

کنترل مورفولوژی و ساختار کریستالی نانوکریستالهای کادمیم سولفید توسط تغییر نسبت حجمی بین اتانول آمین و اتیلن دی آمین در محلول ترکیبی از آنها

وحید زرغامی، محمدرضا محمدی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

Zarghami.mse@gmail.com

چکیده: مورفولوژی و اندازه ذرات نانوکریستالهای کادمیم سولفید می‌تواند با تغییر نسبت حجمی حلال‌های اتانول آمین و اتیلن دی آمین در محلول ترکیبی از آنها در فرایند سلووترمال کنترل شود. طیف XRD تمام نمونه‌ها داشتن ساختار کریستالی وورتزیت را نشان داد. اندازه بلورک‌ها با افزایش نسبت اتانول آمین کاهش می‌یابد. تصاویر FE-SEM تشکیل نانوذرات و نانومیله‌هایی با شکل و ابعاد مختلف را نشان دادند. با افزایش نسبت اتیلن‌دی‌آمین به اتانول آمین ساختار ریزتر شد. همچنین مکانیزم شکل‌گیری مورفولوژی‌های مختلف از مکانیزم SCMT تبعیت می‌کند. نهایتاً طیف FTIR، تشکیل نانو کریستال‌های کادمیم سولفید را در هر یک از نمونه‌ها در محل پیک در حدود 1380cm^{-1} ، نشان داد.
کلید واژه: سلووترمال، نسبت حلال‌ها، مورفولوژی، ساختار کریستالی.

۱- مقدمه

نیمه رساناهای گروه II-IV دارای خواص فتوالکتربیک منحصر به فردی بوده و پتانسیل خوبی برای استفاده در ابزارهای اپتوالکترونیک، مواد لومینسنس، لیزرها و نشانه‌گذاری‌های بیولوژیکی دارند (۱) و (۲). از جمله این مواد می‌توان به مواردی چون ZnO و BeO و ZnS و CdS و CdSe و ZnSe اشاره کرد (۳) و (۴). از این بین CdSe به دلیل دارا بودن خواص اپتوالکترونیک مناسب، یکی از نیمه رساناهای مهم در ساخت سلول‌های خورشیدی نانو ساختار می‌باشد. شکاف انرژی CdSe در دمای اتاق برابر با 1.75 eV می‌باشد (۱). این مقدار انرژی در ناحیه فرورسرخ قرار دارد و مقدار آن نزدیک طول موج‌های نور مرئی و نور قرمز است. به این دلیل این نیمه هادی نسبت به طول موج‌های ناحیه فرورسرخ شفاف است.

به طور کلی ترکیبات نیمه هادی‌های خانواده II-IV مواد سمی و خطرناک هستند. به این جهت کادمیم سولفید نیمه رسانایی خطرناک برای محیط‌زیست محسوب می‌شود. این علت باعث می‌شود تا استفاده از این نیمه هادی به عنوان یک ترکیبی مناسب در کاربردهای مختلفی که در ارتباط با محیط زیست اند محدود شود (۵).

برای تهیه نانو ساختارهای CdSe روش‌های متعددی وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به مواردی چون سونوشیمی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، سل-ژل، میکرو و نانو امولسیون، هیدروترمال و سلووترمال اشاره کرد (۶) و (۷) و (۸). امروزه فرایند سلووترمال به یکی از روش‌های قابل اطمینان برای تولید انواع نانو ساختارها تبدیل شده است. مهمترین عاملی که بر خواص

نانوساختارهای کادمیم سلنید اثرگذار می‌باشد مورفولوژی و ساختار کریستالی این مواد می‌باشد. یکی از مهمترین مزیت‌های فرایند سلووترمال آسانی کنترل مورفولوژی و ریزساختار می‌باشد. از جمله مهمترین عواملی که بر این فرایند موثر هستند مواردی چون حلال، دما و زمان، مقدار و نوع آغازگرها می‌باشند (۸).

برای انجام این فرایند خواص فیزیک و شیمیایی حلال به شدت موثر می‌باشد و اغلب حلال‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که خاصیت احیا کنندگی و یا ایجاد کنندگی کمپلکس داشته باشند (۹).

به طور کلی حلال‌هایی که دارای گروه -NH_2 هستند در فرایند ایجاد نانوساختارهای CdSe با ساختار بلند روی موثر هستند و باعث شکل‌گیری این ساختار می‌شوند که در اتانول آمین، اتیلن دی آمین این اتفاق می‌افتد (۱۰) که البته این مسئله استثنایایی هم مانند دی‌اتیلن آمین دارد که در آن ساختار ووتزیت کامل می‌شود (۱۱).

دمای عملیات در فرایند سلووترمال بر اندازه‌ی ذرات، مورفولوژی و درجه‌ی کریستالی شدن اثر زیادی دارد. معمولاً با افزایش دما اندازه‌ی ذرات بزرگ می‌شود و از نظر شکل، ذرات نامنظم و گوشه‌دار می‌شوند. درجه تبلور ذرات نیز افزایش می‌یابد. در دمای پایین ساختار ریزتر بوده و با افزایش دما ساختار درشت‌تر می‌شود و زمان نیز اثر مشابه دارد (۱۲) و همچنین افزایش دما تا یک حدی باعث افزایش طول نانو وایرها می‌شود ولی اگر از یک حدی بالاتر برود منجر به رشد جانبی و ضخیم‌تر شدن سیم‌ها می‌گردد (۱۳). در این تحقیق برای تولید نانوکریستال‌های کادمیم سلنید از دو حلال اتانول آمین و اتیلن دی آمین به صورت ترکیبی استفاده گردید و اثر نسبت این دو حلال بر روی ساختار کریستالی و مورفولوژی کادمیم سلنیدهای به دست آمده مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق کادمیم نیترات ۴ آبه $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ با درجه خلوص ۹۹ درصد (Fluka, USA)، سلنیم دی اکسید با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد (Aldrich, UK) به ترتیب به عنوان شروع کننده‌های منبع کادمیم و سلنیم مورد استفاده قرار گرفتند. از حلال‌های اتانول آمین و اتیلن دی آمین با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد (Merck, Germany) استفاده گردید.

در این آزمایش کادمیم استات (به مقدار ۰/۲۵۲ گرم) و سلنیم دی اکسید (به مقدار ۰/۰۷۵ گرم) داخل یک بشر ریخته سپس یک مقدار مناسب از حلال‌ها (مطابق جدول ۱) را به آن اضافه می‌کنیم تا حجم محلول به ۳۲ میلی لیتر برسد اجازه می‌دهیم که محلول به مدت چند دقیقه (۵ الی ۱۰ دقیقه) هم بخورد سپس محلول را به یک اتوکلاو ۴۵ میلی لیتری انتقال می‌دهیم. اتوکلاو سیل شده و به مدت ۱۸ ساعت در دمای 180°C قرار می‌گیرد سپس آن را تا دمای اتاق به طور عادی سرد می‌کنیم. نهایتاً محصول سنتز شده را فیلتر کرده و با آب و اتانول چندین مرتبه شسته و جدا می‌کنیم.

جدول ۱- نسبت و میزان حلال‌ها برای تولید نانوساختارهای CdSe در دمای 180°C درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۸ ساعت.

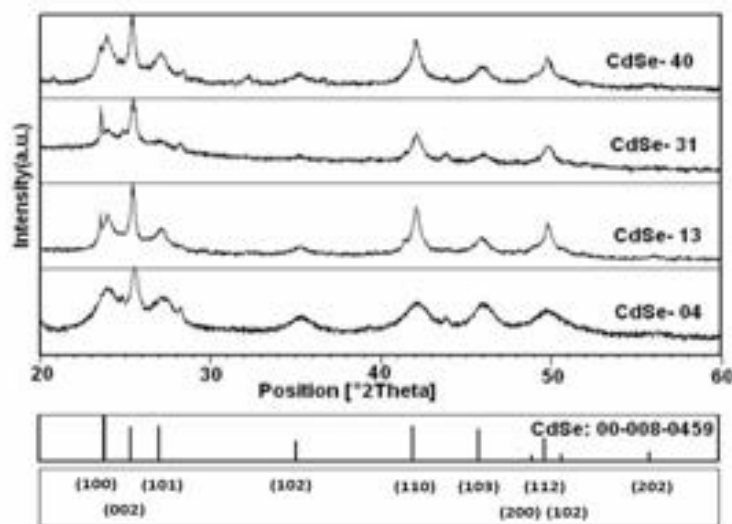
اسم نمونه	مقدار اتیلن دی آمین	مقدار اتانول آمین	$V_{\text{en}}:V_{\text{eth}}$
CdSe 04	0	32 ml	0:4
CdSe 13	8 ml	24 ml	1:3
CdSe 31	24 ml	8 ml	3:1
CdSe 40	32 ml	0	4:0

در این بررسی نوع فاز کریستالی توسط آزمون پراش اشعه‌ی ایکس با استفاده از یک دستگاه Philips E'pert PW3020 و با تابش Cu K α و به کمک نرم افزار Xpert High Score تعیین گردید. مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM JEOL 6340 مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده از آزمایش طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR^۱) به کمک دستگاه Bruker Optics Tensor 27 استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

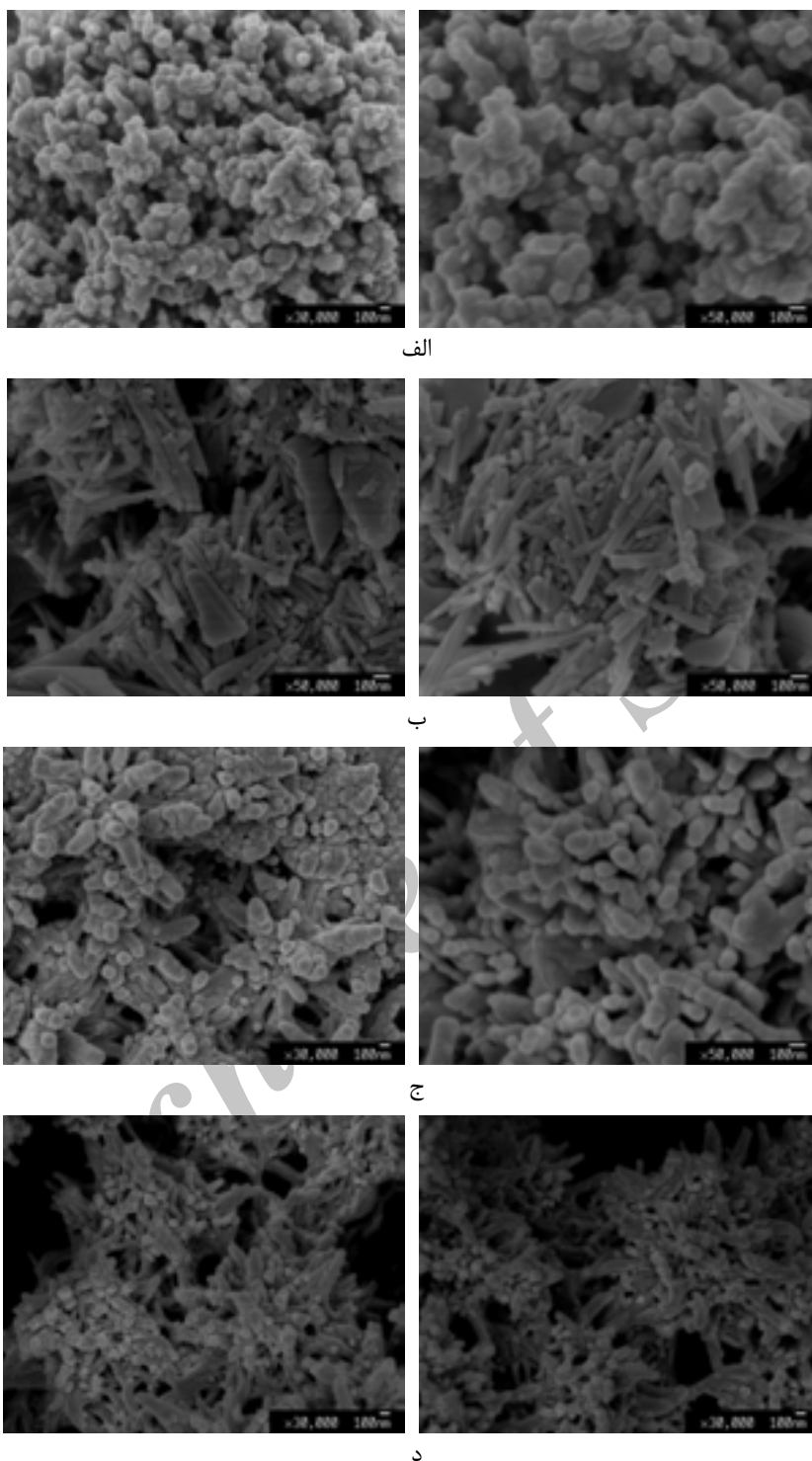
اثر چهار نسبت حجمی مختلف اتیلن دی آمین به اتانول آمین همان طور که در جدول ۱ ارائه شد، بر مورفولوژی و ریز ساختار CdSe سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفت.

شکل ۱: الگوی XRD نانوساختارهای CdSe سنتز شده در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱۸ ساعت در نسبت‌های مختلف اتیلن دی آمین به اتانول آمین را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود در کلیه‌ی نسبت‌ها ساختار CdSe مطابق با شماره کارت JCPDS:00-008-0459 دارای شبکه ورتزیت می‌باشد که ثوابت شبکه در آن برابر $a=4.2990$ و $c=7.0100$ آنگستروم می‌باشد. در نسبت حجمی ۰:۴ و ۱:۳ اتیلن دی آمین به اتانول آمین (شکل ۱: CdSe- 40 و CdSe- 31) جهات مرجح رشد نانوساختارهای CdSe در $2\theta=23.91$ درجه در راستای صفحه (100) و $2\theta=25.39$ درجه در راستای صفحه (002) می‌باشد و اندازه‌ی متوسط بلورک‌های کادمیم سلنید مطابق رابطه شرر به ترتیب برابر با 33.4 و 70.1 نانومتر است. در نسبت حجمی ۱:۳ و ۰:۴ اتیلن دی آمین به اتانول آمین (شکل ۱: CdSe- 13 و CdSe- 04) جهات مرجح رشد نانوساختارهای CdSe در $2\theta=24.19$ درجه در راستای صفحه (100) و $2\theta=25.48$ درجه در راستای صفحه (002) می‌باشد و اندازه‌ی متوسط بلورک‌های کادمیم سلنید در این حالت‌ها مطابق رابطه شرر به ترتیب برابر با 30.1 و 17.5 نانومتر است.



شکل ۱- الگوی XRD نانوساختارهای CdSe سنتز شده در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱۸ ساعت در نسبت‌های مختلف اتیلن دی آمین به اتانول آمین

¹ Fourier transform infrared spectroscopy



شکل ۲- تصویر FE-SEM نانوساختارهای CdSe سنتز شده در دمای 180°C به مدت ۱۸ ساعت در نسبت‌های مختلف اتیلن‌دی‌آمین به اتانول آمین: الف) CdSe- 40، ب) CdSe- 31، ج) CdSe- 13، د) CdSe- 04.

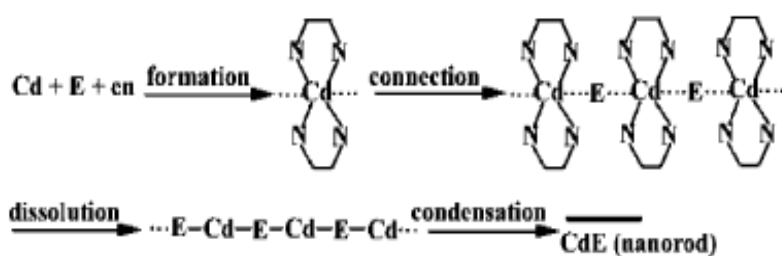
شکل ۲ تصویر FE-SEM نانوساختارهای CdSe سنتز شده در دمای 180°C به مدت ۱۸ ساعت در نسبت‌های مختلف اتیلن‌دی‌آمین به اتانول آمین را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور اتیلن دی آمین خالص (شکل ۲:الف)

ساختار به صورت نانو ذرات می‌باشد. در این حالت اندازه متوسط ذرات CdSe در حدود ۱۱۰ nm می‌باشد. در نسبت حجمی اتیلن دی آمین به اتانول آمین برابر ۳ : ۱ (شکل ۲:ب) ساختار CdSe به صورت نانو میله‌هایی بوده که در راستای قطر کشیده شده‌اند و تمایل به صفحه شدن پیدا کرده‌اند. قطر متوسط این نانومیله‌ها برابر با ۷۰ nm و طول آنها در حدود ۰.۵ میکرومتر می‌باشد. در نسبت حجمی اتیلن دی آمین به اتانول آمین برابر ۱ : ۳ (شکل ۲:ج) ساختار CdSe به صورت ذرات به هم متصل شده می‌باشد که تمایل به ایجاد نانومیله دارند. قطر متوسط این نانومیله‌ها برابر با ۶۵ nm و طول آنها در حدود ۰.۴۵ میکرومتر می‌باشد. در حضور اتانول آمین خالص (شکل ۲:د) ساختار CdSe حاوی نانومیله می‌باشد. قطر نانومیله‌های CdSe تشکیل شده به طور متوسط برابر ۴۵nm اندازه‌گیری گردید. هنوز مکانیزم دقیق جوانه‌زنی و رشد در این فرایند شناخته نشده است و تفاسیر مختلفی در مورد نحوه‌ی شکل‌گیری نانو ساختارها وجود دارد اما به طور کلی واکنش‌هایی که در این فرایند اتفاق می‌افتند به ۵ نوع تقسیم می‌شوند: ۱- اکسایش - کاهش ۲- هیدرولیز ۳- ترمولیز ۴- تشکیل کمپلکس ۵- واکنش تشکیل محصول (۱۴).

برای اینکه بتوانیم فرایند را کنترل کنیم بایستی ویژگی‌هایی فیزیکوشیمیایی حلال را به طور عمیق درک کرده باشیم و با نحوه‌ی عملکرد آن در فرایند آشنا باشیم (۱۴).

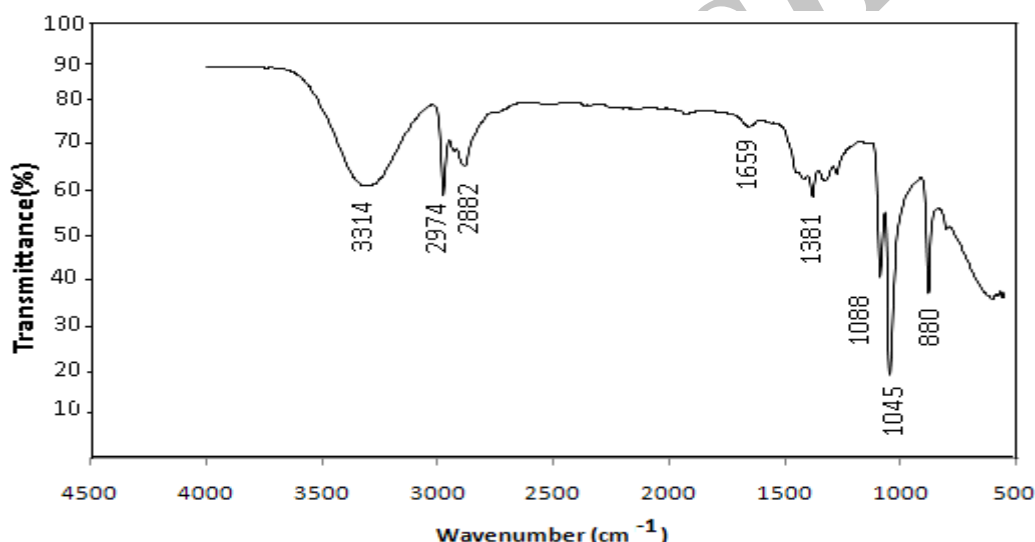
به طور کلی شکل نانوکریستال‌ها به وسیله انرژی‌های سطحی ناشی از صفحات کریستالی تعیین می‌شود. در حالت تعادلی نانوکریستال‌ها دارای پیوندهای سطحی بوده و کمترین انرژی سطحی را دارند. همچنین شکل نانوکریستال می‌تواند به عنوان تابعی از سرعت رشد در نظر گرفته شود، با توجه به این نکته که صفحاتی که بیشترین سرعت رشد را دارند در صفحات محصول نیز حاضر می‌شوند. با استفاده از این بحث می‌توان نتیجه گرفت که حلال مناسب و همچنین جدیداً ترکیب حلال‌های مختلف و همچنین استفاده از تسطیح‌کننده‌های مناسب چقدر در کنترل مورفولوژی می‌تواند اثر گذار باشد (۱۵). یکی از مکانیزم‌هایی که برای تشکیل نانوکریستال‌های کادمیم سلنید ارائه شده است مکانیزم SCMT^۲ است. در مکانیزم SCMT (مکانیزم شبکه گوشه‌دار مولکولی حلال) اتیلن دی آمین نقش اصلی و اساسی برای تشکیل یک شبکه‌ی اتمی یا مولکولی را ایفا می‌کند و تحت آن همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌فرمایید نانوبلورک‌ها فرم می‌گیرند. تعداد زیادی از داده‌های تجربی این مکانیزم و نحوه‌ی شکل‌گیری نانوذرات تک بعدی از طریق این مکانیزم را تایید می‌کنند. تحقیقات نشان می‌دهد که کادمیم با اتیلن‌دی‌آمین تشکیل کمپلکس به صورت $[Cd(en)_2]^{2+}$ می‌دهد (۱۶). زمانی که دما افزایش می‌یابد پایداری کمپلکس‌ها کاهش می‌یابد. به طور معمول این اتفاق در دماهای بالای ۱۲۰°C اتفاق می‌افتد، در این شرایط معتقد هستند که اتم‌های E که E=Se,Te,S می‌تواند باشد تحت تاثیر حلال (اتیلن دی آمین یا هیدرازین) کاهش می‌یابند و مثلاً Se تبدیل به Se^{2-} می‌شود (۱۷). آنیون‌ها به کمپلکس حاصل از حلال و کادمیم حمله می‌کنند و باعث شکستن پیوندهای Cd^{2+} با اتم‌های نیتروژن حلال می‌شوند و یک پیوند ضعیفی بین یون‌های Se^{2-} و Cd^{2+} شکل می‌گیرد و به تدریج اتم‌های نیتروژن از اتم‌های کادمیم جدا می‌شوند و در نتیجه یون‌های Se^{2-} و Cd^{2+} به هم ملحق می‌شوند و سر انجام یک ساختار تک بعدی CdSe را ایجاد می‌نمایند (۱۸).

² Solvent coordination molecular template



شکل ۳- تصویر شماتیک مکانیزم SCMT (۱۸).

نکته‌ای که وجود دارد این است که چنانچه سیستم از حالت تعادلی خارج بشود مورفولوژی از تک بعدی به دو بعدی و سه بعدی تغییر خواهد نمود که در این سیستم به این نحو است. کمپلکس‌کنندگی اتانول آمین و اتیلن دی آمین با همدیگر متفاوت است. لذا بسته به میزان هر کدام از حلال‌ها مورفولوژی تحت تاثیر قرار گرفته و از حالتی به حالتی دیگر تغییر فرم داده است چرا که نوع حلال نقش اصلی را در مکانیزم SCMT داشته و ساختار را تحت تاثیر قرار می‌دهد.



شکل ۴- طیف FTIR نانوساختارهای CdSe سنتز شده در حضور اتیلن دی آمین و اتانول آمین با نسبت حجمی ۱ : ۳ اتیلن دی آمین به اتانول آمین در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱۸ ساعت.

برای بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده از آزمایش FTIR استفاده گردید. به طور معمول در طیف FTIR کادمیم سلنید در محلول‌های آلی پیک در حدود 3200 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوندهای O-H است. پیک در حدود 2900 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوندهای C-H است. پیک در حدود 1650 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوندهای N-H است. پیک در حدود 1050 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوندهای CH_2 است. پیک در حدود 850 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوندهای N-H ماریپیچی شکل است. نهایتاً پیک در حدود 1380 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوندهای NO_2 است که این پیک در طیف FTIR محلول قبل از انجام واکنش مشاهده نمی‌شود. لذا وجود این پیک طیف FTIR نمایان گر تشکیل نانوساختارهای CdSe است (۱۹) و (۲۰). شکل ۴ طیف FTIR نانوساختارهای CdSe را که در حضور اتیلن دی آمین و اتانول آمین با نسبت حجمی ۱ : ۳ اتیلن دی آمین به اتانول آمین با آغازگرهای کادمیم نیترات ۴ آبه و سلنیم دی اکسید در دمای ۱۸۰°C در مدت ۱۸ ساعت سنتز شده‌اند، نشان می‌دهد. در این

طیف باند حاصل در 3314 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند O-H است. باند حاصل در 2974 و 2882 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند C-H است. باند حاصل در 1659 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند N-H است. باند حاصل در 1045 و 1088 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند CH_2 است. باند حاصل در 880 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند N-H مارپیچی شکل است. باند حاصل در 1381 cm^{-1} متعلق به ارتعاش پیوند NO_2^- و در واقع نشانگر تشکیل نانوکریستال‌های CdSe است چرا که این پیک فقط در صورت وجود CdSe نمایان می‌شود (۲۰). با توجه به اینکه نتایج حاصل از آزمون FTIR برای سایر نمونه مشابه همین نمونه به دست آمد از آوردن و بحث تکراری در مورد آنها اجتناب می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای تولید نانوکریستال‌های کادمیم سلنید از دو حلال اتانول آمین و اتیلن دی آمین به صورت ترکیبی استفاده گردید و اثر نسبت این دو حلال بر روی ساختار کریستالی و مورفولوژی نانوکریستال‌های کادمیم سلنید به دست آمده مورد مطالعه قرار گرفت. در اثر افزایش نسبت اتانول آمین در محلول، زاویه قرارگیری جهات مرجع رشد نسبت به حالتی که اتیلن دی آمین غالب بود دچار تغییر و جابه‌جایی شد. همچنین با افزایش نسبت اتانول آمین به محلول شاهد این هستیم که ابتدا اندازه بلورکها افزایش می‌یابد و در CdSe- 31 مقدار 70 nm می‌رسد سپس کاهش می‌یابد و در حالت اتانول آمین خالص (CdSe- 04) به $17/5 \text{ nm}$ می‌رسد. مورفولوژی روند خاصی را در ارتباط با نسبت حلال‌ها طی نکرده است. مورفولوژی‌های نانوذره و نانومیله در حالت‌های مختلف حاصل شده است که بیشترین طول نانومیله‌ها ($5/0$ میکرومتر) در حالتی به دست آمد که نسبت اتیلن دی آمین به اتانول آمین سه به یک (CdSe- 31) بود. نهایتاً طیف FTIR تشکیل نانو کریستال‌های کادمیم سلنید را در هر یک از حلال‌ها در محل پیک در حدود 1380 cm^{-1} ، نشان داد.

مراجع

1. 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 (1996) 17628–17637.
2. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenidenanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature* 370 (1994) 354-357.
3. Y. Xie, W. Z. Wang, T. Qian, X. M. Liu, "Solvothermal Route to Nanocrystalline CdSe", *Journal of Solid State Chemistry* 147 (1999) 82-84.
4. M. Maleki, Sh. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh, M. S. Ghamsari, "Preparation and characterization of cadmium sulfide nanorods by novelsolvothermal method", *Materials Letters*, 62 (2008) 1993-1995.

5. C. H. Hill, "Reversal of Selenium Toxicity in Chicks by Mercury, Copper, and Cadmium", *Journal of Nutrition*, 104 (1974) 593-598.
6. X. Liua, P. Peng, J. Ma, W. Zheng, "Preparation of novel CdSe microstructure by modified hydrothermal method", *Materials Letters* 63 (2009) 673-675.
7. F. Xue, H. Li, Y. Zhu, Sh. Xiong, X. Zhang, T. Wang, X. Liang, Y. Qian, "Solvothelmal synthesis and photoluminescence properties of BiPO₄ nano-cocoons and nanorods with different phases", *Journal of Solid State Chemistry* 182, (2009) 1396–1400.
8. M. R. Mohammadi, V. Zarghami, D. J. Fray, Tailoring of morphology and crystal structure of CdSe nanostructures by controlling the ratio of triethylenetetraamine and water in their mixed solution, *J. App.l Phys A*, 339 (2012) 6789-6796.
9. Y. Li, H. Liao, Y. Fan, L. Li, Y. Qian, "A solvothelmal synthetic route to CdE (E= S, Se) semiconductor nanocrystalline", *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999) 87-89.
10. H. Fan, J. Liang, Y. Zhang, M. Zhang, B. Xi, "Phase transition of CdSe nanocrystallines with controlled morphologies induced by ratios of ethanolamine and water in their mixed solution", *Solid State Sciences* 10 (2008) 901-907.
11. H. Wang, Z. Guo, F. Du, "Solvothelmal synthesis of CdSe nanorods via DEA solution", *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 422–424.
12. J. Yang, C. Xue, Sh. Yu, J. Zeng, "General Synthesis of Semiconductor Chalcogenide Nanorods by Using the Monodentate Ligand n-Butylamine as a Shape Controller", 1145 (2002) 4891-4894.
13. D. Xu, "solvothelmal synthesis of CdS nanowires in a Mixed Solvent of Ethylenediamine and Dodecanethiol", (2005)14344-14349
14. G. Demazeau, "Solvothelmal reactions: an original route for the synthesis of novel materials", *J Mater Sci* (2008) 43:2104–2114.
15. G. Zou, H. Li, Y. Zhang, K Xiong, Y.i Qian, "Solvothelmal/hydrothelmal route to semiconductor nanowires", *Nanotechnology* 17 (2006) S313–S320
16. Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, Y. Qian, "Solvothelmal Elemental Direct Reaction to CdE (E) S, Se, Te) Semiconductor Nanorod", *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1382-1387.
17. Y. Liua, J. Caoa, C. Lia, J. Zenga, K. Tanga, "Hydrazine route to one-dimensional structural metal selenides crystals", *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 508–513. [Online]

18. X. Wang, Y. Li, " Solution-Based Synthetic Strategies for 1-D Nanostructures", *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7522-7534.
19. G. Socrates, "Infrared characteristics group frequencies: Table and charts." ,England: John Wiley & Sons, New York, 1994.
20. J. Yanga, Ch. Zanga, G. Wangb, G. Xua, X. Chenga, "Synthesis of CdSe microspheres via solvothermal process in a mixed solution," *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010) 158–161.

Archive of SID