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

مجید سیفی\*، سیده مائده موسوی؛ دانشگاه گیلان، دانشکدهٔ علوم پایه، گروه فیزیک <sub>دریافت: ۹۷/۱۱/</sub>۷

#### چکیدہ

نانوذرات کادمیوم سولفید از واکنش کادمیوم سولفات هشت آبه به عنوان منبع تولید یونهای <sup>+2</sup>Cd به عنوان عامل پوششی در PH و دماهای متفاوت با روش هیدروترمال ساخته شد. نمونهها با استفاده از طیفسنجیهای مرئی- فرابنغش، پراش پرتو ایکس، طیفسنجی متفاوت با روش هیدروترمال ساخته شد. نمونهها با استفاده از طیفسنجیهای مرئی- فرابنغش، پراش پرتو ایکس، طیفسنجی متفاوت با روش هیدروترمال ساخته شد. نمونهها با استفاده از طیفسنجیهای مرئی- فرابنغش، پراش پرتو ایکس، طیفسنجی متفاوت با روش هیدروترمال ساخته شد. نمونهها با استفاده از طیفسنجیهای مرئی- فرابنغش، پراش پرتو ایکس، طیفسنجی تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه یابی 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 شش گوشی و فاز مکعبی میباشند. طول موج جذب در تمام نمونهها کمتر میباشند و نمونهها با منابع مختلف گوگرد دارای فاز شش گوشی 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 اندازدهای متفاوت دارای انتقال قرمز بوده است. همچنین حضور قلههای جذب مربوط به مدهای ار تعاشی کادمیوم سولفید توسط تصاویر دریافتی مطابق محاسیهای انجام شده گاف انرژی نانوذرات در اندازهٔ نانوذرات با افزایش HP و افزایش دها افزایش پیدا می کند. میاب مید و در بوده است. همچنین حضور قلههای جذب مربوط به مدهای ار تعاشی کادمیوم سولفید توسط تصاویر دریافتی مطابق محاسیدهای انجام شده گاف انرژی نانوذرات در تمام نمونهها بالاتر از حالت توده مشاهده شد. در بررسی ساختار نانوذرات مود میگروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد با افزایش HP ساختار نانوذرات از و نانوذرات در تمام نمونهها بالاتر از حالت توده مشاهده شد. در بررسی ساختار نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد با افزایش HP ساختار نانوذرات از نانومیله به کروی تغییر کرد و در دماهای متفاوت در تمام منونهها ساختار نانومیا مشاهده شد.

**واژگان كليدى**: پلىاتيلن گلايكول ۴۰۰، دما، كادميوم سولفيد، منابع متفاوت گوگرد، هيدروترمال، pH.

#### مقدمه

نانوبلورهای نیمهرسانای گروه II-VI پتانسیل زیادی برای کاربرد درگسترهٔ 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 قرارگرفته است [۱-۴]. کادمیوم سولفید دارای گاف انرژی مستقیم ۲٬۴۲ eV است [۵]. نانوبلورهای کادمیوم سولفید دارای چهار

\* نویسندهٔ مسئول: seifi@guilan.ac.ir

ساختار بلوری متفاوت؛ ساختار شش گوشی، ساختار مکعبی، ساختار سنگ نمک مکعبی و ساختار سنگ نمک متلاشی شده میباشند. از بین این چهار ساختار، ساختار شش گوشی در طبیعت یافت می شود که از نظر ترمودینامیکی پایدار و از گونههای کمیاب محسوب می شود [۶ –۷]. از کامپوزیت مرکب پلیمری برای اثر بخشی حفاظت الکترومغناطیسی در سال های اخیر بسیار توسعه یافته است. نانو کامپوزیت مرکب پلیمری در مقیاس نانو پتانسیل بسیار زیادی برای تولید مواد کاربردی دارد. خواص الکتریکی مواد کامپوزیت پلیمری به غلظت و مورفولوژی ذرات وابسته است [1]. ترکیب نانوذرات نیمهرسانا با پلیمر می تواند باعث افزایش عمر کامپوزیت شود. ذرات محصور شده در ماتریس پلیمری به دلیل استفاده در نیمه می می می می مواد کامپوزیت پلیمری به غلظت و مورفولوژی ذرات وابسته است [1]. ترکیب نانوذرات نیمهرسانا با پلیمر می تواند 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 کامپوزیت های پلیمری در ساول های پلیمری در سلول های وازیت های پلیمری به می تواند را می قراد 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 کامپوزیت های کی مراز های پلیمری در سلول های خورشیدی، آشکارسازهای اشعهٔ ایکس و در صفحه های 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 گلایکول ۴۰۰ در آب دیونیزه تهیه شد. لازم به ذکر است pH اولیهٔ محلول ۶ است. با اضافه کردن محلول آمونیاک به صورت قطرهای به محلول واکنش pH محلول در ۱۲ و ۱۰ و ۴ = pH تنظیم. شد. سپس هر كدام از نمونهها را به طور جداگانه به داخل اتوكلاو ۱۰۰ ml انتقال داده و به مدت ۶ ساعت در آون در دماي ° ۱۸۰C قرار داده شد. برای بررسی نانوذرات در دماهای متفاوت محلول نمونهها از کادمیوم سولفات هشت آبه و سدیم تيوسولفات پنج أبه با نسبت مولى ١:١ و مقدار مشخصي از مايع پليمر پلياتيلن گلايكول ٢٠٠ در أب ديونيزه تهيه شد، هر کدام از نمونهها به طور جداگانه به داخل اوتوکلاو انتقال داده شد و در آون در دماهای ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و C° ۲۰۰ به مدت ۶ ساعت قرار داده شد. همچنین برای بررسی نمونهها با منابع متفاوت گوگرد کادمیومسولفات ۸ آبه و منابع متفاوت گوگرد (سدیمتیوسولفات ۵ آبه، سدیمسولفید 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 گلایکول 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 آون در دمای °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 % ۸۰ در آون خشک شد. برای تعیین فازهای بلوری نمونهها آنالیز XRD، توسط دستگاه 1800 W (A=0.154 nm) Cu-K که از تابش (Philips Netherland) استفاده می کند در محدودهٔ زوایای °۶۰\_۲۰°-۲⊖۲ و برنامهٔ 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 سیسی اتانول ريخته و به كمك دستگاه آلتراسونيك پراكنده ميشوند، تا فاصلهٔ نانوذرات به اندازهٔ اتمي برسد. دو امولسيون كه يكي به صورت نمونهٔ مرجع و دیگری شامل مخلوط نانوذرات معلق در امولسیون است، در سلهای کوارتز دستگاه طیف سنج مرئي-فرابنفش ريخته مي شوند. از ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM) و ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) براي بررسی مورفولوژی نانوذرات به کار برده شد. به منظور تعیین گونههای جذب شده توسط نمونهها، از طیفسنجی تبدیل فوریه (FT-IR) در محدودهٔ <sup>Cm-1</sup> ۴۰۰۰ Cm<sup>-1</sup> استفاده شد.

#### نتايج و بحث

## طيف پراش پر تو ايكس

طیف پراش نانوذرات کادمیوم سولفید در pHهای متفاوت در «شکل ۱» نشان داده شده است. پیکها در زوایای ۵۴٫۵° و $47,0^{\circ}$  و $47,0^{\circ}$  و $47,0^{\circ}$  و $75,0^{\circ}$  و $75,0^{\circ}$  و $75,0^{\circ}$  که به ترتیب متناظر با صفحههای (۱۰۰) و (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۱۱۰) و (۱۰۳) و (۱۱۲) و (۰۰۴) هستند ساختار شش گوشی را برای نمونهٔ مطابق با کارت (JCPDS no 41-1049) تأیید می کند [۱۰]، در صورتی که در زوایای ۵۱٫۷<sup>°</sup> و ۴۳٫۷<sup>°</sup> ۲۶٫۳<sup>°</sup> ۲۶٫۳<sup>°</sup> در هر دو فاز شش گوشی و معکبی وجود دارد، اما با توجه به عدم پیک در<sup>0</sup>۸۳. ۳۰ که یکی از زوایای تفرق اصلی در فاز مکعبی به حساب میآید، میتوان فاز بلوری به وجود آمده را شش گوشی در نظر گرفت [۱۰]. همان طور که مشاهده می شود در pH=۱۲ طیف دارای قلههای اضافی در ۴۹٫۹° و۲۰٫۵° و۲۳٫۵° =θ۲ که با استفاده از نرمافزار X'Pert HighScore و قلههای جذب در محدودهٔ <sup>1-</sup> ۱۴۲۰ cm در آنالیز FT-IR، مربوط به پیوند بین C و H می باشد [۱۱]. این ناخالصی به دلیل یون های حل نشده سورفکتانت پلیاتیلن گلایکول 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 می شود که نشان می دهد نانوبلورها در این صفحهها بیشتر از دیگر صفحهها گرایش به رشد دارند. در pH=۱۲ به دلیل وجود ناخالصی رشد نانوبلورها در این جهتها کاهش پیدا میکند. باریک شدن قلهها با افزایش pH نشان دهندهٔ افزایش اندازهٔ نانوبلورها میباشد. در pH پایین یون <sup>-2</sup> S2O3 سریعتر تفکیک می شود [۱۲] در حالی که در pH بالا واکنش آرام است، سرعت تشکیل نانوذرات کاهش می یابد و واکنش تنها در کنار سطح اتفاق میافتد، در نتیجه اندازهٔ ذره زیاد شده و هستهزایی کم می شود، از این رو تراکم ذرات ثابت و کنترل رشد نانوذرات افزایش می یابد [۱۳]. محلول واکنش شامل دو منبع یونهای <sup>+</sup>H است؛ یونهای H<sup>+</sup> زمینه که از محلول تأمین میشود و یونهای  $\mathrm{H}^+$  موضعی که از سورفکتانت تأمین میشود. با افزایش pH غلظت یونهای  $\mathrm{H}^+$ زمینهٔ کمتر و تأثیر  $\mathrm{H}^+$ موضعی بیشتر است. یونهای+H روی سطح نانوذرات با یونهای -S<sub>2</sub>O3<sup>2</sup> بسیار بیشتری نسبت به یونهای -OH مواجه می شود. به دلیل کاهش <sup>+</sup>H کل، شعاع مؤثر (ناحیهٔ واکنش) کاهش پیدا می کند و باعث واکنش در مجاورت سطح نانوذرات مي شود بنابراين اندازهٔ نانوذرات زياد مي شود [۱۴].



شکل۱. طیف XRD نانوذرات کادمیوم سولفید در pHهای متفاوت



شکل۲. طیف XRD نانو ذرات کادمیوم سولفید در دماهای متفاوت



شکل ۳: طیف XRD نانوذرات کادمیومسولفید با منابع متفاوت گوگرد

طیف پراش نانو ذرات 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 ۵۴٫۵<sup>°</sup> و ۵۱٫۷<sup>°</sup> و ۴۷٫۷<sup>°</sup> و ۴۹٫۷<sup>°</sup> و ۲۶٫۳<sup>°</sup> و ۲۶٫۳<sup>°</sup> و ۲۶٫۳<sup>°</sup> = ۲۵ که به ترتیب متناظر با صفحههای (۱۰۰) و (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۱۰۱) و (۱۰۱) و (۲۰۱) و (۲۰۰) میباشند ساختار شش گوشی را برای نمونه مطابق با کارت (JCPDS no 41-1049) تأیید می کند [۱۰–۱۰] وجود قلهٔ کوچکی در <sup>۵</sup>۶٫۶<sup>°</sup> نشان دهندهٔ فاز مکعبی در نمونه میباشد [۱۰]؛ در واقع علاوه بر رشد در فاز شش گوشی این نانوذرات گرایش کمی نشان دهندهٔ فاز مکعبی از خود نشان دادهاند. در نمونهٔ با نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد قلهها در زوایای مهر ۵۴٫۵<sup>°</sup> و ۲۰٫۹<sup>°</sup> و ۲۰٫۳<sup>°</sup> و ۲۰٫۳<sup>°</sup> و ۲۶٫۳<sup>°</sup> و ۲۶٫۳<sup>°</sup> که به ترتیب متناظر با صفحههای (۱۰۰) و (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۲۰۰) میباشند، ساختار شش گوشی را برای نمونه تأیید می کند. قلهٔ ترجیحی در راستای صفحهٔ (۱۰۰) نشان دهندهٔ رشد نانوذرات در طول محور C میباشد [۸]. در طیف پراش پرتو ایکس مربوط به نمک (۱۰۱) و (۱۰۱) و (۱۰۱) و (۱۱۱) و (۲۰۱)، در صفحههای (۱۰۱) و (۱۰۳) و (۲۰۱) و (۲۰۱) نیز دارای قله میباشند. در این نمونه، قلهها از شدت بالایی برخوردار هستند که نشان دهندهٔ شدت بلورینگی بالا میباشد. در نمونهٔ با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد قلههای ظاهر شده در °۵۴٫۷ و °۲۰٫۲ و ۴۴٫۰° و ۳۰٫۹° و ۳۰٫۹° و ۲۶٫۷° -0.5 که به ترتیب متناظر با صفحههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۰۱) و (۲۱۱) و (۲۱۱) و (۲۱۱) میباشند. ساختار مکعبی را برای نمونه مطابق با کارت میباشد. تلفر با صفحههای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۰۰) و (۲۱۱) و (۲۱۱) میباشند. ساختار مکعبی را برای نمونه مطابق با کارت میباشد. قلهٔ ترجیحی در راستای صفحهٔ (۱۱۱) مشاهده شده است و نشان دهندهٔ این است که نظم بلوری بیشتر در این میباشد. قلهٔ ترجیحی در راستای صفحهٔ (۱۱۱) مشاهده شده است و نشان دهندهٔ این است که نظم بلوری بیشتر در این راستا شکل گرفته است. میزان پراکندگی  $S^2$  از منبع گوگرد تعیین کنندهٔ رشد نانوذرات میباشد [۲۰]. یونهای  $S^2$  از نمک سدیم سولفید قبل از پروسهی هیدروترمال به راحتی پراکنده میشوند [۲۰] که باعث تشکیل نانوبلورها با اندازهٔ کمک سدیم سولفید قبل از پروسهی هیدروترمال به راحتی پراکنده میشوند [۲۰] که باعث تشکیل نانوبلورها با اندازهٔ کوچک میشود. دما باعث تجزیهٔ نمکهای سدیم تیوسولفات و تیوره میشود و یونهای  $S^2$  را ایجاد میکند، نمک تیوره در دمای بالای 2° × 100 را ایراندگی  $S^2$  را آرام و یکنواخت تولید می کند [۱۰]. پراکندگی یون  $S^2$  . از نمک تیواستامید قبل از پروسهٔ هیدروترمال محدود است که باعث تشکیل نانوبلورها با اندازهٔ بزرگتر میشود [۲۰]. در دمای بالای (دادن دادههای پیک اصلی در رابطهٔ شرر به دست آمد [۲۲].

 $D = \kappa \lambda / \beta \cos \theta$ (۱)  $\kappa \lambda / \beta \cos \theta$   $\kappa + \eta$  ثابت برابر ۲,۰۰۹ طول موج پرتو ایکس تابیده شده برابر  $\beta$ ،۰۹۱ مرض پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان،  $\theta$  زاویهٔ پراش بر حسب درجه و D اندازهٔ بلورکها بر حسب نانومتر میباشد. در «جدول ۱» اندازهٔ بلور هر نمونه با استفاده از روش دبای\_شرر ذکر شده است.

Sample	Crystallite size (nm) (Debaye_scherere)
рН=۶	10,7
рН=٨	۱۸٫۸
pH=\•	۲۰,۸
pH=۱۲	۲۳,۸
۱۴۰ °C	۱.
۱۶۰ °C	١٣
۱۸· °C	10,7
$r \cdots C$	۱۷,۹
Na <sub>2</sub> S	١٣,٨
$Na_2S_2O_3$	10,7
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	77,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS	٢۴

جدول۱. اندازهٔ بلور کادمیوم سولفید با روش دبای\_ شرر

#### طيف سنجى تبديل فوريه

طیف تبدیل فوریه نانوذرات کادمیوم سولفید در «شکل ۴ و ۵ و ۶» نشان داده شده است. وجود باند پهن در محدودهٔ <sup>1</sup> ۱۹۲۳ هربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه H-O میباشد [۲۳]. باند جذب در محدودهٔ <sup>1</sup> ۳۶۰۳ هربوط به باند به باند نا متقارن (CO-O) نسبت داده میشود [۲۴-۲۵]. قلهٔ جذب در محدودهٔ <sup>1</sup> ۳۸۰ ۱۳۲۰ - ۱۳۸۰ مربوط به باند خمشی H-C از 30 میباشد (۲۱]؛ این قلهٔ جذب در نمونه با ۲۲= m مشاهده شد. وجود باند جذب در محدودهٔ <sup>-1</sup> محشی H-C از 30 میباشد (۲۱]؛ این قلهٔ جذب در نمونه با ۲۲= m مشاهده شد. وجود باند جذب در محدودهٔ <sup>-1</sup> ۳۲۰ میشی حسین از 11]؛ این قلهٔ جذب در نمونه با ۲۲= m مشاهده شد. وجود باند جذب در محدودهٔ <sup>-1</sup> ۳۲۰ <sup>-1</sup> ۲۰۱۳ میباشد (۲۲]؛ این قلهٔ جذب در نمونه با ۲۲= m مشاهده شد. وجود باند جذب در محدودهٔ <sup>-1</sup> ۳۲۰ <sup>-1</sup> ۲۰۰۱ مربوط به ارتعاشات گروه C-C میباشد (۱۲]؛ که با افزایش H این قله جذب کاهش پیدا کرده است. در ۲۲ – ۱۲۰۰ مربوط به ارتعاشات گروه C-C میباشد (۱۲]؛ که با افزایش H این قله جذب کاهش پیدا کرده است. در ۲۲ – ۱۲۰۰ مربوط به ارتعاشات گروه C-C میباشد (۱۲]؛ که با افزایش H این قله جذب کاهش پیدا کرده است. در ۲۲ – ۱۲۰۰ مربوط به ارتعاشات گروه C-C میباشد (۲۱]؛ که با افزایش H این دهندهٔ باند کششی گروه C-C میباشد (۱۱]. باند جذب قوی در ناحیهٔ <sup>11</sup> ۲۰۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی Cd-S می باشد (۲۶] . این جذب در ۲۱]. باند جذب قوی در ناحیهٔ <sup>11</sup> ۲۰۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی Cd-S می باشد (۲۶] . ارتعاشات کششی Cd-S میباش در معروف است که فرکانس جذب به طور معکوس متناسب با طول باند میباشد (۲۷]. این نتایج با نتایج حاصل از طیف پراش پرتوایکس توافق دارد، که نشان میدهد با افزایش میابد. (شکل ۴).



شکل۴. طیف FT-IR نانو ذرات کادمیوم سولفید در pHهای متفاوت

باند جذب ارتعاشات کششی Cd-S در دماهای ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و C°۲۰۰ به ترتیب در و<sup>Fo</sup>۰ cm<sup>-1</sup> و ۶۲۷ و ۶۲۵ و ۶۱۸ قرار دارد.« شکل۵».



شکل۵. 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 Cd-S و Cd-S و نمونه با نمک m 95% cm  $m ^{-1}$  و  $m ^{-1}$   $m ^{-1}$  و  $m ^{-1}$   $m ^{$ 



شکل ۶. طیف FT-IR نانوذرات کادمیومسولفید با منابع متفاوت گوگرد

## طيفسنجي مرئي – فرابنفش

خواص نوری نانوذرات کادمیوم سولفید جذاب و قابل توجه است. جذب اپتیکی برای نانو ذرات در طول موج ۴۰۰ تا V۰۰nm 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 (۵۱۲nm) سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و تیوره به عنوان منابع گوگرد طیف جذبی کمتر از طول موج حالت توده (۵۱۲nm) میباشد [۲۸] و انتقال آبی دارد. این نانوذرات با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد به دلیل توجه است. موج مالت توده (۵۱۲nm) میباشد از ۲۸] و انتقال آبی دارد. این نانوذرات با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد به دلیل تشکیل نانوذرات در میباشد از ۲۸] و انتقال آبی دارد. این نانوذرات با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد به دلیل تشکیل نانوذرات در گراف انرژی نانوذرات از رابطهٔ تائوک محاسبه شد [۳۰].

$$(\alpha h \nu)^{1/n} = A(h \nu - \varepsilon_g)$$
<sup>(Y)</sup>

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جدب، hv انرژی فوتون جذبی، A یک ثابت و  $\epsilon_g$  گاف انرژی میباشد. توان n بستگی به نوع گذار دارد. برای گذار مستقیم مجاز n=1/7، گذار غیرمستقیم مجاز n=7، گذار مستقیم غیرمجاز n=7/7 و گذار غیرمستقیم غیر مجاز n=n می باشد [۳۱]. گذار نیمرساناهای II-VI و III-VI گذار مستقیم مجاز میباشد [۳۲].

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

$$\alpha = 1/d \ln (1/T) \tag{(7)}$$

برای تعیین گاف مستقیم نمودار  $(\alpha \ h \ v)^2)$  بر حسب hv را رسم می کنیم، خط مستقیم که نمودار hv را قطع کند گاف انرژی را مشخص می کند. گاف انرژی نانو ذرات در ۱۲و۱۰۹۸ و pH=9 به ترتیب m v, v eV و ۳,۲۵ و ۳,۲۵ و ۳۱۴ در دماهای ۱۴۰٬۱۶۰ ، ۱۸۰ و  $^{\circ}$  ۲۰۰ به ترتیب ۲۰۰۵ و  $^{\circ}$  ۲۰۰۹ و ۳,۲۰ و ۷۹ می در درات با نمکهای سدیم سولفید، دماهای ۱۴۰٬۱۶۰ ، ۱۸۰ و  $^{\circ}$  ۲۰۰ به ترتیب ۳,۶۲ ، ۳,۶۲ و ۳,۲۲ و ۳,۲۲ و ۳,۲۲ و ۳,۲۱ ، ۲۰۰۱ و ۲۰۹۰ و ۲٫۹۹ و ۳٫۰۹ و ۳٫۰۲ و ۳٫۲۸ و ۳٫۲۱ و ۳٫۲۱ و ۲٫۰۳۱ و ۲٫۹۹ و ۳٫۲۱ و درات با نمکهای سدیم سولفید، سدیم تولفید، سدیم تولفیت، تیوره و تیواستامید به عنوان منابع گوگرد به ترتیب ۳٫۵۴ ، ۳٫۲۱ ، ۲٫۱۰ و ۳٫۲۹ و ۹۳٫۲۱ ، ۳٫۲۱ و ۲٫۹۹ و ۱۹۰۰ و ۳٫۲۱ ، ۳٫۰۲ و ۲٫۹۹ و ۱۹۰۰ و ۳٫۲۱ ، ۳٫۰۲ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۳٫۲۱ ، ۳٫۰۲ و ۳٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۰۳ و ۳٫۲۱ ، ۳٫۰۲ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۳٫۲۱ ، ۳٫۰۲ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۳۱ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و سدیم سولفید، سدیم تولفیت سدیم تولفید از ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۱۹۰۰ و ۳٫۰۲ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۰۳ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۳٫۰۲ و ۳٫۰۲ و ۲٫۹۹ و ۲٫۹۹ و ۲٫۰۳ و ۲٫۹۹ و ۲



شکل ۷. نمودار گاف نواری نانوذرات کادمیوم سولفید

### طیفسنجی پراکندگی انرژی پر تو ایکس

از نمونهٔ ساخته شده در pH=9 با دمای  $^{\circ}C$  ما و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس گرفته شد. نتیجه می شود نانوذرات کادمیوم سولفید از Cd و S تشکیل شده است. اگرچه گونه های آلی پلیاتیلن گلایکول ۴۰۰ به کار برده شد ولی قلهٔ مربوط به سطح آلی قابل رؤیت نیست. علاوه بر این واضح است کادمیوم غنی تر است حتی اگر از غلظت نسبتاً بالای گوگرد نسبت به کادمیوم برای ساختن نانوذرات کادمیوم سولفید مورد استفاده قرار گیرد. در حقیقت غنی تر بودن Cd از S نشان می دهد سطح نانوذرات باید به طور عمده از اتم های کادمیوم تشکیل شده باشد. چندین گزارش وجود دارد که ثابت می کند به طور معمول کمبود گوگرد؛ و جای خالی گوگرد در سطح ممکن است به واسطهٔ انتشار انرژی پایین مواد باشد [۵]. از طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس مشاهده می شود که نمونه از کادمیوم سولفید خالص تشکیل شده است. «شکل ۸».



شکل ۸. آنالیز پراش انرژی پر تو ایکس

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری

ساختار نانوذرات به وسیلهٔ میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی نمونهها با pHهای متفاوت مشاهده شد نانو ذرات در ۱۲و۱۰و۸ وpH=۶ به ترتیب دارای ساختار نانومیله، کروی یکنواخت و نانومیله، کروی و کروی میباشند؛ در ۱۲=14 اندازهٔ ذرات یکنواخت تر میباشد. با افزایش pH نانو ذرات دارای ساختار منانومیله، کروی و کروی میباشند؛ در ۱۲=14 اندازهٔ ذرات یکنواخت تر میباشد. با افزایش pH نانو ذرات دارای ساختار منافرم ترمی منافر می میباشد و کروی میباشد. با افزایش pH نانو ذرات دارای ساختار منافرم ترمی منظم تر مشاهده شد. در واقع pH بالا یک روش مناسب برای کنترل رشد نانو ذرات است. در pH بالا واکنش آرام است منظم تر مشاهده شد. در واقع pH بالا یک روش مناسب برای کنترل رشد نانو ذرات است. در pH بالا واکنش آرام است می میشد. در pH پایین یون <sup>-2</sup> میباد [۱۳] به نظر میرسد که این باعث تغییر ساختار نانوذرات از نانو میله به کروی میشود. در pH پایین یون <sup>-2</sup> می<sup>2</sup> میباد در نتیجه در pH بالا واکنش آرام است میشود. در pH پایین یون <sup>-2</sup> می<sup>2</sup> میباد در تابت باقی می ماند و یک روش مناسب برای کنترل رشد نانوذرات است همچنین هستهٔ میشود. در pH پایین یون <sup>-2</sup> میباد درات ثابت باقی می ماند و یک روش مناسب برای کنترل رشد نانوذرات است همچنین هستهٔ میشود. در الا واکنش آرام است همچنین هستهٔ میشود. در pH پایین یون <sup>-1</sup> میراد درات ثابت باقی می ماند و یک روش مناسب برای کنترل رشد نانوذرات است [14]



شکل۹. تصاویر SEM نانو ذرات کادمیوم سولفید در pH های متفاوت

در بررسی نمونهها در دماهای متفاوت همهٔ نانوذرات دارای ساختار نانومیله مشاهده شد. با افزایش دما سرعت تجزیهٔ سدیم تیوسولفات بیشتر میشود، تجمع ذرات افزایش یافته و باعث افزایش متوسط طول نانومیلهها میشود [۱۶و۱۶]. «شکل ۱۰».



شکل۱۰. 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 <sup>2-2</sup> از سدیم سولفید قبل از پروسهٔ 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 پروسهٔ هیدروترمال خوشهها پراکنده شده و نانوذرات را تشکیل می دهد [۱۹]. همان طور که در تصاویر پیداست نانوذرات با نمک سدیم سولفید به عنوان منبع گوگرد دارای ساختار کروی با اندازههای تقریباً یکسان و مورفولوژی منظم میباشد. در تصاویر مربوط به نانوذرات تشکیل شده با نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد نانوذرات به شکل نانومیله می باشند. در نمونه با نمک تیوره به عنوان منبع گوگرد نانومیلهها به شکل خوشهای تشکیل شدهاند. دما باعث تجزیهٔ می باشند. در نمونه با نمک تیوره به عنوان منبع گوگرد نانومیلهها به شکل خوشهای تشکیل شدهاند. دما باعث تجزیهٔ می باشند. در نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد پراکندگی <sup>-2</sup> هستند. در نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد پراکندگی <sup>-2</sup> از تیواستامید قبل از پروسهٔ هیدروترمال محدود است که بیشتر منابع گوگرد و کادمیوم در محلول باقی می ماند؛ این پراکندگی در پروسهٔ هیدروترمال بیشتر میشود که باعث تشکیل خوشهای نانومیلههایی که کاملاً صاف نیستند و همچنین تشکیل ساختار کروی آنها می شود می شود که باعث تشکیل خوشه ای نانومیلههایی که کاملاً صاف نیستند و همچنین تشکیل ساختار کروی آنها می شود [۲۰]. «شکل ۱۱». لازم به ذکر است پلیمر پلیاتیلن گلایکول نقش مهمی در رشد یک بعدی بلورهای کادمیوم سولفید در روش سلووترمال [۲۱] و هیدروترمال [۳۶] دارد. پلیمر پلیاتیلن گلایکول روی سطوح جانبی نانوذرات جذب می شود و رشد جانبی آنها 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 کروی رشد کردند؛ همچنین در شرایط یکسان با تغییر منبع گوگرد نانوذرات با مورفولوژی متفاوت به دست آمد.



شکل۱۱. تصاویر SEM نانوذرات کادمیومسولفید با منابع متفاوت گوگرد

میانگین اندازه بلور نانوذرات کادمیوم سولفید در PH=۶ با دمای C°۲۰ و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. « شکل۱۲». 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 نانو ذرات کادمیوم سولفید

## نتيجهگيرى

نانوذرات کادمیوم سولفید به روش هیدروترمال در pH، دماهای متفاوت و با منابع متفاوت گوگرد ساخته شد. آنالیز طیف پراش پرتو ایکس فاز شش گوشی را برای نمونه های با pH و دماهای متفاوت و نمونه های با نمک های سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و تیوره به عنوان منابع گوگرد تأیید می کند، این آنالیز برای نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد فاز مکعبی را نشان می دهد. با افزایش PH و دما اندازهٔ بلور کها افزایش پیدا کرد. حضور باند جذب گروه ک Cd-S در ناحیهٔ <sup>1</sup> PT ۳ Cm<sup>-1</sup> ۶۱۱ توسط اندازه گیری های طیف تبدیل فوریه برای همهٔ نمونه ها مورد تأیید واقع شد. طیف جذبی در نمونه های با H و دماهای متفاوت و با نمونه های با نمکهای سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و تیوره طیف جذبی در نمونه های با H و دماهای متفاوت و با نمونه های 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 می باشد. گاف انرژی نانوذرات کادمیوم سولفید برای همهٔ نمونه ها بالاتر از حالت توده ای کادمیوم سولفید به دست آمد. از نمونه در به عنوان منابع گوگرد انتقال آبی و برای نمونه با نمک تیواستامید به عنوان منبع گوگرد دارای انتقال قرمز می باشد. گاف انرژی نانوذرات کادمیوم سولفید برای همهٔ نمونه ها بالاتر از حالت توده ای کادمیوم سولفید به دست آمد. از نمونه در PH با دمای 2<sup>°</sup> ۱۸۰ و استفاده از نمک سدیم تیوسولفات به عنوان منبع گوگرد آنالیز پراش انرژی پرتوایکس گرفته شد که نشان می دهد نانوذرات کادمیوم سولفید از DD و S تشکیل شده است. در بررسی ساختار نانوذرات به وسیلهٔ مد کو نشان می دهد نانوذرات کادمیوم سولفید از PH ساختار نانوذرات از نانومیله به کروی تغییر کرد و در دماهای متفاوت در تمام نمونه ها ساختار نانومیله مشاهده شد، همچنین ساختار نانوذرات با منابع متفاوت گوگرد ساختار کردوی، منانومیله و خوشهای مشاهده شد با افزایش H ساختار نانوذرات از نانومیله به کروی تغییر کرد و در دماهای متفاوت در تمام نمونه ها ساختار نانومیله مشاهده شد، همچنین ساختار نانوذرات با منابع متفاوت گوگرد ساختار کروی،

#### 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.Kuruvilla, 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.

 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.

 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, "Photoi-nduced 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.

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.

 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 templateTrans", 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 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 watersoluble 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. MeenakshiSundaram, "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. Mousta, I. S. Ahmed Farag, "Structural characteristics and electrical properties of copper doped manganese ferrite", j. Ceramics International, <sup>r</sup> (2012) 5605–5611.

28. M. Moreno, G. M. Alonzo-Medina, A. I. Oliva2, A. I. Oliva-Aviles, "Cadmium Sulfide Thin Films Deposited ontoMWCNT/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. YasirRafique, P. Li-Qing, Q. Javed, M. ZubairIqbalb, Q. Hong-Mei, M. Hassan Farooq,
G. Zhen-Gang, M. Tanveer, "Growth of monodisperse nanospheres of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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.