

# بررسی تأثیر میزان توان و زمان پالس امواج فراصوتی بر گاف انرژی ZnO کلئید

اباذر حاج‌نوروزی؛ دانشگاه شاهد، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک  
رضا افضل‌زاده\*؛ دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده فیزیک  
فائزه قناتی؛ دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم زیستی

دریافت ۹۲/۹/۱۷ پذیرش ۹۴/۲/۸

## چکیده

تولید نانوساختارها با ابعاد مورد نظر یکی از مهم‌ترین اهداف پژوهش‌گران است و روش‌های مختلفی برای کنترل ابعاد نانو ذرات گزارش شده است. در این مقاله به بررسی نقش امواج فراصوت در رشد و تغییر ابعاد نانو ذرات ZnO می‌پردازیم. کلئید اولیه ZnO به‌روش معمول با استفاده از هم‌زن مغناطیسی تولید شده و سپس تحت تابش امواج با پروب فراصوت قرار گرفت. تابش فراصوت، میزان نانوذرات تولید شده در کلئید اولیه را تا زمان تابش‌دهی مشخصی که زمان بهینه می‌نامیم، تا حدود دو برابر میزان آن در کلئید اولیه افزایش می‌دهد. این میزان افزایش تولید نانوذرات با توجه به میزان شدت جذب در طول موج لبه جذب به‌دست می‌آید. قبل و بعد از زمان بهینه، میانگین شعاع نانو ذرات نسبت به نمونه کلئید اولیه کوچک‌تر و تغییرات آن با افزایش زمان تابش‌دهی به‌شکل خطی کاهش می‌یابد. کاهش قطر نانوذرات تحت تابش فراصوت در گزارش‌های پیشین نیز بیان شده‌اند که نشان‌دهنده سازگاری این نتایج با گزارش‌های پیشین است. آزمایش‌ها نشان می‌دهد، نرخ کاهش میانگین شعاع نانوذرات بر حسب زمان، به شرایط تغییر در مدت زمان و شدت پالس تابشی فراصوت بستگی دارد که مؤید توان بهینه در تابش‌دهی فراصوتی است. وجود توان بهینه در امواج فراصوتی نیز سازگار با نتایج حاصل از گزارش‌های پیشین است.

**واژه‌های کلیدی:** کلئید نانوذرات ZnO، پروب فراصوت، طیف جذبی UV/visible، طول موج لبه جذب، حباب فراصوتی

## مقدمه

اکسید روی دارای شبکه بلوری هگزاگونال و پودری کاملاً سفید رنگ است. این ماده نیم‌رسانا، با داشتن گاف انرژی مستقیم بزرگ  $3.22 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی اکسایشی نسبتاً بالا ( $6.0 \text{ meV}$ ) سبب نشر خوب نور UV و خاصیت ویژه اپتوالکترونیکی است [۱]، [۲]. بیش از نیمی از اتم‌های نانوذرات در دو تک لایه سطحی آن‌ها هستند. بنابراین خواص آن‌ها از جمله خواص نورشناختی، کاملاً وابسته به اندازه و مورفولوژی سطح آن است. کنترل حرکت الکترون‌ها و حفره‌ها و ساختار سطح ذرات کاربردهای فراوانی در دیودهای انتشار نوری، سوئیچ‌های نوری، سلول‌های خورشیدی و فوتوکاتالیست‌ها دارد [۳].

روش‌های زیادی برای رشد نانوذرات نیم‌رسانا، ایجاد و توسعه یافته‌اند [۴]. روش کلئیدی در بین روش‌های موجود برای سنتز و تولید نانوذرات نیم‌رسانا، به نوعی ارزان‌تر و ساده‌تر است. علاوه بر این می‌توان با استفاده از تابش فراصوت ابعاد ذرات را به دقت کنترل کرد و به توزیع مناسبی از اندازه ذرات دست یافت [۵].

تابش فراصوت با تبدیلی که معمولاً به شکل حمام فراصوت [۵] یا پروب فراصوت [۶] است، انجام می‌شود که دو فرآیند سودمند جریان آکوستیکی و حباب‌سازی صوتی را در واکنش‌های شیمیایی در پی دارد. جریان آکوستیکی انتقال حرکت مبدل به مایع در نتیجه عبور موج صوتی درون مایع است و در نتیجه منجر به شکل‌گیری حرکت مایع در جهت انتشار موج است. به دلیل این پدیده، فراصوت یک وسیله غیرتهاجمی برای افزایش جرم و حرارت انتقالی است [۷]. به هر حال بازده انرژی فراصوت برای مخلوط کردن، از هم‌زن‌های مکانیکی به نسبت کم‌تر است. حباب صوتی می‌تواند از حباب‌های ریز گاز موجود در مایع که در برابر انحلال با چسبیدن به ناخالصی یا سطح، مقاوم هستند و یا از گازهای محلول به سبب بخار جزئی مایع ناشی از فشار ترقیق موج صوتی به وجود آید. تغییرات فشار موج صوتی، متناسب با اندازه حباب‌ها، بسامد و دامنه فشار فراصوت، شعاع حباب‌ها را تغییر داده و آن‌ها را در حرکت شعاعی قرار می‌دهد. در طول فاز ترقیق، فشار منفی موج صوتی منجر به افزایش حباب تا شعاع بیشینه‌ای می‌شود که حباب را مشاهده‌پذیر می‌کند. مرحله فشرده‌سازی بعدی منجر به انقباض حباب در بازه زمانی بسیار کوتاه‌تری از مرحله بزرگ شدن آن است. لذا فروریختگی حباب‌ها، ایجاد فشار و دمای بالا در شرایط بی دررو در محتوی حباب می‌کند. دمای چندین هزار کلوین، فشار صدها بار، و نرخ گرمایش و سرمایش در این لحظه که موسوم به «نقطه داغ» است، به دست می‌آید [۸].

عملکرد اثر فراصوت بر روند واکنش را می‌توان به دو روش توضیح داد. روش اول این که در محلول آبی که نمک غیرآلی را در خود حل کرده امواج فراصوت تولید حباب می‌کند و یون‌ها در اطراف حباب‌ها جمع می‌شوند. هنگامی که فروریزش حباب‌ها رخ می‌دهند، یون‌های جذب شده در معرض فشار و دمای بسیار زیاد نقطه داغ قرار گرفته، در نتیجه یون‌ها در هم می‌پیچند که به سنتز ماده منجر می‌شود [۹].

روش دوم این که در لحظه فروریختگی حباب، مولکول‌هایی که در اطراف یا داخل حباب حضور دارند، ممکن است تجزیه شده و تشکیل رادیکال بدهند [۱۰]. از این رو تعداد و نوع رادیکال‌ها می‌تواند عامل مهمی در روش عملکرد تابش فراصوت باشد. شرایطی که نوع و تعداد رادیکال‌های آزاد را مشخص می‌کند شامل پارامترهای مولد فراصوت و نیز شرایط محلولی که تحت تابش فراصوت قرار دارد است. پارامترهای مولد فراصوت که بررسی شده‌اند، نظیر بسامد [۱۱]، دامنه و سطح مقطع تابش و نیز شرایط محلول، شامل ویسکوزیته، دما، [۱۲] و حجم محلول است.

در این مقاله پژوهشی با استفاده از تابش فراصوتی با پروب با توان‌ها و پالس‌های زمانی متفاوت، اثرات فراصوت در سنتز و کنترل اندازه نانوذرات سنتز شده در ZnO کلئیدی بررسی شده است.

## مواد و روش‌ها

مشخصات دستگاه مولد فراصوت و تغییرات شرایط تابش امواج فراصوتی در سنتز ماده ZnO و نیز روش اندازه‌گیری ذرات تولید شده در ادامه ارائه می‌شود.

### ۱- مشخصات پروب استفاده شده

تأثیر امواج فراصوتی که با دستگاه Dr Hielscher up 400 (ساخت آلمان) ایجاد می‌شود، بر سنتز ماده ارائه شده است. پروب دستگاه، مخروطی شکل است که در انتها به قطر 4mm ختم شده و از جنس تیتانیوم است. مولد فراصوتی قابلیت تنظیم توان خروجی و مد تابش به صورت پالسی را دارد.

### ۲- سنتز کلونید

برای تهیه کلونید اولیه از روش گزارش پیشین استفاده شد [۲]. برای این منظور ۱/۳۰۴ ml بوتانول را در بالن حجمی ۵۰۰ ml به حجم رسانده که از این پس این محلول، حلال نامیده می‌شود. ۰/۰۸ گرم NaOH در ۱۰۰ ml حلال و ۰/۲۱۹ gr استات روی در ۸۰ ml حلال، حل شد. سپس ۸ ml از محلول سود تهیه شده در ۲۰ ml حلال و ۸ ml از محلول استات در ۶۴ ml حلال، حل کرده و آن‌گاه هر دو محلول به یک‌دیگر افزوده شدند (مجموعاً ۱۰۰ ml). ۳ بار محلول کلونید اولیه فوق ساخته شده و به ترتیب به مدت ۳۰، ۱۲۰ و ۴۵۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی و در حمام آب‌گرم با دمای ۵۴°C قرار گرفت. برای بررسی اثر امواج فراصوت پس از این مدت زمان، از هر ۳ محلول نمونه‌ها با حجم ۲۰ ml جدا شد و هر یک به‌طور مجزا تحت تابش فراصوت قرار داده شدند. شرایط تولید محلول از قبیل توان‌ها و زمان‌های پالس تابش فراصوت، در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. شرایط مختلف توان و زمان پالس تابش‌دهی فراصوت پس از سنتز کلونید بر روی هم‌زن مغناطیسی

شماره آزمایش	زمان هم‌زن مغناطیسی (min)	درصد دامنه (توان)	زمان پالس
1A	۳۰	٪۵۰	٪۵۰
2A	۳۰	٪۷۰	٪۵۰
1B	۱۲۰	٪۲۰	٪۱۰
2B	۱۲۰	٪۲۰	٪۱۵
3B	۱۲۰	٪۲۰	٪۳۰
4B	۱۲۰	٪۲۰	٪۴۰
5B	۱۲۰	٪۲۰	٪۴۵
1C	۴۵۰	٪۲۰	٪۴۰
2C	۴۵۰	٪۳۵	٪۴۰
3C	۴۵۰	٪۵۰	٪۴۰
4C	۴۵۰	٪۷۰	٪۴۰

ابتدا محلولی که ۳۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی قرار دادیم با زمان پالس ٪۵۰ و توان‌های متفاوت ٪۷۰ و ٪۵۰ آزمایش شد (گروه A در جدول ۱). سپس محلولی که ۱۲۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی گذاشتیم، با توان ثابت ولی

پالس‌های مختلف، طبق گروه B، و در نهایت محلولی که ۴۵۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی بود، در پالس زمانی ثابت و توان‌های مختلف طبق گروه C، تحت تابش فرا صوت با پروب Dr Hielscher up 400 و در داخل حمام آب با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، قرار گرفتند. هر نمونه بین ۲۰ تا ۲۴ دقیقه تحت تابش فرا صوت قرار گرفت. سه کلونیدی که روی هم‌زن مغناطیسی تولید شدند و در بازه‌های زمانی مشخص ما بین هر تابش دهی فرا صوتی از نمونه‌ها طیف جذبی (فرا بنفش - مرئی) گرفته شد. طیف جذبی با دستگاه اسپکترومتر UV-Perkin-Elmer Lambda 25, visible (ساخت آمریکا) انجام شد. تمامی مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند.

### ۳- محاسبه شعاع نانوذرات با استفاده از نظریه جرم مؤثر

اولین بار افروس در سال ۱۹۸۲ مدل تقریب جرم مؤثر را پیشنهاد داد [۱۳] و بعدها بروس آن را اصلاح کرد [۱۴]. در بسیاری از موارد، این مدل در پیش‌گویی محدودیت کوانتومی به کار برده می‌شود. در رژیم محدودیت کوانتومی، انرژی اولین لایه الکترونی برانگیخته شده با تقریب زیر بیان می‌شود [۲ و ۵].

$$E_{(nanocrystal)} = E_{(bulk)} + \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \right) \left( \frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - 0.248 E_{Ry}^* \quad (1)$$

که  $E_{(bulk)}$  گاف انرژی برای ZnO کپه ای،  $\hbar$  ثابت پلانک تقسیم بر  $2\pi$ ، R میانگین شعاع نانوذرات،  $m_e^*$  جرم مؤثر الکترون،  $m_h^*$  جرم مؤثر حفره،  $m_0$  جرم الکترون آزاد و  $E_{Ry}^*$  انرژی اکسایتونی برای نانوذرات ZnO و در حدود ۶۰ meV است [۲]. با اندازه‌گیری طول موج لبه جذب و استفاده از رابطه (۱) میانگین شعاع نانو ذرات محاسبه شد. رابطه بین شعاع نانوذرات و طول موج لبه جذب  $\lambda$  با استفاده از معادله (۱) و کمی ساده‌سازی ریاضی چنین به دست می‌آید [۱۵].

$$r(nm) = \frac{-0.3049 + \sqrt{-26.23012 + 10240.72 / \lambda(nm)}}{-6.3829 + 2483.2 / \lambda(nm)} \quad (2)$$

بر پایه این معادله، محاسبات مربوط به شعاع نانوذرات اکسید روی سنتز شده با استفاده از طول موج لبه جذب انجام شده است.

### نتایج و بحث

در این قسمت با توجه به محاسبه میانگین شعاع نانوذرات در بخش قبل به بررسی نمودارهای طیف جذبی و تحلیل اثرات فرا صوت می‌پردازیم.

#### ۱- بررسی طیف جذبی (فرا بنفش - مرئی)

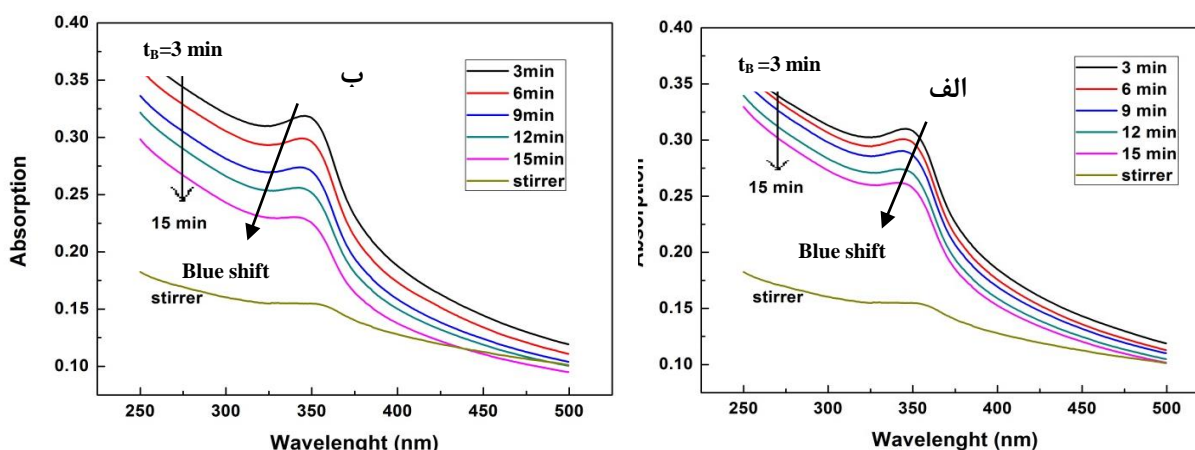
با استفاده از طیف جذبی سه محلولی که با استفاده از هم‌زن مغناطیسی تولید شدند، طول موج لبه جذب به دست آمد. طیف جذبی به همراه طیف مربوط به نمونه‌های تحت تابش در ادامه نشان داده خواهد شد. میانگین شعاع نانوذرات

ZnO با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد. مقدار طول موج لبه جذب، انرژی متناظر با آن و میانگین شعاع نانوذرات به همراه مقادیر مربوط به ZnO کپه‌ای در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق گزارش پیشین با افزایش زمان، شعاع نانوذرات طبق معادله استوالد - ریپنینگ افزایش می‌یابد که نتایج به دست آمده نیز مؤید همین مطلب است [۲].

جدول ۲. مشخصات نانوذرات تولید شده در زمان‌های مختلف با استفاده از همزن مغناطیسی

زمان (min)	میانگین شعاع نانوذرات (nm)	انرژی (eV)	طول موج جذب (nm)
مرجع [۲]	کپه‌ای	۳/۲۲	۳۸۵
۳۰	۱/۹۲۰	۳/۵۸	۳۴۶
۱۲۰	۲/۳۲۵	۳/۴۳	۳۶۰/۷۵
۴۵۰	۳/۱۰۳	۳/۳۰	۳۷۵/۴۱

نمودار طیف جذبی (فرابنفش - مرئی) کلئید ZnO به ترتیب برای آزمایش‌های 1A و 2A، از جدول ۱ در شکل ۱ نشان داده شده است. در این نمودارها طیف جذبی برای نمونه‌هایی که از ۳ تا ۱۵ دقیقه تحت تابش فراصوت است، به همراه نمونه اولیه مربوط به همزن مغناطیسی نشان داده شده است.

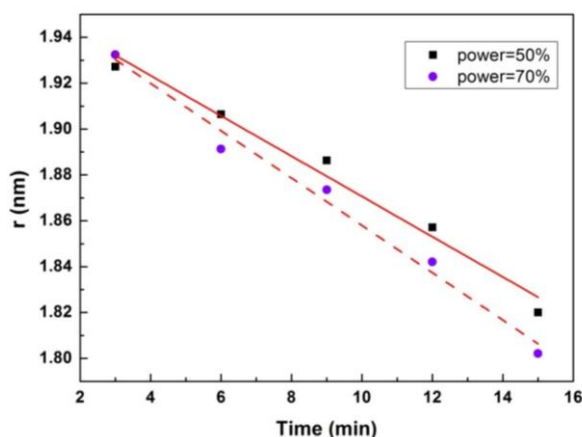


شکل ۱. نمودار طیف جذبی نمونه‌های تحت تابش فراصوت الف) آزمایش 1A و ب) آزمایش 2A، نمودار همزن مغناطیسی برای مقایسه ارائه شده است.

هنگامی که محلول کلئیدی حاوی نانوذرات تحت تابش فراصوت قرار داده می‌شود، پس از ۳ دقیقه، جذب به بیشینه خود می‌رسد که نشان از بیشینه مقدار نانوذرات تولید شده در محلول دارد. این زمان را زمان بهینه  $t_B$  می‌نامیم.

چنان‌که در شکل ۱ نشان داده شده بعد از گذشت زمان  $t_B$  که در این مورد ۳ دقیقه تابش‌دهی فراصوتی است، میزان جذب ۰/۳۲ است که نسبت به نمونه قبل از تابش فراصوتی که میزان جذب ۰/۱۵ است حدوداً دو برابر شده اما با تابش‌دهی بیشتر میزان جذب کاهش می‌یابد. نکته مهم دیگر در شکل ۱، جابه‌جایی قله‌ها به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر یا انتقال آبی (Blue Shift) است. این انتقال آبی نشان‌دهنده افزایش انرژی لبه جذب و به عبارتی کاهش میانگین شعاع نانوذرات است. کاهش شعاع به صورت خطی متناسب با زمان تابش‌دهی و با شیب Q رخ می‌دهد. در

شکل ۲ برازش منحنی با معادله  $r-r_0=Qt$  برای ۲ مورد با توان متفاوت در آزمایش گروه A، نشان داده شده است.  $t_0$ ، عرض از مبدأ به کمک برون‌یابی نمودارهای شکل ۲ به دست آمده و در حدود  $1/93 \text{ nm}$  است که این مقدار برابر با میانگین شعاع نانوذرات نمونه اولیه در هم‌زن مغناطیسی (جدول ۱) است. نکته فوق نشان‌دهنده این واقعیت است که هسته‌زایی اولیه مربوط به فرآیند در هم‌زن مغناطیسی بدون دخالت امواج فراصوتی است. اندازه ذرات بر حسب تابش فراصوت از نمودارهای شکل ۱ استخراج شده و به همراه داده‌های آزمایش‌های دیگر در نهایت در جدول ۳ خلاصه شده است. هم‌چنین شکل ۲ نیز با شیب منفی نمودار، روند کاهش شعاع نانوذرات را نشان می‌دهد.

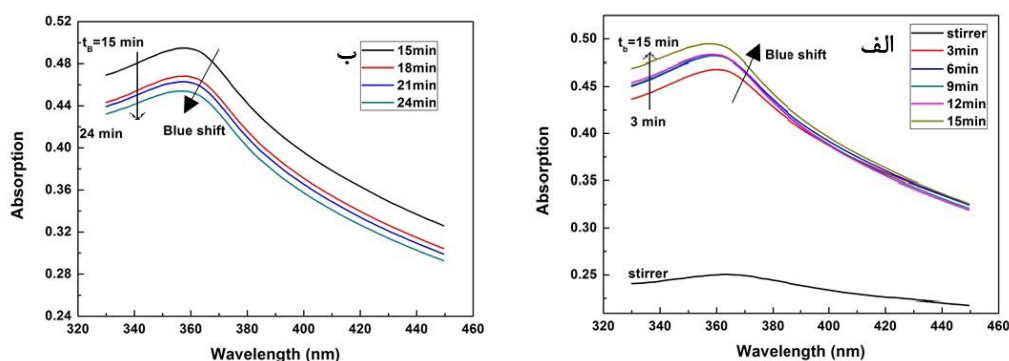


شکل ۲. کاهش میانگین شعاع نانوذرات بر حسب زمان تابش فراصوت با زمان پالس ثابت و دو توان مختلف در گروه A

چنان‌که شیب نمودار در شکل ۲ نشان می‌دهد در پالس زمانی یک‌سان، توان بیشتر (۷۰٪) شیب منفی تندتری نسبت به توان کمتر (۵۰٪) دارد و مؤید این مطلب است که، توان بیشتر فراصوت کاهش بیشتر قطر نانوذرات را سبب شده است.

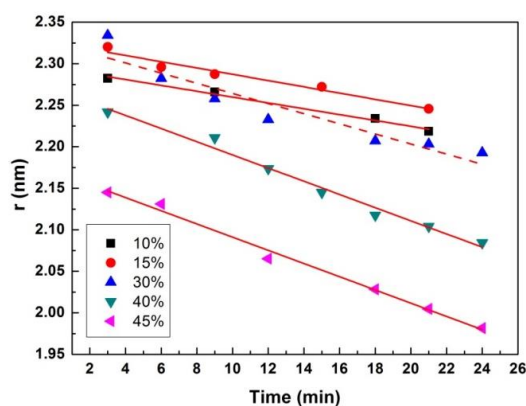
در شکل ۳ طیف جذبی (فرابنفش- مرئی) کلئوئید ZnO را برای آزمایش 1B مشخص شده در جدول ۱ نشان می‌دهد. در شکل ۳-الف طیف مربوط به کلئوئید تولید شده با هم‌زن مغناطیسی به همراه طیف‌های مربوط به کلئوئید پس از تابش‌دهی فراصوت را تا زمان  $t_B$  نشان می‌دهد. زمان  $t_B$  در این مورد ۱۵ دقیقه است که علت کاهش زمان پالس و توان در این آزمایش، پنج برابر بیشتر از نمونه‌های گروه A است. شکل ۳-ب مربوط به زمان بعد از  $t_B$  در همان شرایط اما با تابش‌دهی ۱۵ تا ۲۴ دقیقه است چنان‌که مشاهده می‌شود میزان جذب با افزایش زمان کاهش یافته است. در این آزمایش نیز مانند آزمایش قبلی، میزان جذب بعد از تابش‌دهی فراصوت به مدت زمان  $t_B$  (یعنی جذب ۰/۵۰) حدوداً ۲ برابر میزان جذب در نمونه‌ای که صرفاً با هم‌زن مغناطیسی تولید شده (یعنی جذب ۰/۲۴) است.

برای دیگر آزمایش‌های مشخص شده در جدول ۱ نیز همان محلول کلئوئید نانوذرات اکسید روی استفاده شده که تابش فراصوتی صرفاً محل طول موج لبه جذب را تغییر داده از این رو، به علت شباهت بسیار زیاد روند طیف‌های مشاهده شده، صرفاً نتایج آزمایش‌ها آورده شده است.



شکل ۳. نمودار طیف جذبی UV/visible آزمایش 1B. الف) تا زمان  $t_B$  و ب) بعد از زمان  $t_B$

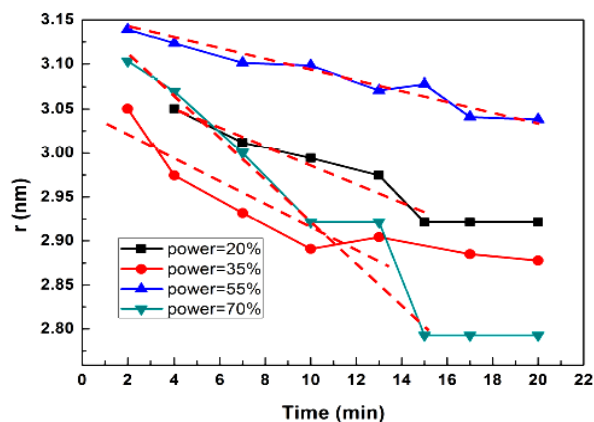
شعاع نانوذرات ZnO بر حسب زمان تابش دهی مطابق شکل ۲، در شکل ۴ نیز کاهش نشان می‌دهد. در این شکل با افزایش زمان تابش فراصوت از ۳ تا ۲۴ دقیقه و نیز افزایش درصد زمان پالس تابش از ۱۰٪ تا ۴۵٪ روند مشاهده شده برای تمام موارد کاهشی و با شیب‌های متفاوت است. مطابق داده‌های جدول ۲، با برازش منحنی و به دست آوردن مقدار  $I_0$  میزان میانگین شعاع اولیه تقریباً همان مقداری است که از کلئوئید تولید شده با هم‌زن مغناطیسی در ۱۲۰ دقیقه به دست آمده و در حدود ۲/۳۲ nm است.



شکل ۴. نمودار کاهش شعاع بر حسب زمان تابش فراصوت برای نمونه گروه B در جدول ۱

در نهایت نتایج مربوط به طیف جذبی در آزمایش‌های انجام شده مطابق گروه C در جدول ۱ که مربوط به نمونه‌ای که ۴۵۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داشته و سپس تحت تابش فراصوت با پالس زمانی ثابت و دامنه متغیر در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف‌های جذبی UV-Visible تقریباً مشابه شکل ۱ و شکل ۳ است، از این رو، از نشان دادن نمودارها به دلیل طولانی شدن مقاله پرهیز می‌شود. همان روند افزایش حدوداً دو برابری میزان جذب در زمان  $t_B$  نسبت به نمونه کلئوئید تولید شده با هم‌زن مغناطیسی و کاهش شعاع، مشابه دو مورد قبلی است. شکل ۵ روند کاهش خطی شعاع برای آزمایش‌های گروه C جدول ۱، را نشان می‌دهد. تفاوت بارزی که در این جا دیده می‌شود این است که میانگین شعاع نانوذرات بعد از زمان مشخصی که عموماً کم‌تر از ۲۰ دقیقه است (حداقل زمانی که برای سایر نمونه‌ها استفاده شده) ثابت باقی می‌ماند. چنان‌که برای آزمایش‌های گروه A و B نشان داده شد، در این جا نیز  $I_0$  با تقریب

خوبی مربوط به نمونه تولید شده با هم‌زن مغناطیسی است که در ابتدا انجام شد و در حدود  $3/10 \text{ nm}$  است. شیب (Q) و عرض از مبدا ( $r_0$ ) و همچنین مقادیر  $t_B$  آزمایش‌ها در جدول ۳ نشان داده شده‌اند.



شکل ۵. نمودار کاهش شعاع بر حسب زمان با پالس ثابت و تغییر توان دستگاه فراصوتی از ۲۰٪ تا ۷۰٪ برای نمونه‌های گروه C.

جدول ۳. مقادیر مربوط به برازش در نمودارهای منحنی رشد و همچنین  $t_B$

$t_B$ min	Q --	$r_0$ nm	شماره آزمایش
۳	-۰/۰۰۸۷۸	۱/۹۵	1A
۳	-۰/۰۱۰۳۲	۱/۹۶	2A
۱۵	-۰/۰۰۳۵۲	۲/۲۹	1B
۱۵	-۰/۰۰۳۷۷	۲/۳۲	2B
۱۸	-۰/۰۰۶۱۰	۲/۳۲	3B
۱۵	-۰/۰۰۷۹۳	۲/۲۷	4B
۱۲	-۰/۰۰۷۹۵	۲/۱۷	5B
۳	-۰/۰۰۸۱۰	۳/۰۷	1C
۳	-۰/۰۱۸۸	۳/۰۳	2C
۳	-۰/۰۰۴۹۰	۳/۱۴	3C
۳	-۰/۰۱۷۸	۳/۱۳	4C

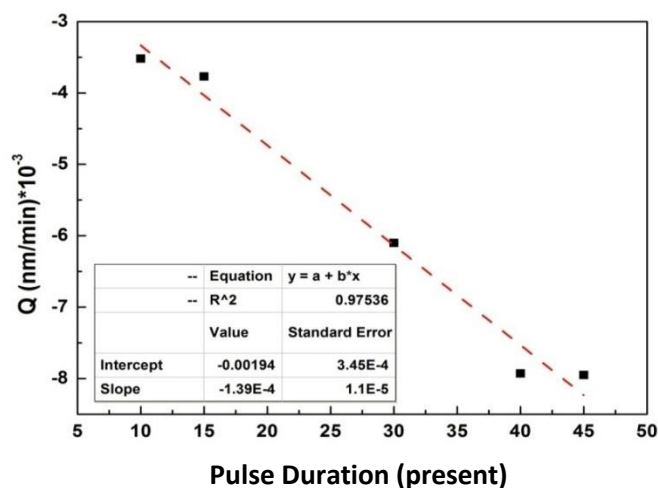
چنان‌که در جدول ۳ نشان داده شده است، بیش‌ترین زمان  $t_B$ ، ۱۸ دقیقه است. مطابق با شکل ۱ و شکل ۳، بعد از زمان  $t_B$  رفتار کلونید در مقدار و شعاع نانوذرات تحت تابش فراصوت در تمام آزمایش‌ها مشخص و تکراری است. از این رو، زمان تابش‌دهی فراصوتی بین ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در مواد و روش‌ها انتخاب شده است.

## ۲- بررسی مقادیر شیب در نمودار برازش جدول ۳

در آزمایش‌های گروه B در جدول ۱ که مقدار توان ثابت است، افزایش زمان پالس منجر به کاهش میانگین نانوذرات (شیب نمودار Q) و در نتیجه کاهش بیش‌تر شعاع نانوذرات شده است (جدول ۳). علت این موضوع را می‌توان چنین توضیح داد که هر قدر زمان پالس بیش‌تر باشد، تعداد حباب‌های تولید شده در بازه زمانی روشن بودن دستگاه بیش‌تر است و در نتیجه تعداد فروریختگی‌های حباب‌ها بیش‌تر و منجر به بیش‌تر خرد شدن نانوذرات و کاهش بیش‌تر



میانگین شعاع نانوذرات می‌شود. شکل ۶ مقدار Q را برای آزمایش‌های گروه B برحسب پالس دستگاه به‌همراه نمودار برازش خطی، نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که اگر زمان پالس طولانی باشد دو پدیده خلاف یک‌دیگر به‌وجود می‌آید. انرژی اتلافی درون سیستم که به‌صورت گرما ظاهر می‌شود افزایش یافته و باعث کاهش اعمال فشار به حباب شده و در نتیجه فروریختگی حباب ضعیف می‌شود [۱۲].



شکل ۶. تغییرات ثابت Q، بر حسب زمان پالس، خط چین منحنی برازش را نشان می‌دهد.

در آزمایش‌های گروه A و C در جدول ۱ پالس زمانی ثابت و توان فراصوتی متفاوت است. تغییر در توان موج فراصوتی دو اثر قابل توجه را به دنبال دارد که شامل تغییر در تعداد حباب‌های فراصوتی ایجاد شده و نیز شدت فروریختگی است. بدیهی است که هرچه توان مصرفی بیشتر باشد، تعداد حباب‌های ایجاد شده نیز بیشتر خواهد بود. شعاع حباب فراصوت با مجذور توان فراصوتی متناسب است و زمان فروریختگی نیز مستقیماً با بیشینه شعاع حباب فراصوتی تناسب دارد [۱۱]. از این رو، با افزایش توان، شعاع حباب فراصوت و به‌تبع آن زمان فروریختگی افزایش می‌یابد.

شدت فروریختگی مقداری بهینه دارد و در توان‌های بیشتر از آن، شدت فروریختگی کاهش می‌یابد. علت کاهش شدت فروریختگی نیز از دو جنبه قابل بررسی است. اولین علت مربوط به افزایش بیش از حد شعاع حباب و به تبع آن طولانی‌تر شدن زمان فروریختگی است. چرا که در فشار آکوستیکی بالا (PA)، حباب می‌تواند در سیکل ترقیق به سایز بزرگ‌تری برسد. از این رو، در طول دوره فشرده‌سازی حباب، زمان کافی وجود ندارد، در نتیجه توان بیشینه‌ای برای رسیدن به بیش‌ترین میزان واکنش وجود دارد. دومین علت مربوط به انرژی تلف شده در محلول است، هر چه توان فراصوتی بیشتر باشد انرژی تلف شده نیز بیشتر است، از این رو، این انرژی به گرما تبدیل می‌شود و مانع از فروریختگی حداکثری حباب فراصوتی می‌شود [۱۲]. بنابراین با افزایش توان دو اثر متضاد با هم به رقابت می‌پردازند که شامل افزایش تعداد حباب و دیگری کاهش شدت فروریختگی است. برآیند این دو اثر نتایج مختلفی را در پی خواهد داشت. به‌همین دلایل در آزمایش 3C، که زمان پالس ثابت است، با وجود بالا رفتن توان، یعنی توان ۵۰٪، شیب نمودار (Q) نسبت به آزمایش 2C یعنی توان ۳۵٪ کاهش یافته، ولی شیب در آزمایش 4C یعنی توان ۷۰٪ نسبت به

نمونه آزمایش 3C یعنی توان ۵۰٪ افزایش داشته است. در آزمایش‌های 1A و 2A نیز با داشتن زمان پالس ثابت، نمونه آزمایش 1A که در توان بالاتر است، دارای شیب منفی بیش‌تری است.

### نتیجه‌گیری

تابش امواج فرا صوت می‌تواند فرآیند میزان تولید نانوذرات ZnO را در کلئیدی که هسته‌زایی در آن انجام شده را تا زمان بهینه افزایش دهد. میزان جذب در طول موج لبه جذب، در زمان بهینه حدوداً دو برابر است، که نشان‌دهنده تولید حداکثری نانوذرات ZnO در زمانی بسیار کم‌تر از هسته‌زایی اولیه در این پژوهش است. قبل و بعد از زمان بهینه تابش‌دهی نانوذرات در حال کوچک‌تر شدن هستند. این نتایج سازگار با گزارش‌های پیشین [۱۶] در رابطه با کاهش قطر نانوذرات ZnO به وسیله امواج فراصوتی است. روند کاهش شعاع به صورت خطی و با شیب ثابت Q است. میزان این شیب وابسته به شرایط فراصوت و هسته‌زایی اولیه می‌تواند متغیر باشد. با توان یک‌سان و پالس متغیر در فراصوت، رابطه خطی بین زمان پالس و کاهش شیب منحنی برازش وجود دارد. زیرا افزایش زمان پالس می‌تواند مؤید افزایش تعداد حباب باشد. در اثر افزایش توان با زمان پالس ثابت، دو عامل افزایش تعداد حباب و کاهش شدت فروریختگی حباب با هم در رقابتند. از این رو، شیب نمودار برازش میانگین شعاع-زمان بر حسب توان روند خطی و منظمی ندارد و تأییدکننده وجود توان بهینه در طول فرآیند تابش‌دهی فراصوتی است که در گزارش‌های پیشین نیز بیان شده‌اند [۶]، [۱۲] و نتایج سنتز ZnO با نتایج حاصل از گزارش‌های پیشین نیز سازگار است.

### تقدیر و تشکر

بدین وسیله از آقای دکتر محمدجواد رسایی برای استفاده از برخی تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این آزمایش‌ها تقدیر و تشکر می‌شود.

### منابع

1. Xiaobao Li, Wei Dou, Ningzhong Bao, "Hydrothermal synthesis of tubular ZnO materials", *Materials Letters* 68 (2012) 140-142.
2. ZeshanHu, Gerko Oskam and Peter C. Searson, "Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2003) 454-460.
3. Zhizhong Hana, LanLiaoa, Yueting Wu, Haibo Pan, Shuifa Shen, Jianzhong Chen, "Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures", *Journal of Hazardous Materials* 217-218 (2012) 100-106.

4. Changchun Chen, Benhai Yu, Ping Liu, Jiang Feng Liu and Lin Wang, "Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes", *Journal of Ceramic Processing Research*, 12 (2011) 420-425.
5. Raghvendra S., Yadav, Priya Mishra, Avinash C., Pandey, "Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method", *Ultrasonics-Sonochemistry*, 15 (2008) 863-868.
6. Krishnamurthy Prasad D.V.; Pinjari, A.B. Pandit, S.T.; Mhaske, "Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique:Effect of amplitude (power density) variation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 697-703.
7. Maikel, M., van Iersel, "Sensible Sonochemistry", *Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven*, 1 (2008) 4-14.
8. Prantik Banerjee, Sampa Chakrabarti, Saikat Maitra, Binay K., Dutta, Zinc oxide nanoparticles-Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal, *Ultrasonics Sonochemistry* , 19 (2012) 85-93.
9. Stella Kiel, Olga Grinberg, Nina Perkas, Jerome Charmet, Herbert Kepner and Aharon Gedanken, "Forming nanoparticles of water-soluble ionic molecules and embedding them into polymer and glass substrates", *Beilstein J., Nanotechnol*, 3 (2012) 267-276.
10. Ebrahimi A., Mokhtari-Dizaji M., Toliyat T., "Correlation between iodide dosimetry and terephthalic acid dosimetry to evaluate the reactive radical production due to the acoustic cavitation activity", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 366-372.
11. Mohammad H., Entezari and Peeter Kruus, "Effect of frequency on sonochemical-reactions.I: Oxidation of iodide", *Ultrasonics Sonochemistry*, 1 (1994) 75-79.
12. Parag R., Gogate a, Anne Marie Wilhelm b, Aniruddha B., Pandit, "Some aspects of the design of sonochemica", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 325-330.
13. Efros Al. L., "Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere", *Sov. Phys. Semicond*, 16 (1982) 772-5.
14. Brus, L. E., "A Simple-Model for the Ionization-Potential, Electron-Affinity, and Aqueous Redox Potentials of Small Semiconductor Crystallites". *J. Chem. Phys*, 79 (1983) 5566-71.

15. Satyanarayana Talam, Srinivasa Rao Karumuri, Nagarjuna Gunnam, "Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion", International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology, (2012) doi:10.5402/2012/372505.
16. Chung S. J., Leonard J. P., Nettleship I., Lee J. K., Soong Y., Martello D. V., Chyu M. K., Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion, Powder Technology, 194 (2009) 75-80.