

KİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ ÜSULU İLƏ ZnSe NANO VƏ MİKRO HİSSƏCİKLƏRİNİN SİNTEZİ

E.F. NƏSİROV

*Fizika Problemləri ETİ, Bakı Dövlət Universiteti,
Z. Xəlilov küçəsi, 23, AZ-1148 Bakı, Azərbaycan
e-mail: elshan.nasirov@bsu.edu.az*

Hazırkı işdə, aşağı temperaturda ZnSe nanohissəciklərinin istehsalı üçün sadə və ucuz çökdürmə prosesinin təsviri təqdim edilmişdir. Biz müxtəlif ZnSe nanostruktur nümunələrini kationik səthi aktiv maddə olaraq setilpiridinium xlorid (SPX) həll olunmuş məhluldan kimyəvi çökdürmə üsulu ilə hazırlamışıq. Hazırlanan nümunələr skanedici elektron mikroskopu (SEM) və rentgen diffraksiyası (XRD) təhlili ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiqat məlumatları göstərir ki, biz Zn mənbəyini dəyişdirməklə nanostrukturlaşdırılmış nümunələrin forma və ölçülərini idarə edə bilərik. Sferik hissəciklər sink xlorid, mikroçubuqlar şəklində olanlar isə sink asetat məhlulundan əldə edilir. Bütün nümunələr kubik struktura malikdir. Məlum olmuşdur ki, Se mənbəyi hissəciklərin morfoloqiyasına təsir etmir. Nanohissəciklərin ölçüsü Scherrer düsturu ilə hesablanmışdır və 20 ilə 30nm arasında dəyişir.

Açar sözlər: Nanohissəciklər, SPX, nanokürə, kimyəvi çökdürmə, morfoloqiya.

PACS: 71.55Gs, 78.55.-m, 81.10.-h

GİRİŞ.

Bir çox müəlliflərin fikrincə, nanostruktur materiallar müxtəlif üsullarla sintez edilə bilər. Bu üsullardan biri müxtəlif məhlullardan kimyəvi çökdürmə metodudur. Kimyəvi çökdürmə ən çox istifadə olunan və idarə oluna bilən metoddur. Buna görə də bu metod sadə və səmərəli hesab edilir.

Ölçüləri idarə olunan, bu ölçülərə və morfoloqiya görə təhlil edilmə imkanına malik olan nanoölçülü materialların hazırlanması həmişə potensial əhəmiyyət kəsb edir. Bundan başqa, nanostruktur materiallar fiziki-kimyəvi xassələrinin unikallığına görə geniş tədqiq edilmişlər. Bu nanostruktur materiallar daha çox opto-elektronik və flüoresent cihazlar və günəş batareyalarında tətbiq üçün istifadə olunurlar [1, 4].

A^{II}B^{VI} qrupunun əsas ikiqat yarımkeçirici birləşmələrindən biri olan ZnSe, otaq temperaturunda qadagın edilmiş zonanın eni 2,7 eV bərabər olan material kimi qısa dalğalı lazerlər və digər fotoelektron qurğular (göy-yaşıl lazerlər və infraqırmızı lazer mənbələri) üçün geniş tətbiq edilə bilər [1, 3, 5-7]. Məlumdur ki, kiçik ölçülərə və bu ölçülərə görə paylama imkanına malik olmaq nanostruktur materialların fiziki-kimyəvi xassələrinin təyin edilməsində vacib rol oynayır [8, 9]. Ölçülərə görə paylamayı idarə etmək çox çətin məsələdir. Bu da qırmızı fotoluminessensiyanın geniş və dərin yerdəyişməsinə səbəb olur. Deməli, monodispers ZnSe nanohissəciklərinin [10] alınması üçün yeni yanaşmaların işlənilməsinə ehtiyac yaranır.

Molekulyar – şüa epitaksiyası, buxar fazasından metal-orqanik kimyəvi çökdürmə və metal-orqanik buxarfazalı epitaksiya kimi müxtəlif metodlar ZnSe nanozərrəciklərin əldə edilməsində istifadə olunmuşdur [1, 2, 4, 6]. Son zamanlar solvatermik metod alçaq temperaturalarda nanoborular, nanoçubuqlar və nano-naqillər kimi müxtəlif nanostrukturların sintezində istifadə edilmişdir [8, 11]. Solvatermik prosesin üstünlüyü onun alçaq temperatur və təzyiqlərdə aparılmasındadır [4], lakin üzvi həlledicilər ətraf mühit üçün

ziyanlıdır. Deməli, qeyri-toksik həlledicilərdən istifadə etmək zəruridir. ZnSe nanostrukturların hazırlanması üçün həmçinin müxtəlif hidrotermal proseslər işlənilib hazırlanmışdır [8].

Təqdim olunan işdə müxtəlif temperaturalarda başlanğıc materialların mənbələrinin dəyişdirilməsi və setilpiridinium xlorid (SPX) kationlu səthi – aktiv maddənin istifadə edilməsi yolu ilə ZnSe ikiqat birləşməsinin mikrodənəciklərinin və nanokürələrinin məhluldan kimyəvi çökdürülməsi və alınan nümunələrin təhlili təsvir edilmişdir. Aparılan tədqiqatların məqsədi başlanğıc materialların mənbəyinin və SPX – nin ZnSe nanostrukturun morfoloqiyasına təsirini qiymətləndirməkdir. Son tədqiqatlara ZnSe nümunələrinin hazırlanma metodları, struktur və morfoloji analizi daxildir.

EKSPERİMENT.

Bütün reagentlər xüsusi kimyəvi təmiz maddələr olaraq “Merck” kompaniyasından əldə edilmişdir. ZnSe birləşməsinin nanohissəciklərini sintez etmək üçün ilkin reagentlərdən məhlullar otaq temperaturunda hazırlanır. 99 mM ZnCl₂ – in hazırlanmış məhluluna 2,2 q SPX əlavə edilir. Bidistill edilmiş su vasitəsi ilə məhlulun həcmi 50 ml –ə çatdırılır. Məhlul qabarmaq üçün otaq temperaturunda 24 saat saxlanılır. Sonra bu məhlul 60°C qədər qızdırılıb, 2 saat ərzində qarışdırılır. Nəticədə özlü, şəffaf məhlul alınır. Qarışdırılma zamanı məhlula mütəmadi olaraq 1 ml hidroselenid damcı-damcı əlavə edilir. Reaksiya qurtardıqdan sonra məhlul olan qab avtoklava qoyulur, hermetikləşdirilir və 170°C-də 6 saat saxlanılır. Sistem otaq temperaturuna qədər soyuduqdan sonra alınan məhsul sentrifugada ayrılır, əvvəlcə təmiz etanol vasitəsi ilə, sonra isə deionizə olunmuş su ilə yuyulur. Yuyulma prosesindən sonra nümunələr 10 saat ərzində 60°C temperaturda, vakuumda qurudulur.

Nanostrukturların morfoloqiyası emissiyalı skan edən (CƏM, Philips – XL 30) elektron mikroskopu vasitəsi ilə müşahidə edilmişdir. Təmizləndikdən son-

ra hissəciklərin ölçüləri və alınan şəkillərin kristallik fazaları CuK şüalanmaya malik FK – 60 04 ($\lambda=1,54\text{Å}$) və 35 kV, 20 mA tənzimlənmə ilə (XRD) rentgen şüalarının diffraksiyası metodu vasitəsi ilə tədqiq edilmişlər.

TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR.

ZnSe nanostrukturuların rentgenoqramları şəkil 1-də nümayiş etdirilmişdir. Bütün maksimumları Zn- in kubik qarışığı üçün indeksləşdirmək olur (JCPDC № 05-0522, $a=5,667\text{ Å}$). Rentgenoqramlarda heç bir başqa kristallik faza müşahidə olunmur. Üç ən güclü əks edilmiş 111, 220 və 311 parametrləri nanohissəciklərin ölçülərinin Debay-Şerrer düsturu və qəfəs sabitləri vasitəsi ilə təyində istifadə edilərək nanohissəciklərin orta ölçüləri və qəfəs sabitləri dəqiqləşdirilmişdir. Hissəciklərin orta ölçüləri: 20-dən 30nm qədərdir. Yəni, başlanğıc material hissəciklərin ölçülərinin təyində önəmli rol oynayır. Bu göstəricilər nanohissəciklərin qəfəs parametrlərinin kristallik ZnSe-nin həcmi parametrlərindən kiçik olduğunu nümayiş etdirir.

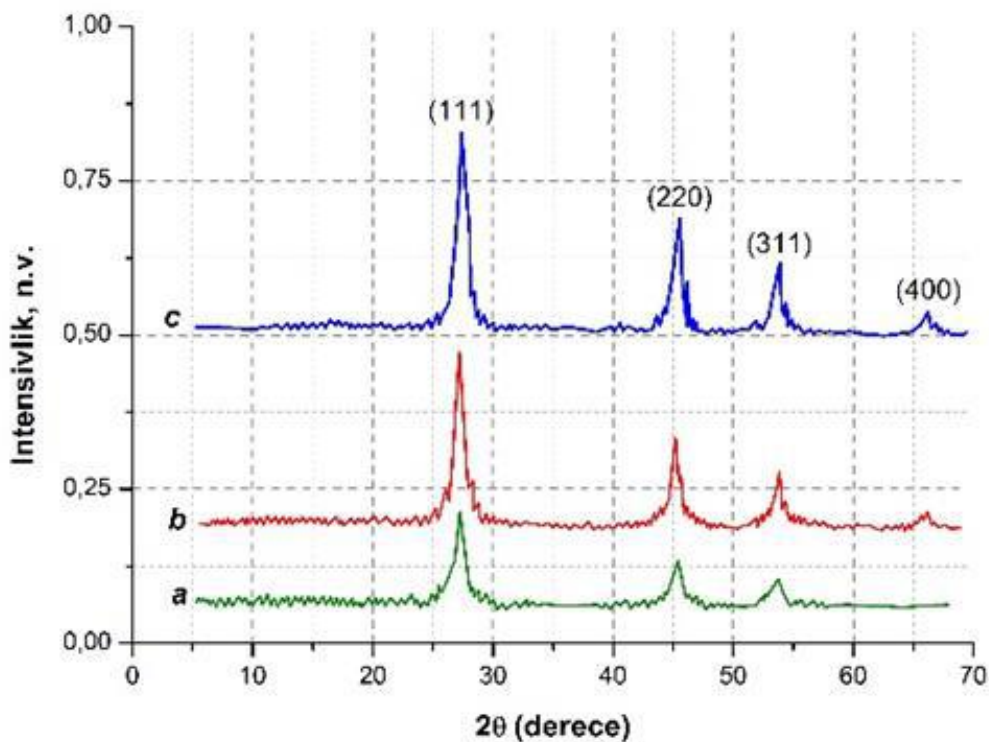
Bəzi müəlliflərin fikrinə görə, hazırlanmış nanohissəciklərin əksəriyyətində qəfəs sabitləri hissəciklərin ölçüsünün azalması ilə azalır [4,12,13].

Nümunələrin morfoloqiyası CƏM vasitəsi ilə müşahidə olunmuşdur. Zn mənbəyi kimi istifadə edilən ZnCl_2 duzu vasitəsi ilə sintez olunmuş məhsulların CƏM vasitəsi ilə tədqiqat nəticələri şəkil 2-də (a) nümayiş etdirilmişdir. Bu şəkillər məhsulların sferik olduğunu göstərir. Həmçinin, görmək olur ki, bütün məhsullarda ölçülərə görə paylanma mövcuddur. (Zn / Se=1) olduqda, ZnSe - ə görə hissəciklərin paylanması

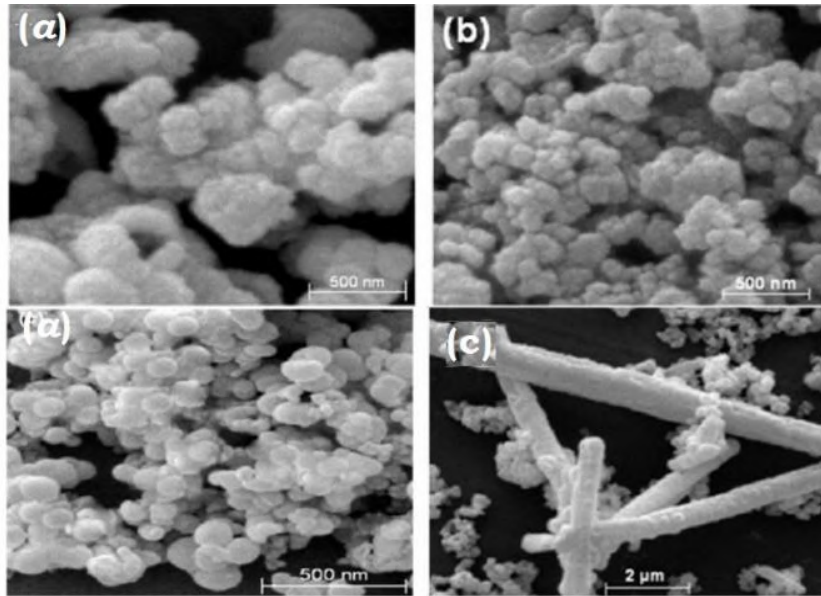
dar olur və unimodel normal paylanma ilə yaxşı uzlaşır [12]. Bu darlıq avtoklava qoyulmadan əvvəl ultrasəs tətbiqi ilə bağlı effektlə əlaqədar ola bilər.

CƏM müşahidələri göstərir ki, SPX səthi – aktiv maddə vasitəsi ilə hazırlanan nümunə (şəkil 2, b) demək olar ki, monodispersdir. Buna səbəb qeyri-üzvi nüvənin səthi-aktiv maddə ilə örtülməsidir. Bu da nanohissəciyin aqreqasiyasının qarşısını alır. Sübut edilmişdir ki, səthi-aktiv maddə iştirakı ilə nanohissəciklərin aqreqasiyasının qarşısının alınması səthi-aktiv maddə uzun və şəhələnmiş zəncirvari quruluşlu struktura malik olduqda daha effektiv olur [8, 14]. Şəkil 2(c)-də Zn mənbəsi kimi sink -asetat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ istifadə edilən məhlullardan sintez olunmuş məhsulların CƏM təsviri nümayiş etdirilmişdir. Şəkil 2 (c) aydın göstərir ki, səthi-aktiv maddə iştirakı olmadan hazırlanmış məhsullar müəyyən miqdarda sferik nanohissəciklərdən təşkil edilmiş mikro zərrəciklərdən ibarət olur. Təmiz ZnSe mikroçubuqları reaksiyanın temperaturunun və aparılma müddətinin artması ilə əldə edilir.

Tədqiqat nəticələrinə görə məlum olur ki, Zn mənbəyi kimi $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ istifadə etməklə alınmış ZnSe nümunələri mikrodənəciklər şəklində olur. Bundan başqa, aydınlaşdırılmışdır ki, Se mənbəyi ZnSe morfoloqiyasına təsir etmir. Şəkil 2 (b)-dən görünür ki, SPX səthi-aktiv maddə vasitəsi ilə hazırlanan ZnSe hissəcikləri sferik olur. Alınmış nəticələr bir daha göstərir ki, səthi-aktiv maddənin mövcudluğu mikrodənəcikli strukturlu ZnSe yaranmasının qarşısını alır. Hazırlanmış nümunələrin energetik-dispers rentgen analizi (EDAX) göstərir ki, ZnSe strukturunun bütün nümunələr üçün Zn və Se-nin nisbəti 1:1-dir.



Şəkil 1. ZnSe nanostrukturularının rentgenoqramları: a-nümunə 1 (ZnCl_2 ilə), b-nümunə 2 (ZnCl_2 və SPX ilə), c-nümunə 3 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ və SPX ilə)



Şəkil 2. ZnSe nanostrukturlarının SEM şəkilləri: *a*-nümunə 1 (ZnCl₂ ilə), *b*-nümunə 2 (ZnCl₂ və SPX ilə), *c*-nümunə 3 (Zn(CH₃CO₂)₂ · 2H₂O və SPX ilə)

NƏTİCƏ.

ZnSe nanostruktur nümunələri məhlullardan kimyəvi çökdürmə vasitəsi ilə alınmışdır. Səthi-aktiv maddə olaraq setilpiridinim-xloridin, həmçinin Se və Zn mənbələrinin alınmış ZnSe hissəciklərinin struktur morfolojiyasına təsiri öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr göstərir ki, ZnCl₂-dan alınmış ZnSe nanohissəcikləri

sferik formaya malik olur. Zn mənbəyi kimi sinkasetatdan Zn(CH₃CO₂)₂ · 2H₂O istifadə edildikdə isə mikrodənəcik forması şəklində olur. Tədqiqat nəticələri göstərir ki, Se mənbəyi ZnSe hissəciklərinin morfolojiyasına təsir etmir. Aydınlaşdırılmışdır ki, SPX səthi-aktiv maddənin iştirakı mikrodənəcik strukturunda formalaşmış ZnSe nümunələrinin yaranmasının qarşısını alır.

- | | |
|--|---|
| [1] J. Jang, G. Wang, H. Liu, J. Park, X. Chen. Chem. Phys. Mater., 2009, 115: 204-208. | [9] Z. Lei, X. Wei, S. Bi, R. He. Mater. Lett., 2008, 62: 3694-3696. |
| [2] İ.K. Əl-Zavavi, A.M. El-Şabani. J. Solids., 2004, 27: 223. | [10] A.C. Deshpande, S.B. Singh, M.K. Abyaneh, R. Pasricha, S.K. Kulkarin. Mater. Lett., 2008, 62: 3803-3805. |
| [3] S. Jana, İ.C. Baek, M.A. Lim, S.İ. Seok. J. Colloid Interface Sci., 2008, 322: 437- 477. | [11] K.B. Tang, Y.T. Qian, J.H. Zeng, X.G. Yang. Adv. Mater., 2003, 15: 448-450. |
| [4] M. Monajjemi, M.T. Baei, F. Mollaamin. J. Inorganic Chem., 2008, 53: 1430-1437. | [12] F. Zhang, S.W. Chan, H.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman. Appl. Fizik. Lett., 2002, 80: 127-129. |
| [5] Y. Jiao, D. Yu, Z. Wang, K. Tang, X. Sun. Mater. Lett., 2007, 61: 1541-1543. | [13] H. Gon, H. Huang, M. Wang, K. Liu. Ceram. İnl., 2007, 33: 1381-1384. |
| [6] C.L. Cheng, Y.F. Chen. Chem. Phys., 2009, 115: 158-160. | [14] W.C.H. Choy, S. Xiong, Y. Sun. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42: 125410, (6pp). |
| [7] C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, W. Yu, Y. Qian. Nanotechnol., 2005, 16: 551-554. | |
| [8] M. Monajjemi, M. Xalidə, M. Tadayonpour, F. Mollaamin. J. Nanosci, 2010, 9: 517-529. | |

E.F. Nasirov

SYNTHESIS OF VARIOUS ZnSe NANO- AND MICRO-PARTICLES BY CHEMICAL DEPOSITION METHOD

In present work the description of a simple and inexpensive deposition process for the production of ZnSe nanoparticles at low temperature is presented. The various nanostructured patterns were prepared using chemical deposition from solution with cetylpyridinium chloride (CPC) as cationic surface-active substance. The fabricated patterns were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) analysis. Investigation data showed that by changing Zn source we can control shape and sizes of the nanostructured patterns. Spherical particles are obtained from solution with zinc chloride and microtubules with zinc acetate. All samples have the structure of zinc blende. The morphology of particles does not depend on selenium source. The size of nanoparticles was calculated and found from 20 to 30nm.

Э.Ф. Насиров

**СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ НАНО- И МИКРО- ЧАСТИЦ ZnSe МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА**

В настоящей работе представлено описание простого и недорогого процесса осаждения для получения наночастиц ZnSe при низкой температуре. Мы подготовили различные наноструктуры ZnSe, используя химическое осаждение из раствора с хлоридом цетилпиридиния (ЦПХ) в качестве катионного поверхностно-активного вещества. Изготовленные образцы были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа (XRD). Данные исследования показали, что, изменяя источник Zn, мы можем контролировать размеры и форму наноструктурированных структур. Сферические частицы получают из раствора с хлоридом цинка, а микротрубочки получают из раствора с ацетатом цинка. Все образцы имеют структуру цинковой обманки. Источник Se не влияет на морфологию частиц. Размер наночастиц оценивался по уравнению Шеррера и составлял от 20 до 30 нм.

Qəbul olunma tarixi: 18.07.2019