تاریخ چاپ: بهار ۱۳۹۰

اثر آلاییدگی آهن بر خواص نانوذرات CdS

جواد حسن زاده، صابر فرجامی شایسته: دانشگاه گیلان

چکیده

نانوذرات Cds آلاییده با آهن (CdS:Fe) به روش سنتز شیمیایی مرطوب در حلال آبی تهیه شده‌اند و از تیوگلیسرول (TG) به‌عنوان عامل پوششی استفاده شده است. اندازهٔ نانوذرات محاسبه شده به روش پراش پرتو ایکس و روش اپتیکی در حدود ۵-۳ نانومتر است. الگوی طرح پراش اشعهٔ ایکس فاز کریستالی هگزاگونال را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از طیف جذب UV نشان می‌دهد که آلاییدگی گاف نواری را بزرگ‌تر کرده است، که این امر گویای کاهش اندازهٔ نانوکریستال‌های تهیه شده است. اثر آلاییدگی و تغییر غلظت عامل پوششی بر روی طیف لومینساس نانوذرات بررسی شده است.

مقدمه

از زمانی که افروس اثر قید کوانتومی‌را در نانوکریستال‌های نیم‌رسانا بیان کرد [۱]، پژوهش در زمینهٔ نانوساختارها به حوزهٔ موفقی در علم مواد تبدیل شد. از نظر تئوری زمانی که اندازهٔ ذرهٔ قابل مقایسه یا کوچک‌تر از شعاع بوهر اکسیتونی همان ماده در حالت کپه‌ای می‌شود نقطه‌های کوانتومی نیم‌رسانا قویاً مقید می‌شوند [۲]-[۴]. محاسبات کوانتومی‌رابطه‌ای بین جابه‌جایی آبی گاف نواری نانوکریستال‌ها با اندازهٔ آن‌ها را نشان می‌دهد[۵]-[۷].

سولفید کادمیم (CdS) یک نیم‌رسانا با گاف مستقیم است که پهنای گاف نواری آن در دمای اتاق برای حالت کپه‌ای ۲/۴۲ eV است. نانوذرات CdS به‌طور بسیار وسیعی در لیزرهای نیم‌رسانا، آشکارساز اشعهٔ X، ابزارهای نوری غیرخطی، سلول‌های فتوولتائیک، ترانزیستورهای لایه نازک و برچسب‌های بیولوژیکی [۸] بررسی شده است. نانو ذرات نیم‌رسانای آلاییده با فلزات واسطه به‌واسطهٔ خاصیت لومینسانس مورد توجه قرار دارند [۹]. نانو ذرات آلاییده خواص اپتیکی و الکتریکی جدیدی از خود نشان می‌دهند که در حالت کپه‌ای آن مواد مشاهده نمی‌شود. با وجود پژوهش‌های انجام شده[۱۰]-[۱۲] در زمینهٔ با تأثیر آلاییدگی برخواص نانوذرات، برای درک خواص مشاهده شده از نظر ساختاری و فیزیکی نیاز به تحقیقات بیش‌تر است؛ لذا در این مقاله نانوذرات CdS آلاییده با آهن به روش سنتز شیمیایی مرطوب تهیه شده و اثر آلاییدگی بر خواص فیزیکی آن بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: نانو ذراتCdS،خواص نورتابی ، اثر آلائیدگی آهن،سنتز شیمیایی مرطوب ،
دریافت ۸۹/۶/۱۳ پذیرش ۸۹/۱۰/۱۲

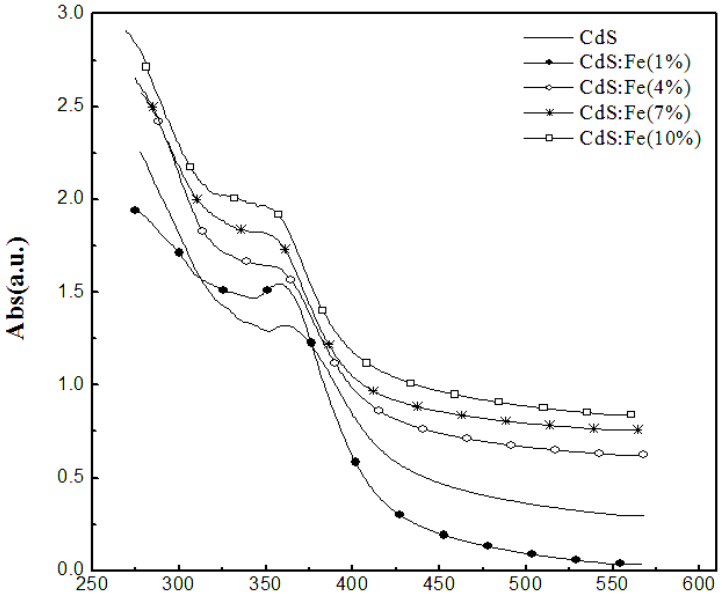
[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

آزمایش‌ها

نانوذرات CdS آلاییده با آهن (CdS:Fe) به روش سنتز شیمیایی مرطوب تهیه شده‌اند، بدین ترتیب که در داخل یک بالن $CdCl_2$ در آب مقطر هم زده شد. از گاز نیتروژن نیز به منظور اکسیژن‌زدایی استفاده شده است. در ادامه محلول پیش ماده آلاینده را به‌صورت قطره‌ای به داخل بالن می‌افزائیم. محلول پیش ماده آلاینده در این تحقیق کلرید آهن بوده است. سپس تیوگلیسرول (TG) به عنوان عامل پوششی به صورت قطره ای به محلول اصلی اضافه گردیده است. در پایان Na_2S را نیز به صورت قطره ای به محلول اصلی اضافه کرده و محلول نهایی را به مدت ۶۰ دقیقه هم زدیم. پس از اتمام سنتز محلول را به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ می‌کنیم و در نهایت رسوب به‌دست آمده را در داخل پتری دیش ریخته و به مدت ۲۴ ساعت زیر هود نگه می‌داریم تا به‌طور کامل خشك شود و پودر نانودرات CdS:Fe به‌دست آید.

نتایج و بحث

شکل۱ طیف جذبی نانوذرات CdS و CdS:Fe (1, 4, 7, 10%) را نشان می‌دهد.



شکل۱. طیف جذبی نانوذرات CdS آلاییده با غلظت متفاوت آهن. غلظت TG برای تمامی نمونه‌ها برابر ۰/۰۹ مولار است.

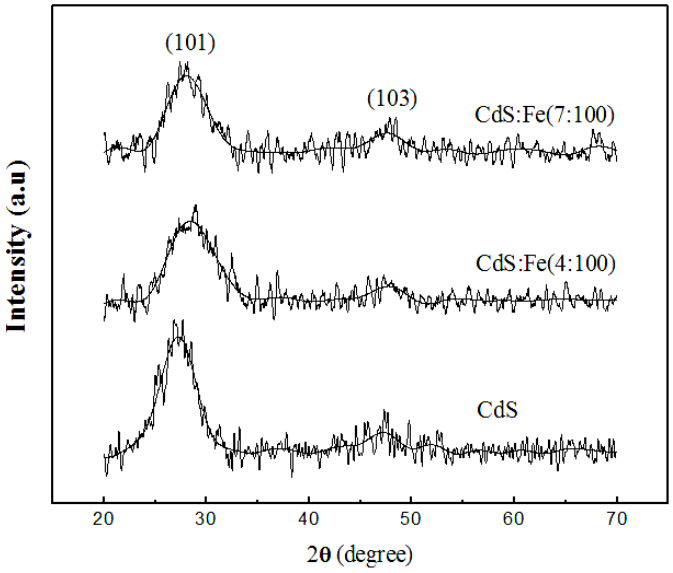
طبق اثر بورستین- موس گاف نواری در اثر ورود آلاییدگی افزایش می‌یابد [۱۳]. چنان که از شکل پیداست پیک جذب اکسیتونی نانوذرات CdS به واسطهٔ ورود مادهٔ آلاینده یک جابه‌جایی به سمت طول موج آبی دارد. این جابه‌جایی نشان دهندهٔ افزایش پهنای گاف نواری است از آن‌جا که طبق رابطهٔ بروس [۱۴] گاف نواری با اندازهٔ نانوذرات نسبت عکس دارد، مشاهده می‌شود که با افزایش آلاییدگی اندازهٔ نانوذرات کاهش یافته است.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

نـانوکریستال‌های CdS دارای دو فاز کریستالی هگزاگونال و مکعبی هستند. فاز هگزاگونال دارای دو قلهٔ اصلی در ۲۸/۳° (مربوط به صفحه (۱۰۱)) و ۴۸/۱° (مربوط به صفحه(۱۰۳)) است؛ در حالی‌که فاز مکعبی سه قلهٔ اصلی در ۲۶/۵°، ۴۳/۹° و ۵۱/۹° (به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و(۳۱۱)) دارد [۱۵].در شکل ۲ طرح پراش اشعهٔ ایکس برای نمونه‌های ذکر شده در شکل ۱ نشان داده شده است. چنان که مشاهده می‌شود نانوکریستال‌های آلاییده با آهن دارای فاز کریستالی هگزاگونال هستند و اضافه کردن آهن به نانو ذرات CdS تغییراتی را در طرح پراش ایجاد نکرده است. طبق رابطهٔ دبای شرر [۱۶]:

$$R = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱)$$

که در آن R اندازهٔ متوسط مرزدانه، λ طول موج اشعه X، β پهنای کامل در نصف حداکثر ارتفاع (FWHM) و θ زاویهٔ پراش است. مشاهده می‌شود که با ورود آهن در ساختار کریستالی CdS طیف XRD پهن تر شده است. این پهن شدگی به معنای کاهش اندازهٔ نانوذرات است که در توافق کامل با طیف جذبی نشان داده شده در شکل ۱ است، چون افزایش پهنای کامل در نصف حداکثر ارتفاع (FWHM) در رابطهٔ دبای شرر با کاهش اندازه متناسب است.



شکل۲. طرح پراش اشعهٔ ایکس نانوذرات CdS آلاییده و غیرآلاییده ([TG]= ۰/۰۹ M).

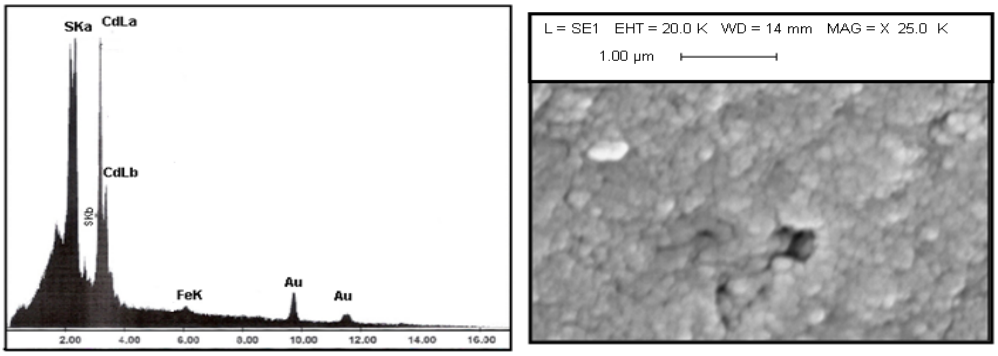
مقادیر مربوط به اندازهٔ اپتیکی و کریستالی نمونه‌های تهیه شده که به ترتیب از رابطهٔ بروس و دبای شرر محاسبه شده‌اند در جدول ۱ ارائه شده است.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

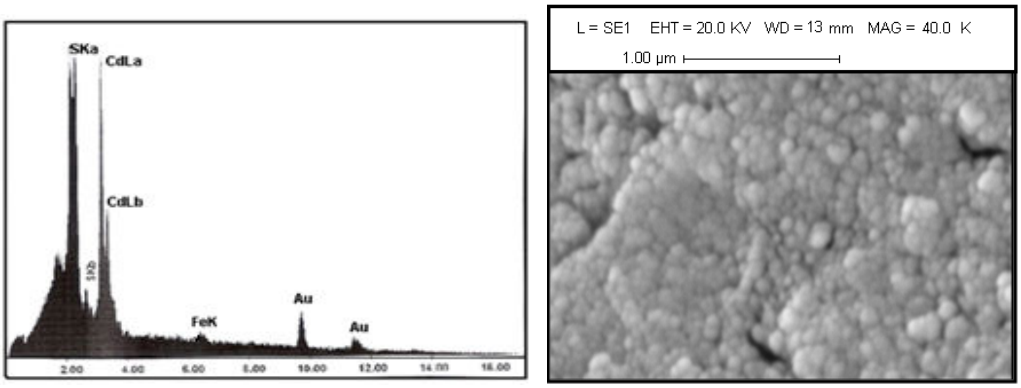
جدول۱. اندازه اپتیکی و کریستالی تخمینی نانوذرات CdS آلاییده با آهن.

Sample	Crystal Size (nm)	Optical Size (nm)
CdS	4.06	4.22
CdS:Fe(1%)	-	3.82
CdS:Fe(4%)	3.43	3.71
CdS:Fe(7%)	3.31	3.54
CdS:Fe(10%)	-	3.66

در شکل‌های ۳ و۴ به‌ترتیب تصاویر SEM و EDX مربوط به نانوذرات CdS:Fe(1%) و Cds:Fe(4%) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که ذرات دارای شکل کروی هستند. از آنالیز EDX نیز به خوبی دیده می‌شود که یون‌های آهن به خوبی در شبکه CdS وارد شده است. همچنین، وجود Au در طیف EDX ناشی از لایهٔ نازک پوششی بر روی زیر لایهٔ مورد استفاده برای تهیهٔ طیف SEM و EDX است.



شکل۳. تصویر SEM و EDX نانوذرات CdS:Fe(1%) (M ۰/۰۹ =[TG]).

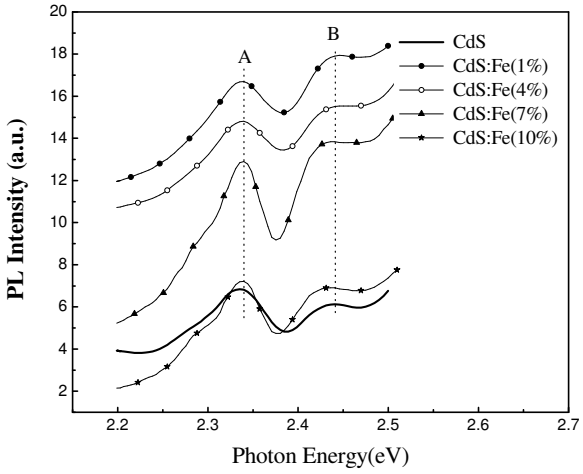


شکل۴. تصویر SEM و EDX نانوذرات CdS:Fe(4%) (M ۰/۰۹ =[TG]).

شکل ۵ طیف لومینسانس نانوذرات CdS:Fe را با نسبت‌های مختلف آلایش نشان می‌دهد. انرژی برانگیختگی ۳/۴۵ eV است. مشاهده می‌شود با ورود آهن به شبکه CdS شدت طیف نشری افزایش یافته است، ولی با افزایش نسبت آلاییدگی شدت کاهش یافته است. در توضیح این پدیده می‌توان گفت که آهن دارای تراز $3d^6$ است

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

به همین دلیل هنگام گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش ابتدا اقدام به پرکردن تراز خالی d کرده و پس از آن در بازترکیب شرکت کرده و باعث افزایش شدت لومینسانس نسبت به حالت غیرآلاییده می‌شود؛ اما وقتی که تعداد یون‌های آهن به واسطهٔ افزایش غلظت آهن افزایش می‌یابد تعداد ترازهای خالی d نیز زیاد شده و تعداد الکترون‌های بیش‌تری با آهن به تله می‌افتد به همین دلیل کاهش شدت نورتابی اتفاق افتاده و شدت لومینسانس با افزایش غلظت آهن کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌گردد که دو قله که با نمادهای A و B نشان داده شده‌اند وجود دارد. چون انرژی‌های این دو نوار کم‌تر از انرژی برانگیختگی است باید مربوط به تله‌های سطحی یا عمقی باشند. تله‌های عمقی تقریباً در وسط گاف نواری قرار دارند و با تغییر اندازهٔ نانوذرات جابه‌جا نمی‌شوند؛ در حالی‌که نوار مربوط به تله‌های سطحی با کاهش اندازهٔ نانوذرات به سمت انرژی‌های کوچک جابه‌جا می‌شود [۱۷]. بنا بر این نوارهای A و B به ترتیب مربوط به تله‌های عمقی و سطحی هستند.

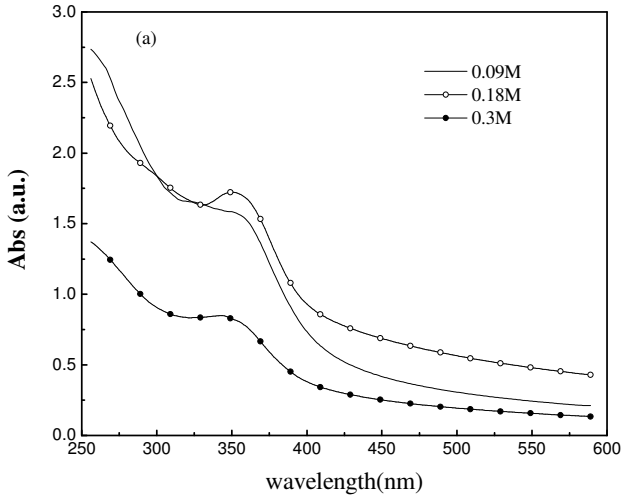


شکل۵. طیف لومینسانس نانوذرات CdS با نسبت‌های مختلف آلایش (M ۰/۰۹ =[TG]).
انرژی برانگیختگی eV ۳/۴۵ است.

نانوذرات CdS آلاییده با Fe^{2+} در غلظت‌های مختلف ۰/۰۹، ۰/۱۸ و ۰/۳ مولار برای TG با نسبت آلایندگی ۱۰ درصد تولید شده‌اند. در شکل ۶ طیف جذبی نانوذرات CdS:Fe(10%) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تغییر اندازه نانوذرات در اثر تغییر غلظت TG بسیار ناچیز است. برای دست‌یابی به نانوکریستال‌های نیم‌رسانا انتخاب مولکول‌های پوششی بسیار حیاتی است. تشکیل پیوند بین مولکول‌های پوششی و پیش ماده‌ها نیازمند این است که نه خیلی ضعیف باشد و نه خیلی قوی. اگر تشکیل پیوند بین مولکول پوششی و پیش ماده نانوکریستال خیلی قوی باشد؛ رشد ذره سریع می‌شود و مواد بلورین بزرگ‌تری تشکیل می‌شود. اگر به هم چسبیدگی خیلی ضعیف باشد؛ نانوکریستال‌ها تشکیل نخواهند شد. آهنگ اتصال و جداشدگی مولکول‌های پوششی بر میزان رشد و اندازه نانوذرات تأثیرگذار است. با انتخاب نوع و غلظت عامل پوششی دینامیک‌های

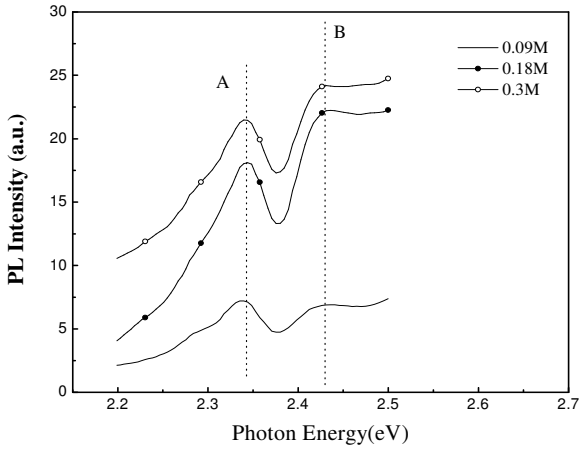
[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

اتصال و جداشدگی می‌تواند تحت تأثیر قرار بگیرد و نهایتاً اندازهٔ نانوذرات تنظیم شود. در غلظت‌های کم‌تر مولکول پوششی، غلظت کمپلکس مولکول کاتیون پوششی در فرایند رشد سریع‌تر ذره، کم است. در غلظت‌های بیش‌تر مولکول پوششی، واکنش رشد آهسته‌تر بوده و نتیجه آن ذرات تک اندازه است [۱۸] . همان‌گونه که از شکل ۶ پیداست غلظت ۰/۱۸ مولار برای TG برای دست‌یابی به توزیع اندازه باریک در نانوذرات CdS آلاییده با آلاییدگی ۱۰ درصد آهن بهترین غلظت است.



شکل۶. طیف جذبی نانوذرات CdS:Fe(10%) تهیه شده در غلظت‌های مختلف TG.

در شکل ۷ نیز طیف نشری نانوذرات CdS:Fe(10:100) در غلظت‌های مختلف TG رسم شده است.



شکل۷: طیف لومینسانس نانوذرات CdS:Fe(10:100) تهیه شده در غلظت‌های مختلف TG انرژی برانگیختگی eV ۳/۴۵ است.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

چنان که از شکل پیداست جابه‌جایی خاصی در نوار B وجود ندارد و این در تطابق کامل با طیف جذبی رسم شده در شکل ۶ است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت TG شدت نورتابی نیز افزایش یافته است. این افزایش نشان دهندهٔ کاهش اثرات غیرتشعشعی نواقص سطحی و تله‌ها است.

نتیجه‌گیری

نانوذرات CdS آلاییده با آهن به روش سنتز شیمیایی مرطوب در حلال آبی تهیه شده‌اند. از تیوگلیسرول (TG) به‌عنوان عامل پوششی استفاده شده است. نتیجهٔ آزمایش EDX معرف آن است که یون‌های آهن در شبکهٔ بلوری نانوذرات CdS وارد شده و نمونه‌ها آلاییده‌اند. بررسی طیف جذب UV نانوکریستال‌های تولید شده نشان می‌دهد که آلاییدگی گاف نواری را بزرگ‌تر کرده و باعث کاهش اندازه نانوذرات شده است. الگوی طرح پراش اشعهٔ ایکس نشان می‌دهد که فاز کریستالی نانوذرات CdS آلاییده با آهن فاز هگزاگونال است و مقدار غلظت آلاییدگی در آن اثر ندارد. طیف لومینسانس نانوذرات بررسی شده و مشخص گردید افزایش آلاییدگی باعث کاهش شدت طیف لومینسانس و تغییر جذب ناشی از نواقص و تله‌های سطحی می‌شود.

منابع

1. A. L. Efros, A. L. Efros, Sov. Phys. Semicond, 16 (1982) 722.
2. Y. Kayanuma, Phys. Rev. B. 38 (1988) 9797.
3. S. Schmitt-Rink, Phys. Rev. B. 35 (1987) 8113.
4. Y. Z. Hu, M. Lindberg, S. W. Koch, Phys. Rev. B. 42 (1990) 1713.
5. L. E. Brus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403.
6. L. E. Brus, J. Phys. Chem. 90 (1986) 2555.
7. L. Banyai and S. W. Koch, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2722.
8. S. P. Mondal, A. Dahr and S.K. Ray, Mater. Sci. Semicond, Process, 10 (2007) 185.
9. J. Nada, Sm Sapra and D. D. Sarma, Chem. Matter, 12 (2000) 1018.
10. M. Marandi, N. Tagavinia, Z. Sedaghat, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, Nanotech, 19 (2008) 225705.
11. K. S. Rathore, D. Patidar, N. S. Saxena and K. B. Sharma, J. Ovonic Research, 5 (2009) 175.
12. J. Hasanzadeh, S. Farjami Shayesteh, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 51 (2010) 30601.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

13. www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/24311696.RTF.

14. L. E. Brus, Appl. Phys. A. 53 (1991) 465.

15. H. Tong, Y. J. Zhu, Nanotech, 17 (2006) 845.

16. C. S. Tiwary, R. Sarkar, P. Kumbhakar, A. K. Mitra, Phys. Lett. A. 372 (2008) 5825.

17. K. K. Nanda, S. N. Sahu, Solid State Commun, 111 (1999) 671.

18. S. F. Wuister, A. Meijerink, J. Lumin, 106 (2003) 36.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]