

## رشد و بررسی خاصیت نورتابی نانوذرات CdS:Mn

مرندی مازیار<sup>۱</sup>، ایرجی زاد اعظم<sup>۱</sup>، تقوی نیا نیما<sup>۱</sup> و مهدوی سید محمد<sup>۱</sup>  
<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران ۱۴۵۸۸، ایران  
<sup>۲</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران ۱۴۵۸۸، ایران

چکیده - در این تحقیق نانوذرات CdS به دوروش جدید فوتوشیمیایی و ترموشیمیایی رشد داده شده‌اند. رشد فوتوشیمیایی در اثر تجزیه نوری  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  در حضور  $\text{CdSO}_4$  و عامل پوششی تیول انجام می‌پذیرد. با تغییر غلظت عامل پوششی و شدت نور UV نانوذراتی با اندازه‌هایی بین 2-6nm بدست می‌آیند. رشد نانوذرات با استفاده از مواد ذکر شده در عدم حضور نور UV نیز صورت می‌پذیرد. این رشد که آنرا ترموشیمیایی می‌نامیم دارای آهنگی بسیار آهسته در دمای اتاق است. این رشد وابسته به pH در دمای اتاق و در حضور ناخالصی Mn با نسبت Mn:Cd=10، به نانوذرات مغز-پوست  $\text{CdS:Mn/Mn(OH)}_2$  می‌انجامد. این نانوذرات دارای نورتابی قوی با طول موج 635nm هستند که وابسته به زوج Mn است. رشد ترموشیمیایی در دمای  $100^\circ\text{C}$  نیز در حضور Mn به نانوذرات نورتاب  $\text{CdS:Mn}$  می‌انجامد. نانوذرات بدست آمده دارای خاصیت کریستالی مناسب و ترکیبی از فازهای شش‌گوشی و مکعبی هستند. کلید واژه- رشد فوتوشیمیایی، رشد ترموشیمیایی، نانوذرات CdS:Mn، نانوذرات مغز-پوست، نورتابی

### ۱- مقدمه

طی ۱۲ روز انجام می‌گرفت. رشد ترموشیمیایی ذرات CdS:Mn نیز با قرار دادن محلول با pH طبیعی 3.5 در حمام آب در دمای  $96^\circ\text{C}$  و به مدت 1h انجام پذیرفت. آنالیزهای عبور اپتیکی با استفاده از دستگاه طیف سنج Jasco V530 UV-VIS و آنالیزهای XRD با استفاده از دستگاه Philips MPD Xpert Pro انجام گرفت. طیف های نورتابی نیز با استفاده از اسپکترومتر AvaSpec-2048 TEC اندازه‌گیری شده‌اند.

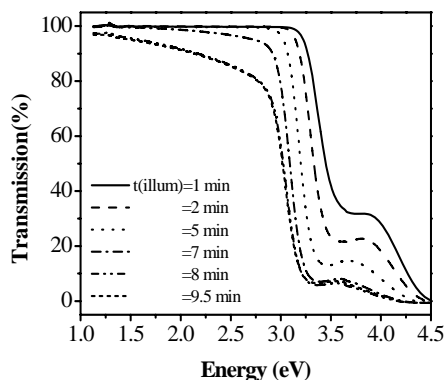
همانند دیگر نانوذرات نیمه رسانا، نانوذرات CdS که با اتمهای فلزات واسط یا عناصر خاکی نادر ناخالص شده‌اند ویژگیهای اپتیکی مناسبی را نشان می‌دهند که آنها را به عنوان مواد فاسفر قابل استفاده می‌سازد [۱]. روشهای متعددی از جمله روش شیمیایی، میسل معکوس، سول ژل برای رشد این نانوذرات به کار می‌روند. در اینجا روشهای جدید فوتوشیمیایی [۲] و ترموشیمیایی [۳] بر مبنای تجزیه نوری و حرارتی تیوسولفات سدیم برای رشد نانوذرات ناخالص شده CdS:Mn استفاده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

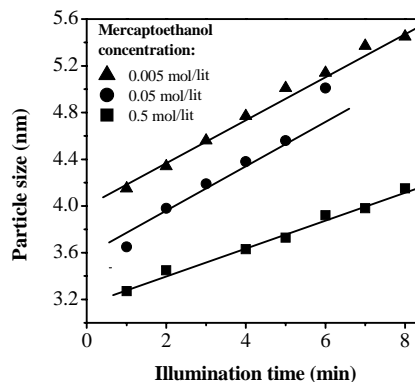
شکل ۱ منحنی های عبور اپتیکی نمونه هایی را نشان می‌دهد که در غلظت مرکاپتواتانول  $0.5\text{mol l}^{-1}$  و زمانهای نوردهی مختلف تهیه شده‌اند. لبه جذب در منحنی های عبور اپتیکی شکاف انرژی نانوذرات CdS را نشان می‌دهد. می‌توان دید که با افزایش زمان نوردهی شکاف انرژی ذرات به سمت انرژیهای کمتر جابجا می‌شود. این نشان می‌دهد زمانهای نوردهی بیشتر منجر به تولید ذراتی با اندازه های بزرگتر می‌گردد. شکل ۲ اندازه نانوذرات تهیه شده در زمانهای مختلف نوردهی را نشان می‌دهد که با استفاده از تقریب EMA [۴] بدست آمده‌اند. می‌توان دید که در غلظت مرکاپتواتانول  $0.5\text{mol l}^{-1}$  اندازه ذرات در محدوده 3nm تا 4nm تغییر می‌کند. نتایج حاصل از آزمایشهایی مشابه که در غلظت های مرکاپتواتانول  $0.05\text{mol l}^{-1}$  و  $0.005\text{mol l}^{-1}$  انجام شده‌اند نیز در شکل ۲ نشان داده شده

### ۲- آزمایشگاهی

برای رشد فوتوشیمیایی و ترموشیمیایی نانوذرات CdS و CdS:Mn از ۳۰cc محلول آبی از مواد  $\text{CdSO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  با غلظت های ۱ mM و ۵۰ mM استفاده شد. سپس ۲۰cc محلول ۰/۵ M از ماده مرکاپتواتانول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ) و یا تیوگلیسرول ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ ) به عنوان عامل پوششی به آن اضافه می‌شد.  $\text{Mn(NO}_3)_2$  نیز بعنوان منبع ناخالصی با نسبتهای مختلف Mn:Cd به محلول حاوی  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{CdSO}_4$  اضافه میگشت. رشد فوتوشیمیایی نانوذرات CdS در pH=6 با تابش نور UV لامپ 80W جیوه که در 9cm بالای سطح محلول قرار داشت انجام می‌شد. رشد ترموشیمیایی نانوذرات  $\text{CdS:Mn/Mn(OH)}_2$  در دمای اتاق، در pH=8 و در



شکل ۱. منحنی‌های عبور نمونه‌های تهیه شده در زمانهای مختلف نوردهی. غلظت مرکاپتواتانل  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  بوده است.

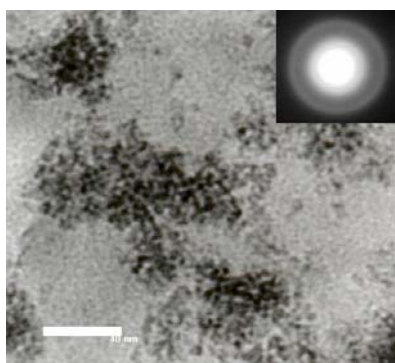


شکل ۲. اندازه نانوذرات CdS بر حسب زمان نوردهی برای غلظت‌های مرکاپتواتانول 0.5, 0.05,  $0.005 \text{ mol l}^{-1}$  خطوط نمایانگر روند تغییرات هستند.

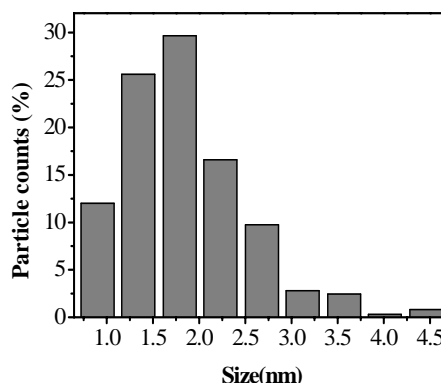
آمده است. می توان دید که بیشینه این توزیع در اندازه  $1.8 \text{ nm}$  است. علت اختلاف بین اندازه اپتیکی و اندازه واقعی ذرات تهیه شده در زمان نوردهی 2min این است که تقریب EMA اندازه ذرات را زیاد تخمین می زند [۴] ( در اندازه های کمتر از  $5 \text{ nm}$ ).

همانطور که نشان داده شد رشد فوتوشیمیایی نانوذرات CdS در زمانهایی کمتر از 10min صورت می پذیرد. مشاهدات نشان داد که علاوه بر مسیر فوتوشیمیایی رشد نانوذرات، مسیری غیر نوری نیز وجود دارد که دارای آهنگ رشدی بسیار آهسته است. این مسیر بر مبنای تجزیه حرارتی  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  قرار دارد و کاملا وابسته به pH محلول

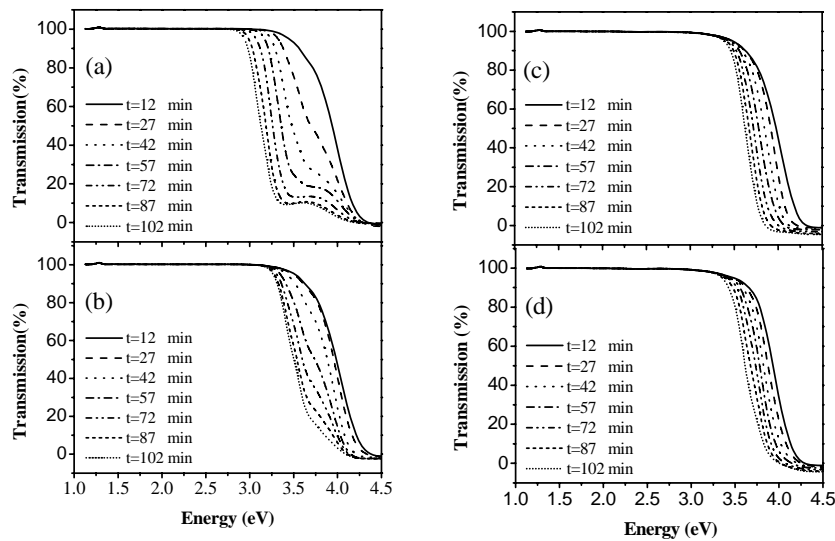
است. بر اساس این نتایج کاهش غلظت مرکاپتواتانول به رشد ذرات بزرگتری در یک زمان مشخص نوردهی می انجامد. این موضوع به علت عدم انجام پوشاندگی مناسب در غلظت های پایینتر مرکاپتواتانول است. در نتیجه با تغییر غلظت عامل پوششی ذراتی با اندازه هایی در محدوده 3-6nm ایجاد می شوند. شکل ۳ تصویر TEM نانوذراتی را نشان می دهد که در غلظت مرکاپتواتانول  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  و زمان نوردهی 2min تهیه شده اند. طرح پراش پرتو الکترونی نشان می دهد که این ذرات کروی و مجزا، کریستالی هستند. شکل ۴ نیز توزیع اندازه ذرات را نشان می دهد که با استفاده از تصویر شکل ۳ و تصاویر مشابه دیگر بدست



شکل ۳. تصویر TEM نانوذرات CdS تهیه شده در غلظت مرکاپتواتانل  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  و شکاف انرژی  $3.3 \text{ eV}$



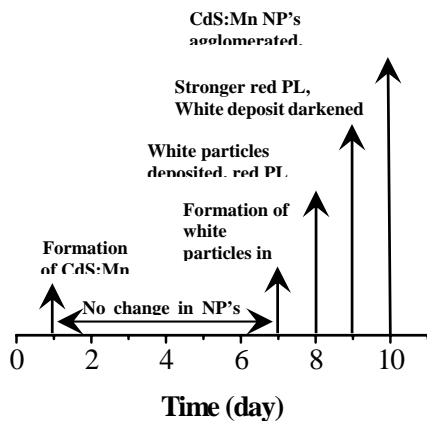
شکل ۴. هیستوگرام اندازه ذرات که با استفاده از تصویر TEM به دست آمده است. نمونه با غلظت مرکاپتواتانول  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  و زمان نوردهی 2min تهیه شده است.



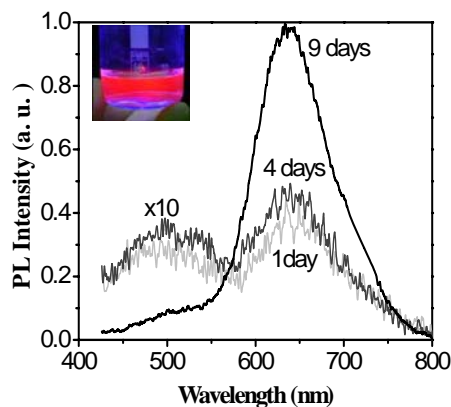
شکل ۵. تحول زمانی منحنی‌های عبور اپتیکی نمونه‌های با pH اولیه (a) ۴، (b) ۵، (c) ۶ و (d) ۷.

رشد نانوذرات آلابیده CdS:Mn نیز با استفاده از این روش انجام گرفت. به این منظور ماده  $Mn(NO_3)_2$  با نسبت Mn: Cd=10 به محلول اولیه اضافه شده و pH بر ۸ تنظیم می‌گشت. فرایند ساخت نمونه در شکل ۶ نشان داده شده است. طیف‌های جذب اپتیکی نشان می‌داد که اندازه و تعداد ذرات پس از ۱ روز تغییری نمی‌کنند. در هفتمین روز آزمایش محلول کدر و سفید رنگ می‌شد در هشتمین روز لایه‌ای سفید بر دیواره‌های ظرف آزمایش رسوب می‌کرد. در این وضعیت ذرات نورتایی قرمزی را نشان می‌دادند. در نهمین روز لایه سفید قرار گرفته بر دیواره‌ها به رنگ قهوه

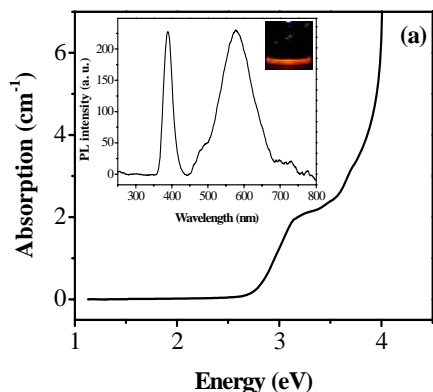
است. رشد انجام شده به این طریق و در عدم حضور نور UV را رشد ترموشیمیایی می‌نامیم. نتایج رشد ذرات به این روش در غلظت تیوگلیسرول  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که تغییر شکاف انرژی محدودی در زمانی در حدود 100min ایجاد می‌شود. مقدار این تغییر با افزایش pH اولیه محلول کاهش می‌یابد. بنابراین، رشد ترموشیمیایی نانوذرات CdS در دمای اتاق، با افزایش pH کاهش می‌یابد. مشاهدات نشان می‌داد که این رشد در pH‌های بالاتر از ۸٫۳ متوقف می‌شود. می‌توان از این روش برای تنظیم فوق ریز اندازه ذرات استفاده کرد [۵].



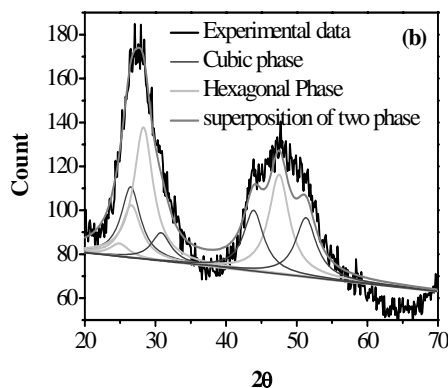
شکل ۶. شرح مراحل مختلف فرایند رشد در طی انجام آزمایش.



شکل ۷. تحول زمانی نورتایی نمونه‌هایی با زمان واکنش ۱ تا ۹ روز. شدت منحنی‌های متعلق به ۱ و ۴ روز ۱۰ مرتبه بزرگتر شده‌اند تا مقایسه بهتری انجام گیرد.



شکل ۸. طیف جذب و نورتایی نمونه تهیه شده در زمان حرارت دهی ۱ ساعت و نسبت Mn: Cd برابر ۱٪. پیک 388nm متعلق به چشمه برانگیختگی است.



شکل ۹. منحنی XRD و نتیجه جداسازی آن بر اساس مکان پیکهای فازهای کریستالی مکعبی و شش گوشه برای نمونه نانوذرات CdS که در زمان حرارت دهی ۱ ساعت و نسبت Mn: Cd برابر ۱٪ تهیه شده است.

است [۸]. شکل ۹ طرح پراش پرتو X نمونه را نشان می‌دهد. همچنین نتیجه شبیه سازی این طیف بر اساس مکان پیک های مربوط به دو ساختار شش گوشه و مکعبی CdS شکل نشان داده شده است. بر اساس این نتایج، نمونه متشکل از ۳۵٪ ساختار مکعبی و ۶۵٪ ساختار شش گوشه است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات CdS به دو روش فوتوشیمیایی و ترموشیمیایی تهیه شدند. روش ترموشیمیایی در دمای اتاق و در دمای 96°C به ترتیب برای رشد نانوذرات مغز-پوست CdS: Mn و CdS: Mn/Mn(OH)<sub>2</sub> و شکل مرسوم استفاده شد.

#### مراجع

- [1] N. Murase, R. Jagannathan, Y. Kanematsu, M. Watanabe, A. Kurita, K. Irata, T. Yazawa, T. Kushida, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 754.
- [2] M. Marandi, N. Taghavinia, A. Iraji zad and S M Mahdavi, *Nanotechnology* 16 (2005) 334
- [3] Z Sedaghat, N Taghavinia and M Marandi, *Nanotechnology* 17 (2006) 3812-6
- [4] P. E. Lippens and M. Lanno *Phys. Rev. B* 39 (1989) 10935
- [5] M. Marandi, N. Taghavinia, A. Iraji zad and S. M. Mahdavi *Nanotechnology* 17 (2006) 1230-5
- [6] Bing Liu, G. Q. Xu, L. M. Gan, and C. H. Chew, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1059
- [7] C. B. Chory, C. Remenyi, C. Dem, M. Schmitt, W. Kiefer, C. Gould, C. Ruster, G. Schmidt, D. M. Hofmann, D. Pfisterer, G. Muller *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1639.
- [8] H. Yang and P. H. Holloway, *J. Chem. Phys.* 121 (2004)

ای تیره درآمده و نورتایی قرمز ذرات افزایش می یافت. در دهمین روز رسوبی سبز رنگ از ذرات در ته ظرف آزمایش و بصورت فازی جداگانه شکل می گرفت. شکل ۷ تحول نورتایی نانوذرات را در طی فرآیند ساخت نشان می دهد. می توان دید که نورتایی ذرات در نهمین روز به اندازه ۲۰ مرتبه بیشتر از نورتایی در زمانهای قبل از آغاز فرایند تشکیل رسوب است. همچنین پیک نورتایی در 504nm که وابسته به تله های سطحی است [۶] از بین رفته و تنها پیک 635nm که مربوط به زوج منگنز در ساختار نانوذرات است، باقی می ماند [۷]. می توان گفت که تشکیل لایه ای از Mn(OH)<sub>2</sub> بر سطح ذرات در هفتمین روز آزمایش و کامل شدن آن، سطح ذرات را غیر فعال ساخته و باعث افزایش نورتایی گشته است.

رشد ترموشیمیایی در دماهای بالاتر آهنگی بسیار سریعتر دارد [۳]. دمای بالاتر می تواند منجر به خاصیت کریستالی بیشتر و ناخالص سازی موثر ذرات شود. شکل ۸ منحنی های جذب اپتیکی و نورتایی نانوذرت تهیه شده در دمای 96°C و نسبت Mn: Cd=1% را نشان می دهد که پس از ۱ ساعت حرارت دهی بدست آمده اند. همچنانکه دیده می شود ذرات دارای لبه جذبی در 2.95 eV هستند. این شکاف انرژی معادل ذراتی با اندازه تقریبی 4nm است. طیف نورتایی ذرات نیز که با استفاده از طول موج تحریک 360nm بدست آمده است، دارای یک بیشینه در 580nm می باشد. این تابش مربوط به حضور Mn<sup>2+</sup> در ساختار نانوذرات CdS

## **Synthesis of the CdS:Mn nanoparticles and investigation on the luminescence properties.**

Marandi M.<sup>1</sup>, Irajizad A.<sup>1,2</sup>, Taghavinia N.<sup>1,2</sup> and Mahdavi, S. M.<sup>1</sup>

1. Physics Department, Sharif university of Technology, Tehran 14588, Iran

2. Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif university of Technology, Tehran 14588, Iran

*Abstract- in this paper, CdS nanoparticles were synthesized using two new methods called photochemical and thermochemical growth. Photochemical growth was based on photo-induced dissociation of  $Na_2S_2O_3$  in presence of  $CdSO_4$  and also thiols as the capping agents. It is demonstrated that the particles size can be controlled using different concentration of the capping agent and also UV intensity. The growth process was also possible in the lack of the UV light. the mentioned growth called thermochemical represented a very slow reaction rate. This pH-dependent growth resulted in formation of CdS:Mn/  $Mn(OH)_2$  core/shell structure using Mn:Cd ratio of 10. the synthesized particles showed an strong luminescence located at 635nm due to the Mn pairs. Thermochemical synthesis was also done at 100°C and resulted in luminescent CdS:Mn nanoparticles. The particles showed proper crystallinity and were composed of cubic and hexagonal crystal phases.*

*Keywords: Photochemical growth, thermochemical growth, CdS:Mn nanoparticles, core/shell nanoparticles, luminescence*

**PACSN<sub>0</sub>**