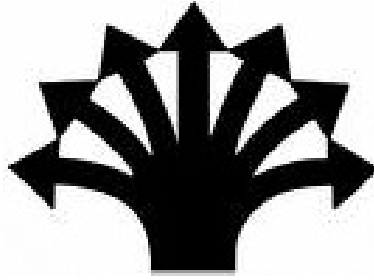


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه مواد و انرژی

رساله دکتری رشته مهندسی مواد

موضوع

سنتز نانوذرات ZnS با استفاده از الگوها و پوشش‌های پلیمری یا سیلیسی و بررسی خواص

نورتابی آن در حضور دوپنت‌های مختلف

استادان راهنما:

دکتر تورج عبادزاده – دکتر علی اکبر یوسفی

استادان مشاور:

دکتر ملیحه پیشوایی – دکتر احسان مرزبان راد

نگارنده:

امیر مسعود اعرابی

سال تحصیلی ۱۳۹۰ – ۱۳۹۱



پژوهشگاه مواد و انرژی
مدیریت تحصیلات تکمیلی

به نام خدا
صورتجلسه ارزیابی نهایی دفاع
از رساله دکترا

شماره:
تاریخ:

شماره دانشجویی:
تاریخ دفاعیه: ۱۳۹۰/۱۱/۲۴

نام: امیرمسعود
رشته: مهندسی مواد
نام خانوادگی: اهرایی

موضوع رساله: سنتز نانوذرات ZnS با استفاده از الگوهای پلیمری یا سیلیسی و بررسی خواص نوری آن در حضور دوپنت های مختلف

واحد: ۲۲
نمره رساله به عدد: ۱۹,۷۵
به حروف: نوزده و هفتاد و پنج صدم
درجه ارزشیابی: عالی

استادان راهنما:

نام و نام خانوادگی: دکتر تورج عبادزاده
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از پژوهشگاه مواد و انرژی

نام و نام خانوادگی: دکتر علی اکبر یوسفی
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از پژوهشگاه پلیمر

استادان مشاور:

نام و نام خانوادگی: دکتر ملیحه پیشوایی
رتبه دانشگاهی: استادیار
از پژوهشگاه صنایع رنگ

نام و نام خانوادگی: دکتر احسان مرزبان راد
رتبه دانشگاهی: استادیار
از پژوهشگاه مواد و انرژی

استادان مدعو:

نام و نام خانوادگی: دکتر امیر ارشادلنگرودی
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از پژوهشگاه پلیمر

نام و نام خانوادگی: دکتر حمیدرضا رضایی
رتبه دانشگاهی: استاد
از دانشگاه علم و صنعت ایران

نام و نام خانوادگی: دکتر اصغر کاظم زاده
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از پژوهشگاه مواد و انرژی

نام و نام خانوادگی: دکتر فریدون علیخانی حصاری
رتبه دانشگاهی: استادیار
از پژوهشگاه مواد و انرژی

نماینده تحصیلات تکمیلی:

نام و نام خانوادگی: دکتر محمد پازوکی
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از پژوهشگاه مواد و انرژی

تقدیم بہ

بہسرم شہرین

و دخترم ہدیہ

تشکر و قدردانی

در گام اول، دست نیاز به سوی خالق بی‌نیاز بلند نموده و صمیمانه از تک تک موهبت‌های بی‌دریغ خداوند متعال سپاسگزاری می‌کنم.

در ابتدا لازم می‌دانم از اساتید عزیزم دکتر علی اکبر یوسفی، دکتر تورج عبادزاده، دکتر ملیحه پیشوایی و دکتر احسان مرزبان راد کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. هرآنچه دستاورد در مدت سه سال و نیم فعالیت مستمر در این پروژه حاصل آمده، ثمره همدلی و همراهی اساتید بزرگوار بوده است.

لازم می‌دانم تشکر ویژه خود را مجدداً به دکتر علی اکبر یوسفی تقدیم کنم که به عنوان همراهی مهربان در دوره تحصیلی دکتری هم به عنوان ریاست پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ و هم در کسوت استاد راهنما، الگوی اینجانب در پشتکار علمی و عملی بوده‌اند.

از دکتر فرهود نجفی، دکتر مهدی قهاری و مهندس امیر رضا گردش زاده که در موارد متعدد در انجام پروژه، مشاوره و همکاری بسیار موثری داشته‌اند، تشکر می‌نمایم.

از دکتر سعید پورمه‌دیان ریاست محترم پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، دکتر سعید باستانی معاون محترم پژوهشگاه، دکتر ابراهیم قاسمی مدیر گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب و دکتر سوسن رسولی مدیر گروه نانو مواد و نانوفناوری پژوهشگاه، که نقش موثری در فراهم آوردن شرایط مناسب انجام پروژه اینجانب داشته‌اند، تشکر می‌کنم.

تشکرهای بی‌دریغ خود را به همسر مهربانم، دختر عزیزم، مادر و پدر دلسوزم و مادر و پدر همسر مهربانم نثار می‌کنم که در لحظات سخت یار و یاور من بوده‌اند.

در انتها از تمامی بزرگوارانی که به هر نحو در انجام این پروژه، نقش موثری داشته‌اند، تشکر می‌کنم.

حق تالیف/گردآوری و تحقیق

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه ۷۸۸۷۷۱ در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسات دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

چکیده

در این تحقیق، سنتز نانوذرات ZnS با استفاده از الگوها و پوشش‌های پلیمری یا سیلیسی، ارزیابی شده است. الگوهای سخت مورد استفاده، پلی‌استایرن و سیلیس نانوسایز با بازه توزیع اندازه ذرات باریک در محدوده به ترتیب ۸۰-۴۰ نانومتر و ۱۲۰-۸۰ نانومتر بودند. در کنار الگوهای پلیمری یا سیلیسی، حضور عوامل کنترلی حین رشد نانوذرات ZnS شامل الگوهای نرم فعال سطحی اسید پلی‌کربوکسیلیک (CPCA)، عامل پایدار ساز پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و عامل مهارکننده کی‌لیت اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) تاثیر شاخصی بر کنترل ساختار، مورفولوژی، پایداری و خواص نوری ذرات هیبریدی داشته است. روش‌های شناسایی مورد استفاده شامل الگوی پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM-TEM)، طیف سنج مادون قرمز (FTIR)، طیف سنج جذبی ماورا بنفش-مرئی (UV-visible) و طیف سنج نورتابی (PL) بوده است.

سنتز نانوذرات در حضور الگوی پلی‌استایرنی به روش هیدروترمال انجام شده است. دما و زمان قرارگیری در شرایط هیدروترمال در 140°C و ۴ ساعت ثابت در نظر گرفته شد. تصاویر SEM از نانوذرات هیبریدی نشان می‌دهد که حضور همزمان الگوهای سخت پلی‌استایرنی ($2/7\text{ w/v}$) و نرم CPCA ($2/2\text{ g/L}$) منجر به دستیابی ذرات هیبریدی با توزیع اندازه ذرات 160 nm - 100 nm می‌شود. مورفولوژی ذرات تمشکی شکل است و ذرات اولیه آن در محدوده 15 nm - 8 nm می‌باشد. حضور عامل پایدار ساز PVP روی سطح الگو و تمایل ذرات ZnS در قرارگیری در میان رشته‌های آن در موقعیت‌های گروه کربونیل به همراه ممانعت از توده‌ای شدن توسط عامل سرفکتانت (عامل فعال سطح) CPCA، سبب ایجاد ذرات یکنواخت شده است. نمونه‌ها، گاف نوار تنظیم پذیر دارد و با افزایش عامل فعال سطح و پیرو آن ریز شدن ذرات، گاف نوار پهن تر ($3/8\text{ eV}$) می‌شود.

روش دیگر بررسی شده برای تشکیل هیبریدهای پلی‌استایرن - ZnS، حضور همزمان الگوی پلی‌استایرنی و عامل کی‌لیت EDTA است. مهار Zn^{2+} به وسیله EDTA، منجر به کنترل فرآیند رشد ذرات و تشکیل هیبرید پایدار در محیط آبی می‌شود. نتایج ارزیابی‌های صورت گرفته بوسیله XRD نشان می‌دهد، دما و زمان قرارگیری در شرایط هیدروترمال 140°C و ۱۹ ساعت، منجر به تشکیل فاز خالص اسفالریت می‌شود. تصاویر SEM-TEM مورفولوژی ذرات را گل کلمی نشان می‌دهد. اندازه ذرات هیبرید در محدوده 60 nm - 40 nm دیده می‌شود. ذرات ZnS روی سطح الگو به صورت نقاط تیره با بیشینه 5 nm در شیارهای زنجیرهای PVP تشکیل شده‌اند. تشکیل ذرات زیر 10 nm منجر به ایجاد گاف نواری در محدوده $4/4\text{ eV}$ - $4/3\text{ eV}$ می‌شود. نکته مهم در این روش، تنظیم‌پذیر بودن گاف نوار با زمان ماندگاری در شرایط هیدروترمال است که بسیار بیشتر از ZnS توده‌ای ($3/6\text{ eV}$) می‌باشد.

در مورد هسته سیلیسی، روش هم‌رسوبی انتخاب شده است. دوپنت‌های نقره و منگنز جهت فعال سازی شرایط نورتابی در ذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ضخامت تئوری لایه ZnS در محدوده ۴۰-۱۰۰ پیش بینی شده است. عملیات حرارتی به عنوان یک پارامتر شاخص تاثیرگذار بر ساختار ذرات هیبریدی شناسایی شده‌اند. به صورتیکه مطابق الگوهای XRD، ساختار اسفالریت ZnS در دمای محیط در اثر عملیات حرارتی تا 1200°C به ترتیب به وورتزیت و ZnO استحاله انجام می‌دهد. مطابق طیف-های PL، موقعیت نشر نمونه نورتاب با عملیات حرارتی آن جابجایی آبی پیدا می‌کند که ناشی از فعال شدن ترازهای انتقالی نشری نقره می‌باشد. با این وجود، به دلیل پوشش کربنی باقیمانده از تخریب PVP، شدت نورتابی افت می‌کند. در مورد منگنز، نورتابی شاخص در محدوده ۵۹۰ nm در دمای محیط بدون نیاز به عملیات حرارتی ایجاد می‌شود. مقدار بهینه دوپنت منگنز در این تحقیق در محدوده ۰.۲٪ مولی مشخص شده است. حضور منگنز در ساختار، تغییر شاخصی بر طول موج بیشینه برانگیختگی و گاف نوار دارد. تصاویر SEM-TEM، مورفولوژی ذرات در این روش را تمشکی نشان می‌دهد که تطابق نسبی میان لایه تئوری و لایه مشاهده شده وجود دارد.

فناوری ارائه شده در این تحقیق برپایه ایجاد لایه نورتاب با ماهیت هیبریدی (هسته - پوسته پلی-استایرن - ZnS:Mn) می‌باشد که با توجه به نشر قابل توجه آن، جهت استفاده در نمایشگر نشر میدانی (FED) مناسب می‌باشد.

کلید واژه: ZnS، نانوذرات هیبریدی، نورتابی، الگو

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ث	فهرست جدول‌ها.....
ج	فهرست شکل‌ها.....
س	فهرست علائم و نشانه‌ها.....
۱	فصل ۱- مقدمه.....
۳	فصل ۲- مروری بر منابع.....
۳	۱-۲- مواد نورتاب.....
۳	۱-۱-۲- مکانیزم‌های نورتابی.....
۳	۱-۱-۱-۲- نورتابی مرکزی.....
۵	۲-۱-۱-۲- نورتابی انتقال بار.....
۵	۳-۱-۱-۲- نورتابی با پستاب طولانی.....
۶	۴-۱-۱-۲- نورتابی در ترکیبات گروه‌های IIB-VIB و IIIB-VB.....
۱۵	۲-۱-۲- نقاط کوانتومی و خواص نوری آن.....
۱۸	۱-۲-۱-۲- حد کوانتومی.....
۲۰	۲-۲-۱-۲- کاربردها و وضعیت بازار محصولات نقاط کوانتومی.....
۲۸	۲-۲- هیبریدها.....
۲۹	۱-۲-۲- تقسیم و طبقه‌بندی هیبریدها.....
۳۱	۱-۱-۲-۲- هیبریدهای آلی - معدنی عامل‌دار تهیه شده به روش خود چیدمانی.....
۴۰	۳-۲- روش‌های سنتز نانوذرات ZnS.....
۴۰	۱-۳-۲- روش واکنش حالت جامد.....
۴۱	۲-۳-۲- روش‌های شیمیایی تر.....
۴۱	۱-۲-۳-۲- روش هم رسوبی.....
۴۳	۲-۲-۳-۲- روش هیدروترمال.....
۴۸	۳-۲-۳-۲- روش‌های دیگر.....
	۴-۲- مروری بر تلاش‌های محققین در سنتز ZnS در حضور الگوها و پوشش‌های پلیمری یا
۴۹	سیلیسی.....
۵۰	۱-۴-۲- سنتز پوسته - هسته‌های ZnS - پلیمری یا سیلیسی.....

۵۲	پوشش‌دهی لایه سیلیسی یا پلیمری روی سطح ذرات.....
۵۳	نوآوری پروژه.....
۵۶	فصل ۳- روش آزمایش.....
۵۶	۱-۳- مواد اولیه.....
۵۸	۲-۳- روش سنتز الگوها.....
۵۸	۱-۲-۳- روش سنتز پلی‌استایرن.....
۶۲	۲-۲-۳- روش سنتز سیلیس.....
۶۳	۳-۳- روش آماده سازی نمونه‌ها.....
۶۳	۱-۳-۳- سنتز نانوذرات ZnS در حضور الگوی پلی‌استایرنی.....
۶۴	۱-۱-۳-۳- سنتز هیدروترمال ZnS در حضور عامل کنترل کننده فعال سطحی.....
۶۷	۲-۱-۳-۳- سنتز هیدروترمال ZnS در حضور عامل مهارکننده کی لیت.....
۶۸	۲-۳-۳- سنتز نانوذرات ZnS در حضور الگوی سیلیسی.....
۶۹	۱-۲-۳-۳- روش انجام آزمایش در حضور الگوی سیلیسی در حضور دوپنت‌های نقره و منگنز.....
۷۱	۳-۳-۳- معرفی فناوری لایه نازک نورتاب آندی برپایه ذرات هیبریدی PS@ZnS:Mn.....
۷۳	۴-۳- روش‌های شناسایی نمونه‌ها.....
۷۵	۱-۴-۳- تجهیزات لایه نشانی.....
۷۶	۵-۳- روش‌های محاسباتی.....
۷۶	۱-۵-۳- روش تخمین میانگین اندازه بلورک‌ها.....
۷۶	۲-۵-۳- روش تعیین تئوری ضخامت لایه پوسته روی هسته.....
۷۶	۳-۵-۳- روش تعیین درصد فاز وورتزیتی ZnS.....
۷۷	۴-۵-۳- روش تعیین دقیق گاف نوار.....
۷۹	فصل ۴- نتایج و بحث.....
۷۹	۱-۴- سنتز نانوذرات ZnS در حضور الگوی پلی‌استایرنی.....
۷۹	۱-۱-۴- سنتز هیدروترمال ZnS در حضور عامل کنترل کننده فعال سطحی.....
۸۱	۱-۱-۴- بررسی‌های ساختاری.....
۸۳	۲-۱-۴- بررسی‌های ریزساختاری.....
۸۹	۳-۱-۴- بررسی تغییرات پیوند شیمیایی.....
۹۰	۴-۱-۴- بررسی مدل پیشنهادی برای تشکیل نانوذرات ZnS.....
۹۲	۵-۱-۴- آنالیز حرارتی.....
۹۴	۶-۱-۴- بررسی خواص نوری.....

۹۸	۲-۱-۴	سنتر نانوذرات ZnS در حضور الگوی پلی استایرن و عامل مهارکننده کی لیت
۹۸	۱-۲-۱-۴	بررسی های ساختاری
۱۰۰	۲-۲-۱-۴	بررسی ترکیبات شیمیایی
۱۰۲	۳-۲-۱-۴	بررسی بار سطحی ذرات
۱۰۳	۴-۲-۱-۴	بررسی پایداری ذرات توسط کدورت سنج
۱۰۶	۵-۲-۱-۴	بررسی های ریزساختاری
۱۰۹	۶-۲-۱-۴	بررسی مدل پیشنهادی برای تشکیل نانوذرات ZnS
۱۰۹	۷-۲-۱-۴	بررسی خواص نوری هیبرید پایدار
۱۱۱	۲-۴	سنتر نانوذرات ZnS در حضور الگوی سیلیسی
۱۱۱	۱-۲-۴	سنتر ساختارهای پوسته - هسته نانوذره ای $SiO_2@ZnS:Ag$
۱۱۲	۱-۱-۲-۴	بررسی پیوندهای شیمیایی
۱۱۴	۲-۱-۲-۴	بررسی تغییرات بار سطحی ذرات در اثر لایه نشانی
۱۱۵	۳-۱-۲-۴	بررسی های ساختاری
۱۱۸	۴-۱-۲-۴	آنالیز حرارتی
۱۱۹	۵-۱-۲-۴	بررسی های ریز ساختاری
۱۲۳	۶-۱-۲-۴	خواص نوری
۱۲۷	۲-۲-۴	سنتر ساختارهای پوسته - هسته نانوذره ای $SiO_2@ZnS:Mn$
۱۲۸	۱-۲-۲-۴	بررسی بار سطحی
۱۲۹	۲-۲-۲-۴	بررسی های ریزساختاری
۱۳۱	۳-۲-۲-۴	بررسی خواص نوری
۱۳۷	۳-۴	معرفی فناوری
۱۳۸	۱-۳-۴	بررسی ساختاری
۱۳۸	۲-۳-۴	بررسی های ریزساختاری
۱۴۳	۳-۳-۴	بررسی توپوگرافی لایه نازک
۱۴۵	۴-۳-۴	بررسی نورتابی
۱۴۷	۵	فصل ۵- نتیجه گیری
۱۵۲	۶	فصل ۶- مراجع

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۱	جدول ۱-۲ طبقه بندی نقاط کوانتومی بر اساس ترکیب
۵۷	جدول ۱-۳ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده و نقش آنها
۶۵	جدول ۲-۳ خصوصیات عامل فعال سطح CPCA
۸۲	جدول ۱-۴ اندازه بلورک های برآورد شده با روش دبای - شرر و معرفی کد نمونه‌ها
۱۱۲	جدول ۲-۴ شرایط و کد نمونه‌های پوسته - هسته $\text{SiO}_2@\text{ZnS:Ag}$
۱۳۱	جدول ۳-۴ آنالیز عنصری دستگاه میکروسکوپ الکترونی نمونه $\text{SiO}_2@\text{ZnS:Mn}$
۱۴۵	جدول ۴-۴ مقایسه زبری در لایه پلی استایرنی (PS) با لایه هیبریدی پوسته - هسته $\text{PS}@\text{ZnS:Mn}$

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

۴	شکل ۱-۲: مدل مختصات آرایشی
۵	شکل ۲-۲ طیف نشر سبز در $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu,Mn$
۷	شکل ۳-۲ وابستگی انرژی به مقادیر k در مورد $GaAs$
۱۰	شکل ۴-۲ طیف نشر لبه‌ای CdS در دمای $4^\circ K$
۱۱	شکل ۵-۲ نمای شماتیک نورتابی ناشی از جفت دهنده (D) – پذیرنده (A)
–	شکل ۶-۲ مدل‌های انتقالی در شبکه میزبان ZnS (a) شان – کلاسنس (b) لامب – کلیک (c) پرنر – ویلیامز (d,e) مدل‌های پیشنهادی دیگر
۱۳	
۱۴	شکل ۷-۲ نحوه انتقال نوری در شبکه میزبان و $ZnS:Mn$
۱۵	شکل ۸-۲ مدل‌های قرارگیری Mn^{2+} در شبکه ZnS
	شکل ۹-۲ نمایی شماتیک از چگالی ترازهای کوانتومی (DOS) با تغییر تعداد اتمهای ماده، AO اربیت
۱۶	های اتمی و MO اربیت‌های مولکولی
۲۰	شکل ۱۰-۲ طیف‌های نشر و جذب مربوط به ترکیب InP در دمای $300 K$
۲۱	شکل ۱۱-۲ روند رو به رشد انواع محصولات بر اساس ترکیبات نقاط کوانتومی
۲۳	شکل ۱۲-۲ رشد حیرت آور کارایی QD-LED در مقایسه با OLED
	شکل ۱۳-۲ نمایی از یک QD-LED، پلیمرهای مورد استفاده شامل (3-P3HT: poly (3-hexylthiophene), [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester .PCBM):poly(styrene sulphonate)
۲۳	PEDOT-PSS: poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulphonate)
۲۴	شکل ۱۴-۲ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی، (ب) نمایی شماتیک از سلول خورشیدی نانوبلوری
	شکل ۱۵-۲ نمایی شماتیک از یک سیستم اتصال بیوملکول – نانوبلور، نانوبلور هسته – پوسته $CdSe-ZnS$ در پوسته‌ای از جنس سیلوکزان فرورده شده است. گروه‌های آمونیوم، پلی‌اتیلن گلیکول یا فسفونات در لایه خارجی نقش پایدار ساز را دارند تا حالت محلول در آب ایجاد کنند. گروه‌های تیول، آمین یا کربوکسیل سطحی نقش عامل دار کردن را ایفا می‌کنند
۲۶	
	شکل ۱۶-۲ تصویر سلول‌های بافت فیبروبلاست موش تهیه شده با میکروسکوپ فلورسنس با عامل برانگیزنده $363 nm$
۲۷	

- شکل ۲-۱۷ تصویربرداری فلورسنس از عروق درون یک تومور سرطانی با کمک نانوبلورها ۲۸
- شکل ۲-۱۸ طبقه بندی هیبریدها بر اساس نوع معدنی و آلی و اندازه آنها ۳۰
- شکل ۲-۱۹ مثال‌هایی از هیبریدهای آلی - معدنی ۳۲
- شکل ۲-۲۰ تقسیم بندی هیبریدها بر مبنای روش ساخت ۳۳
- شکل ۲-۲۱ نمایی از نحوه محبوس شدن ذرات معدنی به روش پلیمریزاسیون ناهمگن ۳۴
- شکل ۲-۲۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذرات سیلیس (تیره) احاطه شده توسط ذرات پلی‌استایرن (روشن) ۳۴
- شکل ۲-۲۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ذرات هیبریدی CdSe ۳۵
- شکل ۲-۲۴ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل سیلیس عامل‌دار ۳۶
- شکل ۲-۲۵ تصویر میکروسکوپی ساختار متخلخل مزو سیلیسی با استفاده از لاتکس پلیمری ۳۷
- شکل ۲-۲۶ (الف) نمایی ساده از نحوه تشکیل ذرات هیبریدی $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ ، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آنها ۳۹
- شکل ۲-۲۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات ZnS:Mn تهیه شده به روش هم‌رسوبی ۴۲
- شکل ۲-۲۸ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل ذرات کروی ZnS تحت تاثیر حضور PVP ۴۳
- شکل ۲-۲۹ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل ذرات توخالی ۴۴
- شکل ۲-۳۰ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل ذرات ZnS در حضور مقادیر کم یا زیاد TGA ۴۵
- شکل ۲-۳۱ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل ذرات توخالی ZnS، رنگ خاکستری نماد ZnO و رنگ تیره مربوط به ZnS است ۴۶
- شکل ۲-۳۲ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل نانوذرات ZnS در حضور عامل کی لیت TETA ۴۷
- شکل ۲-۳۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات نانورق‌های ZnS ۴۸
- شکل ۲-۳۴ (الف) نمایی شماتیک از نحوه تشکیل نانوذرات ZnS به روش میکروامولسیون (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آنها ۴۹
- شکل ۲-۳۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) ذرات پوسته - هسته ZnS - پلی‌استایرن (ب) ذرات توخالی ZnS ۵۱
- شکل ۲-۳۶ نمایی ساده از نحوه تشکیل ذرات پوسته - هسته ZnS - پلی‌استایرن در حضور مونومر DMEMA [۸۳] ۵۱
- شکل ۲-۳۷ محدوده انتخاب شده برای پروژه در مقایسه با گزارش‌های پوسته - هسته‌های ZnS-پلیمری ۵۴

- شکل ۳-۱ مقایسه شماتیک میان ذرات تهیه شده به روش‌های پلیمریزاسیون مختلف، M تک اندازه‌های و P چند اندازه‌های ۵۸
- شکل ۳-۲ رآکتور مورد استفاده جهت سنتز پلی‌استایرن به روش امولسیون در حضور عامل فعال سطح آنیونی ۶۰
- شکل ۳-۳ آنالیز حرارتی DSC مربوط به نانوذرات پلی‌استایرن ۶۱
- شکل ۳-۴ نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه امولسیون پلی‌استایرنی ۶۱
- شکل ۳-۵ نمودار تغییر درصد تبدیل مونومر به پلی‌استایرن با گذشت زمان ماندگاری در رآکتور در روش امولسیون ۶۱
- شکل ۳-۶ تصاویر میکروسکوپیهای الکترونی روبشی ذرات پلی‌استایرن (الف) گروه A (ب) گروه B ۶۲
- شکل ۳-۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات سیلیس تهیه شده به روش استوبر ۶۳
- شکل ۳-۸ نمودار شماتیک نحوه سنتز عامل فعال سطح CPCA ۶۴
- شکل ۳-۹ چارت روند سنتز نانوذرات ZnS در حضور الگوی سخت پلی‌استایرن و الگوی نرم فعال سطحی ۶۶
- شکل ۳-۱۰ نمایی شماتیک از نحوه مهار کردن کاتیون Zn توسط عامل کی لیت EDTA ۶۷
- شکل ۳-۱۱ چارت روند سنتز نانوذرات ZnS در حضور الگوی پلی‌استایرن و عامل کنترل کننده کی لیت ۶۸
- شکل ۳-۱۲ چارت روند سنتز نانوذرات ZnS در حضور دوپنت‌های نقره و منگنز به روش هم‌رسوبی در حضور الگوی نانوذره ای سیلیسی ۷۰
- شکل ۳-۱۳ چارت روند سنتز لایه نازک نورتاب هیبریدی ۷۳
- شکل ۳-۱۴ نمایی از یک سلول EPD متداول شامل کاتد، آند، آمپر متر، ولت متر و منبع تغذیه DC ۷۵
- شکل ۴-۱ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی امولسیون پلی‌استایرن (الف) قبل (ب) بعد از عملیات هیدروترمال ۷۹
- شکل ۴-۲ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات ZnS تهیه شده به روش هیدروترمال (ب) نمودار توزیع اندازه ذرات آن ۸۰
- شکل ۴-۳ الگوی پراش اشعه X نمونه ZnS تهیه شده به روش هیدروترمال بدون عوامل کنترل کننده ۸۱
- شکل ۴-۴ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده در شرایط هیدروترمال در حضور ۱ cc سل پلی‌استایرن و در حضور مقادیر (ZPSH1) صفر (ZPSH2) ۰/۵۵ (ZPSH3) ۲/۲ (ZPSH4) ۴/۴ g/L عامل فعال سطح ۸۲

- شکل ۴-۵ الگوی پراش اشعه X در حضور مقادیر یکسان عامل فعال سطح و مقادیر (الف) صفر (ب) ۲ (ج) ۴ CC امولسیون پلی استایرن ۸۳
- شکل ۴-۶ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات امولسیون پلی استایرن (ب) نمودار توزیع اندازه ذرات ۸۴
- شکل ۴-۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های (الف) ZPSH1 (ج) ZPSH2 (و) ZPSH3 (ی) ZPSH4 همراه با توزیع اندازه ذرات آنها (ب) ZPSH1 (د) ZPSH2 (ه) ZPSH3 ۸۵
- شکل ۴-۸ نمودار تغییرات کشش سطحی عامل فعال سطحی CPCA با غلظت ۸۶
- شکل ۴-۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع اندازه ذرات از نمونه‌های تهیه شده در مقدار یکسان $2/2 \text{ g/L}$ عامل فعال سطح و مقادیر (الف - ب) صفر (ج - د) ۲ (و - ه) ۴ CC امولسیون پلی استایرن ۸۸
- شکل ۴-۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذرات مشاهده شده در نمونه ZPSH3 ۸۹
- شکل ۴-۱۱ طیف‌های FTIR نمونه‌های ZPSH1-4 در مقایسه با پلی استایرن و PVP خالص (موقعیت پیک‌های گروه کربونیل با فلش نشان داده شده است) ۹۰
- شکل ۴-۱۲ شکل‌های شماتیک از نحوه تشکیل نانوذرات ZnS (الف) نانوذرات پلی استایرن توزیع شده در محلول حاوی PVP (ب) جذب رشته‌های PVP روی سطح ذرات پلی استایرن (ج) حضور عامل فعال سطحی حول ذرات پلی استایرن پایدار شده توسط PVP (د) نحوه تشکیل ذرات ZnS حول آن (و) بزرگنمایی آن ۹۱
- شکل ۴-۱۳ آنالیز حرارتی نمونه ZPSH3 در شرایط هوا ۹۳
- شکل ۴-۱۴ نمودار آنالیز حرارتی نمونه ZPSH3 در شرایط پرج نیتروژن ۹۳
- شکل ۴-۱۵ طیف‌های جذبی در محدوده ماورا بنفش - مرئی مربوط به نمونه‌های ZPSH2-4 (تصویر گوشه بزرگنمایی منطقه تغییر شیب منحنی‌ها) ۹۵
- شکل ۴-۱۶ طیف‌های جذبی در محدوده ماورا بنفش - مرئی مربوط به نمونه ZPSH3 با و بدون عامل الگوی پلی استایرن (تصویر گوشه منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌ها) ۹۵
- شکل ۴-۱۷ طیف نورتایی نمونه‌های ZPSH1-4 برانگیخته شده در طول موج 270 nm ۹۶
- شکل ۴-۱۸ الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های ZP4-48 و نمونه ZP19 عاری از الگوی پلی استایرن ۹۹
- شکل ۴-۱۹ طیف‌های FTIR در محدوده دور نمونه‌های ZP4-48 ۱۰۰
- شکل ۴-۲۰ طیف FTIR نمونه ZP19 در مقایسه با نمونه‌های پلی استایرن و PVP خالص ۱۰۱

- شکل ۴-۲۱ طیف FTIR نمونه‌های ZP19 (PS+PVP+Zn)EDTA، عاری از سولفور،
 ۱۰۲ Zn(EDTA) عاری از ZP19 (PS+PVP+S)
- شکل ۴-۲۲ نمودارهای تغییرات بار سطحی ذرات بر حسب تغییرات pH
 ۱۰۴
- شکل ۴-۲۳ منحنی کدورت سنجی نمونه های (الف) ZP19 (ب) ZP19- عاری از پلی‌استایرن، تصاویر ج
 و د به ترتیب تصاویر ظاهری نمونه‌ها در شروع آزمون و یک روز بعد
 ۱۰۴
- شکل ۴-۲۴ تصویر نمونه‌های تهیه شده در مقدار یکسان الگوی پلی‌استایرنی با نسبت‌های مولی EDTA
 به کاتیون ۱: ۰/۵، ۱: ۱، ۱: ۲، ۱: ۳ پس از سانتیفریژ جهت بررسی حجم رسوب‌دهی
 ۱۰۵
- شکل ۴-۲۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های (الف - ب) ZP19 (ج - د) ZP48 (و -
 ه) Zp19 - عاری از الگوی پلی‌استایرن در بزرگنمایی های مختلف
 ۱۰۷
- شکل ۴-۲۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه ZP19 (الف - د) در بزرگنمایی‌های مختلف و
 (و) پس از عملیات حرارتی در دمای °C ۴۰۰ (در تصویر (د) گوشه سمت راست تصویر، نمای بزرگنما
 شده یکی از ذرات است)
 ۱۰۸
- شکل ۴-۲۷ نمایی شماتیک از نحوه تشکیل ریزساختار هیبریدی
 ۱۱۰
- شکل ۴-۲۸ (الف) نمودارهای جذب در محدوده ماورابنفش - مریی (ب) نمودارهای تغییرات $(\alpha hu)^2$ بر
 حسب تغییرات انرژی (hu) مربوط به نمونه‌های ZP4 و ZP19
 ۱۱۱
- شکل ۴-۲۹ طیف‌های FTIR نمونه‌های سیلیس و ZS1 در محدوده‌های (الف) دور (ب) میانه
 شکل ۴-۳۰ منحنی تغییرات بار سطحی ذرات در نمونه‌های سیلیس، ZS10 و ZS10- عاری از الگوی
 سیلیسی در یک pH خاص
 ۱۱۴
- شکل ۴-۳۱ الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های (الف) SiO₂@ZnS:Ag-wP (ب)
 ZnS:Ag-wP7 (ج) SiO₂@ZnS:Ag-wP7
 ۱۱۵
- شکل ۴-۳۲ الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های ZS10، ZS104، ZS108 و ZS1012
 شکل ۴-۳۳ مقایسه میان الگوهای پراش اشعه X سیلیس عملیات حرارتی شده در °C 1200 و نمونه
 ZS1012
 ۱۱۸
- شکل ۴-۳۴ نمودار آنالیز حرارتی STA از نمونه ZS10 تحت پرج گاز N₂
 ۱۱۹
- شکل ۴-۳۵ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) نمودار نحوه توزیع اندازه ذرات (ج) تصویر
 میکروسکوپ الکترونی عبوری سیلیس پیش از لایه نشانی
 ۱۲۰
- شکل ۴-۳۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های ZS10، ZS104، ZS108 و ZS1012
 شکل ۴-۳۷ (الف، ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ZS10 به همراه (ج) پراش الکترونی از
 سطح انتخاب شده SAED
 ۱۲۲

- شکل ۴-۳۸ (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ZS10 به همراه آنالیز نقطه‌های EDS مربوط به تصاویر (ج) الف ، (د) ب ۱۲۳
- شکل ۴-۳۹ تصاویر (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب-د) میکروسکوپ الکترونی عبوری ساختار پوسته - هسته در نمونه ZS40 در بزرگنمایی‌های مختلف ۱۲۴
- شکل ۴-۴۰ طیف‌های نشر نمونه‌های ZS10، ZS104 و ZS108 (عامل برانگیزنده ۲۵۴ nm) ۱۲۵
- شکل ۴-۴۱ ترازهای تشکیل شده در نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Ag}$ ایجاد کننده نشر ذاتی و نشر مربوط به یون نقره به همراه نماهای شماتیک از نحوه قرارگیری نقره در ذرات ZnS [۱۳۳] ۱۲۶
- شکل ۴-۴۲ منحنی‌های (الف) جذب در محدوده ماورابنفش - مریی، (ب) $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه ZS10 ۱۲۷
- شکل ۴-۴۳ منحنی بار سطحی بر حسب تغییرات pH در مورد نمونه‌های SiO_2 و $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ ۱۲۹
- شکل ۴-۴۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) روبشی (ب) عبوری نمونه $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ (فلش نشان از تشکیل متراکم اولیه دارد) ۱۳۰
- شکل ۴-۴۵ نمودار آنالیز EDS دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ ۱۳۰
- شکل ۴-۴۶ تصاویر نشر نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ در حضور مقادیر دوپنت (۳-۲٪ مولی Mn) تحت عوامل برانگیزنده ماورا بنفش (الف) ۲۵۴ (ب) ۳۶۶ nm ۱۳۲
- شکل ۴-۴۷ طیف نشر نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ در حضور مقادیر مختلف دوپنت Mn (عامل برانگیزنده ۳۶۶ nm) ۱۳۳
- شکل ۴-۴۸ منحنی فرونشانی غلظتی با افزایش مقدار دوپنت منگنز در نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ ۱۳۴
- شکل ۴-۴۹ طیف برانگیختگی نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ در حضور مقادیر مختلف دوپنت ۱۳۵
- شکل ۴-۵۰ طیف نشر نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{2M}$ و نمونه عاری از هسته سیلیسی ZnS:2Mn WS (عامل برانگیزنده ۳۶۶ nm) ۱۳۶
- شکل ۴-۵۱ منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی موج ($h\nu$) برای نمونه‌های $\text{SiO}_2@\text{ZnS}:\text{Mn}$ حاوی مقادیر مختلف Mn ۱۳۷
- شکل ۴-۵۲ الگوی پراش اشعه X نمونه $\text{PS}@\text{ZnS}:\text{Mn}$ ۱۳۹
- شکل ۴-۵۳ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ب) نمودار توزیع اندازه ذرات پلی‌استایرن زیر میکرون ۱۳۹

- شکل ۴-۵۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات هیبریدی PS@ZnS:Mn (الف،ب) در حضور عامل پایدار ساز PVP (ج،د) عاری از آن در بزرگنمایی‌های مختلف ۱۴۰
- شکل ۴-۵۵ (الف-ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ذرات پلی‌استایرن زیر میکرون (فلشها موقعیت پوسته متراکم را نشان می‌دهد) (د) پراش الکترونی سطح انتخاب شده SAED (و) نمای شماتیک ذرات هیبریدی PS@ZnS ۱۴۱
- شکل ۴-۵۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه‌های (الف،ب) ۸ دقیقه اول (ج،د) ۸ دقیقه دوم (ن،و) ۸ دقیقه سوم (ه،ی) ۸ دقیقه چهارم ۱۴۲
- شکل ۴-۵۷ تصاویر AFM از سطح لایه (الف،ب) پلی‌استایرن (ج،د) پوسته - هسته PS@ZnS:Mn در دو بزرگنمایی ۱۴۴
- شکل ۴-۵۸ تصاویر AFM ذرات (الف) هسته پلی‌استایرنی (ب) PS@ZnS:Mn ۱۴۴
- شکل ۴-۵۹ نشر نمونه‌های ۱-۳ در معرض عامل برانگیزنده ماورا بنفش (الف) ۲۵۴ nm (ب) ۳۶۶ nm ۱۴۵
- شکل ۴-۶۰ منحنی نشری لایه‌های نازک ۱-۴ بدست آمده تحت عامل برانگیزنده ۳۶۶ nm ۱۴۶

فهرست علائم و نشانه‌ها

علامت اختصاری

عنوان

X@Y

پوسته Y روی سطح هسته X