

بررسی اثر دما، زمان، pH، غلظت عامل پوشاننده، نسبت مولی Zn به Se بر ریخت و تحولات فازی نانوذرات سلنید روی فراوری شده به روش هیدروترمال

عباس زمانی، محمدرضا لقمان استرکی^{*}، سیدرحمان حسینی، مظاهر رضانی و امیر الحاجی
دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، شاهین شهر، ایران، صندوق پستی ۸۳۱۴۵-۱۱۵

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۴/۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۷/۲۲)

چکیده- هدف از این پژوهش، بررسی اثر دما، زمان، pH، غلظت عامل پوشاننده (مرکپتو استیک اسید)، نسبت مولی روی به سلنیوم و نسبت مولی سلنیوم به عامل احیا کننده (سدیم بور هیدرید) بر ریخت، تحولات فازی و اندازه ذرات سلنید روی تهیه شده به روش هیدروترمال است. مشخصه یابی نانوذرات سلنید روی به روش های میکروسکوپی الکترونی رویی گسیل میدانی، طیفسنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس، پراش سنجی پرتو ایکس، طیفسنجی پلاسمای جفت شده القایی، طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و آنالیز حرارتی انجام شد. نتایج طیفسنجی تفکیک انرژی نشان داد که نسبت درصد اتمی روی به سلنیوم در نانوذرات سلنید روی منتخب، ۱:۱ است و عناصر به صورت یکنواخت در نانوذرات توزیع شده اند. بر اساس نتایج طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و آنالیز حرارتی همزمان، عامل پایدار کننده مرکپتو استیک اسید به نانوذرات سلنید روی متصل و موجب پایداری نانوذرات شده است. در نهایت، با حداقل دما (۱۳۰ درجه سانتی گراد) و زمان فراوری (۱۵ ساعت)، کمترین مقدار عامل احیا کننده و عامل پوشاننده نسبت به پژوهش های قبلی؛ نانوذرات سلنید روی با اندازه ریز، توزیع اندازه باریک، ریخت کروی (متوسط اندازه حدود ۲۰ نانومتر) و ساختار بلوری مکعبی به دست آمد.

واژه های کلیدی: نانوذرات سلنید روی، هیدروترمال، عامل پوشاننده، مرکپتو استیک اسید.

Influence of Temperature, Time, pH, Capping Agent Concentration and Zn/Se Molar Ratio on Morphology and Phase Evolution of Zinc Selenide Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method

A. Zamani, M. R. Loghman Estraki^{*}, S. R. Hosseini, M. Ramezani and A. Al-Haji

Malek Ashtar University of Technology, Department of Materials Engineering, Isfahan, Shahinshahr,
Postal code: 115-83145, Phone: 03145914271

Abstract: The aim of the study was to investigate the effect of temperature, time, pH, capping agent concentration (mercaptoacetic acid), Zn to Se and Se to reducing agent (NaBH_4) mole ratios on morphology, phase developments and size of zinc selenide nanoparticles prepared by hydrothermal method. Characterization of zinc selenide nanoparticles was performed by Field Emission Electron Microscopy (FESEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), X-ray Diffraction (XRD), Induced Coupled Plasma Spectrometry (ICP), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Simultaneous Thermal Analysis (STA). The results

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mrlestarki@mut-es.ac.ir

of EDS showed that the ratio of atomic percentage of Zn to Se in the optimized zinc selenide nanoparticles is 1: 1 and elements are evenly distributed in the nanoparticles. Based on the results of FTIR and STA thermal analyses, MAA as the stabilizing agent binds to and stabilizes zinc selenide nanoparticles. Finally, fine nanoparticles of zinc selenide with narrow size distribution, spherical shape and cubic crystal structure were obtained at the minimum temperature (130 °C) and processing time (15 hours) with the least amount of reducing and capping agents compared to previous researches.

Keywords: Zinc selenide nanoparticles, Hydrothermal, Coating agent, MAA.

۱- مقدمه

به تازگی تمایل گسترده‌ای به تهیه سلینیدهای فلزی با توجه به خواص و کاربردهای بالقوه آنها شده است. سلینید روی (ZnSe) یک ماده نیمه‌هادی متشکل از گروه دو و شش جدول تناوبی عناصر است که به دلیل شکاف نواری پهن ($2/7$ الکترون ولت)، کارایی بالای لومینسانس، ضریب جذب پایین و شفافیت مناسب در محدوده مادون قرمز؛ کاربردهای گسترده‌ای دارد. یکی از نیازهای صنایع اپتیک، ساخت مواد نیمه‌هادی مورد استفاده در پنجره‌های مادون قرمز از جمله سولفید روی و سلینید روی است. سلینید روی یک ماده مهم به عنوان میزبانی برای تشکیل نانوبلورهای آلاییده شده است که انرژی پیوندی اکسیژن بزرگ (21 میلی‌الکترون ولت) دارد و نامزد ایده‌آلی به عنوان پوسته غیرآلی، برای انواع نیمه‌هادی‌های هسته-پوسته به منظور بهبود ثبات و خواص نشری هسته نانوبلورها است. این ترکیب دارای مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی است و از نظر شیمیایی پایدار است [۱]. سلینید روی دارای چگالی $5/27$ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب 1525 درجه سانتی‌گراد و مدول یانگ $67/2$ گیگاپاسکال است. سلینید روی در آب نامحلول است، اما با اسیدها واکنش می‌دهد و ترکیب سمی سلینید هیدروژن تولید می‌کند [۲]. سلینید روی دارای دو آلوتروپ پلند روی و وُرتزیت به ترتیب با ساختارهای بلوری معروف به مکعبی و شش‌وجهی است. اتم‌ها در ساختار بلوری مکعبی به صورت ABCABC نظم گرفته‌اند، درحالی که در ساختار بلوری شش‌وجهی به صورت ABAB پشت سر هم قرار می‌گیرند. ثابت شبکه ساختار بلوری مکعبی، $5/6687$ آنگستروم است. ثابت‌های شبکه ساختار بلوری شش‌وجهی $a = b = 3/996$ آنگستروم و $c = 6/550$ آنگستروم است. برای بلورهای حجیم

در دما و فشار محیط، ساختار بلوری مکعبی از نظر انرژی پایدارتر است. در دماهای بالا نزدیک نقطه ذوب، فاز بلوری شش‌وجهی سلینید روی وجود دارد که با سرد کردن به فاز بلوری مکعبی تبدیل می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که این استحاله در دمای 1425 درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد [۳].

نانوبلورهای سلینید روی کاربردهای گسترده‌ای در زمینه وسایل ساطع کننده نور، دیودهای لیزر آبی-سبز، سلول‌های خورشیدی، حسگرها و مواد تثبیت کننده نوری، لیزرهای با طول موج کوتاه، وسایل اپتوالکترونیکی و فتوالکترونیکی، منابع لیزر با مادون قرمز^۱ (IR) متوسط، ترانزیستورهای لایه نازک، نمایشگرهای تمام رنگی، دستگاه‌های الکترو لومینسانس و به خصوص پنجره‌های مادون قرمز برای ساخت کلاهک موشک دارند [۴].

نانوذرات سلینید روی توسط روش‌های مختلفی تولید می‌شوند. یکی از این شیوه‌ها، فرآوری در حالت جامد مانند آسیاکاری است که مشکلاتی از جمله وارد شدن ناخالصی به محیط، توزیع گسترده اندازه ذرات تولیدی و طولانی بودن زمان فرایند دارد. روش دیگر، فرآوری در حالت گازی است، مانند سنتز فیزیکی بخار یا سنتز شیمیایی بخار که به تجهیزات پیچیده‌ای نیاز دارد، سرعت تولید آن به نسبت کم است، بیشتر از مواد اولیه سمی استفاده می‌شود و هزینه تولید آن بالاست. نوع دیگر، استفاده از مایعات یا روش شیمیایی برای تهیه نانوذرات سلینید روی است. تولید نانوذرات سلینید روی به روش شیمیایی تر، این مزیت را دارد که امکان دستیابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی بسیار زیاد است.

در بسیاری از مطالعاتی که برای سنتز نانوبلورهای سلینید روی به روش شیمی تر صورت گرفته است، از عوامل فعال‌کننده سطحی مانند تری‌اکتیل فسفین اکسید^۲ (TOPO)

عامل پوشاننده و کنترل کننده رشد نانوذرات استفاده می‌شود. در بعضی از پژوهش‌ها از پیش‌ماده‌های کلریدی ($ZnCl_2$) به‌عنوان منبع Zn^{2+} و $SeCl_4$ به‌عنوان منبع Se^{2-} (استفاده کرده‌اند که این پیش‌ماده‌ها باعث افزایش ناخالصی در محصول نهایی می‌شوند. هیدرید بور سدیم نسبت به سایر عوامل کاهنده دارای امتیازهای منحصر به فردی از جمله وزن اکی‌والان پایین ($4/73$ گرم بر مول)، قدرت کاهندگی بالا با پتانسیل کاهش $1/27$ -ولت در مقابل الکتروکاتود هیدروژن، قابلیت کاهش نمک‌های فلزی هم در محلول‌های آبی و هم غیرآبی در هر pH است. اثر دما، زمان، pH، غلظت عامل پوشاننده (مرکپتواسستیک اسید)، نسبت مولی روی به سلیوم و نسبت مولی سلیوم به عامل احیا کننده (هیدرید بور سدیم) بر ریخت، ساختار بلوری و اندازه ذرات، مورد بررسی قرار می‌گیرد. نمونه مناسب از لحاظ اندازه ذرات ریزتر، ریخت کروی‌تر، توزیع اندازه ذرات باریک‌تر و نوع فاز بلوری (مکعبی) انتخاب می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- روش فراوری

برای تهیه نانوذرات سلیوم روی از روش هیدروترمال استفاده شد. مراحل سنتز به‌ترتیب زیر انجام گرفت:

مرحله اول: آماده‌سازی پیش‌ماده‌ها

الف) مقدار پنج میلی‌مول (1097 میلی‌گرم) استات روی در 20 میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه حل شد. استات روی کاملاً در آب حل شد و محلول شفاف به‌دست آمد. هم‌زدن محلول توسط همزن مغناطیسی با سرعت 500 دور بر دقیقه به‌مدت 15 دقیقه ادامه یافت.

ب) مقدار $0/2$ میلی‌لیتر مرکپتواسستیک اسید به‌صورت قطره‌قطره به محلول فوق اضافه شد که محلول سفیدرنگ شد. سپس چهار میلی‌لیتر NaOH یک مولار به آن اضافه شد تا محلول کاملاً شفاف به‌دست آید. هم‌زدن در این مرحله به‌مدت 15 دقیقه با سرعت 500 دور بر دقیقه ادامه یافت.

استفاده کرده‌اند. نانوبلورهای به‌دست آمده با این روش، تنها در حلال‌های آلی قابل حل هستند و باید در دماهای بالا (250 تا 360 درجه سانتی‌گراد) تولید شوند. علاوه بر این، TOPO بسیار سمی و گران‌قیمت است [۵]. برخی از محققان توانسته‌اند، نانوبلورهای سلیوم روی را در حلال‌های آبی با استفاده از عامل پوشاننده^۳، سنتز کنند. عامل پوشاننده به سطح نانوبلور پیوند می‌خورد و از طریق ممانعت فضایی و یا دافعه الکترواستاتیکی، نانوذره را پایدار می‌کند. برخی، از عوامل پوشاننده اسید آسکوربیک یا نشاسته استفاده کرده‌اند. این عوامل اگر چه از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند، ولی در دماهای بالا ناپایدارند و تجزیه می‌شوند [۶ و ۷].

فرایند هیدروترمال یکی از روش‌های تولید نانوذرات به‌روش شیمی تر است. این روش شامل گرم کردن واکنش‌دهنده‌ها در حلال خاص در یک سامانه فشار بالا مانند اتوکلاو است. برخی از پژوهشگران با استفاده از این روش توانسته‌اند نانوذرات سلیوم روی با اشکال نامنظم تهیه کنند که متوسط قطر نانوذرات آگلومره شده، حدود یک میکرومتر است. علت این امر می‌تواند عدم استفاده از عامل پوشاننده باشد [۸]. برخی از پژوهشگران با استفاده از روش هیدروترمال و به‌کارگیری عامل پوشاننده ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید^۴ (CTAB) نانوذرات کروی و نانومیله‌هایی با اندازه میکرونی تهیه کرده‌اند. استفاده از عامل پوشاننده CTAB اگر چه باعث تولید نانوذرات کروی شده، اما گران‌قیمت است [۹]. برخی دیگر نیز به‌روش هیدروترمال و با استفاده از عامل پوشاننده سدیم دودسیل سولفات^۵ (SDS) نانوذرات سلیوم روی تهیه کرده‌اند. این عامل پوشاننده باعث تشکیل ساختارهای توده‌ای شکل و ذرات آگلومره، شده است [۱۰ و ۱۱].

در این پژوهش، از پیش‌ماده استات روی ($Zn(Ac)_2$) به‌عنوان منبع Zn^{2+} ، از SeO_2 به‌عنوان منبع Se^{2-} ، از هیدرید بور سدیم^۶ ($NaBH_4$) به‌عنوان عامل احیا کننده، از NaOH به‌عنوان تنظیم کننده pH و از مرکپتواسستیک اسید^۷ (MAA) به‌عنوان

به منظور حذف نمک‌های ثانویه و نمک‌های اولیه باقی‌مانده، رسوب ته‌نشین شده چندین مرتبه توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده و سپس سانتریفیوژ شد. سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد.

مرحله ششم: خشک کردن رسوب

رسوب باقی‌مانده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

۲-۲- تجهیزات شناسایی

برای ریخت‌شناسی نانو ذرات فرآوری شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۸ (FESEM) مدل MIRA3-XMU ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک، دارای نوکی از جنس تنگستن، واقع در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران استفاده شد. آشکارسازهای این میکروسکوپ شامل الکترون ثانویه^۹ (SE) با قدرت تفکیک ۵-۷ نانومتر و الکترون برگشتی^{۱۰} (BSE) با قدرت تفکیک هشت نانومتر هستند. این میکروسکوپ مجهز به دستگاه طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس^{۱۱} (EDS) مدل SDD ساخت شرکت SAMX کشور فرانسه برای بررسی نیمه‌کمی عناصر است. از این میکروسکوپ علاوه بر بررسی ریزساختار و تصویربرداری، برای تهیه آزمون نقطه‌ای و نقشه توزیع عناصر به روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس استفاده شد. به منظور بررسی میکروسکوپی، مقداری از پودر بر سطح چسب کربنی مخصوص قرار گرفت. برای رسانا کردن پودرها، به کمک دستگاه پراکنش، لایه نازکی از طلا روی سطح نمونه‌ها نشانده شد. سپس نمونه‌ها در محفظه دستگاه در محل مخصوص (نشیمنگاه نمونه) قرار گرفت و تصویرسازی در شرایط خلأ انجام شد. به دلیل نیاز به تعیین محدوده اندازه ذرات در این مرحله، بررسی‌ها فقط در حالت تصویری ثانویه انجام گرفت. تصاویر مورد نیاز با ولتاژ ۱۵ کیلوولت در بزرگنمایی‌های ۵۰ هزار، ۱۰۰ هزار و ۲۰۰ هزار برابر و فاصله کاری ۲/۴۱ میلی‌متر تا ۵/۸۹ میلی‌متر تهیه شد. توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار MIP4 Student نسخه یک به دست آمد.

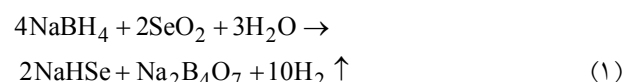
ج) مقدار پنج میلی‌مول (۵۵۵ میلی‌گرم) اکسید سلنیوم به محلول فوق اضافه شد که محلول سفیدرنگ حاصل و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد.

مرحله دوم: آماده‌سازی عامل احیا کننده

مقدار سه میلی‌لیتر NaOH یک مولار به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه اضافه و ۲۰ میلی‌لیتر (۷۵۰ میلی‌گرم) هیدرید بور سدیم (NaBH₄) به آن اضافه شد و به مدت پنج دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. هیدرید بور سدیم کاملاً در آب حل شد.

مرحله سوم: اضافه کردن عامل احیا کننده به پیش‌ماده‌ها

محلول حاصل از مرحله دوم به آرامی به محلول حاصل از مرحله اول اضافه شد. محلول‌ها واکنش داده و گاز H₂ از محلول خارج شد و محلول به رنگ قرمز در آمد. سپس ۱۵ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید یک مولار به آن اضافه شد تا pH محلول ۱۲ شود. این مرحله به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه ادامه یافت. واکنش‌های انجام شده در این مرحله به صورت زیر است [۶]:



بوراکس یا بوره (Na₂B₄O₇) یکی از مواد معدنی و از نمک‌های اسید بوریک است که به آسانی در آب حل می‌شود.

مرحله چهارم: فرایند هیدروترمال

محلول آماده شده به ظرف اتوکلاو به ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر انتقال داده شد. درب ظرف اتوکلاو کاملاً محکم بسته شد و در دمای ۱۳۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ تا ۱۵ ساعت نگهداری شد.

مرحله پنجم: شستشو و سانتریفیوژ رسوب

ظرف اتوکلاو از آون خارج شد و تا دمای محیط سرد شد.

با قطر حدود ۱۳ میلی‌متر و ضخامت حدود ۰/۷ میلی‌متر در آمد. قرص‌ها در داخل دستگاه قرار داده شد و طیف‌سنجی انجام گرفت. با مراجعه به پژوهش‌های قبلی که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های سلیند روی را بررسی کرده بودند، پیوندهای موجود در نمونه‌های سلیند روی شناسایی شد.

آزمون حرارتی همزمان^{۱۵} (STA) نانوذرات سلیند روی، توسط دستگاه STA مدل STA6000 ساخت شرکت Perkinelmer کشور هلند واقع در دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان در محدوده دمای ۳۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون انجام شد. دقت اندازه‌گیری وزن توسط این دستگاه یک هزارم میلی‌گرم است. طبق دستورالعمل دستگاه، وزن نمونه باید بین ۱۰ تا ۳۰ میلی‌گرم باشد، بنابراین، وزن پودر مورد ارزیابی، ۲۲ میلی‌گرم انتخاب شد. پودرها داخل کروزه‌ای از جنس اکسید آلومینیم ریخته شد و در جایگاه مورد نظر داخل دستگاه قرار داده شد. به‌منظور تعیین میزان کاهش وزن یا دمای تجزیه پیوندها، نرخ حرارت‌دهی پودرها ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انتخاب شد. سردکردن پودرها در کوره انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تجزیه و تحلیل ریزساختارها

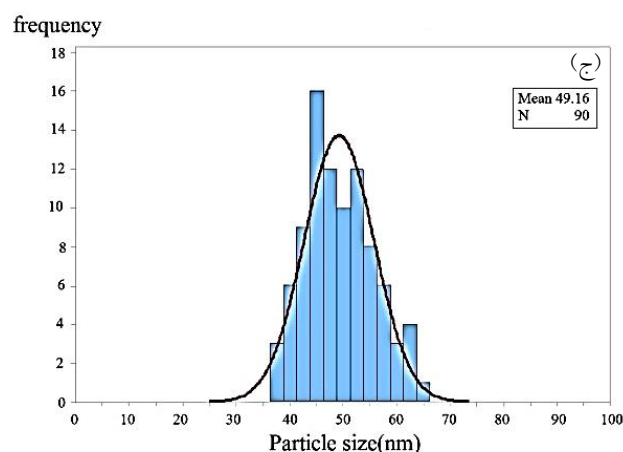
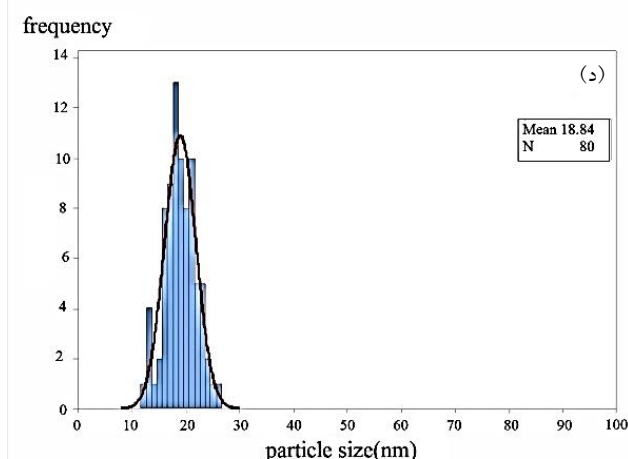
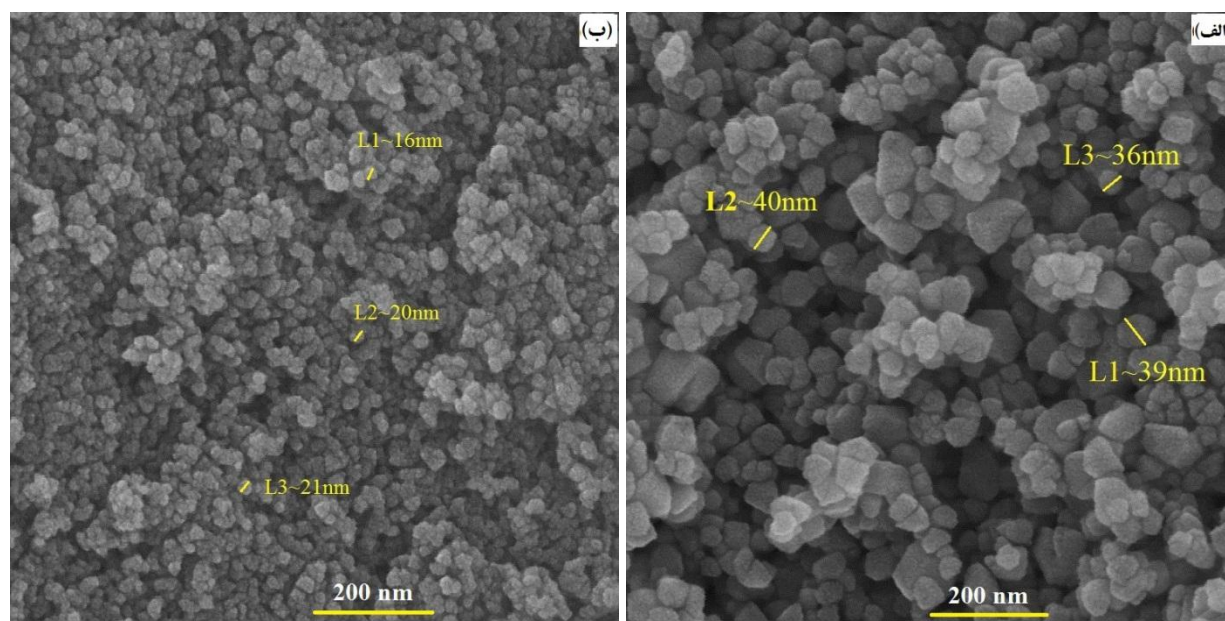
۳-۱-۱- اثر دما و زمان ستنز

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی ذرات فرآوری شده به‌روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت و دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت به همراه نمودار توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد. نسبت مولی پیش‌ماده‌ها $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ پنج میلی‌مول، غلظت عامل پوشاننده ۰/۲ میلی‌لیتر و $\text{pH}=12$ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات فرآوری شده بیشتر به شکل کروی هستند. قطر ذرات در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۳۷ تا ۶۵ نانومتر و متوسط قطر آنها حدود ۵۰ نانومتر است.

به‌منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در نانوذرات، از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس^{۱۲} (XRD) مدل AW-DX300 ساخت شرکت ASEWARE کشور آلمان واقع در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. این دستگاه مجهز به گونیومتر مدل تتا- تتا با شعاع کاری ۲۴۰ میلی‌متر، زاویه کاری θ از صفر تا ۱۶۰ درجه و دارای آنالیز مسی با طول موج $(\text{Cu K}\alpha)$ ۱/۵۴۱۸۴ آنگستروم است. آزمون‌ها با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر، اندازه گام ۰/۰۵ درجه، زمان هر گام یک ثانیه، در محدوده θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تعیین فازهای الگوی پراش پرتو ایکس توسط نرم‌افزار Xpert High Score 1.0d انجام شد.

برای بررسی خلوص نانوذرات تهیه شده، از دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی^{۱۳} (ICP) مدل ۷۳۵ ساخت شرکت Varian کشور آمریکا واقع در شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما تهران استفاده شد. این دستگاه قادر است به‌صورت همزمان ۳۵ عنصر را با حد تشخیص ۰/۱ ppm تا ۱۰۰ برای عناصر مختلف، تشخیص دهد. برای آماده‌سازی نمونه، ابتدا پودرها در داخل لوله تفلونی ریخته و با ترازوی مدل A 200 S ساخت شرکت Satorius analytic کشور آلمان با دقت یک‌دهم میلی‌گرم توزین شد. پس از توزین نمونه، مقدار مشخصی از اسید هیدروفلوئوریک، اسید پرکلریدریک و اسید نیتریک به نمونه اضافه شد و در محفظه Hot Box در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت قرار گرفت. سپس، نمونه تا دمای محیط خنک شد، با آب مقطر به حجم رسید و برای ارزیابی در داخل دستگاه، قرار داده شد.

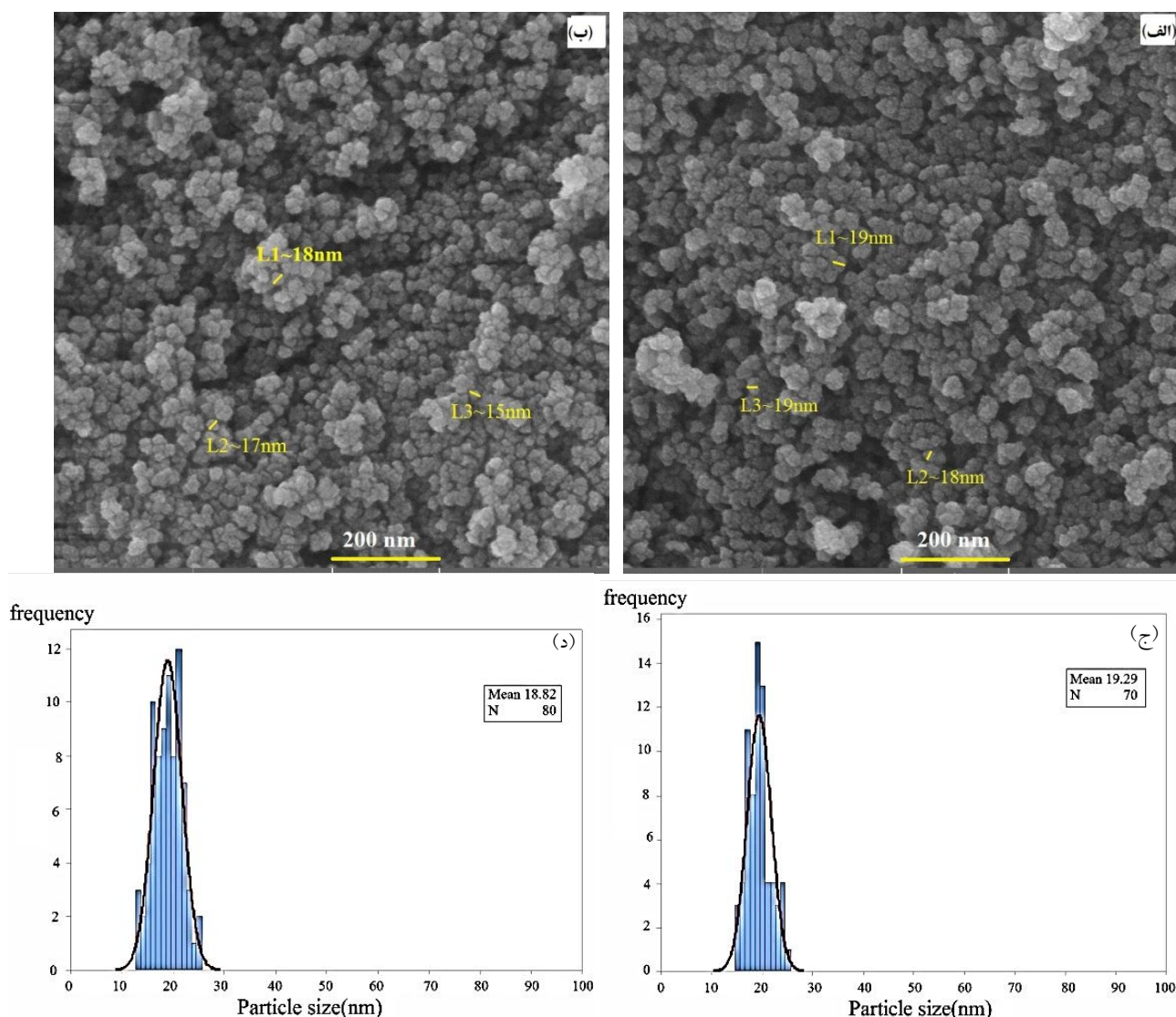
به‌منظور شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی نمونه‌ها، تعیین نوع گروه عاملی و بررسی پیوندهای ماده، از روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^{۱۴} (FTIR) استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل IR550 spectrometer ساخت شرکت Nicolet Magna کشور کانادا در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر واقع در آزمایشگاه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. پودر مورد نظر با ماده برومید پتاسیم (KBr) مخلوط شد و توسط پرس به‌شکل قرص



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی ذرات فرآوری شده: الف) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت، ب) در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت، ج) نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت و د) نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت

بنابراین، می توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای سستز از ۱۳۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد، تغییر محسوسی در اندازه، ریخت و توزیع نانوذرات به وجود نمی آید. بنابراین، در این محدوده دمایی، ذرات رشد قابل توجهی ندارند. اما با افزایش دما تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد، اندازه ذرات بزرگتر و توزیع آنها گسترده تر شده است [۱۱ و ۱۳]. بنابراین رشد ذرات در بالاتر از دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد شروع شده و باعث تغییر در اندازه و توزیع ذرات شده است.

قطر ذرات در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد، ۱۲ تا ۲۵ نانومتر، با متوسط اندازه ۲۰ نانومتر است و توزیع اندازه ذرات باریک است. شکل (۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی در دمای ۱۴۰ و ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت به همراه نمودار توزیع اندازه ذرات را نشان می دهد. متوسط قطر ذرات و توزیع آنها در این تصاویر تقریباً شبیه به دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات فراوری شده: الف) در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت، ب) در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت، ج) نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت و د) نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت

و فوق اشباع آبی در محلول ایجاد کند. بنابراین، عامل احیا کننده هیدرید بور سدیم با توجه به پتانسیل احیاکنندگی بالای این عامل، توانایی احیای بالای Se و ایجاد فوق اشباع یونهای Se^{2-} را داراست. بنابراین با افزایش فوق اشباع، تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔG_v ، افزایش می‌یابد و نیروی محرکه بیشتری برای جوانه‌زنی به وجود خواهد آمد. با افزایش ΔG_v ، شعاع بحرانی جوانه‌زنی، r^* ، کاهش می‌یابد و اندازه ذرات

درباره پژوهش حاضر سازوکارهای دستیابی به نانوذرات سلنید روی با اندازه‌های کوچک، توزیع اندازه یکنواخت و بدون آگلومره شدن، عبارتند از:

الف) به منظور تشکیل نانوذرات، باید محلول فوق اشباع تهیه شود. فوق اشباع بالا یعنی غلظت یونهای Se^{2-} زیاد باشد. به این منظور باید یک عامل احیا کننده قوی به محیط اضافه شود تا تمامی اتم‌های Se^{+4} (از پیش ماده SeO_2) را به Se^{2-} تبدیل کند

د- سازوکار پایداری نانوذرات به منظور ممانعت از کلوخه‌ای شدن، هر دو سازوکار پایداری الکترواستاتیک و پایداری فضایی است. به عبارتی سازوکار پایداری الکترواستاتیک، از کلوخه‌ای شدن نانوذرات جلوگیری می‌کند. عامل پایدار کننده مرکپتو استیک اسید با لنگر انداختن^{۱۶} روی سطح نانوذرات سلنید روی به عنوان یک سد نفوذی در برابر رشد گونه‌ها عمل می‌کند و با ایجاد لایه پوشاننده، مانع کلوخه‌ای شدن ذرات می‌شود. همچنین، این پایدار کننده با ایجاد بار منفی از سری که به نانوذرات متصل نیست (COO^-)، باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین ذرات می‌شود.

۳-۱-۲- اثر غلظت عامل پایدار کننده

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات فرآوری شده در دمای 130°C درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵ ساعت، به همراه نمودار توزیع اندازه ذرات در غلظت‌های مرکپتو استیک اسید $0/1$ و $0/2$ میلی‌لیتر در شکل (۳) نشان داده شده است. در این آزمون نسبت پیش‌ماده‌ها $\text{SeO}_2 : \text{SeO}_2 : \text{Zn}(\text{Ac})_2 : \text{NaBH}_4 = 1 : 1 : 4$ پنج میلی‌مول و $\text{pH} = 12$ انجام گرفت. در تصویر (۳-الف)، اندازه ذرات ۳۴ تا ۶۸ نانومتر و متوسط اندازه آنها ۴۹ نانومتر به دست آمد. در تصویر (۳-ب)، شکل ذرات کروی، اندازه آنها ۱۲ تا ۲۶ نانومتر و متوسط اندازه آنها ۱۹ نانومتر است.

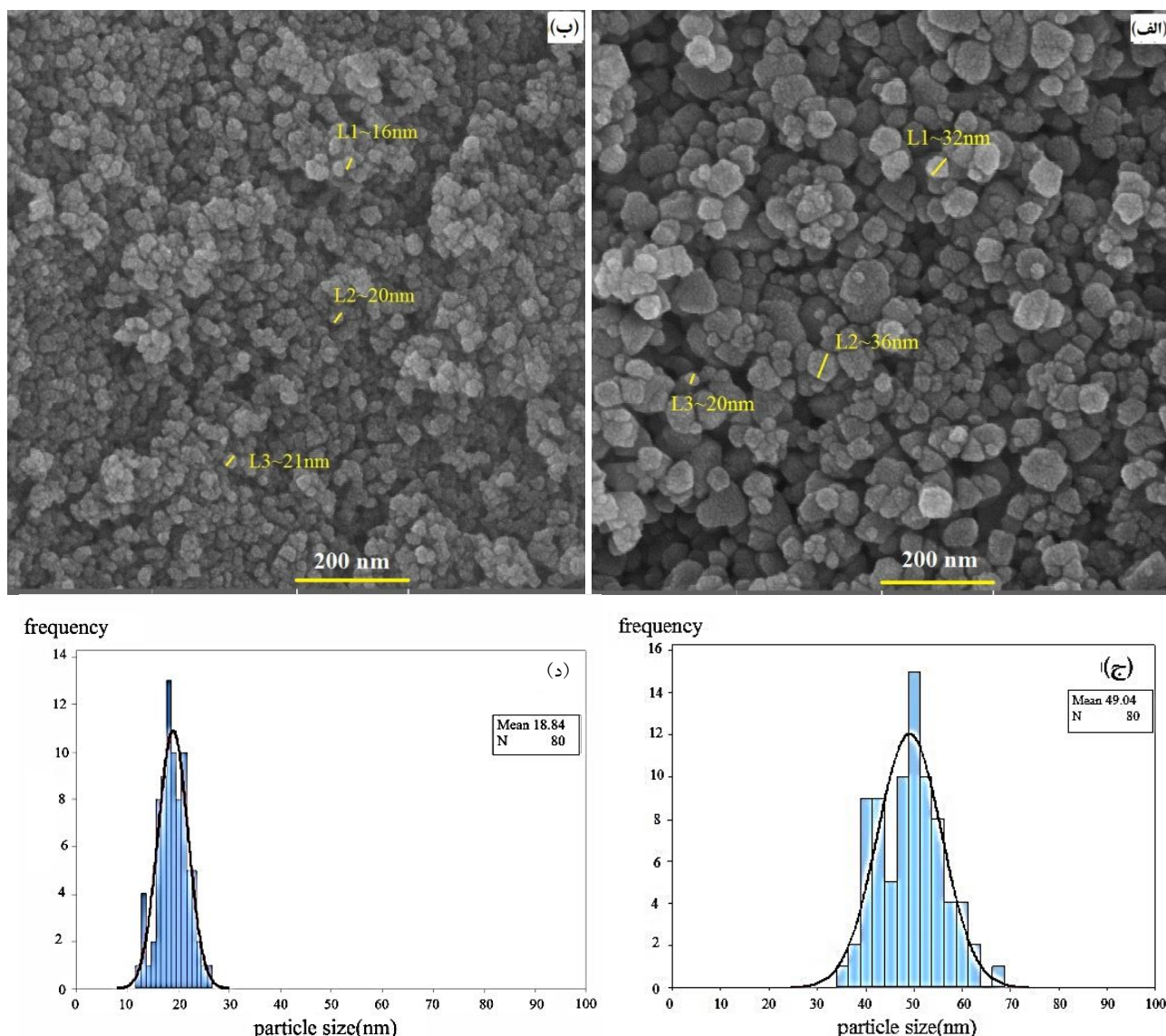
با مقایسه نمودار توزیع اندازه ذرات در شکل‌های (۳-ج) و (۳-د) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت عامل پایدار کننده از $0/1$ میلی‌لیتر به $0/2$ میلی‌لیتر متوسط اندازه ذرات، کمتر و توزیع اندازه ذرات، باریک‌تر شد. دلیل این موضوع، تأثیر عامل پوشاننده مرکپتو استیک اسید بر رشد ذرات و محدود کردن اندازه نانوذرات است [۱۴، ۱۵ و ۱۶]، به طوری که با افزایش غلظت عامل پوشاننده (از $0/1$ به $0/2$ میلی‌لیتر)، متوسط اندازه ذرات از حدود ۴۹ نانومتر به حدود ۱۹ نانومتر کاهش یافت.

کاهش خواهد یافت. همچنین با افزایش فوق اشباع، تعداد زیادی از جوانه‌ها تشکیل می‌شود. در غلظت معینی از حل شونده، تعداد زیاد جوانه‌ها به معنای جوانه‌های کوچک‌تر است. با توجه به نمودار لمر، هنگامی که غلظت حل شونده به صورت تابعی از زمان افزایش می‌یابد، هیچ فرایند جوانه‌زنی حتی در بالای غلظت قابلیت حل شونده‌گی تعادلی (C_s) رخ نخواهد داد، تا زمانی که مقدار فوق اشباع به یک مقدار مشخصی بالاتر از C_s برسد که این مقدار مربوط به سد انرژی لازم برای تشکیل جوانه‌هاست. بعد از جوانه‌زنی اولیه، از غلظت یا فوق اشباع گونه‌های رشد کاسته می‌شود و انرژی آزاد گیبس کاهش می‌یابد. هنگامی که غلظت، تا زیر غلظت ویژه که مربوط به انرژی بحرانی است، کاهش می‌یابد، دیگر هیچ جوانه‌ای شکل نمی‌گیرد، درحالی که فرایند رشد تا جایی که غلظت گونه‌های رشد به غلظت تعادلی (C_s) برسد، پیشرفت خواهد کرد. بنابراین تمام جوانه‌ها دارای رشد یکسانی خواهند بود و در نتیجه نانوذرات با توزیع اندازه یکنواخت به دست می‌آید [۱۲].

ب- با توجه به اینکه در فرایند هیدروترمال، فشار سامانه بالاتر از فشار اتمسفر است، بنابراین عامل پایدار کننده مرکپتو استیک اسید خاصیت پوشاندگی و کی‌لیت‌کنندگی بهتری از خود نشان می‌دهد و باعث ریزتر شدن اندازه ذرات می‌شود.

ج- برای دستیابی به نانوذرات با توزیع اندازه یکنواخت دو روش وجود دارد: رشد نفوذ- محدود و رشد سطح- محدود از نوع رشد چندهسته‌ای.

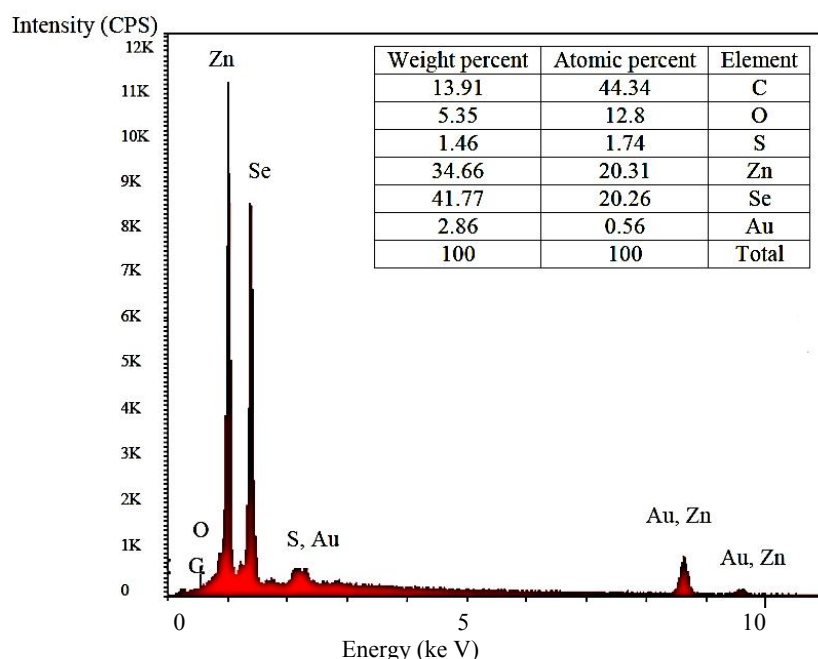
با توجه به اینکه غلظت گونه‌های رشد در توده بسیار زیاد است و فوق اشباع زیادی به وجود می‌آید، سازوکار رشد، رشد نفوذ- محدود نخواهد بود. زیرا رشد نفوذ- محدود، هنگامی به وجود می‌آید که غلظت گونه‌ها در مقادیر بسیار پایین نگه داشته شود و فاصله نفوذ زیاد باشد که در نتیجه نفوذ، مرحله محدود کننده می‌شود. بنابراین سازوکار رشد در پژوهش حاضر، رشد سطح- محدود از نوع رشد چندهسته‌ای خواهد بود که موجب دستیابی به نانوذرات با توزیع اندازه یکنواخت می‌شود [۱۲].



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات با غلظت مرکپتو استیک اسید: الف) ۱/۰ میلی لیتر، ب) ۲/۰ میلی لیتر، ج) نمودار توزیع اندازه ذرات با غلظت مرکپتو استیک اسید ۱/۰ میلی لیتر و د) نمودار توزیع اندازه ذرات با غلظت مرکپتو استیک اسید ۲/۰ میلی لیتر

کربنی و لایه پوششی طلاست که برای آماده سازی نمونه استفاده شده است. وجود عنصر اکسیژن احتمالاً به دلیل اکسید شدن نمونه یا وجود ناخالصی ZnO یا عامل پوشاننده مرکپتو استیک اسید و وجود عنصر گوگرد به دلیل استفاده از این عامل پوشاننده است. برای بررسی توزیع عناصر در نانوذرات فراوری شده، از آنالیز نقشه برداری پرتو ایکس استفاده شد. در شکل (۵) نقشه پرتو ایکس عناصر روی و سلنیوم در نانوذرات سنتز شده در بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر نشان داده شده است.

۲-۳- تحلیل نتایج طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس در شکل (۴) نتایج طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوذرات فراوری شده در دمای سنتز ۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت نشان داده شده است. شرایط نمونه سنتز شده عبارتند از: $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ پنج میلی مول، مرکپتو استیک اسید ۲/۰ میلی لیتر و $\text{pH}=12$ نسبت درصد اتمی عناصر در ذرات فراوری شده، $\text{Zn/Se}=1:0.99$ به دست آمد. وجود عناصر کربن و طلا در شکل (۴) به دلیل استفاده از چسب



شکل ۴- آنالیز طیف سنجی تفکیک پرتو ایکس از نانوذرات در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ ساعت

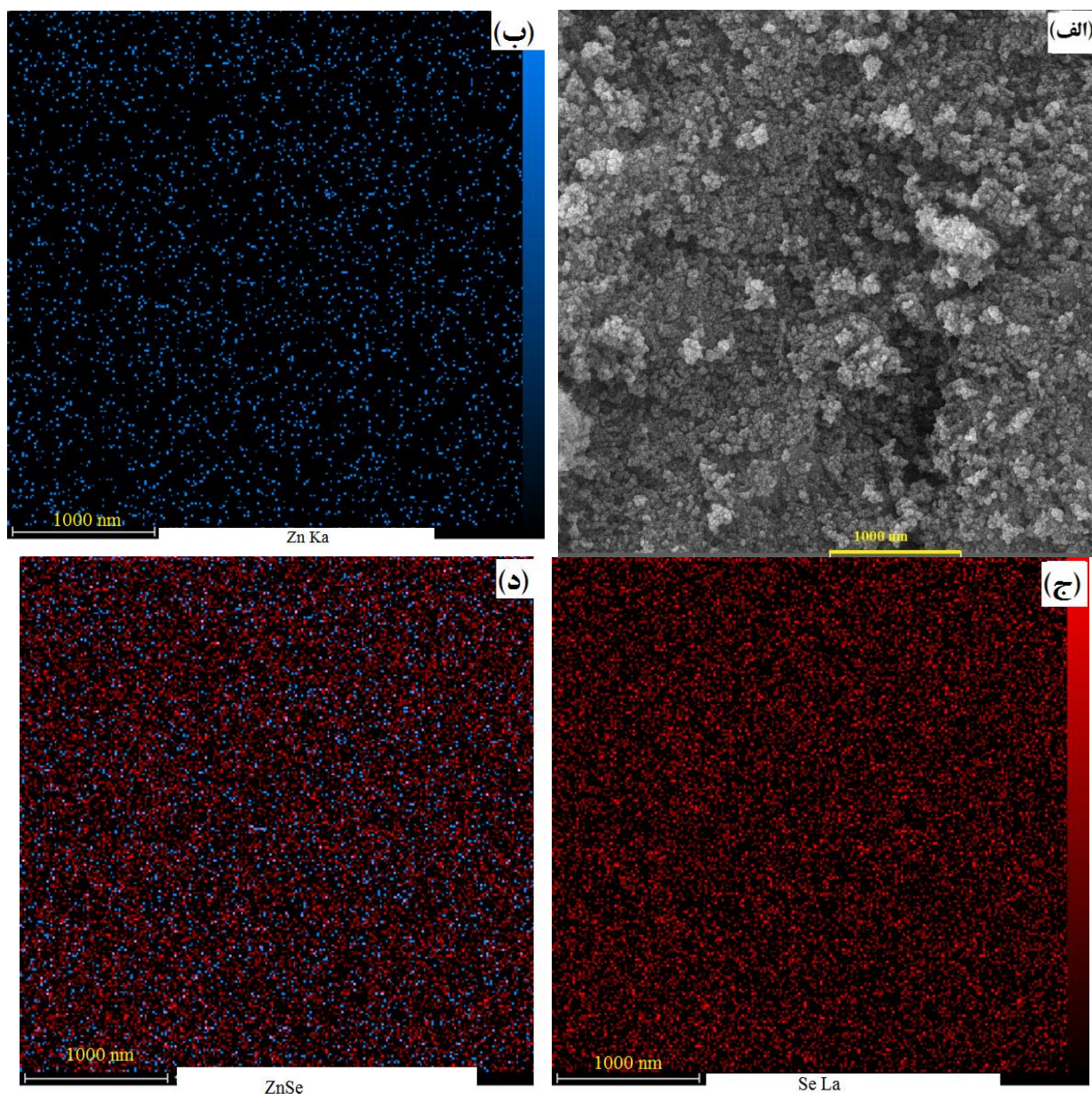
۱۲۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. نتایج پراش سنجی پرتو ایکس نشان می‌دهد که سنتز در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد منجر به ایجاد فاز بلوری غالب سلیند روی شد. قله‌های تفرق زوایای ۲۷/۴۳، ۴۵/۴۹، ۵۳/۹۴، ۶۶/۳۹ و ۷۳/۱۵ درجه دارند که منطبق با قله‌های صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۳۳۱) فاز سلیند روی با ساختار بلوری مکعبی (JCPDS, No.00-005-0522) با ثابت شبکه ۵/۶۶۷ آنگستروم است. نتایج الگوهای پراش در دماهای ۱۴۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد نیز نشان می‌دهد که فاز سلیند روی غالب تشکیل شد، اما در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، به‌غیر از فاز سلیند روی، فاز ZnO نیز به‌وجود آمد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دمای بحرانی برای تشکیل فاز غالب سلیند روی در زمان ۱۵ ساعت، ۱۳۰ درجه سانتی گراد است و در کمتر از این دما، فازهای دیگری همراه با سلیند روی تشکیل می‌شوند. با توجه به اینکه کاهش دمای سنتز، منجر به کاهش هزینه‌های تولید خواهد شد، در این پژوهش نانوذرات سلیند روی خالص، در حداقل دمای سنتز به‌دست آمد.

در این آزمون دما ۱۳۰ درجه سانتی گراد، زمان ۱۵ ساعت، نسبت مولی پیش‌ماده‌ها $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ ، پنج میلی‌مول، مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر و $\text{pH}=12$ بود. مشاهده می‌شود عناصر روی و سلیوم به‌صورت یکنواخت در نانوذرات توزیع شده‌اند و هیچ تجمع‌ای از عناصر در تصاویر دیده نمی‌شود. دلیل این موضوع یکی استفاده از نسبت مولی یکسان پیش‌ماده‌های روی و سلیوم است. نکته دیگر، استفاده از مقدار عامل احیا کننده مناسب است. عامل احیا کننده هیدرید بور سدیم با توجه به پتانسیل احیاکنندگی قوی، باعث احیای کامل سلیوم در پیش‌ماده SeO_2 شده و Se^{2-} کافی را برای تهیه نانوذرات سلیند روی با توزیع یکنواخت، فراهم می‌آورد.

۳-۳- تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس

۳-۳-۱- اثر دمای سنتز

شکل (۶) اثر دمای سنتز بر نوع فاز ایجاد شده را نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها، نسبت مولی $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ ، پنج میلی‌مول، مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر، $\text{pH}=12$ و زمان سنتز ۱۵ ساعت بود. سنتز در دماهای ۱۵۰، ۱۴۰، ۱۳۰ و

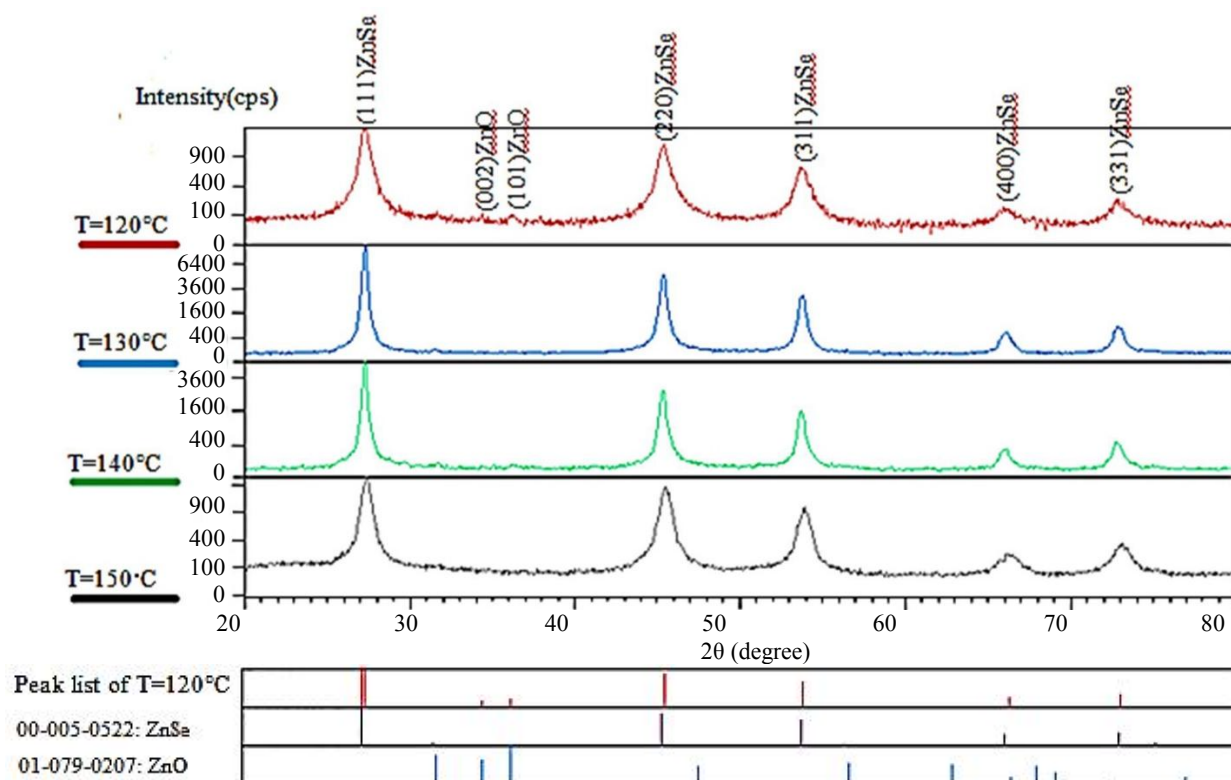


شکل ۵- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، ب) آنالیز نقشه برداری پرتو ایکس از عنصر روی، ج) سلینیوم و د) روی و سلینیوم

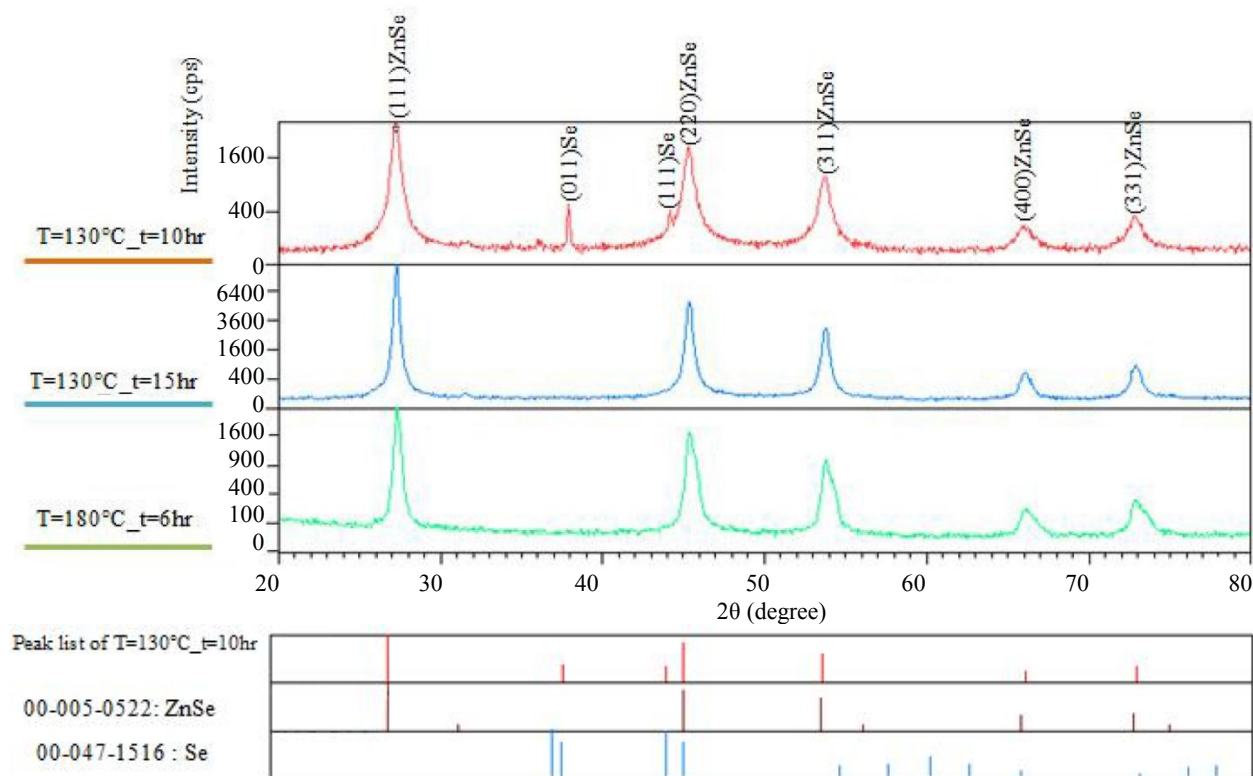
۳-۲-۳- اثر زمان سنتز

در شکل (۷) اثر زمان سنتز بر نوع فاز تشکیل شده، نشان داده شده است. آزمون‌ها در دمای 130°C درجه سانتی گراد به مدت ۶، ۱۰ و ۱۵ ساعت انجام شد. نسبت مولی $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ ، SeO_2 پنج میلی مول، غلظت مرکپتو استیک اسید 0.2°mL و $\text{pH}=12$ بود. نتایج پراش سنجی پرتو ایکس نشان می‌دهد که در دمای 130°C درجه سانتی گراد پس از ۶ ساعت، فاز غالب، سلینیوم

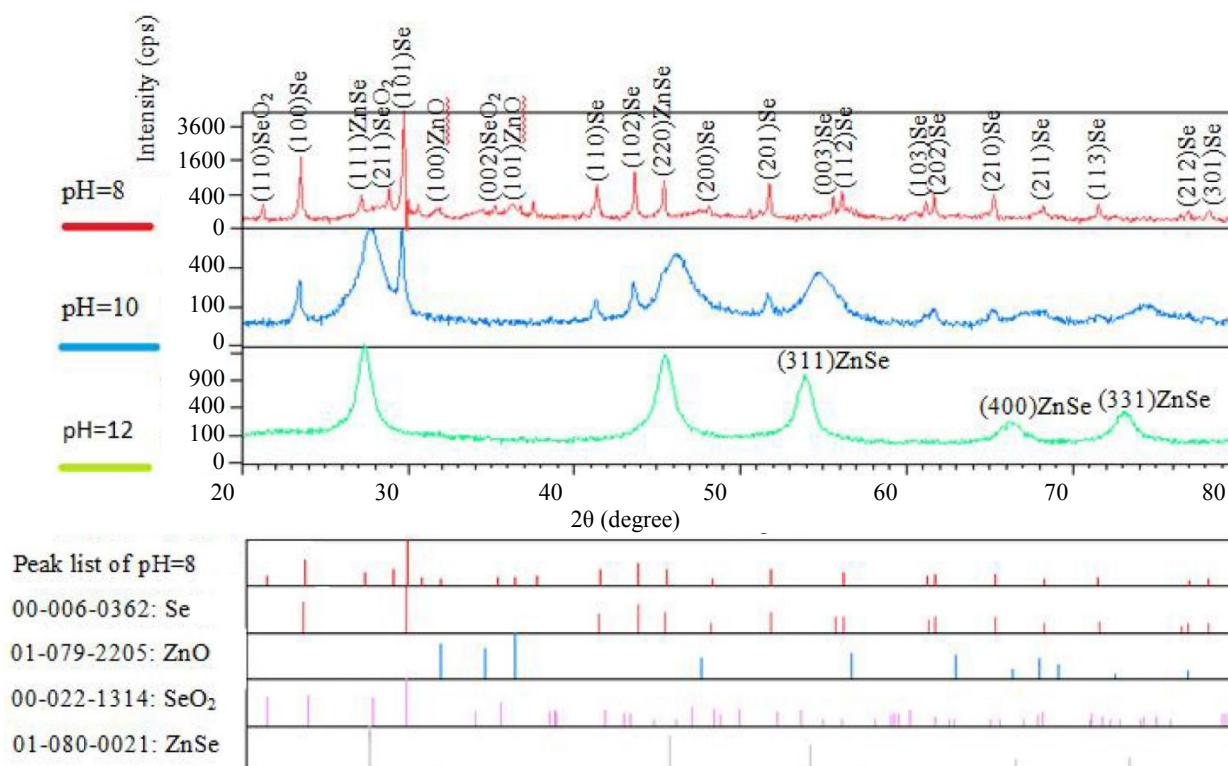
است و فاز سلینید روی شروع به شکل‌گیری می‌کند. با افزایش زمان تا ۱۰ ساعت، شدت قله‌های Se کمتر و بر شدت قله‌های سلینید روی افزوده شد. در زمان ۱۵ ساعت فاز Se کاملاً حذف شد و فاز غالب سلینید روی تشکیل شد. بنابراین کمترین زمان لازم برای تشکیل نانوذرات سلینید روی خالص در دمای 130°C درجه سانتی گراد، ۱۵ ساعت است.



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس سلفید روی در دماهای مختلف سنتز در زمان ۱۵ ساعت



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس سلفید روی در زمانهای مختلف سنتز در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس سلنید روی در pHهای مختلف

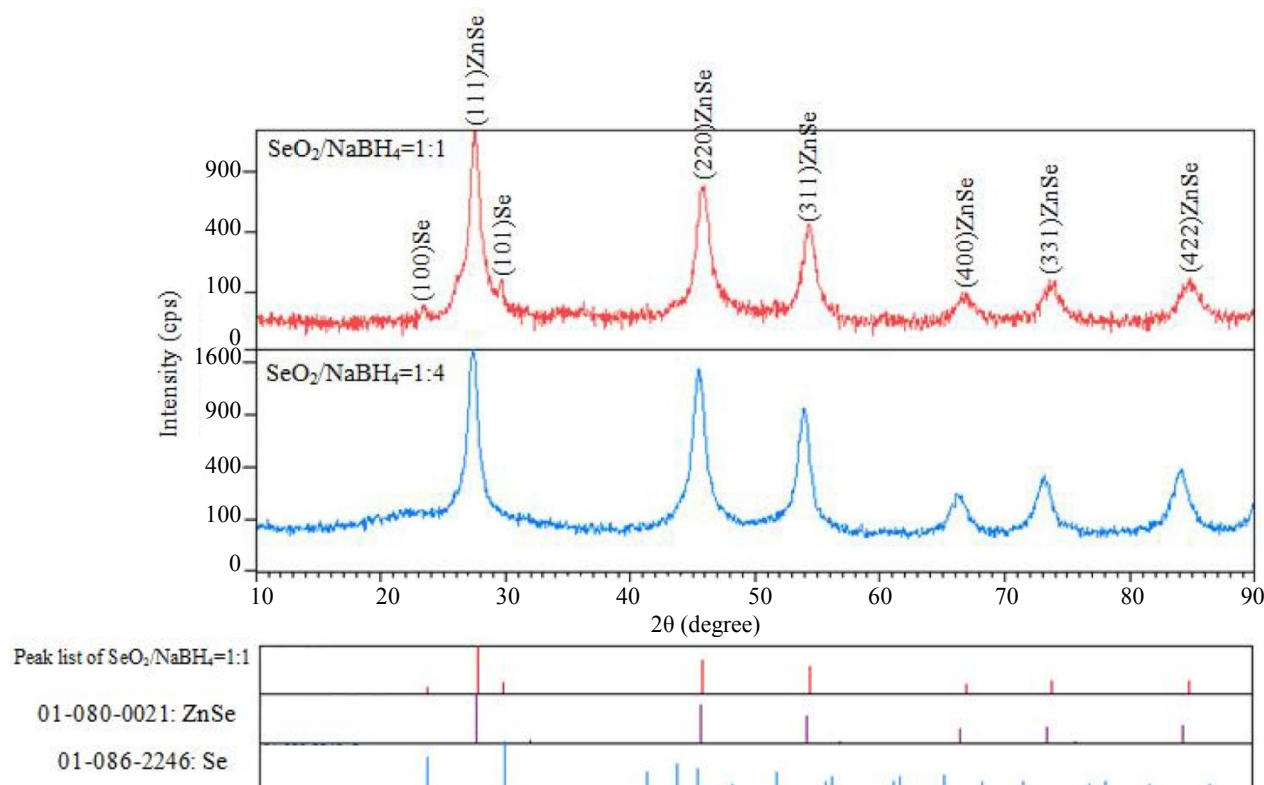
۳-۳-۳- اثر pH

شکل (۸) اثر pH بر نوع فاز تشکیل شده را نشان می‌دهد. این آزمون‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت، نسبت مولی پیش‌ماده‌ها $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ ، مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر و SeO_2 پنج میلی‌مول انجام شد. پراش سنجی پرتو ایکس نشان می‌دهد در $\text{pH} = 8$ فازهای سلنیوم، SeO_2 ، ZnO و سلنید روی تشکیل شد. با افزایش pH به ۱۰، فازهای ZnO و SeO_2 حذف شد و فازهای Se و سلنید روی تشکیل شدند. در $\text{pH} = 12$ فقط فاز غالب سلنید روی تشکیل شد. دلیل حساس بودن تشکیل فاز سلنید روی به pH به‌خاطر این است که عامل احیا کننده هیدرید بور سدیم فقط در pH قلیایی قدرت احیاکنندگی کامل برای تبدیل Se^{4+} به Se^{2-} است [۱۲].

۳-۳-۴- اثر نسبت مولی SeO_2 به NaBH_4

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات با نسبت‌های مولی

مختلف عامل Se به عامل احیا کننده به‌صورت $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:1$ و $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:4$ در شکل (۹) نشان داده شده است. این آزمون‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت، نسبت مولی SeO_2 ، $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SeO}_2=1:1$ ، مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر و پنج میلی‌مول، غلظت مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر و $\text{pH} = 12$ انجام شد. الگوی پراش با نسبت مولی $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:4$ شامل فاز غالب سلنید روی و برای نسبت مولی $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:1$ شامل فازهای سلنید روی و Se است. در پژوهش حاضر به دلیل وارد شدن ناخالصی سدیم از عامل احیا کننده هیدرید بور سدیم به محصول، مقدار آن باید طوری در نظر گرفته شود که هم بتواند تمامی Se را به Se^{2-} تبدیل کند و هم کمترین میزان ناخالصی را به محصول نهایی وارد کند. بنابراین نسبت $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:4$ می‌تواند به‌عنوان نسبت مناسب انتخاب شود. این آزمون تأیید می‌کند که برای تشکیل فاز غالب سلنید روی نیاز به مقادیر مولی بیش از مقادیر استوکیومتری هیدرید بور سدیم مورد نیاز است.



شکل ۹- الگوی پراش پرتو ایکس سلنید روی در نسبت‌های مولی مختلف $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4$

۳-۵- اثر غلظت عامل پوشاننده

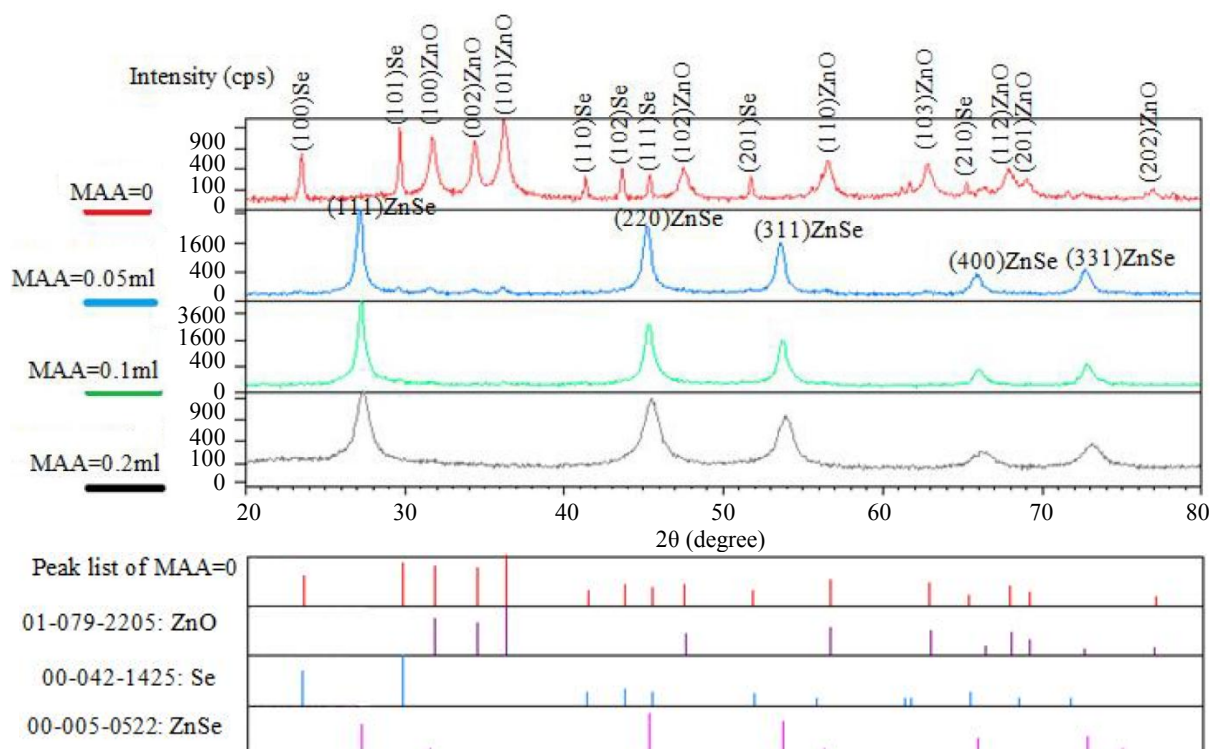
در شکل (۱۰) الگوی پراش پرتو ایکس در غلظت‌های عامل پوشاننده ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵ میلی‌لیتر و صفر نشان داده شده است. این آزمون‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت، نسبت مولی SeO_2 ، $\text{SeO}_2:\text{Zn}(\text{Ac})_2:\text{NaBH}_4=1:1:4$ پنج میلی‌مول و $\text{pH}=12$ انجام شد. نتایج پراش سنجی پرتو ایکس نشان می‌دهد در صورتی که غلظت عامل پوشاننده ۰/۲ و ۰/۱ میلی‌لیتر باشد، فاز غالب سلنید روی تشکیل شده است، اما در صورتی که مرکپتو استیک اسید ۰/۰۵ میلی‌لیتر باشد، فازهای ZnO و سلنید روی تشکیل می‌شود و اگر غلظت مرکپتو استیک اسید صفر باشد، فاز سلنید روی تشکیل نشده و فازهای Se و ZnO تشکیل می‌شوند.

عامل پایدار کننده نقش مهمی در آماده کردن یون‌های Zn^{2+} برای واکنش با Se^{2-} دارد [۱۴]. اگر عامل پایدار کننده به محلول اضافه نشود، آماده‌سازی لازم انجام نگرفته و فاز سلنید روی

به دست نمی‌آید. با توجه به اینکه عامل پایدار کننده مرکپتو استیک اسید، ناخالصی گوگرد به محصول نهایی وارد می‌کند، بیشتر کردن غلظت عامل پایدار کننده (بیشتر از ۰/۲ میلی‌لیتر) منطقی نیست. باید میزان عامل پایدار کننده حالت بهینه انتخاب شود تا هم ذرات فرآوری شده، ریز و توزیع باریکی داشته باشند، هم فاز خالص سلنید روی تشکیل شود و هم ناخالصی کمتری به محصول وارد شود. بنابراین غلظت مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر با توجه به نتایج پراش سنجی پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی می‌تواند مقدار مناسبی برای این منظور باشد.

۳-۶- اثر نسبت مولی عامل Zn به Se

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات در نسبت‌های مولی مختلف عامل Zn به Se ($\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SeO}_2$) به صورت ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ در شکل (۱۱) نشان داده شده است.



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس سلنید روی در غلظت‌های مرکپتو استیک اسید مختلف

این آزمون‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۵ ساعت، مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر، $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:4$ استات روی پنج میلی‌مول و $\text{pH}=12$ انجام شد. فازهای سلنید روی و Se در نسبت مولی $\text{Zn}/\text{Se}=1:2$ و در نسبت مولی $\text{Zn}/\text{Se}=2:1$ فازهای ZnO و $(\text{SeO}_3)_4$ و سلنید روی تشکیل شدند. در صورتی که نسبت مولی عامل Zn به Se برابر باشد ($\text{SeO}_2/\text{Zn}(\text{Ac})_2=1:1$)، فاز غالب سلنید روی به دست آمد.

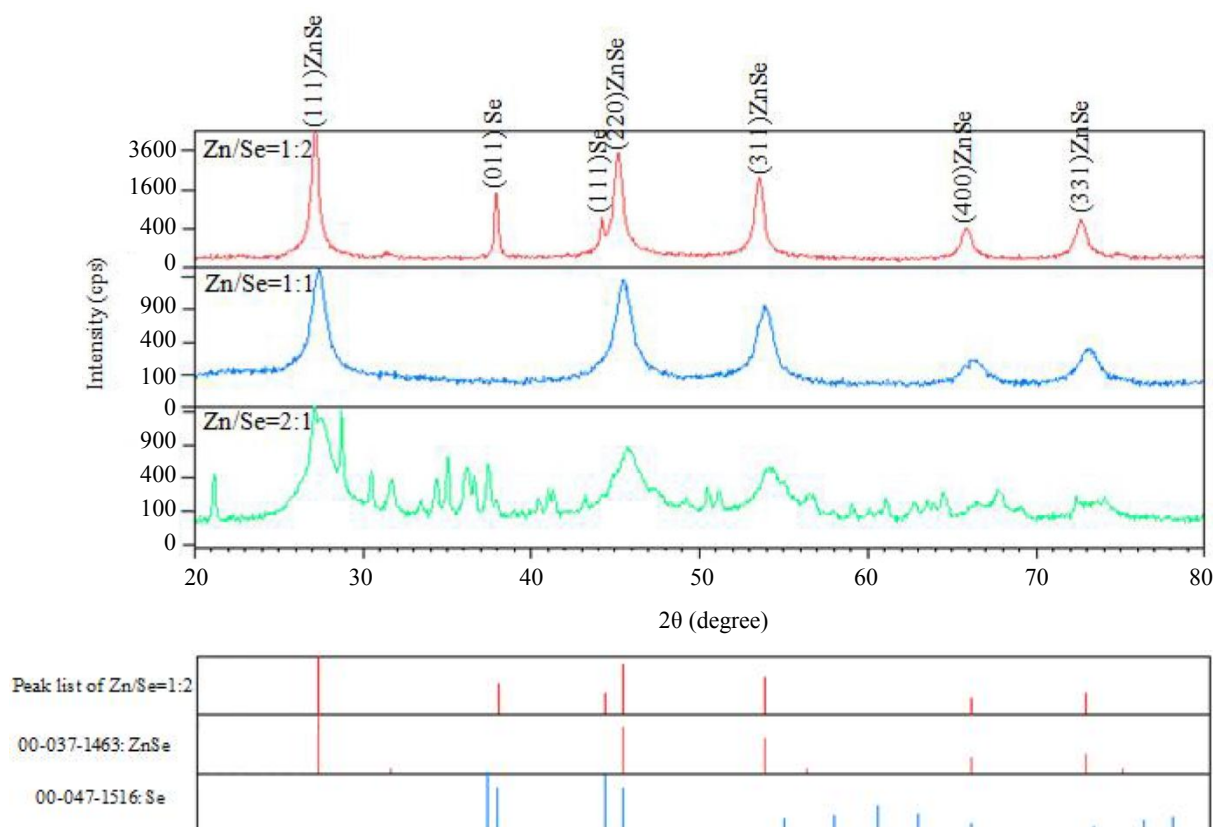
این آزمون‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۵ ساعت، مرکپتو استیک اسید ۰/۲ میلی‌لیتر، $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4=1:4$ استات روی پنج میلی‌مول و $\text{pH}=12$ انجام شد. فازهای سلنید روی و Se در نسبت مولی $\text{Zn}/\text{Se}=1:2$ و در نسبت مولی $\text{Zn}/\text{Se}=2:1$ فازهای ZnO و $(\text{SeO}_3)_4$ و سلنید روی تشکیل شدند. در صورتی که نسبت مولی عامل Zn به Se برابر باشد ($\text{SeO}_2/\text{Zn}(\text{Ac})_2=1:1$)، فاز غالب سلنید روی به دست آمد.

۴-۳- تعیین نمونه منتخب

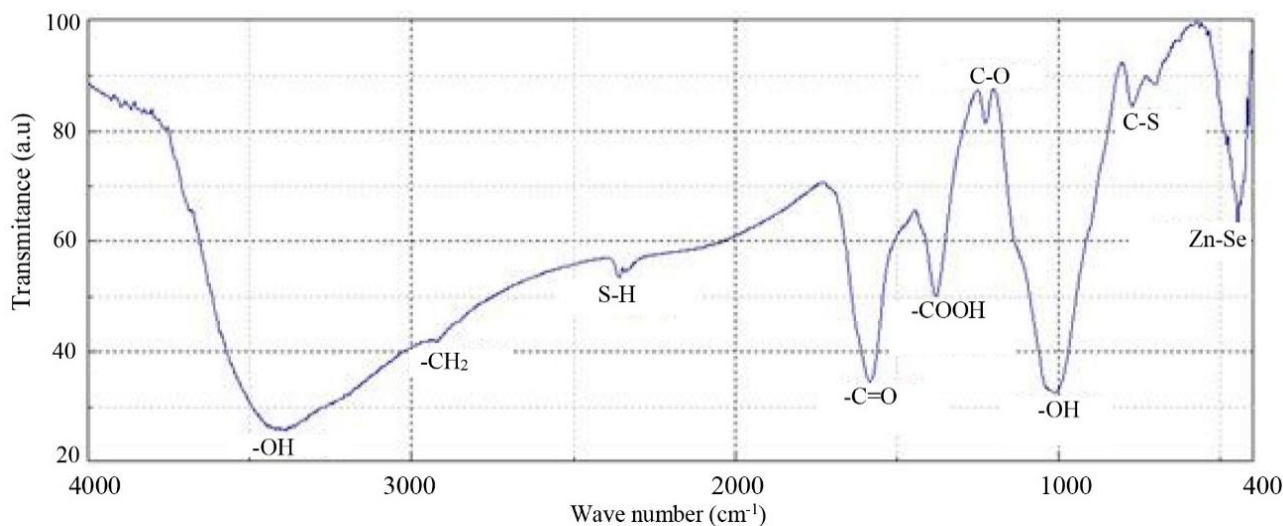
۴-۳-۱- شرایط بهینه سنتز

۳-۴-۲- بررسی نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
شکل (۱۲) طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه سلنید روی با عامل پوشاننده مرکپتو استیک اسید را نشان می‌دهد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای تعیین ترکیب شیمیایی گروه‌های عاملی مرکپتو استیک اسید روی سطح نانوذرات سلنید روی انجام شد. این طیف‌ها با طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مرکپتو استیک اسید خالص، مقایسه شدند.

با توجه به نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و پراش‌سنجی پرتو ایکس و هدف‌گذاری پروژه که تولید نانوذرات با ریخت کروی، توزیع اندازه ذرات باریک و ساختار بلوری مکعبی است، شرایط مناسب سنتز و نسبت پیش‌ماده‌های مناسب انتخاب شد. بنابراین، نمونه با دمای



شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس سلیکد روی در نسبت مولی مختلف $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SeO}_2$



شکل ۱۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات سلیکد روی با عامل پوشاننده مرکپتو استیک اسید

نسبت داده می‌شود [۱۷]. نوار جذب در ۲۹۲۶، ۲۳۵۸، ۱۵۷۲ و ۱۳۸۶ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به پیوندهای -CH₂، -CO₂، ارتعاش نامتقارن COO⁻ و ارتعاش متقارن COO⁻ است [۱۸].

در شکل (۱۲) نوار جذب در حدود ۳۳۹۷ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H است که به آب جذب شده سطحی یا O-H موجود در مرکپتو استیک اسید،

جدول ۱- نتایج آزمون پلاسمای جفت شده القایی از نانوذرات ZnSe

ردیف	عنصر	آلومینیوم	کلسیم	آهن	پتاسیم	سدیم	گوگرد	بقیه عناصر
۱	میزان ناخالصی (ppm)	۱۱۳۴	۶۸۳	۳۸۹	۱۸۰۷	۳۳۹۳	۲۴۹۵۳	۴۲۷
۲	میزان ناخالصی (ppm)	<۱۰۰	۱۰۴	۲۱۶	<۱۰۰	۲۲۷۳	۱۲۹۲۴	۱۸۴

نوار جذب در ۱۲۲۶، ۱۰۱۶، ۶۹۵ و ۴۴۸ بر سانتی متر به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O، ارتعاش خمشی پیوند O-H [۱۹]، ارتعاش کششی پیوند C-S [۱۵] و پیوند Zn-Se [۲۰] است. نوار جذب در ۲۳۵۸ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش کششی پیوند S-H است. به دلیل اتصال پیوند Zn با S، پیوند S-H در نمونه سلنید روی نسبت به پیوند S-H در مرکپتو استیک اسید خالص، مقداری جابه جا شده است (نوار جذب پیوند S-H در مرکپتو استیک اسید خالص، ۲۵۶۰ بر سانتی متر است). این نتایج نشان می دهد که S-H به اتم های Zn موجود در سلنید روی متصل شده است و یک گروه کربوکسیلیک اسید قطبی را روی سطح نانوذرات سلنید روی نگه داشته است. بنابراین نتایج مادون قرمز تبدیل فوریه نشان می دهند که نانوذرات سلنید روی توسط مولکول های مرکپتو استیک اسید پوشیده شده اند [۱۹].

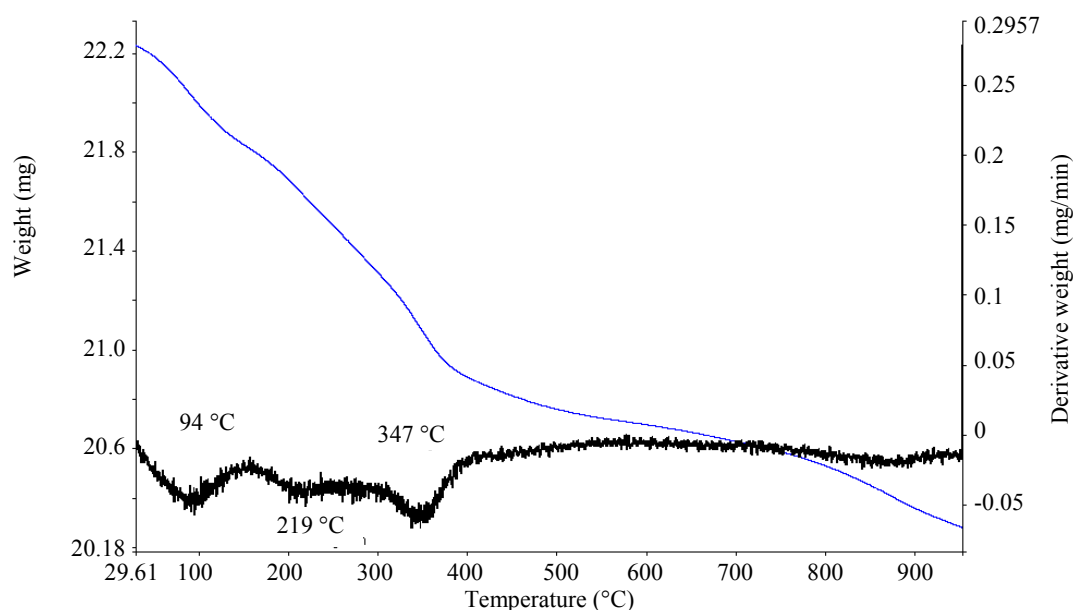
۳-۴-۳- طیف سنجی نشر نور با پلاسمای جفت شده القایی

نتایج طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی نانوذرات سلنید روی در جدول (۱) آمده است. در این جدول ناخالصی های بیشتر از ۱۰۰ ppm آورده شده است. داده های ردیف ۱ مربوط به نتایج نمونه سلنید روی بدون انجام اصلاحات است. داده های ردیف ۲ با انجام اصلاحاتی از جمله شستشوی بیشتر با آب مقطر و استفاده از آب مقطر با خلوص بالاتر به دست آمد. با توجه به نتایج ردیف ۲، خلوص نمونه با انجام اصلاحات، ۹۸/۵ درصد محاسبه شد. همان طور که مشاهده می شود، ناخالصی پتاسیم (K)، کلسیم (Ca) و آلومینیم (Al) در ردیف ۲ به حدود ۱۰۰ ppm یا کمتر کاهش پیدا کرد و ناخالصی آهن (Fe) به مقدار ۲۱۶ ppm رسید. ناخالصی آهن مربوط به پیش ماده های

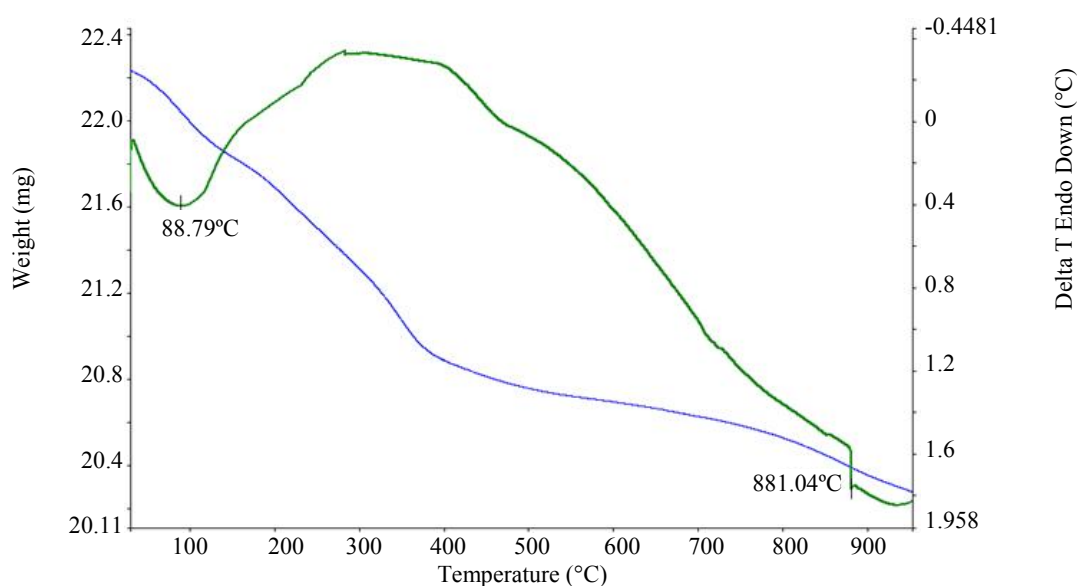
استات روی و هیدرید بور سدیم است. با وجود این، اگرچه ناخالصی های گوگرد (S) و سدیم (Na) در ردیف ۲ نسبت به ردیف ۱ بسیار کاهش پیدا کرده است، اما همچنان این ناخالصی ها به دلیل استفاده از پیش ماده های NaOH و هیدرید بور سدیم (عامل ناخالصی سدیم) و مرکپتو استیک اسید (عامل ناخالصی گوگرد) وجود دارند.

۳-۴-۴- تجزیه و تحلیل نتایج آزمون حرارتی همزمان

نتایج آزمون حرارتی همزمان در شکل های (۱۳) و (۱۴) نشان داده شده است. همان طور که در نمودار گرما وزن سنجی / مشتق گرما وزن سنجی (شکل ۱۳) مشاهده می شود، سه قله در نمودار DTG وجود دارد. قله اول در دمای ۹۴/۱۲ درجه سانتی گراد به میزان ۰/۹ درصد کاهش وزن در نمونه نشان داد. این کاهش وزن، بیشتر به دلیل خروج رطوبت از نمونه و حذف آب جذب شده به صورت فیزیکی است [۲۱]. قله دوم در دمای ۲۱۹/۵ درجه سانتی گراد به دلیل حذف آب جذب شده به صورت شیمیایی است که ۲/۷ درصد کاهش وزن در نمونه ایجاد شد [۲۲]. در دمای ۳۴۷/۳۱ درجه سانتی گراد یک قله دیگر در نمودار DTG مشاهده شد که به دلیل تجزیه مرکپتو استیک اسید است [۱۳]. بنابراین هنگامی که نمونه از دمای اتاق تا دمای ۹۳۵ درجه سانتی گراد گرم شد، کاهش وزن کلی نه درصد در نمونه به وجود آمد. مطابق منحنی TG/DTA (۱۴) اولین قله گرماگیر در دمای ۸۷/۹ درجه سانتی گراد مربوط به خروج آب از نمونه است. قله بعدی که در محدوده ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد رخ داد، یک فرایند گرمازاست که ناشی از سوختن مواد آلی مانند مرکپتو استیک اسید است. قله گرماگیر بعدی در دمای ۸۸۱/۰۴ درجه سانتی گراد احتمالاً مربوط به تجزیه پیوند Zn-Se و اکسید شدن اتم های روی است.



شکل ۱۳- نمودار گرما وزن سنجی / مشتق گرما وزن سنجی نمونه ZnSe



شکل ۱۴- نمودار گرما وزن سنجی / تفاضل حرارتی نمونه ZnSe

نتایج آزمون حرارتی همزمان نشان دهنده حضور مرکپتو استیک اسید روی سطح نمونه است که با نتایج مادون قرمز تبدیل فوریه مطابقت دارد [۱۷].

در هیچ یک از گزارش‌های قبلی مطالعه شده، در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، نانوذرات کروم با توزیع اندازه باریک به‌دست نیامده است. به‌عنوان مثال در مقاله‌ای مشابه، در دمای

سنتز ۱۸۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۱۸ ساعت، نانوذرات کروم با فاز سلنید روی غالب به‌دست آمده است [۱۰]؛ یا در مقاله دیگری در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، نانوذرات کروم سلنید روی با اندازه ۱۰ تا ۳۰ نانومتر تهیه شده است و در دماهای کمتر، محصول شامل فازهای سلنید روی، ZnO و Se بوده است [۲۳]. به این ترتیب، نانوذرات سلنید

نتایج آزمون حرارتی همزمان نشان دهنده حضور مرکپتو استیک اسید روی سطح نمونه است که با نتایج مادون قرمز تبدیل فوریه مطابقت دارد [۱۷].

در هیچ یک از گزارش‌های قبلی مطالعه شده، در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، نانوذرات کروم با توزیع اندازه باریک به‌دست نیامده است. به‌عنوان مثال در مقاله‌ای مشابه، در دمای

و عناصر روی و سلیوم به صورت یکنواخت در نانوذرات توزیع شده‌اند. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و آنالیز حرارتی همزمان نشان داد که نانوذرات سلیوم به خوبی توسط مولکول‌های مرکپتو استیک اسید پوشیده شده‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای تهیه نانوذرات سلیوم، از روش هیدروترمال استفاده شد. مواد اولیه استات روی، اکسید سلیوم، هیدرید بور سدیم، مرکپتو استیک اسید و NaOH استفاده شد. هیدرید بور سدیم به عنوان عامل احیا کننده، مرکپتو استیک اسید به عنوان عامل پوشاننده و کنترل کننده رشد ذرات و NaOH به عنوان تنظیم کننده pH است. اثر شرایط مختلف دما و زمان سنتز، pH، نسبت مولی $\text{SeO}_2/\text{NaBH}_4$ ، غلظت عامل پوشاننده مرکپتو استیک اسید و نسبت مولی $\text{SeO}_2/\text{Zn}(\text{Ac})_2$ بررسی شد. بر اساس نتایج پراش‌سنجی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، کمترین دما و زمان در روش هیدروترمال برای سنتز نانوذرات سلیوم روی، دمای 130°C درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵ ساعت به دست آمد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر برای انجام این پژوهش تقدیر و تشکر دارند. همچنین نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ تضاد منافعی برای این مقاله با هیچ شخص یا سازمانی وجود ندارد.

روی با متوسط اندازه حدود 20 nm با ریخت کروی، فاز بلوری مکعبی و توزیع اندازه ذرات باریک حاصل شد. دلیل توزیع اندازه ذرات باریک استفاده از عامل احیا کننده قوی (NaBH_4)، ایجاد فوق اشباع بالای یون‌های Se^{2-} در محلول، کاهش شعاع بحرانی جوانه‌زنی و احتمالاً رشد سطح محدود از نوع رشد چندهسته‌ای است. بر اساس نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با افزایش دمای فرایند هیدروترمال یا کاهش غلظت عامل پوشاننده، اندازه نانوذرات افزایش یافت و توزیع اندازه آنها گسترده‌تر شد. بر این اساس و با توجه به دما و زمان گفته شده، شرایط بهینه سنتز عبارتند از: $\text{pH}=12$ ، نسبت مولی $1:4:1$ $\text{SeO}_2/\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{NaBH}_4$ ، مرکپتو استیک اسید 0.2% میلی‌لیتر، پنج میلی‌مول. همچنین نسبت بهینه عامل روی به عامل پایدار کننده مرکپتو استیک اسید، $57:1$ به دست آمد که در گزارش‌های مطالعه شده، مقدار عامل پایدار کننده، برابر یا بیشتر از عامل روی استفاده شده است. در پژوهش‌های گذشته از نسبت‌های مولی پیش‌ماده‌های Zn به Se مختلفی استفاده کرده‌اند، به عنوان مثال در مقاله مشابهی از نسبت $1:0.47$ Zn/Se [۲۴]، در مقاله‌ای دیگر از نسبت مولی $1:1/5$ Zn/Se [۱]، و در کار دیگری از نسبت‌های $1:3$ ، $1:2$ ، $2:1$ و $3:1$ استفاده شده است [۲۵]. در تمامی این مقالات در الگوهای پراش، به غیر از فاز سلیوم روی، فازهای دیگری همچون Se دیده می‌شود. طبق نتایج ICP خلوص نانوذرات سلیوم روی $98/5\%$ درصد به دست آمد. نتایج طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس نشان داد که درصد اتمی عناصر روی و سلیوم در نانوذرات سلیوم روی حدود $1:1$ است.

واژه‌نامه

1. Infrared: IR
2. trioctylphosphine oxide (TOPO)
3. capping agent
4. CTAB : cetyl trimethylammonium bromide :
5. sodium dodecyl sulfate (SDS)
6. sodium borohydride (NaBH_4)
7. mercaptoacetic acid (MAA)
8. field emission scanning electron microscope (FESEM)
9. secondary electron (SE)
10. back-scattered electron (BSE)
11. energy dispersive spectroscopy (EDS)
12. X-ray diffraction (XRD)
13. inductively coupled plasma (ICP)
14. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
15. simultaneous thermal analyser (STA)
16. anchored

مراجع

- Kumar, P., and Singh, K., "Wurtzite ZnSe Quantum Dots: Synthesis, Characterization and PL Properties", *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, Vol. 1, pp. 59-69, 2009.
- Li, C. L., Nishikawam, K., Ando, M., Enomoto, H., and Murase, N., "Highly Luminescent Water-Soluble ZnSe Nanocrystals and Their Incorporation in a Glass Matrix", *Colloidal and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 294, pp. 33-39, 2007.
- Liu, G., Yuan, X., Li, J., Chen, K., Li, Y., and Li, L., "Combustion Synthesis of ZnSe with Strong Red Emission", *Materials and Design*, Vol. 97, pp. 33-44, 2016.
- Hutagalung, S. D., Eng, S. T., Ahmad, Z. A., Mat, I., and Wahab, Y., "From Selenate to Zinc Selenide Nanostructures Synthesized by Reduction Process", *Journal of Nuclear and Related Technologies*, Vol. 6, pp. 147-154, 2009.
- Xiong, Sh., Huang, Sh., Tang, A., and Teng, F., "Synthesis and Luminescence Properties of Water-Dispersible ZnSe Nanocrystals", *Materials Letters*, Vol. 29, pp. 5091-5094, 2007.
- Senthilkumar, K., Kalaivani, T., Kanagesan, S., and Balasubramanin, V., "Low Temperature Method for Synthesis of Starch-Capped ZnSe Nanoparticles and Its Characterization Studies", *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, pp. 114331-114334, 2012.
- Darroudi, M., Khandan Nasab, N., Salimizand, H., and Dehnad, A., "Green Synthesis and Antibacterial Activity of Zinc Selenide (ZnSe) Nanoparticles", *Nanomedicine Journal*, Vol. 6, No. 4, pp. 258-262, 2019.
- Helal, E. D., Dessouki, H. A., Nassar, M. Y., and Ahmed, I. S., "Preparation and Spectral Analysis of Nanosized ZnSe Particles", *Journal of Basic and Environmental Sciences*, Vol. 5, pp. 20-24, 2018.
- Mollaamin, F., Gharibe, S., and Monajjemi, M., "Synthesis of Various Nano and Micro ZnSe Morphologies by Using Hydrothermal Method", *International Journal of the Physical Sciences*, Vol. 6, pp. 1496-1500, 2011.
- Sobhani, A., and Salavati-Niasari, M., "Optimized Synthesis of ZnSe Nanocrystals by Hydrothermal Method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 27, pp. 293-303, 2016.
- Beshkar, F., Zinatloo-Ajabshir, S., Bagheri, S., and Salavati-Niasari, M., "Novel Preparation of Highly Photocatalytically Active Copper Chromite Nanostructured Material via a Simple Hydrothermal Route", *PLoS ONE* Vol. 12, No. 6, pp. 0-13, 2017.
- Rogach, A. L., *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots; Synthesis, Assembly and Application*, 2nd ed., Springer, New York, 2008.
- Razi, F., Zinatloo-Ajabshir, F., and Salavati-Niasari, M., "Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Ag₂ZnI₄/AgI Nanocomposites via a New Simple Hydrothermal Approach", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 225, pp. 645-651, 2017.
- Ding, Y. L., Bi, J. X., Du, B., Hu, X. Y., and Liu, F. T., "Aqueous Synthesis of Glutathione Capped ZnSe Nanocrystals: Synthesis and Optical Properties", *Materials Research Innovations*, Vol. 17, pp. 142-147, 2013.
- Zinatloo- Ajabshir, S., Mortazavi- Derazkola, S., and Salavati- Niasari, M., "Schiff-Base Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nd₂O₃ Nanostructures for Effective Photocatalytic Degradation of Eriochrome Black T Dye as Water Contaminant", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28, No. 23, pp. 17849-17859, 2017.
- Mortazavi- Derazkola, M., Zinatloo- Ajabshir, S., and Salavati- Niasari, M., "Facile Hydrothermal and Novel Preparation of Nanostructured Ho₂O₃ for Photodegradation of Eriochrome Black T Dye as Water Pollutant", *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, No. 3, pp. 747-754, 2017.
- Song, R., Liu, Y., and He, L., "Synthesis and Characterization of Mercaptoacetic Acid- Modified ZnO Nanoparticles", *Solid State Sciences*, Vol. 10, pp. 1563-1567, 2008.
- Saikia, K., Deb, P., and Kalita, E., "Facile Synthesis of Highly Luminescent ZnSe(S) Alloyed Quantum Dot for Biomedical Imaging", *Current Applied Physics*, Vol. 13, pp. 925-930, 2013.
- Xie, R., Li, L., Li, Y., Liu, L., Xiao, D., and Zhu, J., "Fe: ZnSe Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Surface Capping, and Optical Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 3314-3318, 2011.
- Xie, R., Zhang, X., Liu, H., and Sun, H., "Facile and Large-Scale Synthesis of Water-Soluble Fe:ZnSe Semiconductor Nanocrystals", *Materials Letters*, Vol. 100, pp. 47-50, 2013.
- Salem, A., Saion, E., Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Shaari, A. H., and Radiman, Sh. B., "Simple Synthesis of ZnSe Nanoparticles by Thermal Treatment and Their Characterization", *Results in Physics*, Vol. 7, pp. 1175-1180, 2017.
- Hai-qing, J., Jun, C., Zhi-min, L., and Xi, Y., "A Reduction Approach to Prepare ZnSe Nanocrystallites", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 419-422, 2006.
- Gharibe, S., Afshar, S., and Vafayi, L., "Development of a Hydrothermal Method to Synthesize Spherical ZnSe Nano Particles: Appropriate Templates for Hollow Nanostructures", *Chemical Society of Ethiopia*, Vol. 28, pp. 37-44, 2014.
- Murase, N., and Gao, M., "Preparation and Photoluminescence of Water-Dispersible ZnSe

- Nanocrystals”, *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 3898-3902, 2004.
25. Hernández, R., Rosendo, E., Romano-Trujillo, R., Oliva, A. I., García, G., Nieto, G., Díaz, T., Morales, C., Juárez, H., Pacio, M., and Galeazzi, R., “Colloidal Synthesis of ZnSe Nanoparticles at Room Temperature”, *Materials Letters*, Vol. 159, pp. 229-232, 2015.