

تأثیر دما، منابع متفاوت گوگرد و pH بر ساختار نانوذرات کادمیوم سولفید

مجید سیفی*، سیده مائده موسوی؛

دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

دریافت: ۹۷/۱۱/۷

پذیرش: ۹۹/۶/۳۰

چکیده

نانوذرات کادمیوم سولفید از واکنش کادمیوم سولفات هشت آبه به عنوان منبع تولید یون‌های Cd^{2+} ، منابع مختلف گوگرد به عنوان منبع تولید یون‌های S^{2-} و مقدار مشخص پلیمر پلی‌اتیلن گلايکول ۴۰۰ به عنوان عامل پوششی در pH و دماهای متفاوت با روش هیدروترمال ساخته شد. نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی‌های مرئی-فرابنفش، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شدند. بررسی طیف پراش ایکس نشان داد که نمونه‌ها در pH و دماهای متفاوت دارای ساختار شش‌گوشی می‌باشند و نمونه‌ها با منابع مختلف گوگرد دارای فاز شش‌گوشی و فاز مکعبی می‌باشند. طول موج جذب در تمام نمونه‌ها کمتر از حالت توده‌ای مشاهده شد و در نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد به دلیل تشکیل نانوذرات در اندازه‌های متفاوت دارای انتقال قرمز بوده است. همچنین حضور قله‌های جذب مربوط به مدهای ارتعاشی کادمیوم سولفید توسط تصاویر دریافتی طیف تبدیل فوریه مورد تأیید واقع شد. بررسی‌ها نشان داد اندازه نانوذرات با افزایش pH و افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. مطابق محاسبات انجام شده گاف انرژی نانوذرات در تمام نمونه‌ها بالاتر از حالت توده مشاهده شد. در بررسی ساختار نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد با افزایش pH ساختار نانوذرات از نانومیل به کروی تغییر کرد و در دماهای متفاوت در تمام نمونه‌ها ساختار نانومیل مشاهده شد، همچنین ساختار نانوذرات با منابع متفاوت گوگرد ساختار کروی، نانومیل و خوشه‌ای مشاهده شد.

واژگان کلیدی: پلی‌اتیلن گلايکول ۴۰۰، دما، کادمیوم سولفید، منابع متفاوت گوگرد، هیدروترمال، pH.

مقدمه

نانوبلورهای نیمه‌رسانای گروه II-VI پتانسیل زیادی برای کاربرد در گستره وسیعی از قطعات دارند. از میان نانوبلورهای نیمه‌رسانا، سولفید کادمیوم به دلیل پاسخ اپتیکی غیرخطی نسبتاً بزرگ، فعالیت فوتوکاتالیستی، خواص نورتابی مربوط به قطعات اپتوالکترونیکی، ذخیره‌سازی داده‌های اپتیکی و سرعت بالای ارتباطات اپتیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱-۴]. کادمیوم سولفید دارای گاف انرژی مستقیم ۲٫۴۲ eV است [۵]. نانوبلورهای کادمیوم سولفید دارای چهار

* نویسنده مسئول: seifi@guilan.ac.ir

ساختار بلوری متفاوت؛ ساختار شش گوشه، ساختار مکعبی، ساختار سنگ نمک مکعبی و ساختار سنگ نمک متلاشی شده می‌باشند. از بین این چهار ساختار، ساختار شش گوشه در طبیعت یافت می‌شود که از نظر ترمودینامیکی پایدار و از گونه‌های کمیاب محسوب می‌شود [۶-۷]. از کامپوزیت مرکب پلیمری برای اثر بخشی حفاظت الکترومغناطیسی در سال‌های اخیر بسیار توسعه یافته است. نانو کامپوزیت‌های پلیمری در مقیاس نانو پتانسیل بسیار زیادی برای تولید مواد کاربردی دارد. خواص الکتریکی مواد کامپوزیت پلیمری به غلظت و مورفولوژی ذرات وابسته است [۱]. ترکیب نانوذرات نیمه‌رسانا با پلیمر می‌تواند باعث افزایش عمر کامپوزیت شود. ذرات محصور شده در ماتریس پلیمری به دلیل استفاده در دستگاه‌های صفحه نمایش توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانو کامپوزیت‌های پلیمری در سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای اشعه ایکس و در صفحه‌های نمایش کاربرد دارد [۸].

مواد و روش‌ها

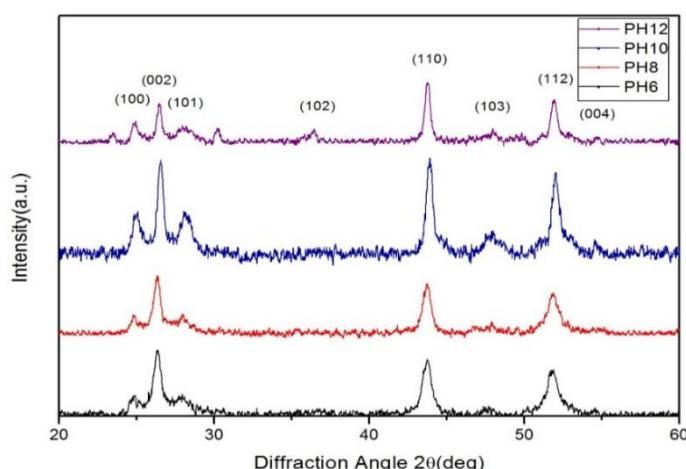
در این پژوهش یک محلول مخلوط از کادمیوم سولفات هشت آبه و سدیم تیوسولفات پنج آبه با نسبت مولی ۱:۱ و مقدار مشخصی از مایع پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ در آب دیونیزه تهیه شد. لازم به ذکر است pH اولیه محلول ۶ است. با اضافه کردن محلول آمونیاک به صورت قطره‌ای به محلول واکنش pH محلول در ۱۲ و ۱۰ و ۸ تنظیم شد. سپس هر کدام از نمونه‌ها را به طور جداگانه به داخل اتوکلاو ۱۰۰ ml انتقال داده و به مدت ۶ ساعت در آن در دمای °C ۱۸۰ قرار داده شد. برای بررسی نانوذرات در دماهای متفاوت محلول نمونه‌ها از کادمیوم سولفات هشت آبه و سدیم تیوسولفات پنج آبه با نسبت مولی ۱:۱ و مقدار مشخصی از مایع پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ در آب دیونیزه تهیه شد، هر کدام از نمونه‌ها به طور جداگانه به داخل اتوکلاو انتقال داده شد و در آن در دماهای ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و °C ۲۰۰ به مدت ۶ ساعت قرار داده شد. همچنین برای بررسی نمونه‌ها با منابع متفاوت گوگرد کادمیوم سولفات ۸ آبه و منابع متفاوت گوگرد (سدیم تیوسولفات ۵ آبه، سدیم سولفید ۶ آبه، تیوره و تیواستامید) با نسبت مولی ۱:۱ به طور جداگانه در آب دیونیزه حل شدند تا یونیزه شوند. مقدار مشخصی از مایع پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ در آب دیونیزه حل شد و به محلول کادمیوم سولفید ۸ آبه اضافه شد. سپس محلول منبع گوگرد به محلول به صورت قطره قطره اضافه شد. سپس هر کدام از نمونه‌ها را به طور جداگانه به داخل اتوکلاو انتقال داده و به مدت ۶ ساعت در آن در دمای °C ۱۸۰ قرار داده شد. پس از سرد شدن محلول داخل اتوکلاو در دمای اتاق، محلول چندین بار با آب و اتانول سانترفیوژ شد و در نهایت رسوب به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای °C ۸۰ در آن خشک شد. برای تعیین فازهای بلوری نمونه‌ها آنالیز XRD، توسط دستگاه (Philips Netherland) PW 1800 که از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) استفاده می‌کند در محدوده زاویای $2\theta=20^\circ-60^\circ$ و برنامه X'Pert HighScore انجام شد. به منظور بررسی خواص نوری از طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis) استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها مقدار مشخصی از نانوذرات را در چند سی سی اتانول ریخته و به کمک دستگاه آلتراسونیک پراکنده می‌شوند، تا فاصله نانوذرات به اندازه اتمی برسد. دو امولسیون که یکی به صورت نمونه مرجع و دیگری شامل مخلوط نانوذرات معلق در امولسیون است، در سل‌های کوارتز دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش ریخته می‌شوند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای

بررسی مورفولوژی نانوذرات به کار برده شد. به منظور تعیین گونه‌های جذب شده توسط نمونه‌ها، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

نتایج و بحث

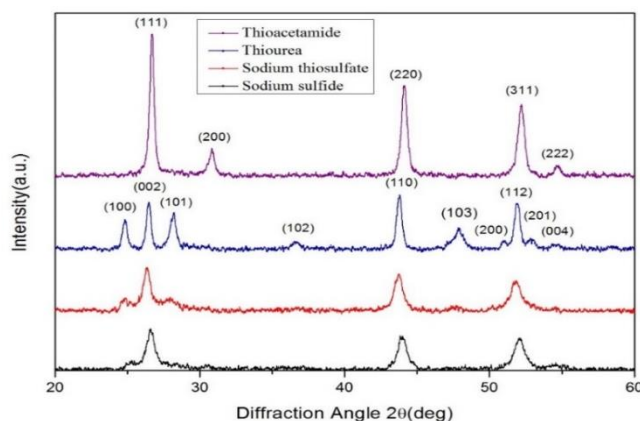
طیف پراش پرتو ایکس

طیف پراش نانوذرات کادمیوم سولفید در pH های متفاوت در «شکل ۱» نشان داده شده است. پیک‌ها در زوایای 54.5° و 51.7° و 47.5° و 43.7° و 28° و 26.3° و 24.9° که به ترتیب متناظر با صفحه‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۱۰) و (۱۰۳) و (۱۱۲) و (۰۰۴) هستند ساختار شش گوشه را برای نمونه مطابق با کارت (JCPDS no 41-1049) تأیید می‌کند [۱۰]. در صورتی که در زوایای 51.7° و 43.7° و 26.3° در هر دو فاز شش گوشه و معکبی وجود دارد، اما با توجه به عدم پیک در 30.3° که یکی از زوایای تفرق اصلی در فاز مکعبی به حساب می‌آید، می‌توان فاز بلوری به وجود آمده را شش گوشه در نظر گرفت [۱۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در $\text{pH}=12$ طیف دارای قله‌های اضافی در 49.9° و 30.2° و 23.5° که با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore و قله‌های جذب در محدوده 1420 و 850 cm^{-1} در آنالیز FT-IR، مربوط به پیوند بین C و H می‌باشد [۱۱]. این ناخالصی به دلیل یون‌های حل نشده سورفکتانت پلی‌اتیلن گلاکول ۴۰۰ است. با افزایش pH از ۶ تا ۱۰ شدت قله‌ها در صفحه‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۱۰) و (۱۰۳) و (۱۱۲) بیش‌تر می‌شود که نشان می‌دهد نانوبلورها در این صفحه‌ها بیش‌تر از دیگر صفحه‌ها گرایش به رشد دارند. در $\text{pH}=12$ به دلیل وجود ناخالصی رشد نانوبلورها در این جهت‌ها کاهش پیدا می‌کند. باریک شدن قله‌ها با افزایش pH نشان دهنده افزایش اندازه نانوبلورها می‌باشد. در pH پایین یون $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ سریع‌تر تفکیک می‌شود [۱۲] در حالی که در pH بالا واکنش آرام است، سرعت تشکیل نانوذرات کاهش می‌یابد و واکنش تنها در کنار سطح اتفاق می‌افتد، در نتیجه اندازه ذره زیاد شده و هسته‌زایی کم می‌شود، از این رو تراکم ذرات ثابت و کنترل رشد نانوذرات افزایش می‌یابد [۱۳]. محلول واکنش شامل دو منبع یون‌های H^+ است؛ یون‌های H^+ زمینه که از محلول تأمین می‌شود و یون‌های H^+ موضعی که از سورفکتانت تأمین می‌شود. با افزایش pH غلظت یون‌های H^+ زمینه کمتر و تأثیر H^+ موضعی بیشتر است. یون‌های H^+ روی سطح نانوذرات با یون‌های $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ بسیار بیشتری نسبت به یون‌های OH^- مواجه می‌شود. به دلیل کاهش H^+ کل، شعاع مؤثر (ناحیه واکنش) کاهش پیدا می‌کند و باعث واکنش در مجاورت سطح نانوذرات می‌شود بنابراین اندازه نانوذرات زیاد می‌شود [۱۴].

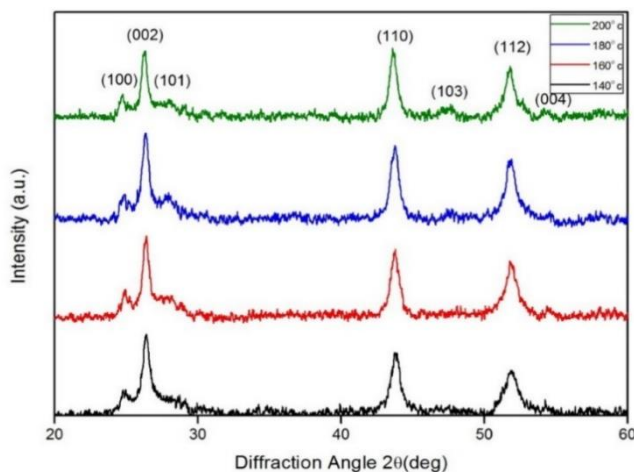


شکل ۱. طیف XRD نانوذرات کادمیوم سولفید در pHهای متفاوت

طیف پراش نانوذرات کادمیوم سولفید در دماهای متفاوت در «شکل ۲» نشان داده شده است. پیک‌ها در زوایای 54.3° و 51.7° و 47° و 43.8° و 28.6° و 26.3° و $24.7^\circ=2\theta$ که به ترتیب متناظر با صفحه‌های (100) و (002) و (101) و (110) و (103) و (112) و (004) می‌باشند ساختار شش گوشه را برای نمونه، مطابق با کارت (JCPDS no 41-1049) تأیید می‌کند [۱۰]. در صورتی که در زوایای 49.9° و 30.2° و $23.5^\circ=2\theta$ در هر دو فاز شش گوشه و مکعبی وجود دارد، اما با توجه به عدم پیک در 30.83° که یکی از زوایای تفرق اصلی در فاز مکعبی به حساب می‌آید، می‌توان فاز بلوری به وجود آمده را شش گوشه در نظر گرفت [۱۰]. قله ترجیحی در دماهای 140° ، 160° و 180° C در راستای (002) و در دمای 200° C در راستای (110) می‌باشد. شدت بلورینگی در سه دمای اول تغییر چندانی نداشته است. در دمای 200° C بلورینگی کاهش یافته است. نمک سدیم تیوسولفات برای تجزیه به S^{2-} به انرژی نیاز دارد، در این روش این انرژی از طریق حرارت تأمین می‌شود [۱۵]. با افزایش دما پهنای قله کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش اندازه نانوبلورها می‌باشد. افزایش دما باعث افزایش آنتروپی شده سرعت تجزیه سدیم تیوسولفات بیشتر می‌شود [۱۵] و نانوبلورها در تعامل بیشتر با یکدیگر قرار می‌گیرند، بنابراین تجمع ذرات در دمای بالا افزایش یافته و اندازه بلور افزایش می‌یابد [۱۶].



شکل ۲. طیف XRD نانوذرات کادمیوم سولفید در دماهای متفاوت



شکل ۳: طیف XRD نانوذرات کادمیوم سولفید با منابع متفاوت گوگرد

طیف پراش نانوذرات کادمیوم سولفید با منابع متفاوت گوگرد در «شکل ۳» نشان داده شده است. برای نمونه با نمک سدیم سولفید به عنوان منبع گوگرد پیکها در زوایای 54.5° و 51.7° و 47.7° و 43.7° و 28° و 26.3° و 24.9° که به ترتیب متناظر با صفحه‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۱۰) و (۱۰۳) و (۱۱۲) و (۰۰۴) می‌باشند ساختار شش گوشه را برای نمونه مطابق با کارت (JCPDS no 41-1049) تأیید می‌کند [۱۷-۱۰] وجود قله کوچکی در 30.6° نشان دهنده فاز مکعبی در نمونه می‌باشد [۱۰]؛ در واقع علاوه بر رشد در فاز شش گوشه این نانوذرات گرایش کمی به رشد در فاز مکعبی از خود نشان داده‌اند. در نمونه با نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد قله‌ها در زوایای 54.5° و 51.7° و 47.7° و 43.7° و 28° و 26.3° و 24.9° که به ترتیب متناظر با صفحه‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۱۰) و (۱۰۳) و (۱۱۲) و (۰۰۴) می‌باشند، ساختار شش گوشه را برای نمونه تأیید می‌کند. قله ترجیحی در راستای صفحه (۰۰۲) نشان دهنده رشد نانوذرات در طول محور C می‌باشد [۱۸]. در طیف پراش پرتو ایکس مربوط به نمک تیوره به عنوان منبع گوگرد نیز فاز شش گوشه مشاهده شد که نانوبلورها علاوه بر رشد در صفحه‌های (۱۰۰) و (۰۰۲) و

(۱۰۱) و (۱۱۰) و (۱۰۳) و (۱۱۲) و (۰۰۴)، در صفحه‌های (۱۰۲) و (۱۰۳) و (۲۰۰) و (۲۰۱) نیز دارای قله می‌باشند. در این نمونه، قله‌ها از شدت بالایی برخوردار هستند که نشان دهنده شدت بلورینگی بالا می‌باشد. در نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد قله‌های ظاهر شده در 54.7° و 52.2° و 44.1° و 28° و 30.9° و $26.7^\circ = 2\theta$ که به ترتیب متناظر با صفحه‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) و (۳۱۱) و (۲۲۲) می‌باشند. ساختار مکعبی را برای نمونه مطابق با کارت (JCPDS no 10-0454) تأیید می‌کند [۱۹]. قله‌ها دارای شدت بالایی هستند که بیانگر شدت بلورینگی بالای نمونه می‌باشد. قله ترجیحی در راستای صفحه (۱۱۱) مشاهده شده است و نشان دهنده این است که نظم بلوری بیشتر در این راستا شکل گرفته است. میزان پراکندگی S^{2-} از منبع گوگرد تعیین کننده رشد نانوذرات می‌باشد [۲۰]. یون‌های S^{2-} از نمک سدیم سولفید قبل از پروسه هیدروترمال به راحتی پراکنده می‌شوند [۲۰] که باعث تشکیل نانوبلورها با اندازه کوچک می‌شود. دما باعث تجزیه نمک‌های سدیم تیوسولفات و تیوره می‌شود و یون‌های S^{2-} را ایجاد می‌کند، نمک تیوره در دمای بالای $170^\circ C$ تجزیه می‌شود و یون‌های S^{2-} را آرام و یکنواخت تولید می‌کند [۱۵-۲۱]. پراکندگی یون S^{2-} از نمک تیواستامید قبل از پروسه هیدروترمال محدود است که باعث تشکیل نانوبلورها با اندازه بزرگ‌تر می‌شود [۲۰]. اندازه بلور با قرار دادن داده‌های پیک اصلی در رابطه شرر به دست آمد [۲۲].

$$D = \kappa \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

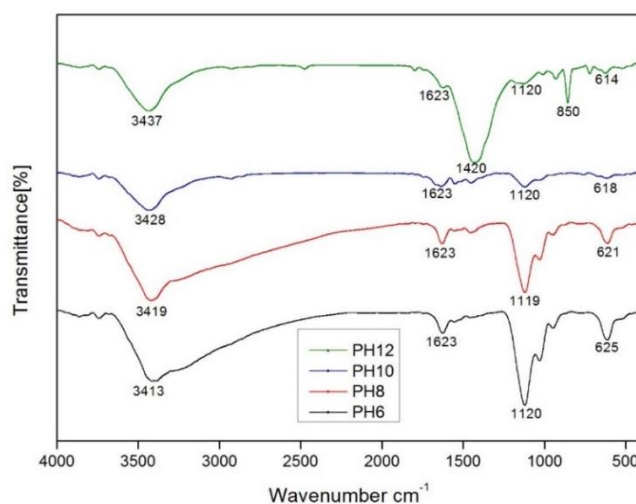
κ ثابت برابر 0.9 ، λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده برابر 0.154 nm ، β عرض پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان، θ زاویه پراش بر حسب درجه و D اندازه بلورک‌ها بر حسب نانومتر می‌باشد. در «جدول ۱» اندازه بلور هر نمونه با استفاده از روش دبای_شرر ذکر شده است.

جدول ۱. اندازه بلور کادمیوم سولفید با روش دبای_شرر

Sample	Crystallite size (nm) (Debye_scherere)
pH=۶	۱۵,۲
pH=۸	۱۸,۸
pH=۱۰	۲۰,۸
pH=۱۲	۲۳,۸
$140^\circ C$	۱۰
$160^\circ C$	۱۳
$180^\circ C$	۱۵,۲
$200^\circ C$	۱۷,۹
Na ₂ S	۱۳,۸
Na ₂ S ₂ O ₃	۱۵,۲
CH ₄ N ₂ S	۲۲,۶
C ₂ H ₅ NS	۲۴

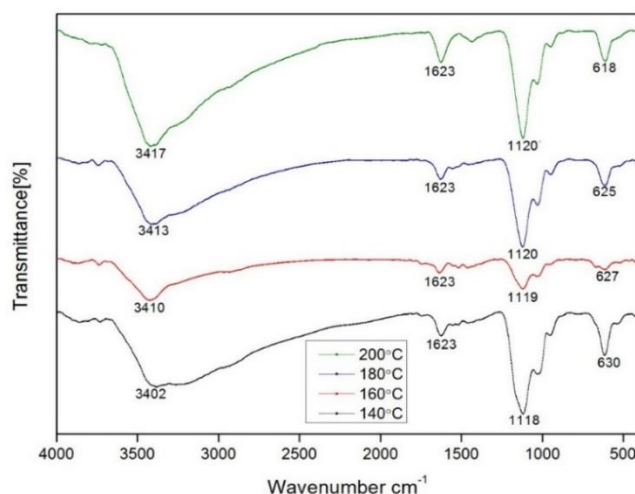
طیف سنجی تبدیل فوریه

طیف تبدیل فوریه نانوذرات کادمیوم سولفید در «شکل ۴ و ۵ و ۶» نشان داده شده است. وجود باند پهن در محدوده $3400-3000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه O-H می‌باشد [۲۳]. باند جذب در محدوده $1623-1420 \text{ cm}^{-1}$ به باند نامتقارن (CO-O) نسبت داده می‌شود [۲۴-۲۵]. قله جذب در محدوده $1380-1420 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند خمشی C-H از CH_3 می‌باشد [۱۱]؛ این قله جذب در نمونه با $\text{pH}=12$ مشاهده شد. وجود باند جذب در محدوده $1060-1120 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات گروه C-O می‌باشد [۱۱]؛ که با افزایش pH این قله جذب کاهش پیدا کرده است. در $\text{pH}=12$ حضور یک قله جذب شارپ در 850 cm^{-1} مشاهده شد که نشان دهنده باند کششی گروه C-H می‌باشد [۱۱]. باند جذب قوی در ناحیه $611-723 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Cd-S می‌باشد [۲۶]. ارتعاشات کششی Cd-S در ۱۲ و ۱۰ و ۸ و $\text{pH}=6$ به ترتیب در 614 و 618 و 621 و 625 cm^{-1} قرار دارد. معروف است که فرکانس جذب به طور معکوس متناسب با طول باند می‌باشد [۲۷]. این نتایج با نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس توافقی دارد، که نشان می‌دهد با افزایش pH اندازه دانه افزایش می‌یابد. (شکل ۴).



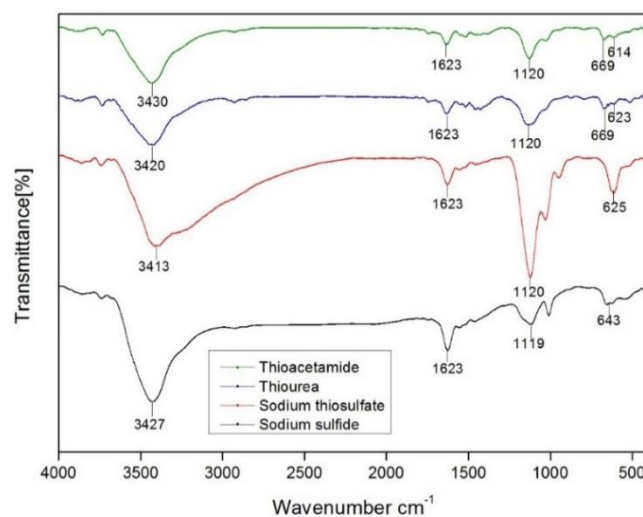
شکل ۴. طیف FT-IR نانوذرات کادمیوم سولفید در pH های متفاوت

باند جذب ارتعاشات کششی Cd-S در دماهای ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و 200°C به ترتیب در 625 و 627 و 630 و 625 cm^{-1} قرار دارد. «شکل ۵».



شکل ۵. طیف FT-IR نانو ذرات کادمیوم سولفید در دماهای متفاوت

باند جذب گروه Cd-S در نمونه‌های با نمک سدیم سولفات و سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد به ترتیب در 643 cm^{-1} و 625 cm^{-1} قرار دارد. در نمونه با نمک تیوره به عنوان منبع گوگرد در 623 cm^{-1} و 669 cm^{-1} و نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد در 614 cm^{-1} و 669 cm^{-1} دارای قله جذب می‌باشند که مربوط به ارتعاشات کششی Cd-S است «شکل ۶».



شکل ۶. طیف FT-IR نانو ذرات کادمیوم سولفید با منابع متفاوت گوگرد

طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش

خواص نوری نانوذرات کادمیوم سولفید جذاب و قابل توجه است. جذب اپتیکی برای نانو ذرات در طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ nm به وسیله دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری شد. در نمونه‌های با pH و دماهای متفاوت و با نمونه‌های با نمک‌های سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و تیوره به عنوان منابع گوگرد طیف جذبی کمتر از طول موج حالت توده (۵۱۲ nm) می‌باشد [۲۸] و انتقال آبی دارد. این نانوذرات با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد به دلیل تشکیل نانوذرات در اندازه‌های متفاوت دارای انتقال قرمز می‌باشد [۲۹].
گاف انرژی نانوذرات از رابطه تائوک محاسبه شد [۳۰].

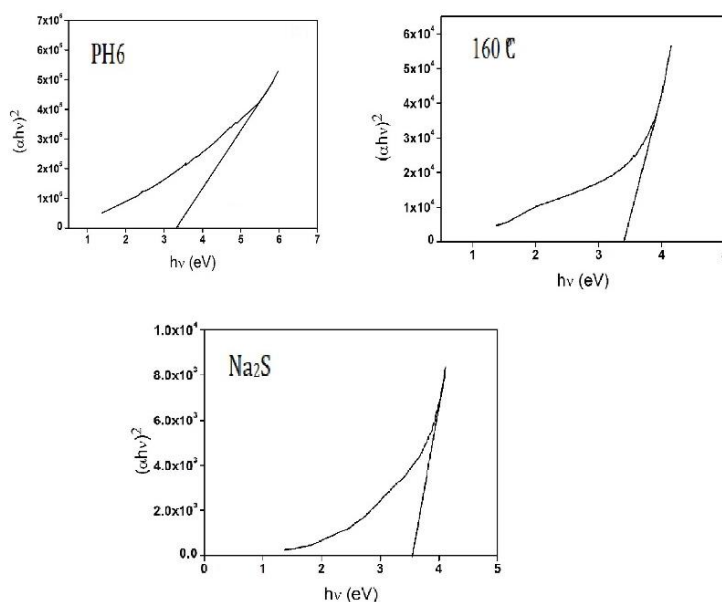
$$(\alpha h \nu)^{1/n} = A(h \nu - \varepsilon_g) \quad (2)$$

در این رابطه α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون جذبی، A یک ثابت و ε_g گاف انرژی می‌باشد. توان n بستگی به نوع گذار دارد. برای گذار مستقیم مجاز $n=1/2$ ، گذار غیرمستقیم مجاز $n=2$ ، گذار مستقیم غیرمجاز $n=3/2$ و گذار غیرمستقیم غیر مجاز $n=3$ می‌باشد [۳۱]. گذار نیم‌رساناهای II-VI و III-V گذار مستقیم مجاز می‌باشد [۳۲].

ضریب جذب α از رابطه زیر به دست می‌آید. در این رابطه T طیف عبور و d ضخامت سل کوارتز دستگاه طیف‌سنج می‌باشد [۳۳].

$$\alpha = 1/d \ln (1/T) \quad (3)$$

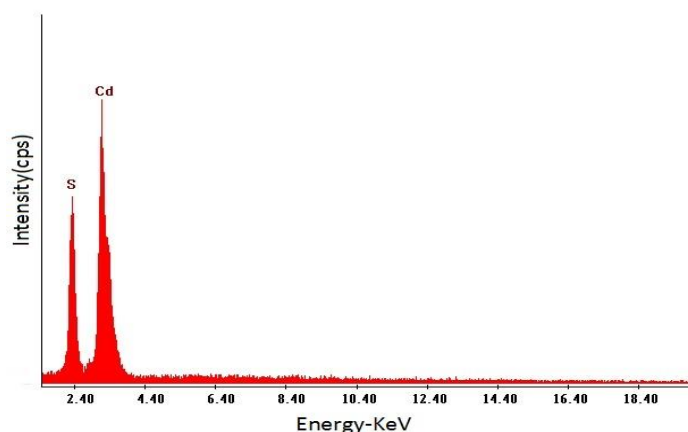
برای تعیین گاف مستقیم نمودار $(\alpha h \nu)^2$ بر حسب $h\nu$ را رسم می‌کنیم، خط مستقیم که نمودار $h\nu$ را قطع کند گاف انرژی را مشخص می‌کند. گاف انرژی نانو ذرات در ۱۲ و ۱۰ و ۸ و ۶ pH به ترتیب ۳٫۲۸ eV و ۳٫۲۵ و ۳٫۲۰ و ۳٫۱۴ در دماهای ۱۶۰، ۱۴۰، ۱۸۰ و ۲۰۰°C به ترتیب ۳٫۶۲، ۳٫۴، ۳٫۲۸ و ۳٫۲۲ eV و نانو ذرات با نمک‌های سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات، تیوره و تیواستامید به عنوان منابع گوگرد به ترتیب ۳٫۵۴، ۳٫۲۸، ۳٫۲۱ و ۲٫۹۹ eV به دست آمد. «شکل ۷». گاف انرژی نانو ذرات در مقایسه با گاف انرژی حالت توده کادمیوم سولفید (۲٫۴۲ eV) [۲۸] افزایش یافته است، این تغییر ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات می‌باشد که به صورت افزایش گاف انرژی ظاهر می‌شود [۳۴]. افزایش انرژی گاف با کاهش اندازه ذرات نشان دهنده یک اثر کوانتومی می‌باشد [۹]. گاف انرژی نمونه‌ها با نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس در توافق کامل است.



شکل ۷. نمودار گاف نوری نانوذرات کادمیوم سولفید

طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس

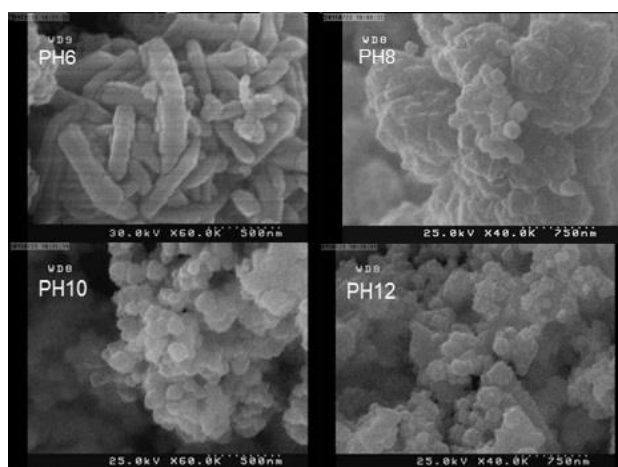
از نمونه ساخته شده در $\text{pH}=6$ با دمای 180°C و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس گرفته شد. نتیجه می‌شود نانوذرات کادمیوم سولفید از Cd و S تشکیل شده است. اگرچه گونه‌های آلی پلی‌اتیلن گلايکول ۴۰۰ به کار برده شد ولی قله مربوط به سطح آلی قابل رؤیت نیست. علاوه بر این واضح است کادمیوم غنی‌تر است حتی اگر از غلظت نسبتاً بالای گوگرد نسبت به کادمیوم برای ساختن نانوذرات کادمیوم سولفید مورد استفاده قرار گیرد. در حقیقت غنی‌تر بودن Cd از S نشان می‌دهد سطح نانوذرات باید به طور عمده از اتم‌های کادمیوم تشکیل شده باشد. چندین گزارش وجود دارد که ثابت می‌کند به طور معمول کمبود گوگرد؛ و جای خالی گوگرد در سطح ممکن است به واسطه انتشار انرژی پایین مواد باشد [۳۵]. از طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس مشاهده می‌شود که نمونه از کادمیوم سولفید خالص تشکیل شده است. «شکل ۸».



شکل ۸. آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس

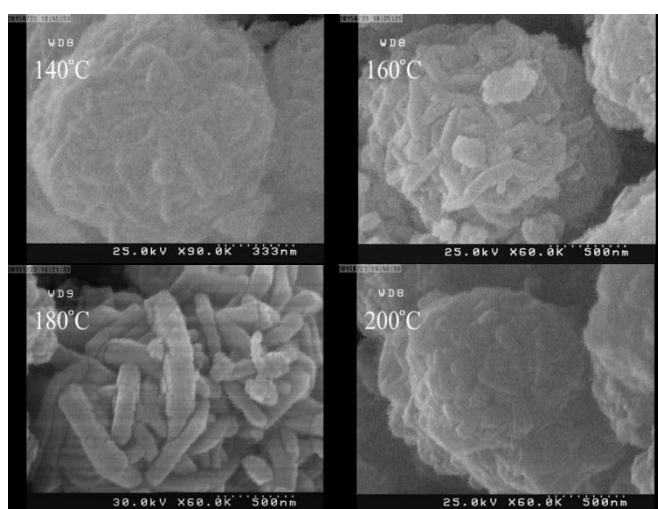
آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری

ساختار نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی نمونه‌ها با pHهای متفاوت مشاهده شد نانو ذرات در ۱۲ و ۱۰ و ۸ و ۶ pH به ترتیب دارای ساختار نانومیله، کروی یکنواخت و نانومیله، کروی و کروی می‌باشند؛ در ۱۰ pH اندازه ذرات یکنواخت‌تر می‌باشد. با افزایش pH نانو ذرات دارای ساختار منظم‌تر مشاهده شد. در واقع pH بالا یک روش مناسب برای کنترل رشد نانو ذرات است. در pH بالا واکنش آرام است و سرعت تشکیل نانوذرات کاهش می‌یابد [۱۳] به نظر می‌رسد که این باعث تغییر ساختار نانوذرات از نانو میله به کروی می‌شود. در pH پایین یون $S_2O_3^{2-}$ سریع‌تر تفکیک می‌شود در نتیجه در pH بالا واکنش آرام است همچنین هسته جدید تشکیل نمی‌شود؛ در واقع چگالی تعداد ذرات ثابت باقی می‌ماند و یک روش مناسب برای کنترل رشد نانوذرات است [۱۳ و ۱۴]. «شکل ۹».



شکل ۹. تصاویر SEM نانو ذرات کادمیوم سولفید در pH های متفاوت

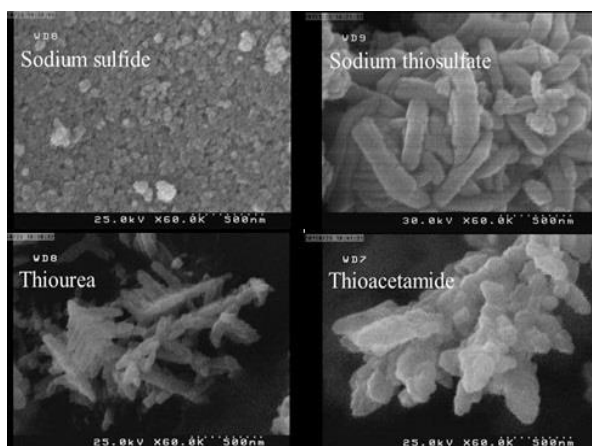
در بررسی نمونه‌ها در دماهای متفاوت همه نانوذرات دارای ساختار نانومیله مشاهده شد. با افزایش دما سرعت تجزیه سدیم تیوسولفات بیشتر می‌شود، تجمع ذرات افزایش یافته و باعث افزایش متوسط طول نانومیله‌ها می‌شود [۱۵ و ۱۶]. «شکل ۱۰».



شکل ۱۰. تصاویر SEM نانو ذرات کادمیوم سولفید در دماهای متفاوت

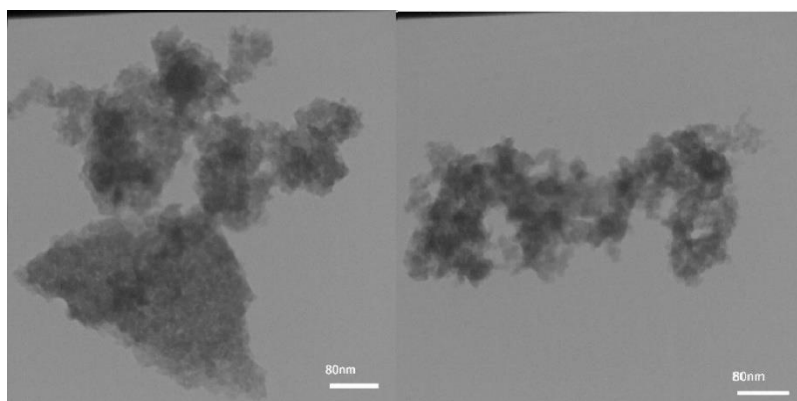
در بررسی نمونه‌ها با منابع متفاوت گوگرد مشاهده شد نانوذرات دارای ساختار کروی، نانومیله و خوشه‌ای می‌باشند. پراکندگی S^{2-} از سدیم سولفید قبل از پروسه هیدروترمال به راحتی انجام می‌پذیرد؛ در این مرحله مقدار زیادی نانوذرات کادمیوم سولفید با ساختار خوشه‌ای تشکیل می‌شود که بیشتر منابع گوگرد و کادمیوم مصرف می‌شود، در طول پروسه هیدروترمال خوشه‌ها پراکنده شده و نانوذرات را تشکیل می‌دهد [۱۹]. همان‌طور که در تصاویر پیداست نانوذرات با نمک سدیم سولفید به عنوان منبع گوگرد دارای ساختار کروی با اندازه‌های تقریباً یکسان و مورفولوژی منظم می‌باشند. در تصاویر مربوط به نانوذرات تشکیل شده با نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد نانوذرات به شکل نانومیله می‌باشند. در نمونه با نمک تیوره به عنوان منبع گوگرد نانومیله‌ها به شکل خوشه‌ای تشکیل شده‌اند. دما باعث تجزیه نمک تیوره و تولید آرام و یکنواخت یون‌های S^{2-} می‌شود [۲۱]، نانومیله‌های تولید شده صاف و دارای قطرهای یکنواخت هستند. در نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد پراکندگی S^{2-} از تیواستامید قبل از پروسه هیدروترمال محدود است که بیشتر منابع گوگرد و کادمیوم در محلول باقی می‌ماند؛ این پراکندگی در پروسه هیدروترمال بیشتر می‌شود که باعث تشکیل خوشه‌ای نانومیله‌هایی که کاملاً صاف نیستند و همچنین تشکیل ساختار کروی آن‌ها می‌شود [۲۰]. «شکل ۱۱».

لازم به ذکر است پلیمر پلی اتیلن گلیکول نقش مهمی در رشد یک بعدی بلورهای کادمیوم سولفید در روش سلووترمال [۲۱] و هیدروترمال [۳۶] دارد. پلیمر پلی اتیلن گلیکول روی سطوح جانبی نانوذرات جذب می شود و رشد جانبی آن ها را مهار می کند ولی رشد در محور طولی افزایش پیدا می کند [۱۸]. در پژوهش حاضر مشاهده شد با افزایش pH نانوذرات به شکل کره‌ای رشد کردند؛ همچنین در شرایط یکسان با تغییر منبع گوگرد نانوذرات با مورفولوژی متفاوت به دست آمد.



شکل ۱۱. تصاویر SEM نانوذرات کادمیوم سولفید با منابع متفاوت گوگرد

میانگین اندازه بلور نانوذرات کادمیوم سولفید در $\text{pH}=6$ با دمای 180°C و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. « شکل ۱۲ ». نقاط سیاه نانوذرات کادمیوم سولفید است. نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس در توافق کامل است.



شکل ۱۲. تصویر TEM نانوذرات کادمیوم سولفید

نتیجه‌گیری

نانوذرات کادمیوم سولفید به روش هیدروترمال در pH، دماهای متفاوت و با منابع متفاوت گوگرد ساخته شد. آنالیز طیف پراش پرتو ایکس فاز شش گوشه را برای نمونه‌های با pH و دماهای متفاوت و نمونه‌های با نمک‌های سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و تیوره به عنوان منابع گوگرد تأیید می‌کند، این آنالیز برای نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد فاز مکعبی را نشان می‌دهد. با افزایش pH و دما اندازه بلورکها افزایش پیدا کرد. حضور باند جذب گروه Cd-S در ناحیه $611-723 \text{ cm}^{-1}$ توسط اندازه‌گیری‌های طیف تبدیل فوریه برای همه نمونه‌ها مورد تأیید واقع شد. طیف جذبی در نمونه‌های با pH و دماهای متفاوت و با نمونه‌های با نمک‌های سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و تیوره به عنوان منابع گوگرد انتقال آبی و برای نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد دارای انتقال قرمز می‌باشد. گاف انرژی نانوذرات کادمیوم سولفید برای همه نمونه‌ها بالاتر از حالت توده‌ای کادمیوم سولفید به دست آمد. از نمونه در pH=۶ با دمای 180°C و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس گرفته شد که نشان می‌دهد نانوذرات کادمیوم سولفید از Cd و S تشکیل شده است. در بررسی ساختار نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد با افزایش pH ساختار نانوذرات از نانومیله به کروی تغییر کرد و در دماهای متفاوت در تمام نمونه‌ها ساختار نانومیله مشاهده شد، همچنین ساختار نانوذرات با منابع متفاوت گوگرد ساختار کروی، نانومیله و خوشه‌ای مشاهده شد. میانگین اندازه بلور نانو ذرات کادمیوم سولفید در pH=۶ با دمای 180°C و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت.

منابع

1. F. El-Tantawy, "New double negative and positive temperature coefficients of conductive EPDM rubber TiC ceramic composites", J. European Polymer., 38(2002) 567-577.
2. E. Herz, "Colloidal semiconductor nanocrystals: a study of the syntheses of and capping structures for CdSe", MS Thesis Virginia Polytechnic, (2003).
3. S. Liu, F. Liu, H. Guo, "Surface states induced photoluminescence from Mn²⁺ doped CdS nanoparticles", j. Solid State Communications, 115 (2000) 615-618.
4. J. Nanda, B.A.Kuruville, D.D.Sarma, "Photoelectron spectroscopic study of CdS nanocrystallites", j. Physical Review B, 59(1999) 7473-7479.

5. R. S. Meshram, B. M. Suryavanshi, R. M. Thombre, "Structural and optical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis", *J. Advances in Applied Science Research*, 3 (2012) 1563-1571.
6. N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus, "Luminescence and Photophysics of CdS Semiconductor Cluster, The Nature of the Emitting Electronic State", *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3393-3399.
7. E. S. Rittner, J. H. Schulman, "Studies on the coprecipitation of cadmium and mercuric sulfides", *J. Phys. Chem.*, 47(1943)537-543.
8. A. Greiner, "Design and Synthesis of Polymers for Light-Emitting Diodes", *J. Polym. Adv. Technol.*, 9 (1998)371-389.
9. S. Yan, L. Sun, Y. Sheng, N. Huang, Z. Xiao, "Novel regrowth mechanism of CdS nanowire in hydrothermal synthesis", *J. Chemistry*, 2 (2011) 299-302.
10. H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, S.Z. Li, D. Que, "Self-assembly of CdS: from nanoparticles to nanorods and arrayed nanorod bundles", *J. Mater. Chem. Phys.*, 93 (2005) 65-69.
11. N. Qutub, S. Sabir, "Optical, Thermal and Structural Properties of CdS Quantum Dots Synthesized by A Simple Chemical Route", *J. Nanosci. Nanotechnol*, 2 (2012) 111-120.
12. N. Taghavinia, A. Iraji-zad, S. M. Mahdavi, M. R. Esmaili, "Photo-induced nanoparticles growth: size control by UV illumination", *J. Physica E.*, 1 (2005) 114-119.
13. Z. Sedaghat, N. Taghavinia, M. Marandi, "Thermal control of the size and crystalline phase of CdS nanoparticles", *J. Nanotechnology*, 17(2006)3812-3816.
14. M. Marandi, N. Taghavinia, A. Iraji zad. S. M. Mahdavi, "Fine tuning of the size of CdS nanoparticles synthesized by a photochemical method", *J. Nanotechnology*, 17(2006) 1230-1235.

15. A. Hasselbarth, A. Eychmuller, H. Waller, "Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments", *J. Chemical Physics Letters*, 2 (1993) 271-276.
16. C. Onwudiwe, Damian, P. J. Krüger, Tjaart, S. Oluwatobi, Oluwafemi, A. Strydom, Christien, "Nanosecond laser irradiation synthesis of CdS nanoparticles in a PVA system"; *J. Applied Surface Science*, 290 (2014) 18–26.
17. K. Pala, U. Narayan Maitia, T. P. Majumdera, S. Ch. Debnath, "A facile strategy for the fabrication of uniform CdS nanowires with high yield and its controlled morphological growth with the assistance of PEG in hydrothermal route", *J. Applied Surface Science*, 1 (2011) 163-168.
18. T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, "Solvothermal synthesis of CdS nanowires templated by polyethylene glycol", *J. Ceram. Int.*, 7(2009) 2817-2822.
19. Y. Zhao, H. Liu, F. Wang, J. Liu, K. Chul Park, M. Endo, "A simple route to synthesize carbon-nanotube. cadmium-sulfide hybrid heterostructures and their optical properties", *J. Solid State Chemistry*, 182(2009) 875-880.
20. H. Zhang, D. Yang, X. Ma, D. Que, "Some critical factors in the synthesis of CdS nanorods by hydrothermal process", *J. Materials Letters*, 59 (2005) 3037 – 3041.
21. X. Guo-Yue, W. Han, C. Chuan-Wei, Z. Hai-Qian, C. Jie-Ming, J. I. Guang-Bin, "Synthesis of single crystalline CdS nanowires with polyethylene glycol 400 as inducing template", *J. Nonferrous Met. Soc.*, 16(2006) 105-109.
22. J. Judith Vajaya, G. Sekaran, M. Bououdina, "Effect of Cu⁺² doping on structural, morphological, optical and magnetic properties of MnFe₂O₄ particles. sheets. flakes-like nanostructures", *J. Ceramics International*, 1 (2015) 15–26.
23. H. Bayrahdar, "complex permeability, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-paraffin polymer composites", *J. Magnetic Materials*, 14 (2011) 1882-1885.

24. H. Tang, M. Yan, H. Zhang, M. Xia, D. Yang, "Preparation and characterization of water-soluble CdS nanocrystals by surface modification of ethylene diamine", *Materials Letters*. 59 (2005) 1024–1027.
25. M.N. Kalasad, M.K. Rabinal, B.G. Mulimani, G.S. Avadhani, "Temporal evolution of capped cadmium sulfide nanoparticles", *j. Semicon. Sci. Technol.* 23 (2008) 045009.
26. R. Sakthivishnu, R. Nithya, M. Alagappan, N. Meenakshi Sundaram, "Influence of NaOH structural, morphological and bandgap and analysis of CdS Nanoparticles", *NanoScience and Nano Technology*, 1 (2014) 90-93.
27. L. M. Salah, A. M. Moustafa, I. S. Ahmed Farag, "Structural characteristics and electrical properties of copper doped manganese ferrite", *j. Ceramics International*, 38 (2012) 5605–5611.
28. M. Moreno, G. M. Alonzo-Medina, A. I. Oliva2, A. I. Oliva-Aviles, "Cadmium Sulfide Thin Films Deposited onto MWCNT/Polysulfone Substrates by Chemical Bath Deposition", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2 (2016) 1-10.
29. B. Srinivasa Rao, B. Rajesh Kumar, V. Rajagopal Reddy, T. Subba Rao, "Preparation and characterization of CdS nanoparticles by chemical co-precipitation technique", *j. Chalcogenide Letters*, 3(2011) 177-185.
30. V. Mathur, K. Rathore, K. Sharma, "Evaluation of Energy Band Gap, Thermal Conductivity, Phase Transition Temperature and Elastic Response of PS.CdS Semiconducting Optical Nanocomposite", *j. Nano Science and Engineering*, 3 (2013) 93-99.
31. J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors", English, Book, New Jersey, USA, (1971).
32. P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, (1983).
33. M. Yasir Rafique, P. Li-Qing, Q. Javed, M. Zubair Iqbal, Q. Hong-Mei, M. Hassan Farooq, G. Zhen-Gang, M. Tanveer, "Growth of monodisperse nanospheres of MnFe₂O₄ with enhanced magnetic and optical properties", *j. Chin. Phys.*, 10 (2013) 101–107.

34. M. Mazhdi, J. Saydi, M. Karimi, J. Seidi, F. Mazhdi, "A study on optical, photoluminescence and thermoluminescence properties of ZnO And Mn doped ZnO nanocrystal line particles", *j. Light and Electron Optics*, 20 (2013) 4128–4133.
35. S. Liu, H. Lu, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, "Synthesis of beltlike CdS nanocrystals via solvothermal route", *j. Solid State Chemistry*, 2(2003) 480-484.
36. N. S. Nirmala Jothi, P. Dennis Christy, A. R. Baby Suganthi, G. Ramalingam, P. Sagayaraj, "Development of CdS nanorods of high aspect ratio under hydrothermal conditions with PEG template", *j. Crystal Growth*, 1(2011), 126-131.