

سنتر و مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی نانوبلورکهای کادمیوم سولفاید

رحیم لطفی اوریمی ۱ و ۲ و ۳- ناصر شاه طهماسبی ۱ و ۲- ناصر تجیر ۱- احمد کمپانی ۱
 ۱- گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد ۲- مرکز نانو تکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد ۳- گروه فیزیک دانشگاه گلستان-گرگان

چکیده

نانوبلورکهای CdS به روش شیمیایی رسوبی با استفاده از سه حلال متفاوت آب - متانول و دی متیل فرمامید (DMF) تهیه و خواص ساختاری - اپتیکی و توزیع اندازه ذرات آنها با استفاده از مشخصه یابی دستگاههای پراش سنج XRD - جذب و گسیل UV-Vis و TEM مورد مطالعه قرار گرفت. نانوبلورکهای CdS تهیه شده با حلال DMF دارای ساختار بلوری مکعبی و اندازه کوچکتر نسبت به نانوبلورکهای CdS حاصل از متانول و آب با ساختار هگزگونال می باشند. توزیع ذرات حاصل از حلال های آبی تقریباً هموار و دارای قله مشخص نبوده اما در توزیع ذرات در حلالهای غیر آبی قله هایی در حوالی ۶ nm (DMF) و ۱۰ nm (متانول) وجود دارد.

واژه های کلیدی: نانوکریستال، CdS، توزیع ذرات، شیمیایی رسوبی،

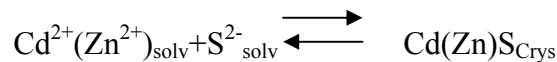
Synthesize and study of structural and optical properties of CdS nanocrystals

Abstract

CdS nanocrystals were prepared by two chemical precipitation methods using aqueous and non-aqueous solvents and their optical, structural properties and their size distribution were studied. CdS nanocrystals prepared by aqueous solvent have less constancy time than nanocrystals prepared by non-aqueous solvent. Size distribution in aqueous solvent is not flat and does not have a sharp peak, but in non-aqueous solvents, there is a peak near 10 nm. Particle size and optical and structural properties were studied by TEM images and UV-Vis absorption and emission and XRD spectra.

مقدمه:

نانوبلورکهای نیمرسانا با ابعاد کمتر از ۱۰ نانومتر (یا همان نفاذ کوانتومی) به دلیل خواص اپتوالکترونیکی ویژه مورد توجه خاص محققین و دانشمندان قرار گرفته است [۱ و ۲]. این گروه از نانوساختارها کاربردهای وسیع و منحصر به فردی در صنایع اپتوالکترونیکی، بیوتکنولوژی، پزشکی و داروسازی دارند [۳ و ۴]. این کاربردها به دلیل خواص اپتوالکترونیکی وابسته به اندازه نانوذرات ناشی از اثر محدودیت کوانتومی است [۵ و ۶]. ویژگی محدودیت کوانتومی هنگامی بروز می کند که اندازه نانوبلورکها در حدود شعاع بوهر اکسیتونی باشد. این مقدار برای ترکیبها و عناصر گوناگون نیمرسانا متفاوت است. به عنوان مثال برای CdS حدود ۳ نانومتر [۱] و برای PbS حدود ۱۸ نانومتر [۷] می باشد. روش های شیمیایی و فیزیکی متعددی برای ساخت نانوبلورکها نیمرسانا مورد استفاده قرار می گیرد که از میان آنها روش های شیمیایی رسوبی به دلیل سادگی و ارزانی مورد توجه اکثر محققین قرار گرفته است. به طور کلی نانوبلورکها نیمرسانا با ترکیبات II - VI در یک واکنش شیمیایی رسوبی از معادله واکنش تعادلی زیر تبعیت میکنند:



با انتخاب عوامل تثبیت کننده، واکنش گر ها و حلالهای مناسب می توان واکنش را در جهت دلخواه هدایت نمود. انتخاب حلالهای با گشتاور دوقطبی بالا منجر به تمایل واکنش به سمت چپ و در نتیجه جلوگیری از رشد نانوبلورکهای کپه ای می شود. با اینکه تا به حال حلالهای متعددی به منظور تهیه نانوبلورکهای CdS مورد استفاده قرار گرفته است، ولی یک مطالعه سیستماتیک به منظور مقایسه اثر حلالها بر اندازه نانوبلورکها و ساختار آنها کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این کار پژوهشی با تهیه نانوبلورکهای CdS به روش شیمیایی رسوبی و استفاده از حلالهای آب، متانول و دی متیل فرمامید، خواص ساختاری و اپتیکی ذرات

حاصل با هم مقایسه شد. از طیف‌های جذب UV-Vis و گسیل PL برای مطالعات اپتیکی و از تصاویر TEM برای تعیین اندازه و توزیع نانوذرات و همچنین از طیف XRD جهت مطالعات ساختاری استفاده گردیده است.

روش‌های تجربی:

نانوبلورکهای CdS به دو روش شیمیایی رسوبی با استفاده از حلالهای متفاوت آبی و غیرآبی تهیه شد.

الف) تهیه نانوبلورکهای CdS با استفاده از حلال آبی:

در این روش نانوبلورکهای CdS با استفاده از حلال آبی به طریق رفلکس تهیه گردید. ۲,۳۵ گرم کلرید کادمیوم، ۰,۹۵ گرم تیوره، و ۰,۹۵ میلی لیتر تیوگلیسرول (TG) به عنوان عامل تثبیت کننده به ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه گردید و محلول حاصل در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد به مدت چندین ساعت رفلکس شد.

ب) تهیه نانوبلورکهای CdS با استفاده از حلال غیرآبی (متانول)

در این روش که در غیاب گرمادهی انجام شد، ابتدا محلول حاوی ۸ گرم کلرید کادمیوم در ۳۰۰ میلی لیتر متانول تهیه و به مدت ۱ ساعت شدیداً بهم زده شد. سپس محلول ۱ میلی لیتر تیوگلیسرول در ۶۰ میلی لیتر متانول تهیه و به تدریج (در مدت نیم ساعت) به صورت قطره قطره به محلول اولیه افزوده شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت به شدت هم زده شد و در پایان ۶,۵ گرم سولفید سدیم به صورت محلول در ۱۰۰ میلی لیتر متانول به تدریج به محلول حاصل در فوق اضافه گردید. محلول نهایی به مدت ۴ ساعت به شدت به هم زده شد. تمام مراحل واکنش فوق تحت گاز ازت در دمای اتاق انجام شد.

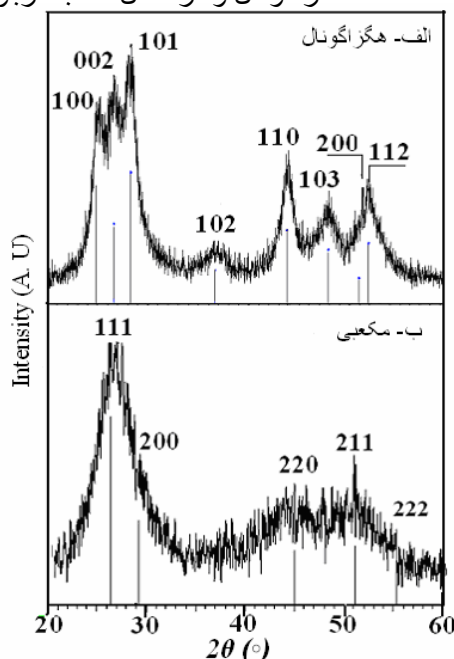
پ) تهیه نانوبلورکهای CdS با استفاده از حلال غیرآبی (DMF)

۳,۵ گرم اسنات کادمیوم با ۱,۴۵ گرم تیوره و ۱,۵ میلی لیتر TG در ۳۰۰ میلی لیتر DMF حل و تحت گاز آرگون به مدت ۴۵ دقیقه در دمای حدود ۱۳۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و پس از سرد شدن محلول تا دمای حدود ۵۰ درجه سانتیگراد ۶۰ به آن افزودن ۶۰ میلی لیتر آب مقطر و چندین ساعت رفلکس آن در دمای ۱۴۰ درجه، محلول زرد مایل به سبز حاصل شد. عمل جداسازی و تهیه پودر خشک CdS به ترتیب با انجام سانتریفوژ و سپس چندین بار شستشو با حلالهای مختلف و نهایتاً خشک کردن انجام شد.

بحث و نتایج:

شکل ۱ طیف XRD نمونه پودر CdS تهیه شده از حلال متانول و DMF را نشان می‌دهد که پهنای پیک‌ها بیانگر تشکیل نانوبلورک می‌باشد که محاسبات اندازه این نانوذرات با استفاده از رابطه دبای شرر مقادیر حدود ۳,۵ و ۱۰ نانومتر را به ترتیب برای نمونه‌های تهیه شده از متانول و DMF بدست می‌دهد.

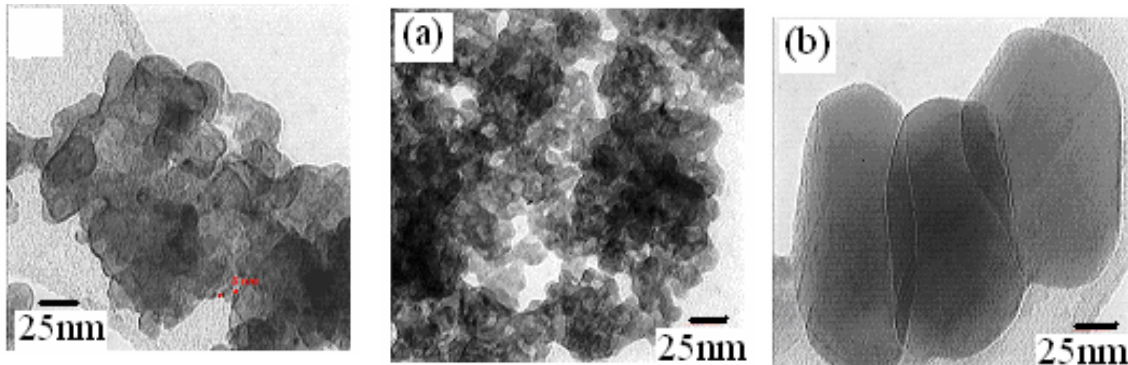
پیک‌های عمده در شکل ۱- الف متناظر با پیکهای مشخصه صفحات هگزگونال و در شکل ۱- ب مربوط به سطوح مکعبی می‌باشد. تعیین دقیق اندازه مشخصه ذره که در آن تغییر ساختار از مکعبی به هگزگونال رخ می‌دهد نیاز به تهیه نمونه‌های متعدد با اندازه‌های متفاوت می‌باشد ولی باتوجه به نمونه‌های تهیه شده از حلالهای مختلف در این کار پژوهشی می‌توان حدس زد که این مقدار در محدوده ۴~۹ نانومتر باشد.



شکل 1: طیف XRD نانوکریستالهای CdS تهیه شده با حلال: الف- متانول با ساختار هگزگونال، ب- DMF با ساختار مکعبی

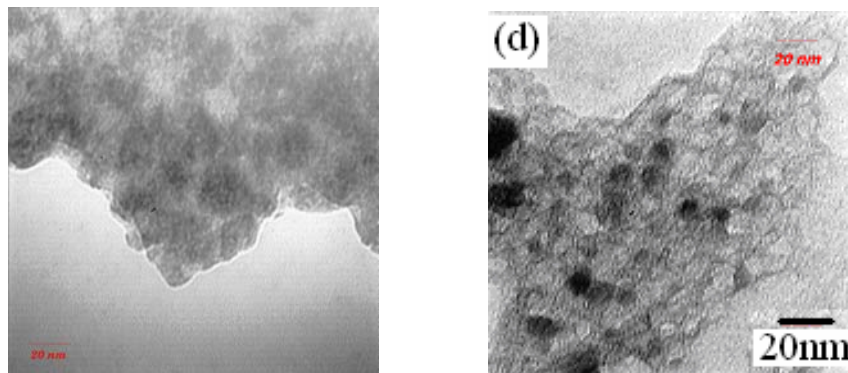
نانوکریستالهای CdS تهیه شده از حلالهای آب و متانول قبلاً گزارش شد که هر دو دارای ساختار مکعبی هستند [۹] ولی نمونه‌های حاصل از هر دو حلال فوق در اینجا دارای ساختار هگزاگونال هستند که البته این به دلیل اختلاف انرژی کم بین ساختارهای مکعبی و هگزاگونال و کمتر شدن آن با کاهش گشتاوی دوقطبی محلول دور از انتظار نیست.

تصاویر TEM به دست آمده از نمونه‌های CdS تهیه شده با استفاده از حلالهای مختلف (آب-متانول و DMF) در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. شکل‌های ۱a و ۱b تصاویر



شکل ۳: تصاویر TEM نانوبلورکهای CdS تهیه شده با متانول

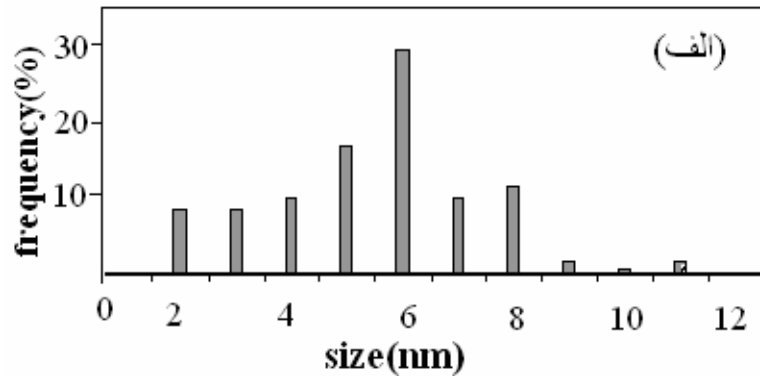
شکل ۲: تصاویر TEM نانوذرات CdS تهیه شده با حلال آب
a- با ابعاد حدود ۱۰ nm، b- با ابعاد حدود ۱۰۰ nm



شکل ۴- تصویر TEM نانوبلورکهای CdS تهیه شده با حلال DMF (الف) با گرمادهی به محلول (ب) بدون گرمادهی به محلول به هنگام شستشوی نمونه

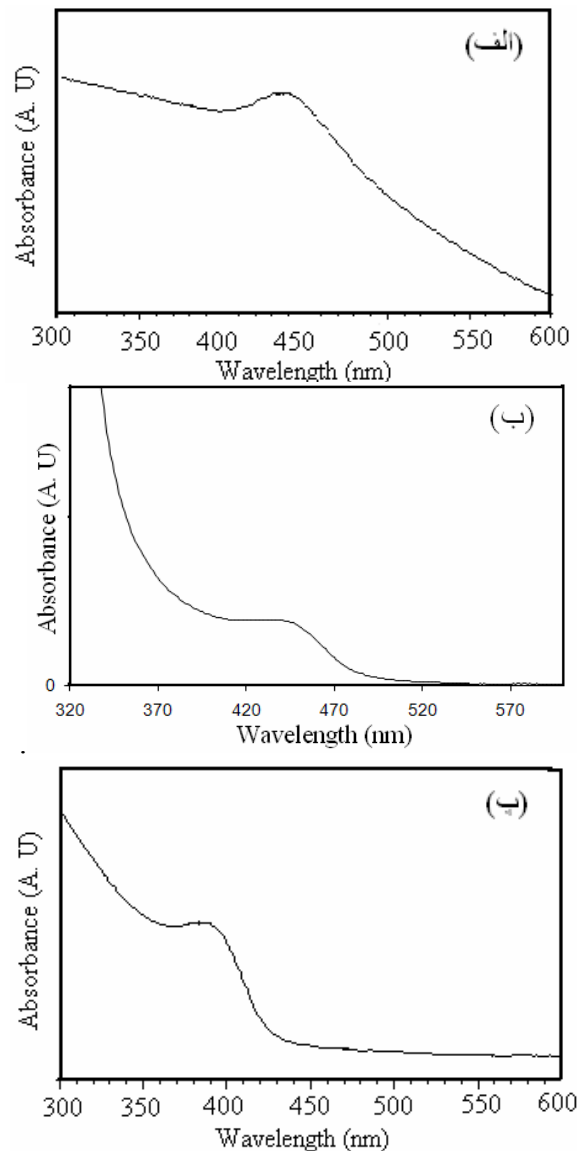
نانوبلورکهای CdS تهیه شده با استفاده از حلال آب نشان دهنده حضور گستره وسیعی از نانوذرات از ابعاد حدود ۱۰ نانومتر تا بیش از ۱۰۰ نانومتر بوده در صورتی که شکل ۲ تصویر TEM نمونه‌های به دست آمده از حلال متانول را نشان می‌دهد که دارای نانوذرات با توزیع ذرات تک پراکنش‌تر و دارای قله توزیع اندازه ذرات در حوالی ۱۰~۲۰ نانومتر می‌باشد.

شکل ۴ تصاویر TEM نانوبلورکهای CdS به دست آمده با استفاده از حلال DMF در دو حالت ۴- الف بدون گرم کردن محلول حاوی رسوب و ۴- ب گرم کردن محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به هنگام شستشوی نمونه می‌باشد که نمودار توزیع ذرات CdS (تهیه شده از حلال DMF) در شکل ۵ آمده است.



شکل ۵- نمودار توزیع نانوذرات CdS تهیه شده با حلال DMF الف- بدون گرمادهی ب- با گرمادهی به نمونه به هنگام شستشوی نمونه

شکل ۶ طیف‌های جذب UV-Vis نانوذرات حاصل از سه حلال را نشان می‌دهد که مقایسه آستانه جذب و شیب سه نمودار مبین حضور نانوبلورکهای با اندازه کوچکتر و توزیع ذرات تیزتر در حلالهای غیرآبی میباشد



شکل ۶ : طیف جذب UV-Vis نانوکریستالهای CdS تهیه شده با حلال الف- آب، ب- متانول، پ- DMF

شعاع این ذرات با استفاده از نمودارهای فوق و رابطه کایانوما [8]

$$\Delta E = E_g^{nano} - E_g^{bulk} = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

قابل محاسبه است که در توافق با اندازه گیری از طریق تصاویر TEM میباشد.

نتیجه گیری

مقایسه بین نانوبلورکهای CdS به دست آمده از سه حلال آب- متانول و DMF نشان داد که نمونه‌های نانوبلورکهای CdS تهیه شده از حلال‌های با گشتاور دوقطبی پایین دارای ساختار هگزاگونال و اندازه بزرگتری هستند و هرچه گشتاور دوقطبی حلال بیشتر باشد ساختار نمونه‌های حاصل از آن بیشتر به ساختار مکعبی نزدیک می‌شوند بطوریکه برای ذرات دارای اندازه در محدوده ۴~۱ نانومتر تقریباً تمام نانوبلورکها دارای ساختار مکعبی می‌باشند تعیین دقیق اندازه مشخصه ذره که در آن تغییر ساختار از مکعبی به هگزاگونال رخ می‌دهد نیاز به تهیه نمونه‌های متعدد با اندازه‌های متفاوت می‌باشد ولی باتوجه به نمونه‌های تهیه شده از حلالهای مختلف در این کار پژوهشی می‌توان حدس زد که این مقدار در محدوده ۳~۵ نانومتر باشد. طیف جذب UV-Vis حاصل از سه نمونه نشان داد که نمونه‌های حاصل از حلال آبی با آستانه جذب حدود ۵۵۰ نانومتر فاقد قله نسبتاً تیز از توزیع ذرات بوده و دارای گستره‌ای از ذرات با اندازه‌های مختلف با توزیع ذرات تقریباً یکنواختی بوده در صورتی که نمونه‌های حاصل از متانول با قله جذب در طول موج ۴۴۰ نانومتر و آستانه جذب حدود ۴۷۰ نانومتر و DMF با قله و آستانه جذب به ترتیب حدود ۳۹۰ و ۴۳۰ نانومتر با باند گپ بزرگتر و اندازه ذرات کوچکتر دارای نمودار توزیع ذرات نسبتاً تیزتری می‌باشند

منابع

- [1] Alivisatos A P 1996 *science* **271** 933
- [2] Murray C B, Kagan C R and Bawendi M G 2000 *Annu. Rev.*
- [3] Bandaranayake R J, Wen G W, Lin J Y, Jiang H K and Sorensen C M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 831
- [4] Merkoci A, Marin S, Castaneda M T, Pumera M, Ros J and Alegret S 2006 *Nanotechnology* **17** 2553
- [5] Henshaw G, Parkin I P and Shaw G 1996 *Journal of the Chemical Society Chem. Commun.* 1095
- [6] Ohtaki M, Oda K, Eguchi K and Arai H 1996 *Journal of the Chemical Society Chem. Commun.* 1209
- [7] Wang Y and Herron N 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 525
- [8] Kayanuma Y 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9797
- [9] Murakoshi K, Hosokawa H, Saitoh M, Wada Y, Sakato T, Mori H, Satoh M, and Yanagida S, 1998 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94** (4), 579
- [10] Rossetti R, Hull R, Gibson J M and Brus L E 1995 *J. Chem. Phys.* **82** 52