

یادداشت پژوهشی

سنتز نانو کامپوزیت های هسته/غشایی ZnO/CdS

احمد اسماعیل زاده کندجانی، محمدرضا واعظی*، سولماز بهارلویی، میثم فرضعلی پور تبریز و نادعلی عارفیان

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۵/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۳/۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۳/۵

چکیده در این مقاله، نانو کامپوزیت های هسته/غشایی ZnO/CdS سنتز شده است. هسته CdS از پیش ماده های نیترا کادمیم و تیواوره به روش هیدروترمال تهیه شد. غشای نانو اکسید روی به روش سل ژل به خوبی بر روی نانوذرات سولفید کادمیم پوشش داده شد. برای بررسی آنالیز فازی و عنصری از XRD و EDAX و همچنین برای بررسی مورفولوژی و تشکیل غشا بر روی هسته به ترتیب از SEM و TEM استفاده شده است. در این مقاله مد توزیع اندازه ذرات سولفید روی در حدود ۱۰۷ نانومتر و برای غشای اکسید روی حدود ۱۴/۶ نانومتر به دست آمده است.

کلمات کلیدی نانوذرات، هسته-غشا، هیدروترمال، سل ژل.

Synthesis of CdS/ZnO Core/Shell Nanocomposites

A. Esmailzadeh Kandjani, M.R. Vaezi*, S. Baharlouyi, M. Farzalipour Tabriz and N.A. Arefian

Materials and Energy Research Center

Abstract Nanocomposites of CdS/ZnO Core/Shell were synthesized in this paper. CdS cores were synthesized via hydrothermal from Thiourea and Cd(NO₃)₂. ZnO nano-shells were synthesized via Sol-Gel method. XRD and EDAX analyses were carried out for investigation about its structure and chemical analyses and also for investigation about its morphologies and preparation of its shell SEM and TEM analyses were carried out. In this paper median sizes determined about 107 nm for of synthesized CdS and 17nm for ZnO shells.

Keywords Nanoparticles, Core-Shell, Hydrothermal, Sol-Gel.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، پیام نگار: vaezi9016@yahoo.com

۱- مقدمه

منجر می شود و بازده نوردهی افزایش می یابد. تغییرات در گاف انرژی تأثیر بسیار زیادی بر خواص فیزیکی و شیمیایی ماده به خصوص خواص نوری آن دارد. یکی از روش های جدید تغییر در گاف انرژی یک ماده، استفاده از ساختارهای هتروژن^۱ است [۱۵].

از این رو، بسیاری از نانوذرات نیمه هادی که با لایه های نیمه هادی با گاف انرژی بالاتر پوشیده شده، طراحی و سنتز شده اند، که می توان به هسته/غشاهای CdSe/ZnO [۱۶]، CdS/CdSe [۱۷]، SiO₂/CdSe [۱۸] اشاره کرد. بنابراین نانوذرات هسته/غشا بر پایه نانوذرات نیمه هادی به منظور بهبود خواص نوری، بهبود پایداری در مقابل اکسیداسیون شیمیایی و بهینه سازی کاتالیست ها و ... کاربردهای فراوانی یافته اند.

در این تحقیق، نانوذرات CdS به عنوان هسته و ZnO به عنوان غشا سنتز شده اند. سنتز طی دو مرحله انجام شده است. در مرحله اول ذرات CdS به روش هیدروترمال سنتز و در مرحله بعد، این ذرات با ZnO به روش سل ژل پوشش داده شدند.

اندازه و مورفولوژی محصول به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ساختار به وسیله آنالیز اشعه X (XRD) بررسی شده است.

۲- نحوه انجام آزمایش

۱-۲- مواد اولیه

نیترا کادمیم، تیواوره، استات روی و تری اتانول آمین (TEA)، با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون هیچ گونه خلوص سازی استفاده شده است.

در سال های اخیر نانوذرات به دلیل خواص شگفت انگیز فیزیکی و شیمیایی و بالابودن نسبت سطح به حجم در مقایسه با حالت توده ای^۱، گسترش زیادی یافته اند. بنابراین سنتز نیمه هادی ها به صورت نانوسیم، نانومیل، دندریت های نانوساختار و نانوذره هدف بسیاری از پروژه های تحقیقاتی شده است [۴-۱].

سولفید کادمیم توده ای که یکی از مهم ترین ترکیبات نیمه هادی گروه II-IV با ساختار ورتزیت^۲ و گاف انرژی ۲/۴۲ الکترون ولت است، تاکنون به روش های متفاوتی از جمله واکنش فاز گازی [۵] هیدروترمال [۶]، سالوترمال [۷] و روش میکروامولسیون [۶] سنتز شده است. این ترکیب کاربردهای زیادی در سلول های خورشیدی و دیودهای نوری و دیگر وسایل اپتوالکترونیک دارد [۹،۸].

از طرفی ZnO توده ای با ساختار هگزاگونال ورتزیت و گاف انرژی ۳/۳۷ الکترون ولت، به روش های گوناگونی از جمله سونوشیمیایی^۳ [۱۰]، سالوترمال [۱۱] و رسوب از حمام شیمیایی [۱۲] سنتز شده است. با این حال به علت عدم تقارن مرکزی و سطوح قطبی، همگی جزو موادی با کاربردهای اپتوالکترونیک، الکترونیک، پیزوالکترونیک و نیمه هادی ها هستند [۱۳].

در سال های اخیر، سطح غیرفعال^۴ نانوذرات نیمه هادی با لایه های آلی و غیر آلی یا مواد بیوفعال^۵ به شکل نانوذرات هسته/غشا توجه زیادی را به خود معطوف کرده است [۱۴].

در استفاده از نانوذرات نیمه هادی به منزله مواد نورانی^۶، شرایط سطح در خواص اپتیکی برای مثال تجزیه نوری^۷ بسیار مؤثر است. شرایط سطح به گونه ای است که با به دام انداختن الکترون ها یا حفره ها، به تلفیق دوباره حامل بارهای غیرتابشی

1. Bulk.
2. Wurtzite.
3. Sonochemical.
4. Passive Surface.

5. Bioactive.
6. Luminescence.
7. Photo Gradation.
8. Hetro Structure.

۲-۲- روش سنتز

سنتز هسته/غشایی، ZnO/CdS طی دو مرحله انجام شد:

مرحله اول، سنتز ذرات CdS: سنتز هسته CdS به روش هیدروترمال انجام شده است. از مواد اولیه نیترات کادمیم و تیواوره استفاده شد. محلول‌های آبی ۰/۵ مولار نیترات کادمیم و یک مولار تیواوره تهیه شدند. سپس محلول نیترات کادمیم به صورت قطره‌ای به محلول تیواوره اضافه شد. بعد از هم زدن کامل، محلول به اتوکلاوهای ۳۵ میلی‌لیتری و با آستر تفلونی تا حجم ۷۰٪ ریخته شد و ۲۴ ساعت در دمای ۱۷۰°C قرار گرفت. محلول داخل اتوکلاو پس از سرد شدن صاف شد و چندین بار با آب و اتانول شستشو شد. سپس رسوب حاصل جمع‌آوری و در دمای ۶۰°C و در اتمسفر محیط خشک شد.

مرحله دوم، سنتز هسته/غشا، ZnO/CdS: از روش سل-ژل برای سنتز ZnO/CdS استفاده شده است. این روش مشابه روش مقالات قبلی است [۱۹]. در این شیوه استات روی ۰/۵ مولار و TEA به نسبت وزنی ۱:۲ استفاده شده است. ابتدا مقدار ۰/۵ گرم CdS به TEA می‌افزاییم، استات روی را در ۷۵cc اتانول کاملاً حل می‌کنیم و سپس به مخلوط CdS و TEA می‌افزاییم. در نهایت ۲۵cc آب مقطر به صورت عامل هیدرولیزکننده به این مخلوط اضافه می‌شود. شایان ذکر است که مولاریته استات روی در ۱۰۰cc محلول محاسبه شده است. در نهایت به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار می‌گیرد. مخلوط در تمام مراحل در دمای ۶۰°C هم‌زده شد. ذرات ZnO پس از ۲ ساعت تشکیل شدند. سپس این ذرات در دمای ۶۰°C و در اتمسفر محیط خشک شدند.

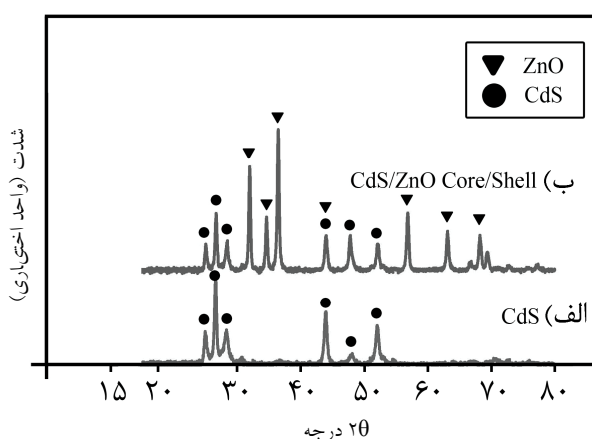
۳-۲- دستگاه‌های آنالیز

برای بررسی مورفولوژی ذرات از میکروسکوپ

الکترونی روبشی مدل Philips XL30 و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM200 استفاده شده است. همچنین از نرم‌افزار آنالیزگر تصویری Able v3.6 برای بررسی توزیع و اندازه‌گیری ذرات استفاده شده است. برای بررسی ترکیب شیمیایی نانوذرات سنتز شده از آنالیز EDAX مدل Philips XL30 استفاده شده است. برای بررسی ساختار مواد پس از سنتز، از پراش اشعه ایکس مدل Siemens D-5000 با Cu-K α (نانومتر ۰/۱۵۴۱۷۸) استفاده شد.

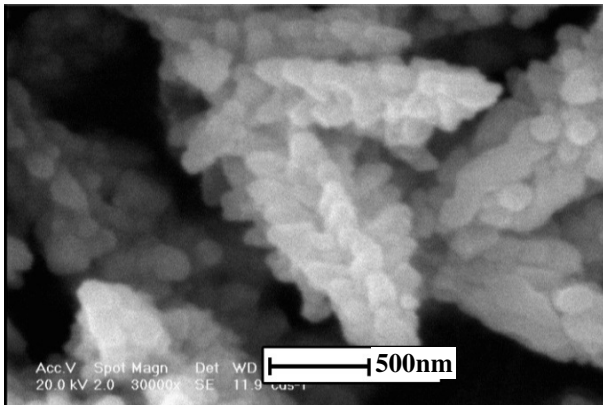
۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوی XRD مربوط به هسته CdS و هسته/غشای ZnO/CdS را نشان می‌دهد. شکل الف پیک‌های مربوط به ذرات هگزاگونال CdS با ساختار ورتزیت را نشان می‌دهد. هیچ ماده ناخالص دیگری وجود ندارد و ماکزیمم پیک در ۳/۵۷، رشد مرجح در جهت (۱۰۰) را نشان می‌دهد. شکل ب پیک‌های مربوط به ذرات هسته/غشا

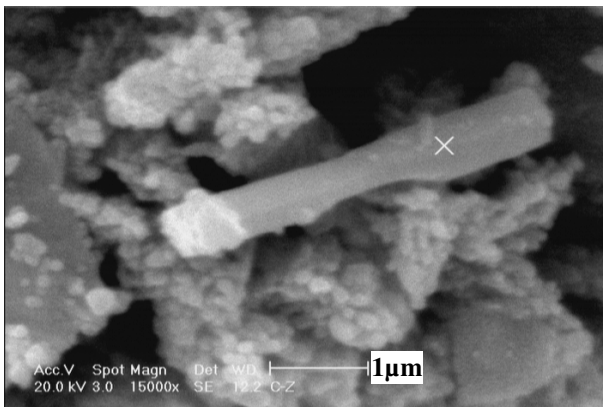


شکل ۱. طیف XRD نمونه‌های CdS خالص به‌منزله هسته و هسته/غشای

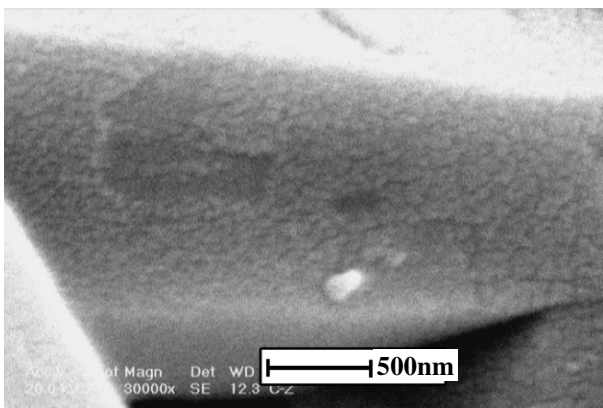
ZnO/CdS



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های الف. CdS هسته قبل از پوشش، ب. هسته/غشایی، ZnO/CdS و ج. سطح پوشش ZnO.

ZnO/CdS است. پیک‌های ZnO با ساختار ورتزیت درکنار پیک‌های CdS مشاهده می‌شود و به این دلیل که CdS در هسته قرار دارد شدت پیک‌های آن کمتر از حالت اول و کمتر از ZnO است. در مورد ZnO نیز شدت پیک در (۲/۸۱)، رشد مرجح درجهت (۱۰۰) را نشان می‌دهد.

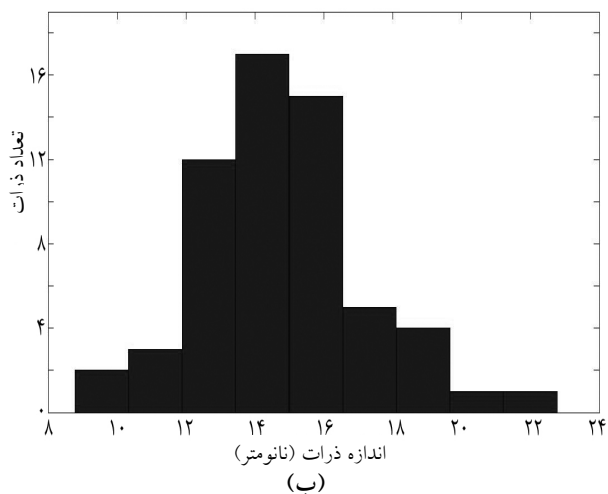
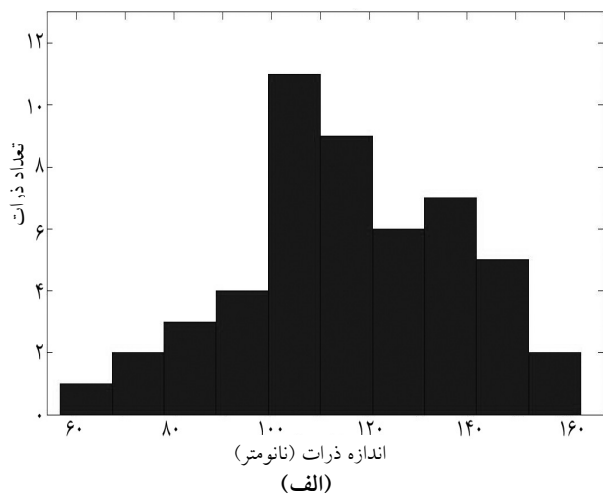
میانگین اندازه کریستالیت‌ها توسط رابطه دمای شرر در پهنای نصف پیک ماکزیم (FWHM) طبق رابطه زیر محاسبه شده است:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (۱)$$

که در آن D معرف اندازه میانگین کریستالیت، k ثابت شکل که برای ذرات کروی تقریباً برابر با ۰/۹ است. λ طول موج XRD (نانومتر $\lambda = 0.154178$) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیم است [۲۰]. در این بررسی‌ها نانوذرات سولفید کادمیم دارای اندازه متوسط کریستالیت $30/225 \pm 0/05$ نانومتر و برای نانوذرات غشای اکسیدروی اندازه متوسط کریستالیت $4/966 \pm 0/05$ نانومتر به دست آمد.

شکل ۲، تصاویر SEM هسته CdS و هسته/غشای ZnO/CdS را نشان می‌دهد. ذرات همان‌طور که در شکل ۲ الف آمده است پس از آگلومراسیون به شکل دندریتهایی درکنار هم قرار می‌گیرند.

پس از انجام مرحله سل‌زل، پوشش‌های ZnO روی این دندریته‌ها را می‌پوشاند و در نتیجه برخی از دندریته‌ها حالت دندریتی خود را از دست می‌دهند و به نانوميله یا اشکال مخصوص با سطح مقطع شش ضلعی تبدیل می‌شوند (شکل ۲ ب). این پوشش‌ها در واقع مجموعه‌ای از ذرات نانو اکسید روی در کنار هم هستند (شکل ۲ ج). این امر را می‌توان با حالت قرارگیری ذرات اکسید روی درکنار هم برای ایجاد نانوذرات میله‌ای شکل با مورفولوژی هگزاگونال

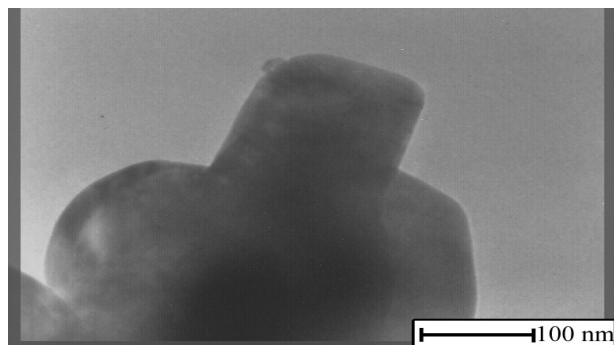


شکل ۴. منحنی توزیع اندازه ذرات الف. CdS خالص و ب. تشکیل شده در سطح CdS.

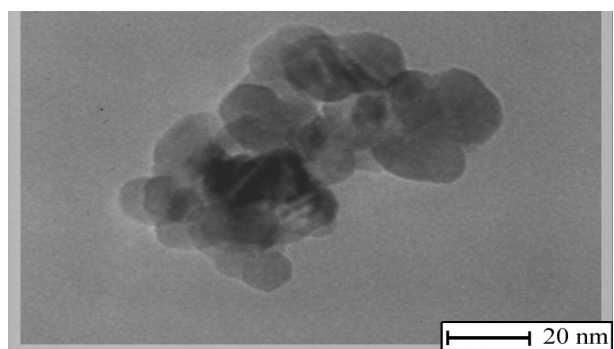
برای اطمینان از پوشش‌های ایجادشده، از هسته، غشا و محل تلاقی هسته/غشا در آنالیزهای TEM بررسی‌های EDAX انجام شده است. در این راستا در محل ایجاد پوشش، هر دو عنصر Zn و Cd وجود دارد. تصاویر آنالیزهای EDAX در شکل ۵ دیده می‌شود. پیک مس، مربوط به گرید TEM است.

مقایسه کرد.

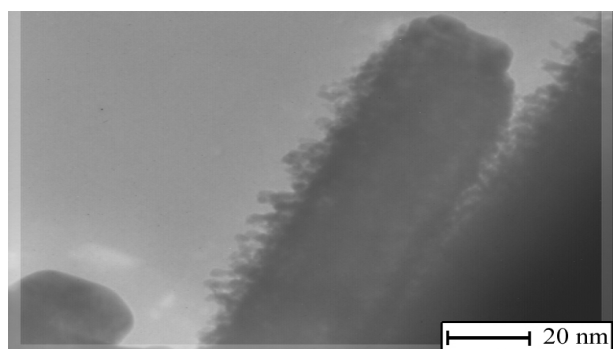
از آنالیزهای TEM (شکل ۳)، برای بررسی صحت ایجاد پوشش و همچنین برای اندازه‌گیری مد اندازه ذرات و همچنین منحنی توزیع اندازه ذرات (شکل ۴) استفاده شده است.



(الف)



(ب)



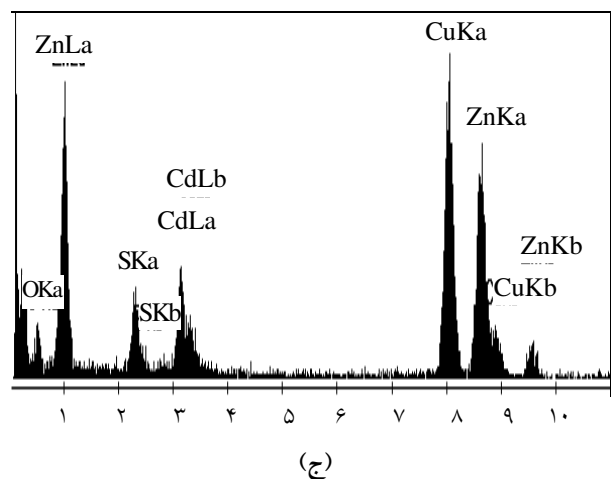
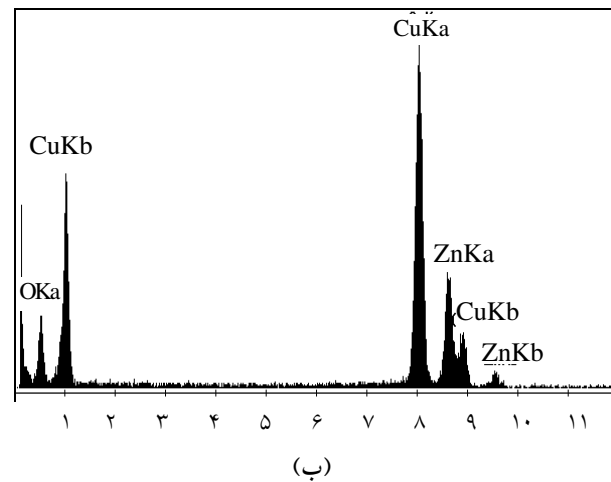
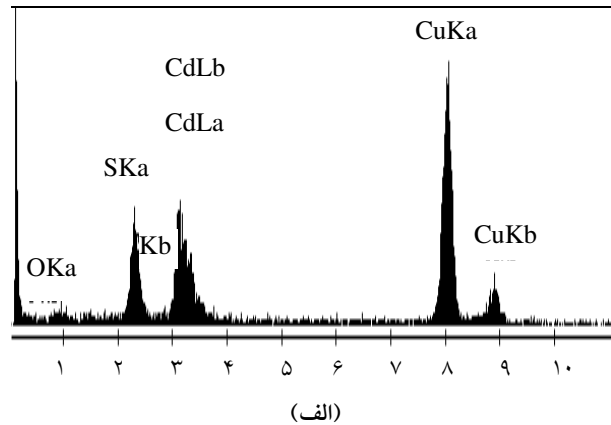
(ج)

شکل ۳. تصاویر TEM نمونه‌های الف. CdS هسته قبل از پوشش، ب. سطح جدا شده ZnO و ج. هسته/غشایی ZnO/CdS.

۴- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق را به طور خلاصه می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. در این مقاله هسته متشکل از ذرات سولفید کادمیم به روش هیدروترمال و غشا متشکل از نانوذرات اکسید روی به روش سل ژل تهیه شده است.
۲. ذرات سولفید کادمیم به صورت خالص، مورفولوژی شبه کروی دارند، که با درکنارهم قرارگرفتن آنها ذرات آگلومره شده شکل دندریتی می یابند.
۳. با پوشش دهی ذرات سولفید کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی، تمامی برآمدگی و فرورفتگی های روی دندریت ها با اکسید روی پر می شود و ازبین می رود.
۴. تشکیل غشا بر روی نانوذرات اولیه غیرهمگن است و اندازه ذرات پوشش بسیار کمتر از اندازه ذرات هسته است.
۵. براساس تصاویر TEM، نوع پوشش حاصل کاملاً متخلخل و نفوذپذیر است.
۶. مورفولوژی اکسید روی در نهایت به علت هگزاگونال بودن آن و نحوه قرارگیری صفحات ذرات درکنارهم درحین آگلومراسیون، حول ذرات سولفیدروی به مرور زمان به میله هایی با مقطع ۶ ضلعی منتظم (هگزاگونال) تبدیل می شوند.
۷. بر اساس تصاویر TEM و SEM و همچنین وجود هر دو عنصر Zn و Cd در مرز مشترک هسته/غشا می توان به یکنواختی و همچنین چسبندگی کامل غشا روی هسته پی برد.



شکل ۵. آنالیز EDAX مربوط به الف. CdS هسته، ب. ZnO سطح و ج. محل نشست ZnO روی CdS.

مراجع

- Nanoparticles: The Effect of Temperature and Sonication Power”, *Materials Research Bulletin*, doi:10.1016/J.Materresbull.2007.04.005 (2007).
11. Esmailzadeh Kandjani, M., Vaezi, M.R., Shokuhfar, A. and Farzalipour Tabriz, M., “Investigation of Reaction Conditions on Alcohol-Thermal Synthesis of ZnO Nanoparticles”, *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 273-276 (2008) 198-203.
 12. Samei, J., Shokuhfar, A., Esmailzadeh Kandjani, A. and Vaezi, M.R., “Effect of Synthesis Temperature on the Morphology of ZnO”, *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 273-276 (2008) 192-197.
 13. Özgür, Ü., Alivov, Ya.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. and Morkoç, H. “a Comprehensive Review Of ZnO Materials and Devices”, *J. of Applied Physics*, Vol. 98 No. 041301 (2005).
 14. Caruso, F., “Nanoengineering of Particle Surfaces”, *Adv. Mater.*, Vol. 13 (2001) 11–22.
 15. Zhong, C.J. and Maye, M.M., “Core-Shell Assembled Nanoparticles as Catalysts”, *Adv. Mater.*, Vol. 13 (2001) 1507–1511.
 16. Zhong, X., Xie, R., Zhang, Y., Basche, T. and Knoll, W., “High-Quality Violet- To Red-Emitting ZnSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, Vol. 17, (2005) 4038-4042.
 17. Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X. and An, L., “Synthesis of Extremely Small CdSe and Highly Luminescent CdSe/Cds Core-Shell Nanocrystals via A Novel Two-Phase Thermal Approach”, *Adv. Mater.*, Vol. 17 (2005) 176-179.
 18. Zhou, X., Kobayashi, Y., Romanyuk, V., Ochuchi, N., Takeda, M., Tsunekawa, S. and Kasuya, A., “Preparation of Silica Encapsulated CdSe Quantum Dots in Aqueous Solution with the Improved Optical Properties”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 242 (2005) 281–286.
 19. Shokuhfar, A., Samei, J., Esmailzadeh Kandjani, A. and Vaezi, M.R., “Synthesis Of ZnO Nanoparticles Via Sol-Gel Process Using Triethanolamine as a Novel Surfactant”, *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 273-276 (2008) 626-631.
 20. Cullity, B.D., “Elements of X-Ray Diffraction”, Second Edition, Addison-Wesley Company, U.S.A, (1978).
 1. Long, Y.Z., Chen, Z.J., Wang, W.L., Bai, F.L., Jin, A.Z. and Gu, C.Z., “Electrical Conductivity of Single Cds Nanowire Synthesized by Aqueous Chemical Growth”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86 No. 153102 (2005).
 2. Li, Y.C., Li, X.H., Yang, C.H. and Li, Y.F. “Controlled Synthesis of Cds Nanorods and Hexagonal Nanocrystals”, *J. of Mater. Chem.*, Vol. 13 (2003) 2641-2648.
 3. Gao, X.D., Li, X.M. and Yu, W.D., “Dissociation of Benzene Dication $[C_6H_6]^{2+}$: Exploring The Potential Energy Surface”, *J. Phys. Chem., B*, Vol. 109 No. 50 (2005) 11551-11559.
 4. Chen, M., Xie, Y., Lu, J., Xiong, Y.J., Zhang, S.Y., Qian, Y.T. and Liu, X.M., “Synthesis of Rod, Twinrod- and Tetrapod-Shaped Cds Nanocrystals Using a Highly Oriented Solvothermal Recrystallization Technique”, *J. of Mater. Chem.*, Vol. 12 (2002) 748-753.
 5. Abboudi, M. and Mosset, A., “Synthesis of D Transition Metal Sulfides from Amorphous Dithioamide Complexes”, *J. of Solid State Chem.*, Vol. 109 (1994) 70-73.
 6. Ma, X.C., Xu, F., Liu, Y.K., Liu, X.M., Zhang, Z.D. and Qian, Y.T., “Double-Dentate Solvent-Directed Growth of Multi-Armed Cds Nanorod-Based Semiconductors”, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 40 (2005) 2180-2188.
 7. Li, Y.H., Kotzeva, V.P. and Fray, D.J., “Electrochemical Performance of Cds Nanomaterials Synthesized By Microemulsion Techniques”, *J. of Mater. Lett.*, Vol. 60 (2006) 2743-2746.
 8. Schlamp, M.C., Peng, X.G. and Alivisatos, A.P., “Improved Efficiencies in Light Emitting Diodes Made With CdSe(Cds) Core/Shell Type Nanocrystals and a Semiconducting Polymer”, *J. of Appl. Phys.*, Vol. 82 No. 5837 (1997).
 9. Morkel, M., Weinhardt, L., Lohmuller, B., Heske, C., Umbach, E., Riedl, W., Zweigart, S. and Karg, F., “Flat Conduction-Band Alignment at the Cds/CuInSe₂ Thin-Film Solar-Cell Heterojunction”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79 No.4482 (2001).
 10. Esmailzadeh Kandjani, M., Farzalipour Tabriz, M., Pourabbas, B., “Sonochemical Synthesis of ZnO