

تنظیم فوق ریز اندازه نانوذرات کادمیوم سولفاید تهیه شده به روش فوتوشیمیایی

مرندی مازیار^۱؛ تقوی نیا نیما^{۱،۲}؛ ایرجی زاد اعظم^{۱،۲}؛ مهدوی سید محمد^۱

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

^۲ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

چکیده

در اینجا ما یک روش ترکیبی فوتوشیمیایی- شیمیایی را گزارش می کنیم که توانایی کنترل اندازه نانوذرات CdS را با دقت آنگسترومی فراهم می کند. $Na_2S_2O_3$ به عنوان ماده حساس به نور UV و تیوگلیسرول $C_3H_8O_2S$ به عنوان عامل محدود کننده رشد استفاده شده اند. رشد فوتوشیمیایی نانوذرات CdS به همراه رشد تاریکی آنها در pH های مختلف بررسی شده است و مدلی برای توجیه فرآیند رشد تاریکی ارائه شده است. در نهایت با استفاده از رشد فوتوشیمیایی و به دنبال آن رشد تاریکی ذرات در شرایط خاص اندازه نانوذرات CdS با دقت آنگسترومی کنترل می شود.

Fine tuning of the CdS nanoparticles size synthesized by a photochemical method

Marandi Maziar¹, Taghavinia Nima^{1,2}; Irajzi zad Azam^{1,2}, Mahdavi Seyed Mohammad¹

¹Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran

²Institute for nanoscience and nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran

Abstract

Here we report a combined photochemical-chemical method that enables us to grow CdS nanoparticles with angstrom precision in size. $Na_2S_2O_3$ was used as the UV sensitive material and thioglycerol $C_3H_8O_2S$ was the capping agent in all experiments. The photochemical growth of the CdS nanoparticles and also dark growth at different pHs was investigated and a model proposed to explain the dark formation of the particles. Finally using the photochemical formation of the particles followed by the dark formation at specific situation resulted in controlling the sizes with angstrom precision.

PACS No. (81, 68)

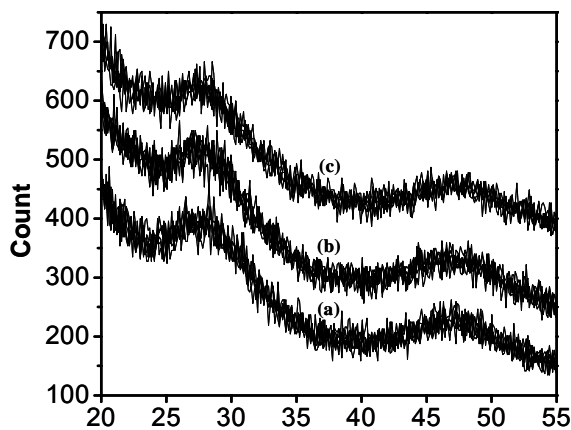
واکنش و تشکیل نانوذرات مسیری دیگر نیز وجود دارد که نیاز به تحریک نوری ندارد. با بررسی دقیق این مسیر غیر نوری و استفاده از آن در ادامه رشد فوتوشیمیایی، نانوذرات CdS با دقت آنگسترومی در اندازه ساخته می شوند.

آزمایشگاهی

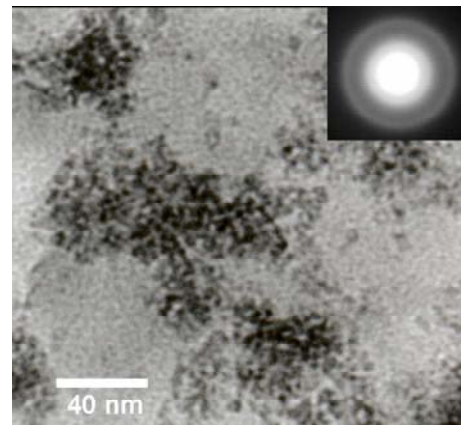
برای ساخت نانوذرات CdS، 30 ml محلول آبی شامل $Na_2S_2O_3$ و $CdSO_4$ که به ترتیب دارای غلظت های 1mM و 50 mM هستند به همراه 20 ml ماده محدود کننده رشد سطحی، تیو گلیسرول، با غلظت 0.5 M استفاده شده است. $Na_2S_2O_3$ ماده حساس به نور UV است که یونهای S^{۲-} مورد نیاز در فرایند رشد را تامین میکند.

مقدمه

نانوذرات نیمه رسانا دارای ایتوالکترونیکی وابسته به اندازه هستند. با کنترل و تغییر اندازه ذرات می توان شرایط بهینه را به منظور استفاده از خاصیت ایتوالکترونیکی مورد نظر تعیین کرد. بنابراین کنترل اندازه و شکل نانوذرات هنوز حجم زیادی از تحقیق در حوزه مواد نانومتری را به خود اختصاص داده است. روش فوتوشیمیایی یک از روشهای رشد نانوذرات... در فاز مایع است. ما در کار قبلی خود ساخت نانوذرات CdS به روش فوتوشیمیایی را گزارش کردیم و نشان دادیم که با کنترل غلظت عامل محدود کننده رشد، مرکاپتواتانول، و همچنین شدت نور می توانیم گستره وسیعی از اندازه ها را برای این نانوذرات به دست آوریم [۱و۲]. در اینجا نشان می دهیم که علاوه بر مسیر فوتوشیمیایی برای انجام



شکل ۳. طیف های XRD مربوط به نمونه های با زمانهای نوردی ۱ دقیقه (a)، ۲ دقیقه (b) و ۴ دقیقه که با غلظت عامل محدود کننده رشد 0.5M تهیه شده اند. اندازه های تخمین زده شده برای نمونه (a)، (b) و (c) به ترتیب 1.95nm، 2.25 nm و 2.6 nm می باشند.



شکل ۱. تصویر TEM نانوذرات CdS که با غلظت عامل محدود کننده رشد 0.5M ساخته شده اند و دارای شکاف انرژی 3.3 eV هستند.

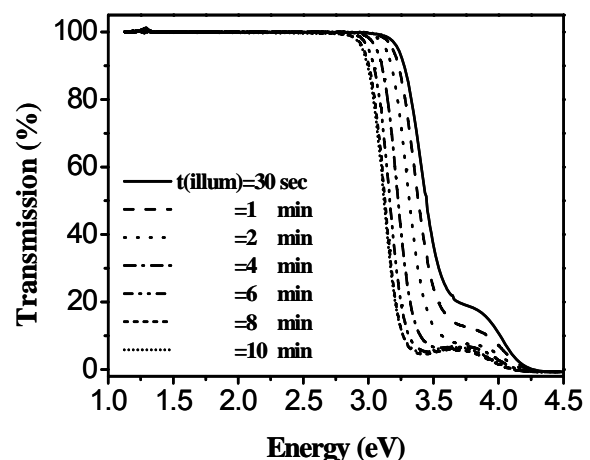
CdSO_4 و $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ به وجود می آیند. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ماده ای حساس به نور UV است که با جذب آن و تولید گونه های S شرایط را برای تشکیل ماده CdS فراهم می کند [۳]. بنابراین با استفاده از ماده محدود کننده رشد سطحی، که در اینجا تیو گلیسرول می باشد، و کنترل سایر عوامل مؤثر بر رشد می توان نانوذرات CdS با اندازه های نانومتری دلخواه را ساخت.

شکل ۱ تصویر نمونه نانوذرات CdS را نشان می دهد که به روش فوتوشیمیایی ساخته شده است و دارای شکاف انرژی 3.3 eV است. تابع توزیع اندازه ذرات دارای یک بیشینه در حدود 1.8 nm است و نانوذرات کروی شکل هستند. همچنین طرح پراش الکترونی نمایانگر این است که نانوذرات تشکیل شده دارای ساختار کریستالی هستند. شکل ۲ منحنی های عبور اپتیکی نمونه هایی از نانوذرات CdS است که در زمانهای نوردی از 30 S تا 10 min ساخته شده اند. جابجایی لبه جذب منحنی های عبور اپتیکی به سمت انرژی های کمتر در زمانهای بیشتر نوردی نمایانگر کوچک شدن شکاف انرژی ذرات و در نتیجه بزرگتر شدن اندازه آنها می باشد. شکل ۳ طیف پراش پرتو X نمونه های ساخته شده در زمانهای نوردی 1min، 2 min و 4 min است. اندازه ذرات ساخته شده در این زمانها که با استفاده از فرمول شرر به دست آمده اند به ترتیب 1.95nm، 2.25nm و 2.6nm

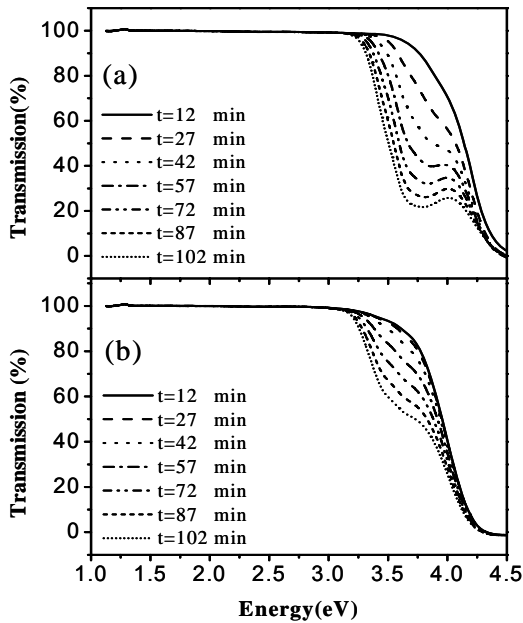
در رشد فوتوشیمیایی نانوذرات pH نمونه ها در عدد ۴ تنظیم و برای نوردی از یک لامپ 80 W جیوه که 9cm بالای سطح محلول قرار گرفته بود استفاده شد. در بررسی رشد تاریکی نانوذرات pH های در محدوده ۴ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفت. بررسی های اپتیکی با استفاده از دستگاه طیف سنج Jasco V-530 انجام شد. همچنین طیف های پراش پرتو X با استفاده از دستگاه Philips MPD Xpert Pro system و تصاویر TEM با استفاده از دستگاه Philips CM200 انجام شد.

نتایج و بحث

نانوذرات CdS از یک واکنش تحریک شده به وسیله نور بین

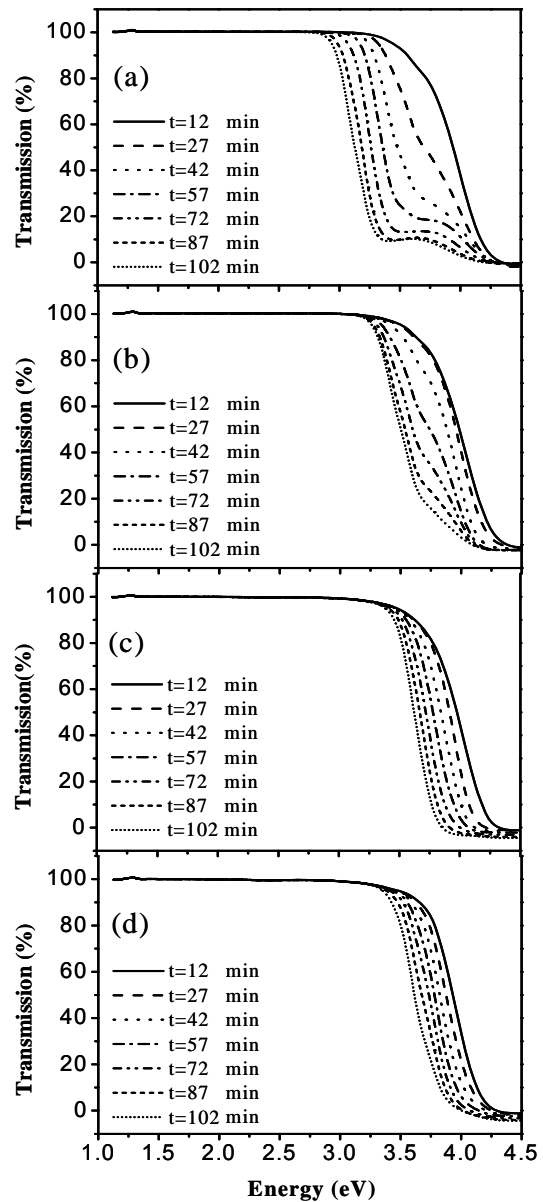


شکل ۲. منحنی های عبور اپتیکی نانوذرات CdS که در زمانهای مختلف نوردی و در غلظت عامل محدود کننده رشد 0.5M ساخته شده اند.



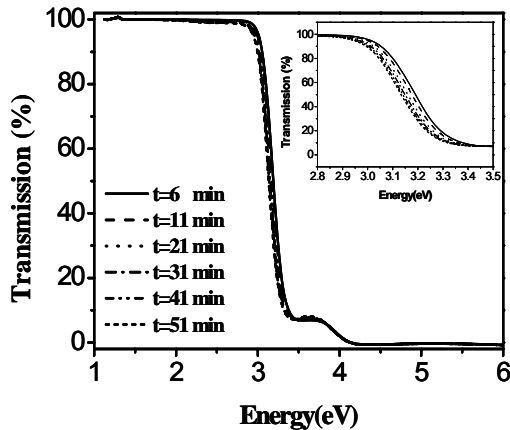
شکل ۵. تحول زمانی منحنی های عبور اپتیکی نمونه های با pH ۷,۵ (a) و ۸ (b).

جدید عدم توقف واکنش در pH های بالاتر از ۵,۵ و تا حدود pH ۸,۳ است. برای استفاده از فرایند رشد تاریکی نانوذرات نیاز به بررسی آن در pH های مختلف و تفسیر نتایج می باشد. شکل ۴ و شکل ۵ تحول زمانی منحنی های عبور اپتیکی نمونه هایی را نشان می دهد که دارای pH های متفاوت می باشند. از منحنی های نشان داده شده در شکل ۴ می توان استنباط کرد که آهنگ انجام فرایند رشد تاریکی با افزایش pH نمونه کاهش می یابد. علاوه بر آن منحنی های عبور اپتیکی شکل ۵ که مربوط به نمونه های با pH ۷,۵ و ۸ است ارتفاع لبه جذب کوتاه و جابجایی انرژی زیادی در مقایسه با نمونه های با pH برابر ۶ و ۷ دارند. لبه جذب کوتاه نشان دهنده مقدار کم ماده تشکیل شده است و جابجایی زیاد لبه جذب معادل با تغییر زیاد اندازه و بنابراین می توان نتیجه گرفت که در pH برابر ۸ و تا حدودی در pH برابر ۷,۵ هسته بندی جدیدی صورت نمیگیرد و فقط هسته بندی های اولیه بزرگ میشوند. شکل ۶ شماتیک مدلی را نشان میدهد که علت ادامه یافتن فرایند رشد تاریکی را در حضور تیوگلیسرول در pH های بالا و ثابت ماندن تعداد ذرات در pH های ۷,۵ و ۸ را نشان میدهد. چگالی آستانه ای را برای یونهای H^+ در نظر می گیریم که



شکل ۴. تحول زمانی منحنی های عبور اپتیکی نمونه های با pH ۴ (a) و ۵ (b)، ۶ (c) و ۷ (d).

هستند. بنابراین مشاهده می کنیم که اندازه ذرات با افزایش زمان نوردهی در مرحله ساخت افزایش می یابند. علاوه بر مسیر اپتیکی انجام واکنش مسیر دیگری نیز وجود دارد که نیاز به تحریک نوری ندارد. این مسیر کاملاً وابسته به pH است. یونهای H^+ باعث تجزیه $S_2O_3^{2-}$ و تولید گونه های S می شوند که برای انجام واکنش و تشکیل CdS نیاز است [۳]. در شرایطی که عامل محدود کننده رشد وجود ندارد این مسیر غیر اپتیکی در pH های بالاتر از ۵,۵ متوقف می شود. پدیده مشاهده شده



شکل 7. تحول زمانی منحنی عبور اپتیکی نمونه با تنظیم شده نهایی 6. نمونه در مرحله اول در pH بر اثر 4 به مدت 4 دقیقه نور در 45 min شده بود.

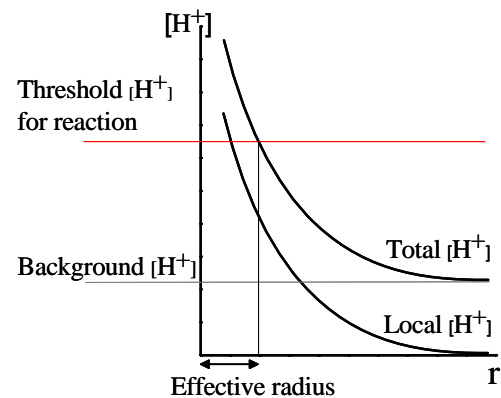
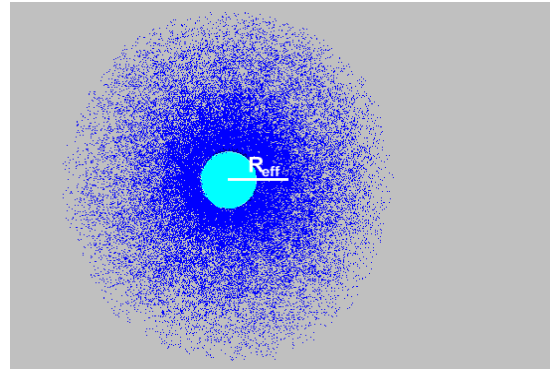
کمی کوچکتر از آنچه نهایتاً مورد نیاز است به روش فوتوشیمیایی ساخته می شوند و بلافاصله pH محلول به عدد 6 تغییر داده می شود و رشد تاریکی بسیار آهسته ای برای ذرات اتفاق می افتد و در نهایت به اندازه مورد نظر میرسیم. این رشد تاریکی در نمودار شکل ۱، ۶، ۷، آنگستروم در 45 min است.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات CdS با استفاده از یک روش ترکیبی فوتوشیمیایی - شیمیایی با استفاده از بررسی دقیق عوامل مؤثر در رشد فوتوشیمیایی و رشد تاریکی ذرات و با دقتی آنگسترومی در اندازه ساخته شدند.

مرجع ها

- [1] M. Marandi, N. Taghavinia, A. Irajizad and S. M. Mahdavi 2 *Nanotechnology* **16** (2005) 334
- [2] N. Taghavinia, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, M. R. Esmaili, *Physica E* **30** (2005) 114-119
- [3] F. Goto, M. Ichimura and E. Arai 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1146



شکل 6. شماتیک مدل ارائه شده. دایره سفید یک نانوذره CdS است. رنگ خاکستری نشان دهنده یونهای H^+ زمینه است و نقاط سیاه نمایانگر یونهای محلی H^+ هستند منحنی به طور شماتیک تغییرات شعاعی غلظت H^+ را نزدیک به سطح نانوذرات نشان می دهد. R_{eff} شعاعی است که در داخل آن غلظت کل یونهای H^+ برای انجام فرایند رشد کافی است.

برای فعال سازی مسیر غیر نوری واکنش لازم است. ضمناً چگالی کل یونهای H^+ را متشکل از چگالی یونهای H^+ زمینه می گیریم که pH ماکروسکوپی محلول را تعیین می کنند و چگالی یونهای H^+ محلی که در اثر چسبیدن گروه تیول SH به سطح نانوذره در اطراف ذره وجود دارد و با افزایش فاصله شعاعی از مرکز ذره کاهش می یابد. با بالا رفتن pH و کاهش چگالی کل یونهای H^+ آهنگ انجام واکنش کاهش یافته و در pHهای بالاتر به شرایطی می رسیم که شرایط انجام واکنش یعنی وجود $[H^+]$ آستانه فقط در مجاورت سطح ذرات فراهم است و در نتیجه در این pHها تعداد ذرات ثابت و تنها ذرات موجود اندازه های بزرگتری پیدا می کنند.

شکل ۷ نشان دهنده استفاده از این دو مسیر انجام واکنش برای تنظیم دقیق اندازه نانوذرات CdS است. ابتدا ذرات با اندازه ای