبت سوخت به اکسید کننده برابر $0/8$ ، $1/2$ و $1/3$ [۱۲].

۲-۳- روش استفاده از کانی‌های اکسید روی

ذرات نانو اکسید روی در صنایع مختلف اعم از غذایی، دارویی، لاستیک‌سازی، الکترونیکی و موارد مشابه کاربرد فراوانی پیدا کرده است. این ماده با استفاده از روش‌های گوناگون و جدید بعارت دیگر با ابتكارات نوین در دنیا در حال ساخت می‌باشد و آثار مکتوب

سالانه محققان گویای این امر است. در این زمینه تعدادی از محققین [۹ - ۱۲] به بررسی تولید ذرات نانوی اکسید روی و خصوصیات پیوند آن پرداختند. آنها ذرات نانو اکسید روی را از طریق ترسیب هموژنی بدست آوردن. برای جلوگیری از تجمع و آگلومراسیون ذرات روی و اصلاح سطح موثر از روش پیوند پلی متاکریلیت استفاده کردند. بدین صورت که ابتدا با یک عامل تزویج کننده سطح ذرات اکسید روی را عمل آوری می کردند که باعث ایجاد پیوندهای دوتایی در سطح ذرات اکسید روی می شد و از آگلومراسیون جلوگیری می کرد. آنها دریافتند که افزایش غلظت مونومر می تواند باعث افزایش پیوند ذرات شود و افودن بعضی از سطح سازها در تفرق ذرات موثر واقع شده است.

تعدادی دیگر از محققین [۱۱ و ۱۵] طی یک مطالعه ذرات اکسید روی را از طریق ترسیب در یک محیط واسطه ارگانیکی ژلاتینی بدست آورند. ذرات نانو اکسید روی مستقیماً از طریق ژل آگار شامل سولفات روی تحت تاثیر یون های OH⁻ بدست می آیند، ساختار باندی نانواکسید روی تولید شده با اشکال ستاره ای، بیضوی و کروی از طریق ترسیب دوره ای همسو با تأثیر و پخش OH⁻ تولید می شود. ذرات با اشکال ستاره و بیضوی از طریق فرآیند اتحال ماده ای که از پیش ترسیب ZnSO₄ (OH) Zn²⁺ بدست آمده بوجود می آیند. ابعاد بدست آمده بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانو متراند.

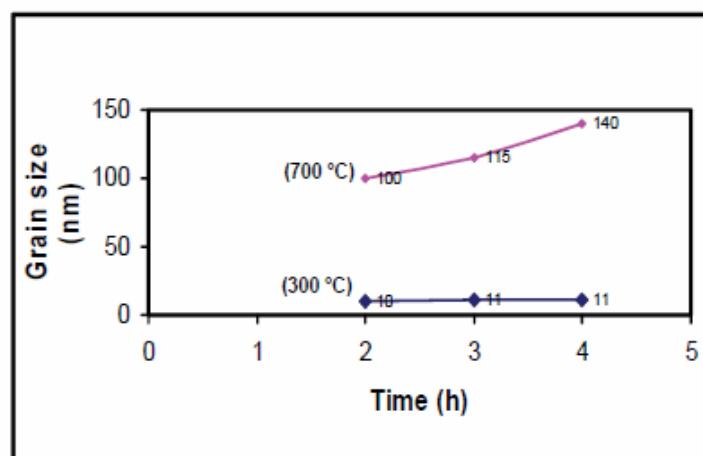
در تحقیق صورت گرفته در زمینه تهیه نانو اکسید روی از کانی های اکسید روی [۴ و ۱۶]، ابتدا کنسانتره اکسید روی در دو مرحله سرد و گرم تصفیه و عناصر ناخالص آن جدا گردید و محلول سولفات روی حاصل جهت تولید پودر نانو اکسید روی مورد استفاده قرار گرفت. سپس پارامترهای موثر در تولید پودر نانوی اکسید روی است، مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور شش پارامتر دما، غلظت های ZnSO₄, Na₂CO₃ و NaOH، زمان انجام واکنش و سرعت همزدن در ۴ سطح طراحی شد که در این حالت شرط بهینه زمانی حاصل شد که غلظت سولفات روی، کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم برابر ۱ مول بر لیتر و دمای انجام واکنش برابر ۹۰ درجه سانتیگراد باشد. همچنین عوامل زمان و سرعت همزدن تأثیر چندانی در پاسخ هدف نداشتند. یعنی تاثیر عواملی نظیر زمان انجام واکنش و سرعت همزدن در سطوح انتخابیشان وقتی که سایر پارامترها در سطح بهینه خود قرار دارند آشکار نمی شود. در نهایت با انجام یک آزمایش با شرایط بهینه مشخص شد که در پودر بدست آمده فقط پیک های ZnO مشاهده می شود و پودر بدست آمده دارای ابعاد ۷۰ تا ۱۵۰ نانومتر است.

۴-۲- فرآیند ژلاسیون

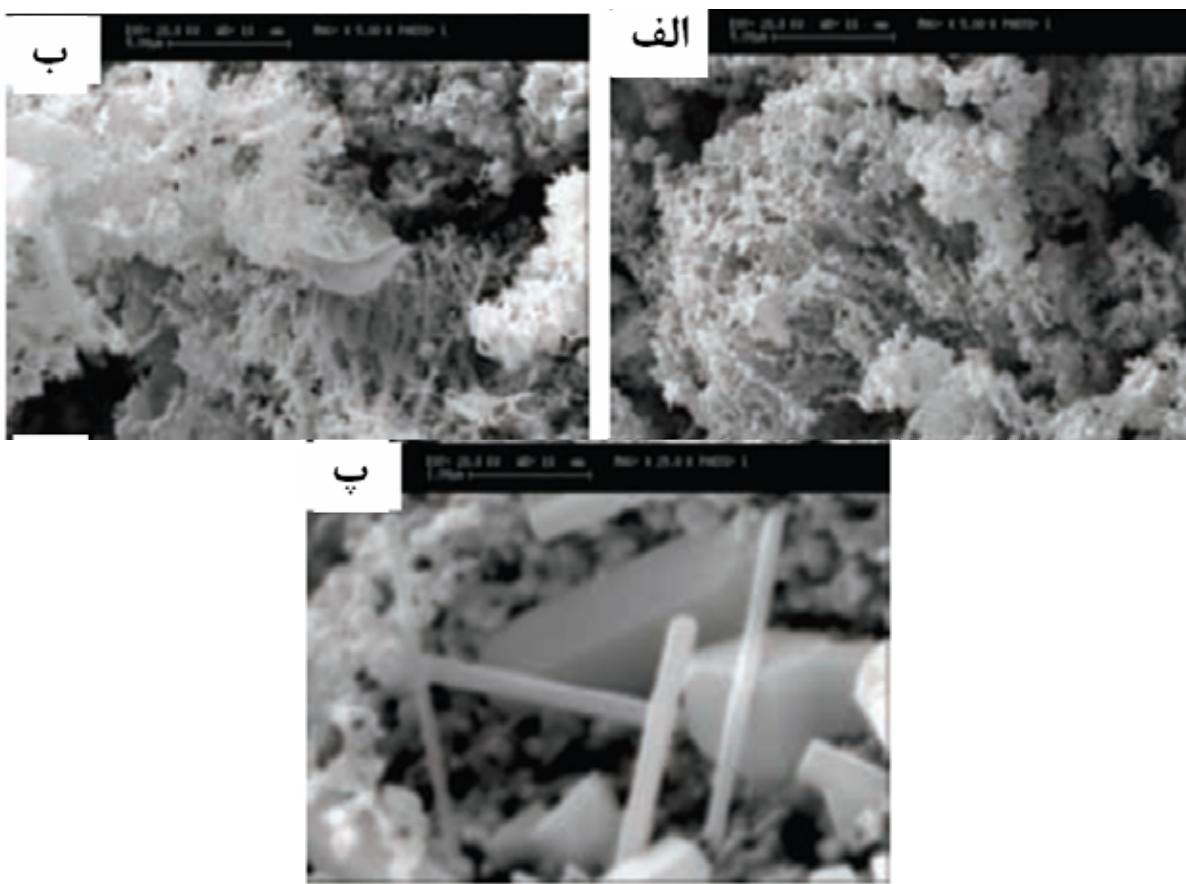
ذرات، لوله ها و سیم ها با اندازه نانومتری، طیف وسیعی از خصوصیات الکتریکی و نوری را به نمایش می گذارند. اکسید روی با توجه به تأثیرات منحصر بفرد خود با مورفولوژی های مختلف، کاربردهای وسیع بالقوه ای را در سیم های مقاومت الکتریکی، حسگرهای گازی، سرامیک ها، دستگاه های نوری و الکتریکی دارا هستند. بنابراین کنترل سنتز و مورفولوژی نانو ذرات ZnO اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. همچین نانو پودر ZnO میله ای شکل، کاربرد بسیاری در تهیه نانو کامپوزیت ها دارد. امروزه از نانولوله ها به عنوان تقویت کننده کامپوزیت های فیبری و پلیمری استفاده می شود. این کار با مخلوط نمودن نانولوله ها با پایه های پلیمری مختلف صورت می گیرد که این عمل منجر به ایجاد پیوندهای واندروالس بین نانولوله ها و پلیمر می شود. نانو کامپوزیت های تهیه شده با نانومیله های ZnO مزایای فراوانی دارند که باعث ارتقاء سطح کیفیت، مقاومت مکانیکی و فیزیکی ماتریس پلیمر می شود. نکته ای که در این نوع کامپوزیت ها مهم است، این است که در ساخت این نوع کامپوزیت ها باید سعی شود نانومیله های ZnO که در ماتریس پلیمر توزیع می شوند، یکنواخت باشد و میله های استفاده شده با طول بلندتر و قطر کمتر باشد، زیرا نحوه آرایش میله ها جهت یکنواخت شدن در زمینه پلیمری مهم است [۸ - ۱۵].

برای سنتز نانو پودرها روش های مختلفی وجود دارد که به طور کلی به سه دسته فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی تقسیم بندی می شوند. در روش ژلاسیون، ژل پلیمری تشكیل می شود که در مقایسه با روش سل - ژل، چون از نمک های معدنی به جای آلکوکسیدهای فلزی گران قیمت و آب نیز به جای حلال های آلی استفاده می شود، اقتصادی تر می باشد. در تحقیقات صورت گرفته [۷ و ۱۱ و ۱۷]، سنتز نانو ذرات ZnO با مورفولوژی شبه میله ای دوشاخه ای با استفاده از روش ژلاسیون انجام شده است. فازیابی، اندازه کریستالیت ها و مورفولوژی پودر ZnO سنتز شده به ترتیب با XRD و SEM بررسی شده اند. نتایج اشعه پراش ایکس نشان می دهد که نانوذرات ZnO سنتز شده به صورت ساختمن کریستالی ورتزیت درآمده اند. همه می پیک ها را می توان با فاز اکسید طبیعی روی مطابقت داد که دلالت بر خلوص بالای نانو ذرات ZnO بدست آمده دارد. تصاویر میکروسکوپ SEM

نشان می‌دهد که نانو ذرات ZnO به صورت یک بعدی رشد نموده و تشکیل شبه میله‌ها را می‌دهند. نمونه‌ای که در 600°C تکلیس شده، مورفولوژی میله‌ای شکل دارد. همچنین، دانه‌های نانومتری بسیاری در میان نانوساختارها برای نمونه‌های تکلیس شده در دماهای 400°C و 500°C به مدت ۳ ساعت وجود دارد که این ریزدانه‌ها در دماهای بالاتر یکی بعد از دیگری به یکدیگر متصل می‌شوند. بنابراین مورفولوژی میله‌ای نانو ذرات ZnO به دمای تکلیس و غلظت آب موجود در محلول پیش ساخته بستگی دارد و پیدا کردن بهترین دمای تکلیس و میزان غلظت آب، تأثیر زیادی در تشکیل نانوساختارهای ZnO دارد. همچنین کنترل میزان PH و زمان تکلیس بر اندازه دانه نانومیله‌های اکسید روی تأثیر مستقیم دارد. با اعمال شرایط بهینه سنتز، می‌توان نانومیله‌های منحصر به فرد ZnO تولید کرد که در نانوکامپوزیت‌های سرامیکی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نانومیله‌های دوشاخه‌ای سنتز شده در کار حاضر، می‌تواند روزنه جدیدی را بر روی دنیای نانوتکنولوژی باز کند.



شکل ۳- اندازه دانه پودر ZnO بر حسب زمان تکلیس در دو دمای مختلف [۱۸].



شکل ۴- تصاویر SEM نانو ذرات ZnO در دماهای: (الف) 400°C ، (ب) 500°C ، (پ) 600°C [۱۸].

۲-۵-روش تجزیه حرارتی

اکسیدروی یکی از موادی است که به خاطر پتانسیل بالا در کاربردهای مختلف در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسیدروی نیمه رسانایی با گاف انرژی مستقیم و پهنه در حدود $3/37$ الکترون ولت در دمای اتاق است که در مقیاس نانو دارای خواصی مانند فوتولومینسانس و لیزر، اپتیک غیرخطی و پیزوالکتریسیته، مقاومت غیر خطی بالا و پایداری مکانیکی خوب است. نانوذرات اکسیدروی از نظر جذب اشعه ماوراء بنفش نیز دارای کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند که از آن جمله می‌توان به کاربرد آنها در پمادهای سوتختگی و کرم‌های ضدآفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتو UV و فتوکاتالیست برای حذف آلودگی‌های محیط زیست اشاره کرد [۱۶ و ۸ و ۱۹].

در یکی از تحقیقات انجام شده [۲۰]، روش تجزیه حرارتی دی‌هیدرات استات روی برای ساخت نانو ساختارهای اکسیدروی به کار گرفته شد. برای ساخت نانوساختارها از دی‌هیدرات استات روی ($Zn(CH_3COO)_{2.2H_2O}$) که پودری سفیدرنگ با جرم مولی $M=219/49gr/mol$ می‌باشد، استفاده شد. به منظور ساخت نانوساختارها، مقداری از دی‌هیدرات استات روی در یک کروزه قرار داده شد و در کوره گذاشته شد. سپس کوره تا دمای $300^{\circ}C$ گرم شد و برای مدت ۱۵ ساعت در این دما گذاشته شد. در این روش آهنگ گرم کردن کوره اهمیت زیادی دارد، به گونه‌ای که آهنگ گرم کردن در مقدار ماده محصول و همچنین تشکیل فازهای ناخواسته تأثیر زیادی دارد. در هر بار سنتز دو نوع محصول به دست می‌آید: ۱- پودر سفید رنگ متخلخلی که در دیواره‌ها و اطراف کروزه قرار دارد و ۲- پودر خاکستری رنگ که به سختی به کف ظرف کروزه چسبیده است. مواد ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و طیف FT-IR مشخصه یابی شدند. در نهایت نتایج نشان دادند که نانوساختارهای تولید شده بدون هیچگونه ناخالصی و با مورفولوژی بسیار متنوع تولید شده‌اند. در این روش فرآیند تجزیه دی‌هیدرات استات روی در دو فاز جامد و بخار انجام می‌شود و این امر منجر به تولید نانوذرات، نانوسيم‌ها و نانوذرسک‌ها با اندازه یکنواخت و مورفولوژی یکسان می‌گردد.

۳- نتیجه‌گیری

(الف) اکسید روی، نیمه رسانایی با گاف انرژی در حدود $3/3meV$ در دمای اتاق است که در مقیاس نانو دارای خواصی مانند فوتولومینسانس و لیزر، اپتیک غیرخطی و پیزوالکتریسیته، مقاومت غیرخطی بالا و پایداری مکانیکی خوب است.
 (ب) فیلم‌های نازک اکسید روی به دلیل مقاومت پایین، خواص پیزوالکتریکی مناسب، شفافیت بالا در ناحیه مرئی و وجود جنبه‌های تزیینی، دارای کاربردهای وسیعی در ادوات نیمه رساناها، دستگاه‌های موج آکوستیکی و وسائل اپتیکی- آکوستیکی می‌باشند. در مجموع فیلم‌های نازک اکسید روی دارای ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی خوبی بوده و دارای هزینه‌های ساخت پایینی هستند.

(ج) روش‌های سنتز و فرآوری متفاوتی مانند کند و پاش، رسوب گذاری باریکه مولکولی، رسوب گذاری فاز بخار، تبخیر حرارتی، تبخیر واکنشی، رسوب گذاری بخار شیمیایی، اسپری پایرولیز و فرآیند سل- ژل برای ساخت فیلم‌های نازک اکسید روی به کار می‌روند.

مراجع

- [1] Mendil, R., Ben Ayadi, Z., Djessas, K., "Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnS nanoparticles synthesized by solvothermal route", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 678, pp. 87–92, 2016.
- [2] Liu, Z., Li, R., Jiang, R., Li, X., Zhang, M., "Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 687, pp. 885–892, 2016.
- [3] Tao, J. and et al., "Enhanced optical and photocatalytic properties of Ag quantum dots-sensitized nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 688, Part A, pp. 605–612, 2016.
- [4] Moulahi, A., Sediri, F., "Controlled synthesis of nano-ZnO via hydro/solvothermal process and study of their optical properties", Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Vol. 127, No. 19, pp. 7586–7593, 2016.

- [5] Umar, A., Algarnic, H., Kim, S. H., Al-Assiri, M. S., " Time dependent growth of ZnO nanoflowers with enhanced field emission properties", Ceramics International, Vol. 42, No. 11, pp. 13215–13222, 2016.
- [6] Berge, D. and et al., "Improved photoluminescence emission and gas sensor properties of ZnO thin films", Ceramics International, Vol. 42, No. 12, pp. 13555–13561, 2016.
- [7] Coleman, V. A. and Jagadish, C., "Basic Properties and Applications of ZnO", Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Chapter 1, pp. 1-20, 2006.
- [۸] آبسالان، ح، اسماعیلی قدس، ف، " مطالعه مقایس‌های فیلم‌های نازک اکسید روی، تهیه شده با روش‌های مختلف سل- ژل "، مجله پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شماره ۴، ص ۴۲۸ – ۴۲۳، زمستان ۱۳۹۰.
- [9] Wang, Y., Ma, Q., Jia, H., Wang, Z., " One-step solution synthesis and formation mechanism of flower-like ZnO and its structural and optical characterization", Ceramics International, Vol. 42, No. 9, pp. 10751–10757, 2016.
- [10] Yang, Y. and rt al., "Facile synthesis of ZnO/Ag nanocomposites with enhanced photocatalytic properties under visible light", Materials Letters, Vol. 180, pp. 97–100, 2016.
- [11] Deng, J. and rt al., " Facile synthesis and enhanced ethanol sensing properties of the brush-like ZnO–TiO₂ heterojunctions nanofibers", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol 184, pp. 21–26, 2013.
- [۱۲] دانشجو، م، هنریخش رئوف، ع، وحدتی خاکی، ج، " بررسی عوامل موثر بر فرآیند تولید اکسید روی نانو ساختار به روش سنتز احتراقی در محلول "، پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران، ص ۱۰ – ۱. ۱۳۹۰.
- [13] Yang, Y. and rt al., "A simple hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microspheres and their improved photocatalytic activity", Materials Letters, Vol. 180, pp. 55–58, 2016.
- [14] Shi, R., Yang, P., Dong, X., Ma, Q., Zhang, A., "Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis", Applied Surface Science, Vol. 264, pp. 162–170, 2013.
- [15] Dongying, F., Gaoyi, H., Yang, F., Zhang, T., Chang, Y., Liu, F., "Seed-mediated synthesis and the photo-degradation activity of ZnO-graphene hybrids excluding the influence of dye adsorption", Applied Surface Science, Vol. 283, pp. 654–659, 2013.
- [۱۶] خدادادی، ا، قیطاسی، ر، مرادخانی، د، کلینی، س. ج، مرزبان، م، " بررسی عوامل موثر در تولید پودر نانو اکسید روی از کانی‌های اکسید روی "، نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره سوم، شماره پنجم، ص ۸۹ – ۷۹، سال ۱۳۸۷.
- [17] Fan, F. and et al., "Synthesis and gas sensing properties to NO₂ of ZnO nanoparticles", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 185, pp. 377–382, 2016.
- [۱۸] منافی، ص، روحانی، ع. ا، بدیعی، س. ح. و صالحی، ا، " تهیه و سنتز نانو ساختارهای ZnO با استفاده از فرآیند ژلاسیون و بررسی ریزساختارهای آن "، مجله تحقیقات مواد نانو کامپوزیتی، شماره ۱، ص ۲۶ – ۲۱، ۱۳۸۸.
- [19] Chrissanthopoulos, A. and et al., "ZnO/zeolite hybrid nanostructures: synthesis, structure, optical properties, and simulation", Thin Solid Films, Vol. 555, pp. 21–27, 2014.
- [۲۰] فربد، م، جعفرپور، ع، مقبل الحسین، م، " ساخت نانو ساختارهای اکسید روی از روش تجزیه حرارتی دی هیدرات استات روی "، مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران، ص ۱۹۸۳ – ۱۹۸۶، ۱۳۹۰.