

دوفصلنامه علمی - ترویجی کارافن

شماره چهل و چهارم، پاییز و زمستان 1397 (صص 37-48)

شاپای چاپی: 2382-9796 شاپای الکترونیکی: 2538-4430

<http://karafan.tvu.ac.ir>



سنتز سبز نانو اکسید روی با ریخت‌های گوناگون به کمک امواج فراصوت

نغمه فعال همدانی*

استادیار، دانشکده فنی و حرفه‌ای ولیعصر (عج)، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

رسول شمشادی

مربی، دانشکده فنی شهید چمران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، رشت، ایران

تاریخ پذیرش نهایی: 1397/08/20

تاریخ دریافت مقاله: 1397/06/11

چکیده

در این مطالعه با استفاده از امواج فراصوت، نانو ذرات اکسید روی ساخته شده است و افزودنی‌هایی مانند گوانیدیوم کربنات و ستیل تری متیل آمونیوم برمید برای تهیه ریخت‌های گوناگون از این ماده مورد استفاده قرار گرفته است.

برای شناسایی نانو ساختارهای حاصل، از تکنیک‌هایی مانند XRD, SEM, BET, EDX و IR بهره گرفته‌ایم. از ریخت‌های مورد مطالعه که با موفقیت تهیه شده‌اند، می‌توان به نانو میله برنج‌مانند و نانو ذره اشاره کرد. در جریان ساخت، پارامترهایی مانند نوع افزودنی، حلال، دمای حمام اولتراسونیک و زمان تابش امواج بهینه شد.

واژگان کلیدی:

اکسید روی، امواج فراصوت، ریخت برنج‌مانند، ساختار نانو.

* نویسنده مسئول مکاتبات: nfaal@tvu.ac.ir

مقدمه

1. طبقه‌بندی نانو مواد براساس ابعاد

مواد نانو با توجه به ابعادشان در راستای محورهای مختصات به سه گروه تقسیم می‌شوند. به‌طور کلی مواد دارای سه بُعد طول، عرض و ارتفاع هستند. اگر دست‌کم یکی از این ابعاد در مقیاس فناوری نانو باشد، به آن ماده نانو ساختار گفته می‌شود. مواد نانو ساختار برحسب اینکه چند بُعد در مقیاس فناوری نانو داشته باشند، تقسیم‌بندی‌های مختلفی دارند. یکی از این تقسیم‌بندی‌ها برحسب تعداد ابعاد آزاد است و منظور بُعدی است که در مقیاس نانو نباشد و بتواند هر مقداری داشته باشد. بر این اساس، مواد به چهار دسته نانو ذرات، نانو سیم‌ها، لایه‌های نازک و نانو مواد حجیم تقسیم می‌شوند.

1-1. طبقه‌بندی مواد نانو براساس ساختار ظاهری

این مواد به گروه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

1-1-1. نانو ذرات

نانو ذرات از مدت‌ها پیش مورد استفاده بوده‌اند، به‌طوری‌که شاید نخستین موارد استفاده از آن‌ها در لعاب ظروف سفالی سلسله‌های اولیه چین باشد. نانو ذرات در واقع ذراتی با قطر بین 1 تا 100 نانومتر هستند که مهم‌ترین آن‌ها شامل نانو ذرات نیمه‌رسانا، نانو ذرات سرامیکی، نانو ذرات فلزات و غیره است. این ذرات در شکل‌هایی مانند کروی، سوزنی، شاخه‌ای، ورقه‌ای، میله‌ای و صفحه‌ای وجود دارند.

1-1-2. نانو الیاف

الیاف نسبتاً کوتاهی که قطرشان در مقیاس نانومتر است و به گروه‌های بسیار گوناگونی تقسیم می‌شوند و از مهم‌ترین آن‌ها نانو الیاف کربنی، نانو الیاف پلیمری و نانو الیاف معدنی هستند. نسبت سطح به حجم بالا و مقاومت زیاد در مقابل سایش، از جمله خواص نانو الیاف است. از نانو الیاف‌ها برای تولید لباس‌های محافظ، تولید آئینه‌های قابل استفاده در فضا، فیلتر هوا و غیره استفاده می‌شود.

1-1-3. نانو کپسول‌ها

نانو کپسول‌ها به نانو ذره‌ای گفته می‌شود که دارای یک پوسته و فضای خالی برای قراردادن مواد مورد نظر در داخل آن باشد. نانو کپسول‌های پلیمری و نانو امولسیون‌ها از این جمله هستند.

4-1-1. نانو لوله‌ها

به موادی گفته می‌شود که قطر آن‌ها حدود 100 نانومتر است. لغت نانومتر در حالت کلی در مورد نانو لوله‌های کربنی به کار می‌رود. البته شکل‌های دیگری از نانو لوله‌ها همچون نانو لوله‌های بور نیتريد نیز ساخته می‌شوند.

5-1-1. نانو سیم‌ها

نانو سیم‌ها با ساختاری دوبعدی به دلیل اینکه در ابعادشان آثار کوانتومی مهم هستند، سیم‌های کوانتومی نیز نامیده می‌شوند و انواع نانو سیم‌های فلزی، نانو سیم‌های آلی، نانو سیم‌های پلیمری و نیمه‌هادی را دربرمی‌گیرند.

6-1-1. نانو روکش‌ها

روکش‌ها لایه‌هایی هستند که روی ماده دیگری نشاندۀ می‌شوند و ضخامت کمتر از ماده دوم دارند. روکش‌ها کاربردهای گوناگونی در صنایع از خودروسازی گرفته تا صنایع لوازم خانگی دارند. دلیل استفاده از این روکش‌ها محافظت یا تزئین محصولاتی چون شیشه‌ها، فلزها، پلاستیک‌ها، عینک‌های آفتابی، لوازم ورزشی، مبلمان، وسایل آشپزی، وسایل پزشکی، الکترونیک، خودروها و غیره است. از این روکش‌ها برای محافظت از سطوح در برابر آسیب‌هایی مانند باران، برف، اشعه ماورای بنفش، نور آفتاب و رطوبت استفاده می‌شود. نانو روکش‌ها در واقع لایه‌های نانومتری و روکش‌های نانو ساختار هستند. فناوری نانو از خش برداشتن، تکه شدن و خورده شدن روکش‌ها جلوگیری می‌کند. از جمله نانو روکش‌ها می‌توان به روکش‌های ضدانعکاس در مصارف خودروسازی و روکش‌های محافظ (ضدخش، غیرقابل رنگ‌آمیزی و قابل شست‌وشو) و روکش‌های زینتی اشاره کرد.

7-1-1. مواد نانو حفره‌ای

ژئولیت ماده‌ای است که به‌عنوان کاتالیزگر استفاده می‌شود. ویژگی قابل توجه این مواد، حفره‌های بسیار ریز یا نانومتری موجود در آن‌هاست. نسبت سطح به حجم زیاد این نانو ساختار متخلخل سبب شده است تا از آن به‌عنوان کاتالیزگر استفاده شود. همچنین تخلخل‌های موجود در این مواد برای رشد دادن نانو مواد یک‌بعدی (نانو سیم‌ها و نانو لوله‌ها) مناسب است. مواد نانو حفره‌ای به‌طور گسترده‌ای در سیستم‌های زیستی موجود است؛ برای مثال، بعضی از غشاهای نانو حفره‌ای موجود در طبیعت مانند دیواره سلول‌ها، قابلیت عبور دادن انتخابی مواد از خود را دارند. این مواد کاربردهای مختلف و فراوانی

دارند. از این مواد برای ارسال داروها به قسمت‌های مورد نظر در بدن استفاده می‌شود. کوچک‌شدن اندازه ذرات در حد نانومتر سبب تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: افزایش نسبت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو آثار کوانتومی. مواد زیر از کاربردهای نانو مواد هستند:

2-1. اکسید روی و خواص آن

1-2-1. ساختار بلوری اکسید روی

اکسید روی یک نیمه‌رسانای نوع منفی با ساختار ورتزیت، بلند روی و نمک سنگی است. در شرایط فشار و دمای محیط، ساختار ورتزیت نسبتاً پایدار است. ساختار ورتزیت به گروه فضایی $P63mc$ تعلق دارد. در این ساختار اتم‌های اکسیژن در رئوس و مراکز وجوه و اتم‌های روی در حفره‌های چهاروجهی قرار می‌گیرند. شیوه رشد صفحه‌های بلوری نقش مهمی در ایجاد ریخت‌های گوناگون در این ماده دارد.⁽¹⁻⁵⁾

2-2-1. کاربردهای ساختارهای نانو اکسید روی

ساختارهای نانو اکسید روی با توجه به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی که از خود نشان می‌دهند، کاربردهای گوناگونی دارند. برای مثال از این ساختارهای نانو در ابزارهای الکترونیکی، نوری، سطح‌های صوتی، پیزو الکتریک، کاتالیست، فوتوکاتالیست و حسگر استفاده می‌شود.⁽⁸⁾

3-1. روش‌های تولید نانو ذرات

روش‌های بسیار گوناگونی برای تولید نانو ذرات وجود دارد که در اساس، به سه گروه تقسیم می‌شوند: چگالش از یک بخار، ساخت شیمیایی، و فرایندهای حالت جامد مانند آسیاب کردن. پس از تولید می‌توان ذرات را بسته به نوع کاربردشان برای مثال با مواد آب‌دوست یا آب‌گریز پوشاند.

1-3-1. روش ساخت سونوشیمیایی (فراصوت)

یکی از روش‌های مؤثری که در سال‌های اخیر برای ساخت مواد نانو ساختار مورد توجه قرار گرفته است، سونوشیمی است که شامل استفاده از امواج فراصوت برای انجام واکنش‌های شیمیایی می‌شود. اساس به‌وجود آمدن این تکنیک، برپایه فرایندی به نام حفره‌زایی است؛ فرایندی که در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول اتفاق می‌افتد شامل تشکیل، رشد و ترکیدن حباب در مایع شده و با عنوان حفره‌زایی شناخته می‌شود. رشد حباب از ورود بخار حلال به درون حباب ناشی می‌شود و تا انفجار حباب ادامه می‌یابد. ترکیدن حباب موجب آزادسازی انرژی به‌صورت موضعی شده و امکان انجام

واکنش شیمیایی را فراهم می‌آورد، اصول نظریه آزادسازی موضعی انرژی در اثر حفره‌زایی، با استفاده از نظریه نقطه داغ بررسی می‌شود. براساس این نظریه، در نتیجه انفجار حباب‌ها در محلول، دمای موضعی بسیار زیادی به وجود می‌آید. باتوجه به اینکه برخلاف بسیاری از روش‌های دیگر مانند الکتروشیمی، استفاده از ماکروویو، فوتوشیمی و غیره که نیاز به استفاده از برخی ویژگی‌های خاص سیستم دارند - برای مثال وجود گونه‌های دوقطبی برای میکروویو و محیط هادی برای الکتروشیمی - درخصوص امواج فراصوت تنها حضور محیط مایع برای انتقال انرژی ضروری است. سونوشیمی می‌تواند به عنوان روش عمومی فعال‌سازی مانند ترموشیمی و پیزوشیمی مورد توجه قرار گیرد. سونوشیمی را می‌توان برای ساخت ترکیبات مختلف (از ماده اولیه فرار یا غیرفرار) به کار برد، اما به‌طور کلی این واکنش‌ها از طریق دو مکانیسم اصلی انجام می‌شود: سونوشیمی اولیه و ثانویه.

در سونوشیمی اولیه واکنش اصلی درون حباب در حال انفجار انجام می‌شود و پس از آن به محلول واکنش نفوذ¹ می‌کند؛ درحالی‌که در سونوشیمی ثانویه، گونه‌های شیمیایی فعال، درون حباب در حال انفجار به وجود می‌آید که به فاز مایع نفوذ کرده، با مواد اولیه محلول واکنش نشان داده و محصول اصلی را ایجاد می‌کند. بازده واکنش‌های سونوشیمیایی مستقیم، به انرژی فرایند حفره‌زایی وابسته است که خود تابع عوامل مختلف مانند فرکانس مورد استفاده، زمان تابش، دمای محلول و نوع حلال است. با کنترل دقیق این پارامترها و بهینه‌سازی شرایط می‌توان به اندازه ذره‌ها و ریخت‌های مختلف دست یافت.

اولتراسونیک دارای فواید گسترده‌ای در ساخت بازه گسترده‌ای از مواد نانو ساختار است و سطوح بالایی از ناحیه گذار فلزات، آلیاژها، کاربیدها، اکسیدها و کلویدها را شامل می‌شود. اثرات شیمیایی اولتراسونیک به‌طور دقیق از فعل و انفعال بین گونه‌های مولکولی ناشی نمی‌شود. در مقابل، سونوشیمیایی از حفره‌زایی صوتی، شکل، رشد و فروپاشی انفجاری حباب‌های درون مایع نشئت می‌گیرد. در این کار تحقیقاتی با کمک تابش امواج اولتراسونیک، ریخت‌های مختلفی از ذرات اکسید روی در ابعاد نانو با موفقیت ساخته شد و به علت استفاده از حلال بی‌خطر آب، این ساخت دوستدار محیط زیست و ساخت سبز به شمار می‌آید.⁽⁶⁾

2. بخش تجربی

2-1. برای ساخت ذرات نانو از حمام اولتراسوند مدل Elmasonic S 40/ H با توان 100 وات استفاده شد. سایر دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی عبارتند از:

FTIR: BRUKER, Tensor 27 DTGS, 400- 4000 nm
 XRD: (SEIFERT, PTS 3003) Cu Ka radiation ($\lambda=1.54\text{\AA}$)
 Scanning electron microscope (SEM): Philips XL30

2-2. مواد شیمیایی: سدیم هیدروکسید، روی استات، ستیل تری متیل آمونیوم برمید و گوانیدیوم کربنات از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

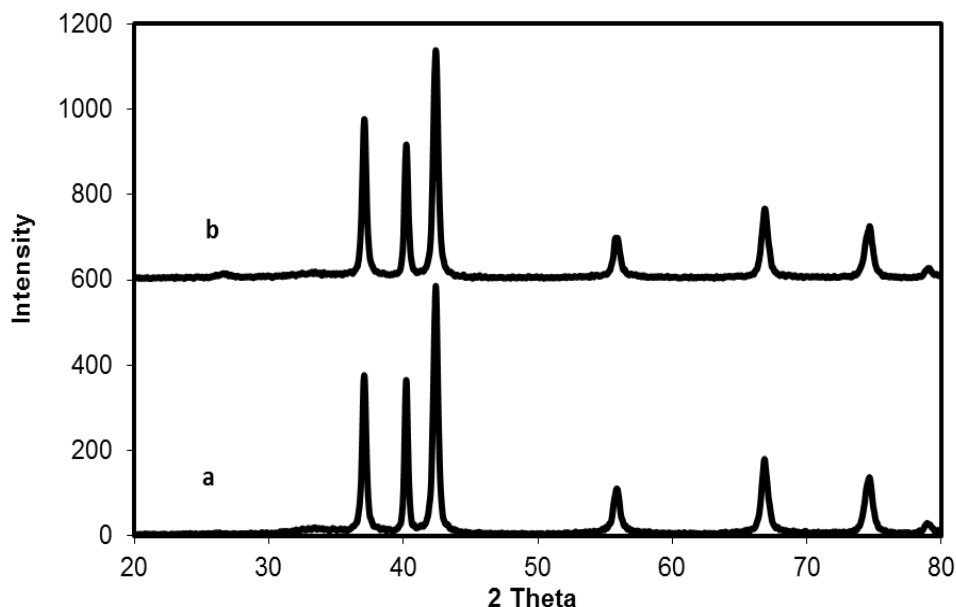
2-3. ساخت نانو ساختارهای اکسید روی با مورفولوژی برنج‌مانند: 40 میلی‌لیتر محلول 0/1 مولار روی استات با 25 میلی‌لیتر محلول سود 4 مولار به pH=12 رسید. پس از 10 دقیقه هم‌خوردن، محلول 0/1 مولار گوانیدیوم کربنات به مخلوط واکنش اضافه شد و هم‌خوردن 10 دقیقه دیگر ادامه یافت. مخلوط حاصل در حمام اولتراسونیک تحت تابش امواج فراصوت با دمای 60 درجه سانتی‌گراد به مدت 20 دقیقه قرار گرفت. پودر سفید حاصل، پس از سانتریفوژ چندین بار توسط آب مقطر شست‌وشو داده شد و در آون خلأ در دمای 60°C خشک و سپس در دمای 600°C کلسینه شد. محصول به وسیله آنالیز IR و XRD مورد شناسایی قرار گرفت و مورفولوژی و مساحت سطح از طریق SEM و BET انجام گرفت.⁽⁷⁾

2-4. ساخت نانو ساختارهای اکسید روی با مورفولوژی نانو ذره: 40 میلی‌لیتر محلول 0/1 مولار روی استات با 25 میلی‌لیتر محلول سود 0/4 مولار به pH=8 رسید. پس از 10 دقیقه هم‌خوردن، سی‌سی محلول ستیل تری متیل آمونیوم برمید² 1 مولار به مخلوط واکنش اضافه شد و هم‌خوردن 10 دقیقه دیگر ادامه یافت. مخلوط حاصل تحت تابش امواج اولتراسونیک با دمای 60 درجه سانتی‌گراد به مدت 20 دقیقه قرار گرفت. پودر سفید حاصل، پس از سانتریفوژ چندین بار توسط آب مقطر شست‌وشو داده شد و در آون خلأ در دمای 60°C خشک و سپس در دمای 600°C کلسینه شد. محصول به وسیله آنالیز IR و XRD مورد شناسایی قرار گرفت و بررسی مورفولوژی و مساحت سطح از طریق SEM و BET انجام گرفت.⁽⁸⁻⁹⁾

3. بحث و نتیجه‌گیری

فاز و خلوص نانو ساختارهای برنج‌مانند و نانو ذره اکسید روی به وسیله الگوی پراش اشعه ایکس تعیین شدند. همه پیک‌ها به طور کامل منطبق بر فاز هگزاگونال و ساختار وورترزیت روی اکسید هستند. پارامترهای سلول واحد بر اساس اطلاعات موجود در کارت استاندارد شماره 1451-36 مطابق زیر است.⁽¹⁰⁾

$$a=b=3.24 \text{ \AA} \text{ and } c=5.21 \text{ \AA}$$

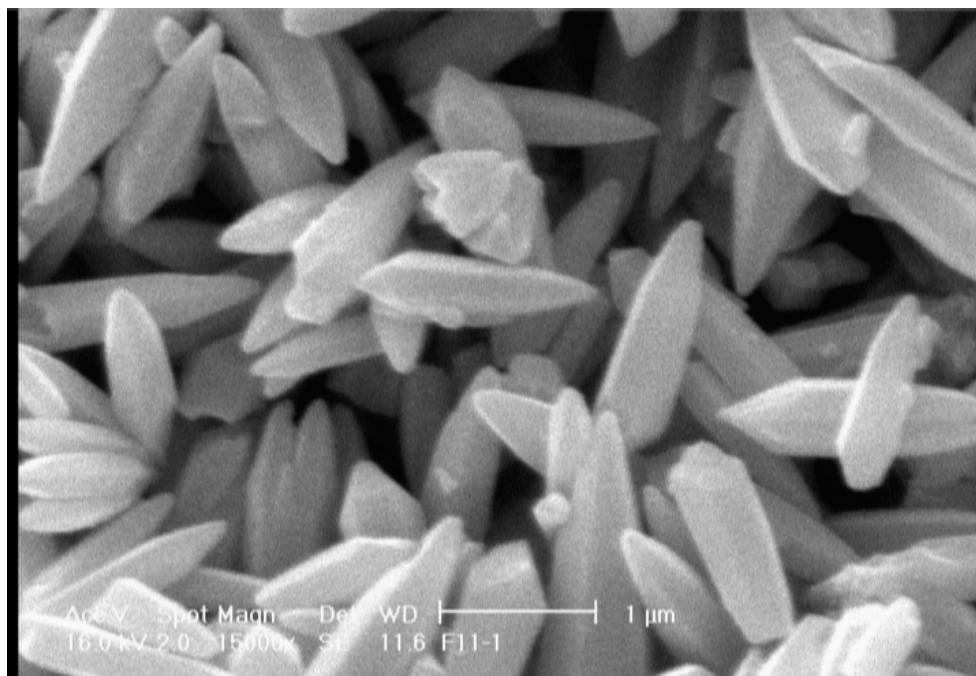


شکل 1. الگوی پراش اشعه ایکس نانو ساختارهای (a) برنج‌مانند (b) نانو ذره روی اکسید

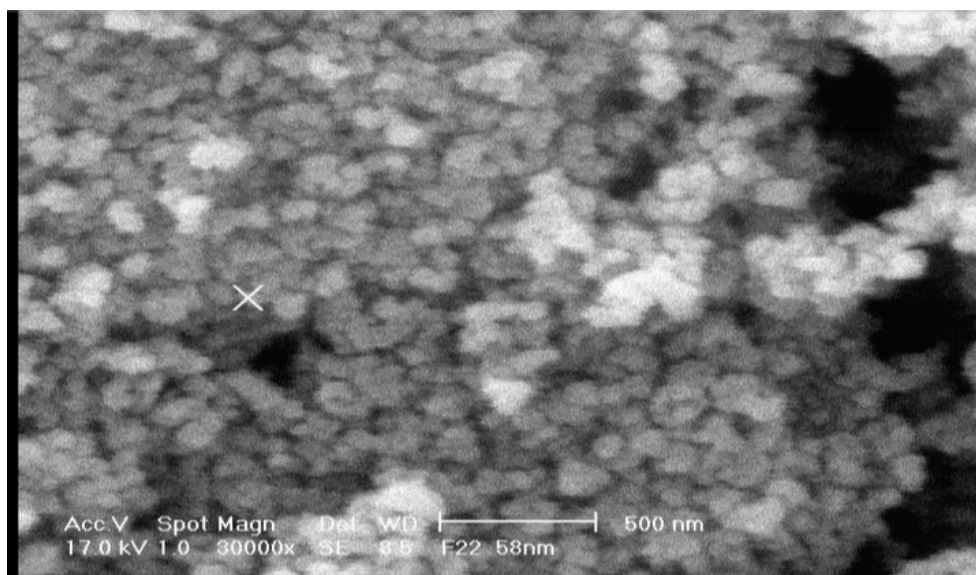
جدول 1. سطوح ویژه نانو ذرات اکسید روی به روش BET

مورفولوژی	ناحیه سطح m^2g^{-1}
برنج‌مانند	2/3
نانو ذره	8/2

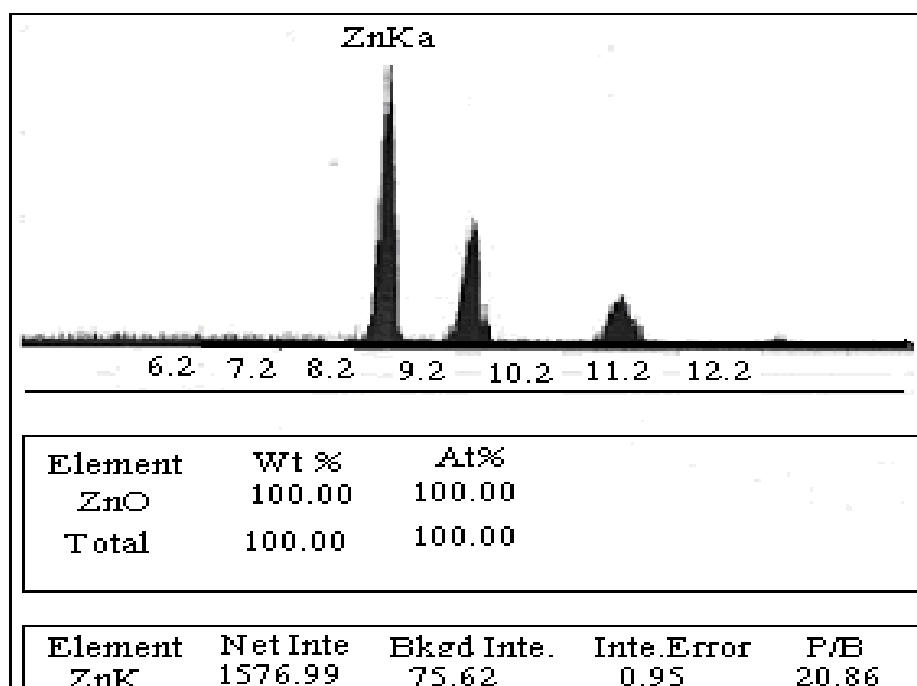
همان‌طور که در جدول 1 ملاحظه می‌شود، سطح ویژه مورفولوژی نانو ذره بالاتر است. همچنین مورفولوژی سطح نانو ذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شدند که در شکل‌های 2 و 3 قابل ملاحظه است. طول و عرض میانگین ذرات برنج‌مانند به ترتیب 1/5 میکرومتر و 252 نانومتر و ضخامت آن حدود 100 نانومتر تخمین زده می‌شود. همچنین متوسط اندازه نانو ذرات در شکل 3 حدود 50 نانومتر است.⁽¹¹⁾



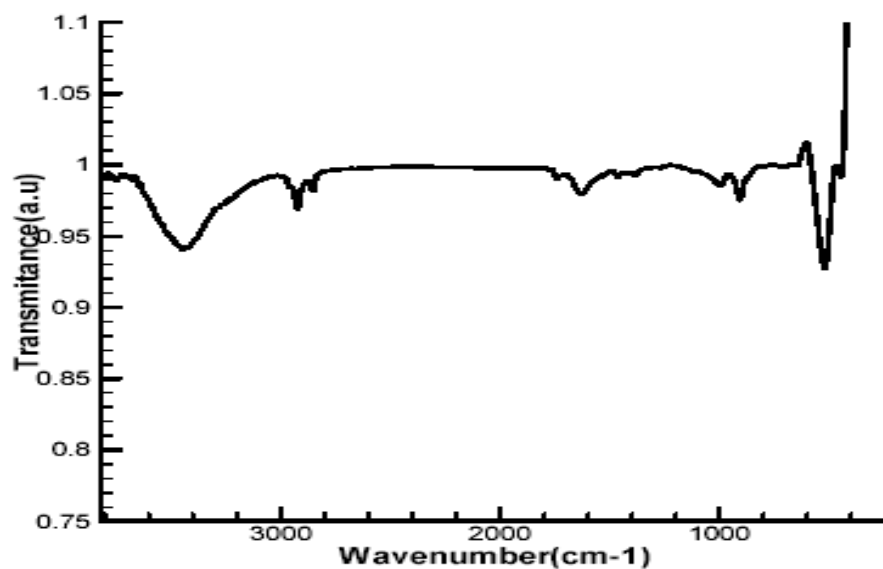
شکل 2. تصویر نانو ذرات اکسید روی با ریخت برنج مانند



شکل 3. تصویر نانو ذرات اکسید روی با ریخت نانو ذره



شکل 4. آنالیز EDX از نمونه اکسید روی



شکل 5. طیف IR از نمونه اکسید روی

آنالیز EDX در شکل 4 تأیید می‌کند محصول کاملاً خالص است و ناخالصی و افزودنی در آن باقی نمانده است. طیف IR در شکل 5 مربوط به نمونه نانو ذره است که پیک پهن مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} 3400 مربوط به مُد ارتعاشی گروه OH آب بوده و پیک ناحیه cm^{-1} 1600 مربوط به ارتعاش خمشی OH است. پیک قوی مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} 800 مربوط به ارتعاش کششی گروه Zn-O است و ارتعاش کششی اغلب پیوندهای M-O معمولاً بین 800 تا 1050 دیده می‌شود.

3-1. مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل نانو ذرات اکسید روی

پس از حل کردن روی استات دوآبه در آب و افزودن سود، ابتدا در $\text{pH} = 8$ قطعه خنثی $\text{Zn}(\text{OH})_2$ تشکیل شده و با افزودن سود بیشتر در $\text{pH} 12$ این رسوب ژل مانند به کمپلکس محلول $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ تبدیل می‌شود. در اثر اعمال امواج فراصوت، دما و فشار موضعی بالایی ایجاد می‌شود که به ایجاد، رشد تدریجی و در نهایت انفجار یک سری حباب در محلول می‌انجامد. این انفجار، ایجاد موج ضربه‌ای می‌کند که انرژی ناشی از آن سبب ایجاد هسته‌های کوچک اکسید روی می‌شود. از آنجا که pH عامل مهمی در تعیین مورفولوژی ذرات است و سورفاکتانت‌های مورد استفاده کاتیونی است، می‌توان چنین گفت که در $\text{pH} 8$ که قطعه خنثی $\text{Zn}(\text{OH})_2$ در محیط وجود دارد، برهمکنش خاصی بین ذرات و سورفاکتانت به وجود نمی‌آید و جهت رشد خاصی حاصل نمی‌شود؛ به همین خاطر ذرات در هر سه بُعد یکسان رشد کرده و نانو ذرات به وجود می‌آیند. در اینجا سورفاکتانت CTAB نقش یک مایسل را ایفا کرده و مانع از تجمع ذرات می‌شود. در حالی که در غلظت بالای سود کمپلکس $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ایجاد می‌شود که با سورفاکتانت کاتیونی برهمکنش الکترواستاتیک داده و برهمکنش با صفحه قطبی (0001) سبب رشد محوری می‌شود، سپس با اعمال امواج فراصوت، ریخت میله‌ای برنج‌مانند به وجود می‌آید.

3-2. بررسی اثر نوع افزودنی، دمای حمام و زمان تابش امواج بر نانو ذرات اکسید روی

برای ساخت نانو ذرات اکسید روی، از چندین افزودنی به عنوان الگو استفاده شده است. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص شد ریخت‌های برنج‌مانند و نانو ذره در حضور افزودنی‌های CTAB و گوانیدیوم کربنات حاصل می‌شود.

در بررسی دمای بهینه، در دماهای مختلف از 40 تا 70 درجه ذرات ساخته شدند که در دمای 60 درجه ساختارهای منظم‌تر با اندازه ریزتری به دست آمد، و در آخر اثر بهینه‌سازی زمان تابش امواج نشان داد در زمان 20 دقیقه، بازده محصول بیشتر و ساختار منظم‌تری دارد.

4. نتیجه‌گیری

روش ساخت نانو ذرات اکسید روی به کمک امواج فراصوت با حفره‌سازی به طریق صوتی و جنبه‌های مکانیکی که منجر به شکستگی ذره و تحریک مولکول می‌شود، با تغییر در نوع الگو منجر به تهیه انواع مختلفی از ریخت‌ها شده که در این پژوهش ریخت‌های برنج‌مانند و نانو ذره در ابعاد نانویی با موفقیت سنتز شدند. این روش به دلیل ارزان بودن و کم‌مصرفی انرژی، از نظر زمان کوتاه ساخت و همچنین استفاده از حلال بی‌خطر آب، به‌عنوان روشی دوستدار محیط زیست، مناسب برای سنتز سبز نانو ذرات اکسید فلزی است و می‌تواند در کاربردهایی مانند حسگری، فوتوکاتالیستی و تهیه پوشش‌های خودتمیزشونده به کار گرفته شود.

پی‌نوشت‌ها

1. Diffuse
2. CTAB

منابع

1. W. An, X. W. Zeng, Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO (2008), "Nanotube a Density Functional Theory Study", *J. phys. chem*, 112 5747-5755.
2. N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano (2003), "Oxide semiconductor gas sensors", *Catalysis Surveys*, 7, pp. 63-75.
3. A. Umar, S. H. Kim, Y. B. Hahn (2008), "Formation of hierarchical ZnO nanostructures nanocombs: Growth mechanism, structural and optical properties", *Current Appl. Phys*, 8, pp. 793-797.
4. X. Zong, P. Wang (2009), "Effect of UV irradiation on the properties of ZnO nanorod arrays prepared by hydrothermal method", *Physica*, E 41, pp. 757-761.
5. J. Nishino, Y. Nosaka (2004), "Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method", *J. Crystal Growth*, 268, pp. 174-177.
6. DV. Pinjari, AB. Pandit, St. Mhaske (2016), "Ultrasound assisted green synthesis of zinc oxide nanorods at room temperature", 23, pp. 221-226.
7. W. An, X. W. Zeng, Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO (2008), "Nanotube a Density Functional Theory Study", *J. phys. chem*, 112, pp. 5747-5755.
8. A. Umar, S. H. Kim, Y. B. Hahn (2008), "Formation of hierarchical ZnO nanostructures nanocombs: Growth mechanism, structural and optical properties, Current Appl", *Phys*, 8, pp. 793-797.
9. J. H. Zeng, B. B. Jin, Ye. Wang (2009), "Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks", *Chem. Phys. Lett*, 472, pp. 90-95.
10. X. Zong, P. Wang (2009), "Effect of UV irradiation on the properties of ZnO nanorod arrays prepared by hydrothermal method", *Physica E* 41, pp. 757-761.
11. J. Nishino, Y. Nosaka (2004), "Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method", *J. Crystal Growth*, 268, pp. 174-177.