

## ایجاد مورفولوژی‌های گوناگون نانوساختارهای کادمیم سلنید با تغییر حلال در روش سلووترمال

وحید ضرغامی<sup>۱</sup> و محمدرضا محمدی<sup>۲\*</sup>

### چکیده

در این پژوهش، نانوساختارهای کادمیم سلنید به روش سلووترمال سنتز شدند. هدف از این پژوهش، بررسی اثر نوع حلال بر مورفولوژی و ساختار کریستالی نانوساختارهای کادمیم سلنید حاصل از فرایند سلووترمال می‌باشد. مورفولوژی با استفاده از تصاویر FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی‌های گوناگونی شامل گلبیگی مانند در حضور اتانول آمین، ترکیبی از نانو ذرات و نانو میله‌ها در حضور تری اتیلن تترا آمین و نانو میله-هایی با طول متوسط یک میکرومتر در حضور اتیلن دی آمین حاصل گردید. نوع حلال اثری بر الگوی XRD گونه‌ها نداشته و در همه نمونه‌ها ساختار کریستالی به صورت ورتزیت می‌باشد. طیف FTIR، تشکیل نانو ساختارهای کادمیم سلنید را در همه حلال‌ها در محل پیک در حدود  $1380 \text{ cm}^{-1}$ ، نشان داد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم سلنید، سلووترمال، حلال، مورفولوژی، ساختار کریستالی.

۱- فارغ التحصیل کارشناسی مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

\*- نویسنده مسئول مقاله: mohammadi@sharif.edu

## پیشگفتار

در سال های اخیر پژوهش های گسترده ای در زمینه نانوکریستال های نیمه هادی های گروه II-VI انجام گرفته است. خواص اپتیکی، الکترونیکی ویژه این نیمه هادی در مقیاس نانو کاربردهای فراوانی را برای این گروه از مواد ایجاد کرده است. از جمله این مواد می توان به مواردی چون ZnO و BeO و ZnS و CdS و CdSe اشاره کرد [۱-۲]. از این بین CdSe به دلیل دارا بودن خواص اپتوالکترونیک، یکی از نیمه رساناهای مهم در ساخت سلول های خورشیدی نانوساختار می باشد. شکاف انرژی CdSe در دمای اتاق برابر با ۱/۷۵ eV می باشد [۳]. این مقدار انرژی در ناحیه فراسرخ قرار دارد و مقدار آن نزدیک طول موج های نور مرئی و نور قرمز است. به این دلیل این نیمه هادی نسبت به طول موج های ناحیه فراسرخ شفاف است.

هم چنین در پنجره دستگاه هایی که از اشعه مادون قرمز استفاده می کنند، مقدار شکاف انرژی (Eg) با دما (t) به صورت رابطه ۱ تغییر می کند [۴].

$$\frac{dE_g}{dt} = 4.6 \times 10^{-4} \quad \text{رابطه ۱}$$

برای تهیه نانوساختارهای CdSe روش های متعددی وجود دارد. از جمله این روش ها می توان به مواردی چون سونوشیمی، رسوبدهی الکتروشیمیایی، سل-ژل، میکرو و نانو امولسیون، هیدروترمال و سلووترمال و غیره اشاره کرد [۵-۷]. امروزه فرایند سلووترمال به یکی از روش های قابل اطمینان برای تولید انواع نانو ساختارها تبدیل شده است. مهمترین عاملی که بر خواص نانوساختارهای کادمیم سلنید اثرگذار می باشد مورفولوژی و ساختار کریستالی این مواد می باشد. یکی از مهمترین مزیت های فرایند سلووترمال راحتی کنترل مورفولوژی و ریزساختار می باشد. از جمله مهمترین عواملی که بر این فرایند موثر هستند مواردی چون حلال، دما و زمان، مقدار و نوع آغازگرها می باشند [۷]. برای انجام این فرایند خواص فیزیکی شیمیایی حلال به شدت موثر بوده و اغلب حلال هایی مورد استفاده قرار می گیرند که

خاصیت احیا کنندگی و یا ایجاد کنندگی کمپلکس داشته باشند [۸]. اثر حلال بدین شرح است که حلال های گوناگون با توجه به ترکیبی که با یون های مورد نظر ایجاد می کنند باعث ایجاد مورفولوژی های گوناگون می شوند. به عنوان مثال در فرایند تولید نانوساختارهای کادمیم سولفید (CdS) در اتیلن دی آمین ذرات به صورت نانو میله در می آیند. در دی اتیلن آمین ساختار کروی می شود. در پریدین اجزاء ذرات خاصی به خودش نگرفته است و ساختار جهت داری ایجاد نشده است و در ۱-۶ دی آمینوهگزن نانومیله حاصل گردیده است [۹].

دمای عملیات در فرایند سلووترمال بر اندازه-ی ذرات، مورفولوژی و درجه ی کریستالی شدن اثر زیادی دارد. معمولاً با افزایش دما اندازه ی ذرات بزرگ می شود و از نظر شکل، ذرات نامنظم و گوشه-دار می شوند. مقدار کریستالیتی ذرات نیز افزایش می یابد. در دمای پایین ساختار ظریف بوده و با افزایش دما ساختار خشن می شود. زمان نیز اثر مشابه دارد [۱۰] و هم چنین افزایش دما تا یک حدی باعث افزایش طول نانو وایرها می شود ولی اگر از یک حدی بالاتر برود منجر به رشد جانبی و ضخیم تر شدن وایرها می گردد [۱۱].

در این تحقیق به روش سلووترمال نانو ساختارهای کادمیم سلنید سنتز شده و اثر نوع حلال بر روی ساختار کریستالی و مورفولوژی گونه های به دست آمده بررسی شد.

## مواد و روش آزمایش

در این پژوهش، کادمیم استات  $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$  با درجه خلوص ۹۹ درصد (Fluka, USA)، دی اکسید سلنیم با درجه خلوص ۹۵/۵ درصد (Aldrich, UK) به ترتیب به عنوان شروع کننده های منبع کادمیم و سلنیم مورد استفاده قرار گرفتند. از حلال های اتانول آمین، تری اتیلن تترا آمین و اتیلن دی آمین با درجه خلوص ۹۵/۵ درصد (Merck, Germany) استفاده گردید.

$$D=0.9\lambda/B\cos\theta$$

رابطه ۲

که در این رابطه  $D$  قطر کریستالیت کروی،  $B$  پهناي پیک در نصف شدت ماکزیمم،  $\theta$  محل پیک و  $\lambda$  طول موج است.

در حضور اتانول آمین و تری اتیلن تترا آمین (شکل ۱-الف و ب) جهات دو پیک‌های مرتفع نانوساختارهای CdSe در  $2\theta=24.09$  درجه در راستای صفحه (100) و در  $2\theta=25.50$  درجه در راستای صفحه (002) می‌باشد. اندازه‌ی متوسط کریستالیت‌های کادمیم سلنید در حضور این حلال-ها مطابق رابطه شرر به ترتیب برابر با 16.5 و 30.2 نانومتر است. اعداد مربوط به اندازه‌ی کریستالیت‌ها، به‌وسیله نرم‌افزار تحلیل الگوهای پراش اشعه ایکس (Xpert High Score) به دست آمده‌اند. در حضور حلال اتیلن دی آمین (شکل ۱-ج) دو پیک مرتفع نانوساختارهای CdSe در  $2\theta=25.43$  درجه در راستای صفحه (002) و در  $2\theta=42.05$  درجه در راستای صفحه (110) می‌باشد و اندازه‌ی متوسط کریستالیت‌های کادمیم سلنید در حضور این حلال برابر با 63.4 نانومتر است. ناگفته نماند که در شکل‌های ۱-ب و ج برخی پیک‌های کوچک غیر از پیک‌های موجود در الگوی 00-008-0459 وجود دارد که ناشی از نویزهایی هستند که در کنار پیک‌های اصلی باعث شکست پیک اصلی شده‌اند و یا خود را به صورت پیک نشان داده‌اند چرا که ماده یا فاز دیگری در نرم‌افزار Xpert براساس پیک‌های حاصل در برخی مناطق از قبیل محدوده زاویه‌های ۲۳-۲۴ و ۴۱-۴۲ یافت نشد. در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM نانوساختارهای CdSe سنتز شده در حلال‌های اتانول آمین، اتیلن دی آمین و تری اتیلن تترا آمین در دمای ۱۸۰ سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود در حضور حلال اتانول آمین (شکل ۲-الف) ساختار گلبرگی مانند حاصل شده است که میله‌های نانویی با قطر متوسط ۹۵ نانومتر از یک نقطه جوانه زده‌اند و به سمت بیرون رشد کرده‌اند. در حضور حلال تری

در این آزمایش کادمیم استات (به مقدار ۰/۱۸۸ گرم) و سلنیم دی اکسید (به مقدار ۰/۰۷۵ گرم) را با مقدار مناسب از حلال مورد نظر مخلوط کرده حجم محلول به ۳۲ میلی لیتر رسانده و به مدت چند دقیقه (۵ الی ۱۰ دقیقه) بهم زده شد. سپس محلول به یک اتوکلاو ۴۵ میلی لیتری انتقال داده شد. اتوکلاو سیل شده و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس تا دمای اتاق به‌گونه عادی سرد شده و نهایتاً محصول سنتز شده را فیلتر کرده و با آب و اتانول چندین مرتبه شستشو داده و جدا می‌شود. جدول ۱ مشخصات نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

در این بررسی، نوع فاز کریستالی به‌وسیله آزمون پراش اشعه‌ی ایکس با استفاده از دستگاه Philips X'pert PW3020 و با تابش Cu K $\alpha$  تعیین گردید. مورفولوژی به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM JEOL 6340 مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده و اطمینان از تشکیل کادمیم سلنید از آزمایش طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR) به کمک دستگاه Bruker Optics Tensor 27 استفاده گردید.

## نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوساختارهای CdSe سنتز شده در حلال‌های اتانول آمین، اتیلن دی آمین و تری اتیلن تترا آمین در دمای ۱۸۰ سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت را نشان می‌دهد. در همه حالت‌ها ساختار ورتزیت بوده و مطابق با شماره کارت 00-008-0459: JPCDS می‌باشد که ثابت شبکه در آن برابر  $a=4.2990$  و  $c=7.0100$  آنگستروم می‌باشد. اندازه‌ی متوسط کریستالیت‌ها با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> که به صورت زیر تعریف می‌شود بدست می‌آید [۱۲]:

<sup>1</sup> - Scherrer

یک ویژگی مهم دیگر حلال ثابت دی الکتریک آن است و با توجه به اینکه شکل گیری نانوسیم ها و سایر ساختارهای یک بعدی نیاز به محیطی با پتانسیل الکتروشیمیایی بالا دارد که با غلظت بالای مونومر به دست می آید. در حالی که حلال ثابت دی الکتریک بالایی دارد اشباع یونی که منتج به رشد نانوساختارها می شود به کندی رخ می دهد و در این حالت رشد تعادلی کریستال را که به صورت کروی است خواهیم داشت. به احتمال زیاد به این دلیل که آب ثابت دی الکتریک بالایی دارد در فرایند هیدروترمال اغلب ساختار به صورت ذرات کروی می شود. اما وقتی که ثابت دی الکتریک حلال کم باشد، اشباع یونی بمنظور شروع رشد به آسانی اتفاق می افتد. در نتیجه رشد غیر تعادلی و ان ایزوتروپیک کریستال چون ساختارهای تک بعدی در حلال هایی مثل اتانول آمین، اتیلن دی آمین و تری اتیلن تترا آمین توجیه می گردد که به ترتیب در این حلال ها ثابت دی الکتریک رو به افزایش است [۱۵].

برای بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده از آزمایش FTIR استفاده گردید. طیف یکسانی برای همه نمونه ها حاصل شد. به طور معمول در طیف FTIR کادمیم سلنید در محلول های آلی پیک های ذیل در مراجع ذکر شده اند [۱۶-۱۷]. پیک در حدود  $3200 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوندهای O-H است. پیک در حدود  $2900 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوندهای C-H است. پیک در حدود  $1650 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوندهای N-H است. پیک در حدود  $1050 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوندهای  $\text{CH}_2$  است. پیک در حدود  $850 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوندهای N-H مارپیچی شکل است. نهایتاً پیک در حدود  $1380 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوندهای  $\text{NO}_2$  است که این پیک در طیف FTIR محلول قبل از انجام واکنش مشاهده نمی شود. لذا وجود این پیک طیف FTIR نمایان گر تشکیل نانوساختارهای CdSe است [۱۶-۱۷]. شکل ۳ طیف FTIR نانوساختارهای CdSe را که در حضور اتانول آمین خالص با آغازگرهای کادمیم

اتیلن تترا آمین (شکل ۲-ب) به ساختاری مرکب از نانومیله های کوتاه و نانو ذرات دست پیدا کرده که اندازه متوسط ذرات ۶۵ نانومتر و نانو میله ها دارای طول متوسط ۱۷۰ نانومتر و قطر متوسط ۶۰ نانومتر می باشند. در حضور حلال اتیلن دی آمین (شکل ۲-ج) به ساختار نانو میله دست یافته که قطرشان به طور متوسط برابر ۸۰ نانومتر و طولشان حدود یک میکرومتر می باشد. هم چنین در این مورفولوژی در برخی مناطق نانو ذرات نیز تشکیل شده اند.

هنوز مکانیزم دقیق جوانه زنی و رشد در این فرایند شناخته نشده است و تفاسیر گوناگونی در مورد نحوه ی شکل گیری نانوساختارها وجود دارد، اما به گونه کلی واکنش هایی که در این فرایند اتفاق می افتند به ۵ نوع زیر تقسیم می شوند [۱۳]:

- ۱) اکسایش - کاهش
- ۲) هیدرولیز<sup>۱</sup>
- ۳) ترمولیز<sup>۲</sup>
- ۴) تشکیل کمپلکس
- ۵) واکنش تشکیل محصول

به گونه ی کلی شکل نانوکریستال ها به وسیله انرژی های سطحی ناشی از وجه های کریستالی تعیین می شود. در حالت تعادلی نانوکریستال ها دارای پیوندهای سطحی بوده و کمترین انرژی سطحی را دارند. هم چنین شکل نانوکریستال می تواند به عنوان تابعی از سرعت رشد در نظر گرفته شود، با توجه به این نکته که صفحاتی که بیشترین سرعت رشد را دارند در صفحات محصول نیز حاضر می شوند. با استفاده از این بحث می توان نتیجه گرفت که حلال مناسب و هم چنین ترکیب حلال های گوناگون و استفاده از تسطیح کننده های مناسب می تواند در کنترل مورفولوژی اثر گذار باشد [۱۴].

<sup>1</sup> - hydrolysis

<sup>2</sup> - thermolysis

- “Preparation and characterization of cadmium sulfide nanorods by novelsolvothermal method”, *Materials Letters*, 62: P.1993-1995, 2008
- N. C. Greenham, X. Peng, and A. P. Alivisatos, “Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity”, *Phys. Rev. B*, 54: P.17628–17637, 1996
  - V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, “Light-emitting diodes made from cadmium selenide-nanocrystals and a semiconducting polymer”, *Nature*, 370: P.354-357, 1994
  - X. Liua, P. Peng, J. Ma, and W. Zheng, “Preparation of novel CdSe microstructure by modified hydrothermal method”, *Materials Letters*, 63: P. 673-675, 2009
  - F. Xue, H. Li, Y. Zhu, Sh. Xiong, X. Zhang, T. Wang, X. Liang, and Y. Qian, “Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of BiPO<sub>4</sub> nano-cocoons and nanorods with different phases”, *Journal of Solid State Chemistry*, 182: P.1396–1400, 2009
  - K. Byrappa, and M. Yoshimura, “Handbook of hydrothermal technology”, Noyes publishers, New Jersey, 2001.
  - Y. Li, H. Liao, Y. Fan, L. Li, and Y. Qian, “A solvothermal synthetic route to CdE(E = S, Se) semiconductor nanocrystalline”, *Materials Chemistry and Physics* 58: P.87-89, 1999
  - Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, and Y. Qian, “Solvothermal elemental direct reaction to CdE(E= S, Se, Te) semiconductor nanorod”, *Inorg. Chem.*, 38: P.1382-1387, 1999
  - J. Yang, C. Xue, Sh. Yu, and J. Zeng, “General synthesis of semiconductor chalcogenide nanorods by using the monodentate ligand n-butylamine as a shape controller”, 1145: P. 4891-4894, 2002

استات و سلنیم دی اکسید در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد در مدت ۱۸ ساعت سنتز شده‌اند، نشان می‌دهد. در این طیف باند حاصل در  $3298\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوند O-H است. باند حاصل در  $2970$  و  $2878\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوند C-H است. باند حاصل در  $1666\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوند N-H است. باند حاصل در  $1045\text{ cm}^{-1}$  و  $1088\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوند CH<sub>2</sub> است. باند حاصل در  $880\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوند N-H مارپیچی شکل است. باند حاصل در  $1381\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش پیوند NO<sub>2</sub>- و نشانگر تشکیل نانوکریستال‌های CdSe است.

### نتیجه گیری

در هر سه حلال‌های اتانول آمین، تری اتیلن تترا آمین و اتیلن دی آمین ساختار کریستالی کادمیم سلنید سنتز شده ورتزیت بود. تغییری که در ساختارهای کریستالی موجود مشهود بود مربوط به متفاوت بودن پیک‌های مرتفع در اتیلن دی آمین با بقیه می‌باشد. کمترین اندازه متوسط کریستالیت‌های کادمیم سلنید در حضور اتانول آمین مطابق رابطه شرر برابر با 16.5 نانو متر به دست آمد. مورفولوژی-های گوناگون گلبرگی مانند در حضور اتانول آمین، ترکیبی از نانو ذرات و نانو میله‌ها در حضور تری-اتیلن تترا آمین و نانو میله‌هایی با طول متوسط یک میکرومتر در ضمن استفاده از اتیلن دی آمین حاصل گردید. مورفولوژی‌های گوناگون به دلیل تفاوت در ثابت دی الکتریک حلال‌ها به دست آمده است. نهایتاً طیف FTIR تشکیل نانو کریستال‌های کادمیم سلنید را در هر یک از حلال‌ها در محل پیک در حدود  $1380\text{ cm}^{-1}$ ، نشان داد.

### References

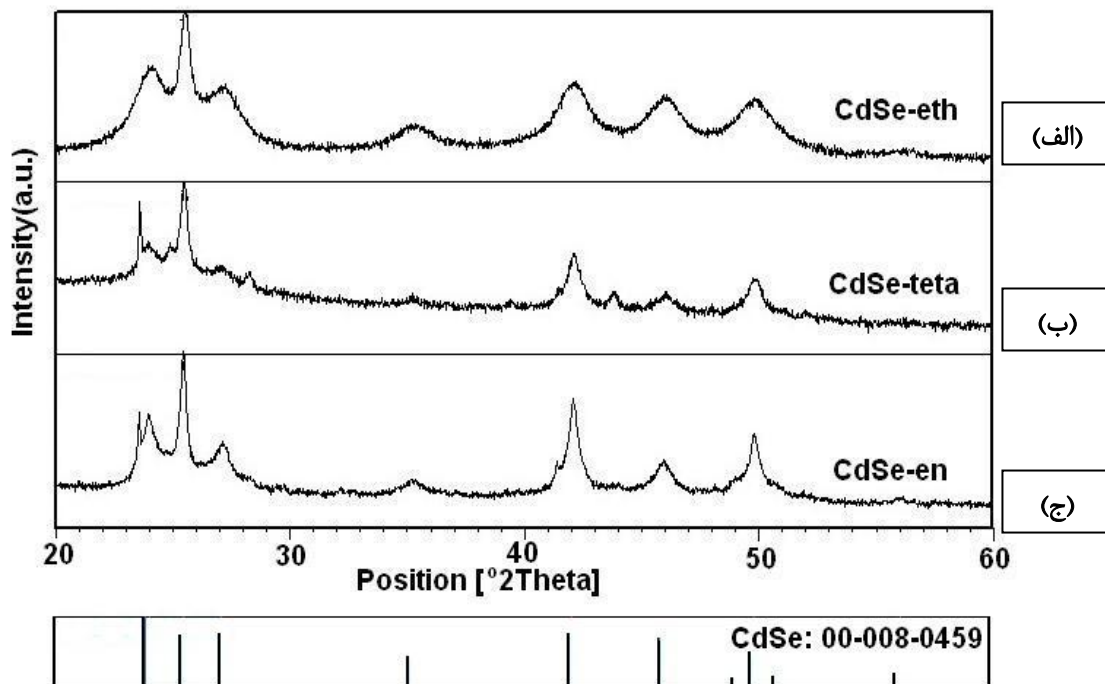
- Y. Xie, W.Z. Wang, and Y.T. Qian, “Solvothermal Route to Nanocrystalline CdSe, *Journal of Solid State Chemistry*”, 147: P.82-84, 1999
- M. Maleki, Sh. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh, and M.S. Ghamsari,

- nanowires”, *Nanotechnology* 17: P. S313–S320, 2006.
15. W. Qingqing, X. Gany, and H. Gaorong, "Solvothelmal synthesis of CdS nanorod Semicinductor", *Chemistry of materials*", 45: P. 102301-2303, 1998.
  16. G. Socrates, "Infrared characteristics group frequencies: Table and charts", England: John Wiley & Sons, New York, 1994.
  17. J. Yanga, Ch. Zanga, G. Wangb, G. Xua, and X. Chenga, "Synthesis of CdSe microspheres via solvothelmal process in a mixed solution", *Journal of Alloys and Compounds*, 495: P. 158–161, 2010
  11. D. Xu, "Solvothelmal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol", *journal physics chemistry b*, 146: P. 14344-14349, 2005
  12. C.N.R.Rao, A.Muller, and A.K.Cheetam, "The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications", Wiley-vch, Weinheim, 2005.
  13. G. Demazeau, "Solvothelmal reactions: an original route for the synthesis of novel materials", *J. Mater. Sci.* 43: P. 2104–2114, 2008.
  14. G. Zou, H. Li, Y. Zhang, K Xiong, and Yi Qian, "Solvothelmal /hydrothelmal route to semiconductor

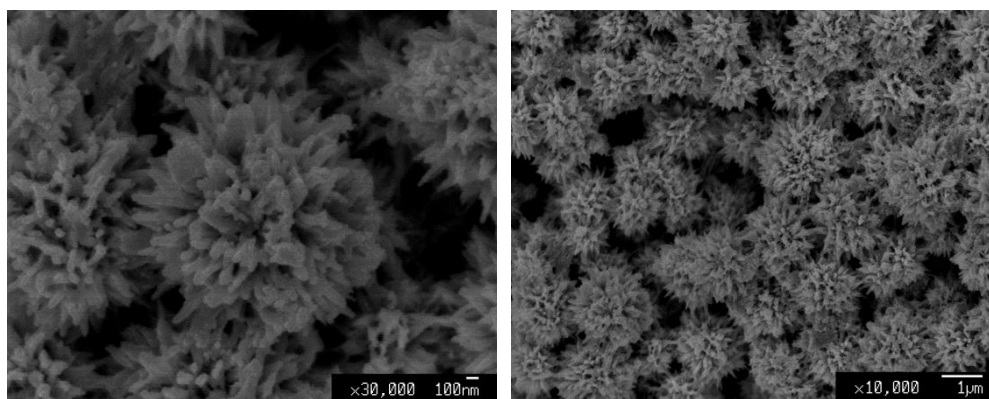
## پیوست‌ها

جدول ۱. مشخصات نمونه‌های کادمیم سانیید سنتز شده با روش سلوترمال در حضور حلال‌های گوناگون.

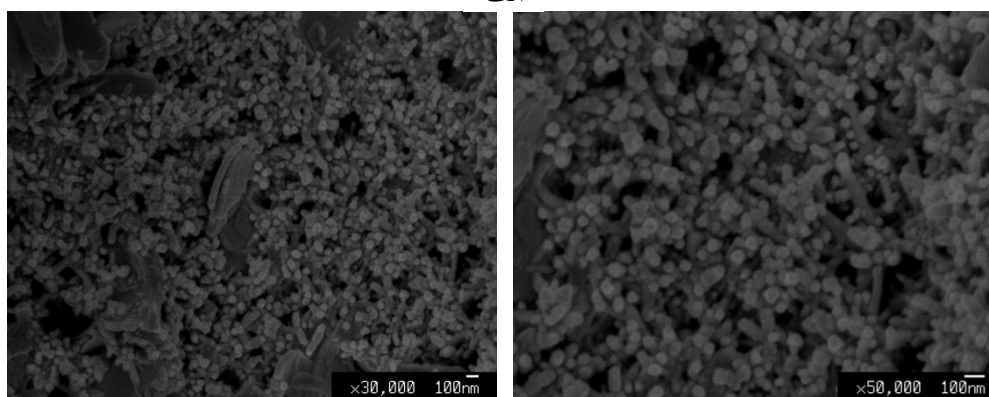
اسم نمونه	منبع Cd	منبع Se	حلال
CdSe-eth	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{SeO}_2$	اتانول آمین
CdSe-teta	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{SeO}_2$	تری اتیلن تترا آمین
CdSe-en	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{SeO}_2$	اتیلن دی آمین



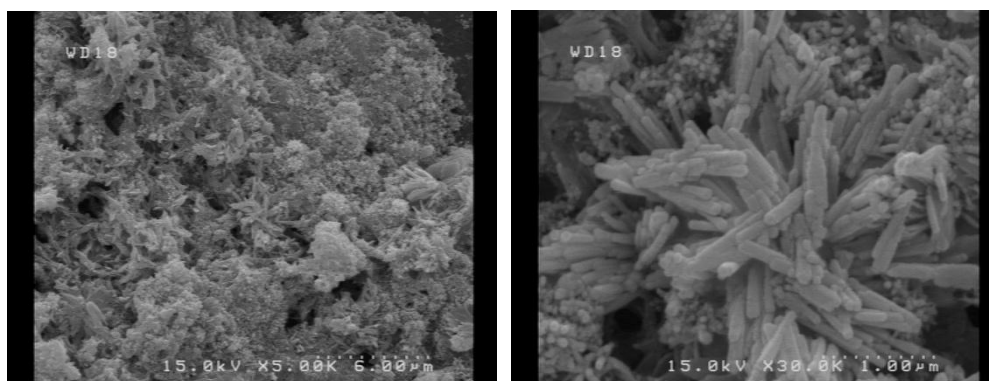
شکل ۱: الگوی XRD نانوساختارهای CdSe سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸ ساعت در حلال‌های گوناگون (الف) CdSe-eth، (ب) CdSe-teta، (ج) CdSe-en.



الف



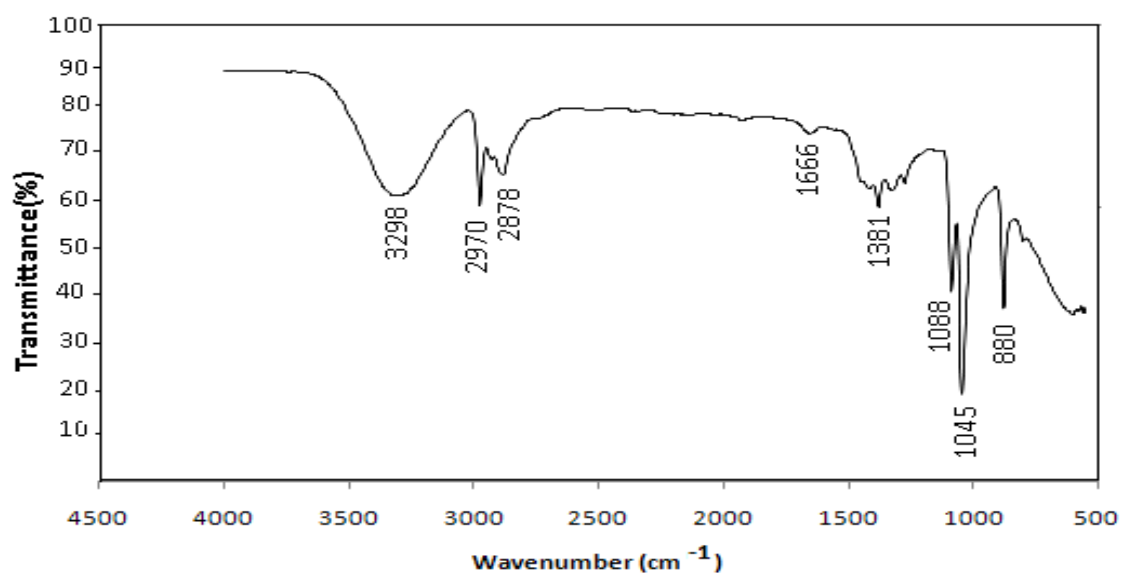
ب



ج

شکل ۲: تصاویر FE-SEM نانوساختارهای CdSe سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸ ساعت در حلال های گوناگون:  
 الف) اتانول آمین، ب) تری اتیلن تترا آمین، ج) اتیلن دی آمین.





شکل ۳: طیف FTIR نانوساختارهای CdSe سنتز شده در حضور اتانول آمین خالص با آغازگرهای کادمیم استات و سلنیم دی اکسید در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت.

