

خواص نورتابی تنگستات کادمیم (CdWO_4) سنتز شده به روش گرمایی

محمد تقی طورچی مقدم^۱ | محسن بابامرادی^{۱*} | روح اله عظیمی راد^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

۲. گروه نانوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

چکیده

در این پژوهش نانوذرات CdWO_4 با پیش ماده استات کادمیم به روش گرمایی (هیدروترمال) سنتز شد. نتایج به دست آمده از آنالیز PL نشان داد طیف نورتابی نانو ذرات کادمیم تنگستات تهیه شده با پیش ماده کادمیم استات یک قله در حدود ۴۶۰ نانومتر دارد که با طیف نورتابی نانوذرات تولید شده با پیش ماده نیترات کادمیم در پژوهش های مشابه مطابقت دارد. طیف FTIR وجود پیوندهای Cd-O ، W-O و O-W را در ساختار CdWO_4 تأیید می کند. الگوی پراش به دست آمده از آنالیز XRD تشکیل فاز تک میلی (مونوکلینیک) ولفارمیت را نشان می دهد. تصاویر به دست آمده از SEM نشان داد که نانوذرات تنگستات کادمیم به صورت کلوخه ای و نانوذرات رشد کرده و اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که پیش ماده کادمیم استات می تواند به عنوان ماده ای ارزان تر برای سنتز نانوذرات تنگستات کادمیم مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: روش گرمایی، نانو ذرات CdWO_4 ، نورتابی.

۱ مقدمه

تنگستات کادمیم با ساختار ولفارمیت به خاطر خواص ویژه خود امروزه توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. به طور خاص نانوبلورهای تنگستات کادمیم به خاطر متوسط ضریب شکست بالا، آسیب تابش پرتویی پایین، ضریب جذب بالای پرتوایکس

[۱] در سوسوزن های پرتو ایکس و CT^1 مورد استفاده قرار گرفته اند [۲ و ۳]. بررسی اثر نورتابی برای بلورهای تنگستات کادمیم برای اولین بار در سال ۱۹۴۸ گزارش شد و کاربردهای آن به عنوان سوسوزن در سال ۱۹۵۰ ارائه گردید. از آن زمان، خواص نوری و مکانیکی این بلورها به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۴]. روش های مختلفی مانند سل-ژل [۵]، نمک مذاب^۲ [۶] و سونو شیمیایی^۳ [۷] برای تولید نانوساختارهای CdWO_4 وجود دارد. یکی از روش های تولید نانو ذرات CdWO_4 روش گرمایی^۴ است. یکی از ویژگی های برجسته این روش نسبت به روش های دیگر این است که با استفاده از این روش CdWO_4 را می توان در دمای پایین سنتز کرد و نیازی به پخت نمونه در کوره در دماهای بالا نیست. از این روش برای تولید نانوساختارهای تنگستات کادمیم با استفاده از پیش ماده کادمیم نیترات استفاده شده است. نانومیل های تنگستات کادمیم با طول ۲۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر و عرض ۳۰ تا ۶۰ نانومتر به کمک این روش توسط ونگ و همکارانش ساخته شده است [۸]. سونگ و همکارانش اثر ناخالصی روی را بر روی تنگستات کادمیم به کمک روش گرمایی با پیش ماده کلراید کادمیم بررسی کرده اند [۹]. نتایج آنها نشان می دهد که ناخالصی روی اثر فوتوکاتالیستی تنگستات کادمیم را افزایش می دهد. تونگ و همکارانش [۴] نانوبلورهای CdWO_4 را با پیش ماده کلراید کادمیم با استفاده از این روش سنتز و به کمک تغییر دمای واکنش از ۱۶۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی گراد اندازه نانوذرات تولید شده را از ۱۱ تا ۲۱ نانومتر کنترل کردند. ما در این مقاله نانوذرات تنگستات کادمیم را به کمک روش گرمایی و با پیش ماده استات کادمیم سنتز کردیم که نتایج آنالیزها نشان می دهد استات کادمیم که پیش ماده ای

³- sonochemical

⁴-Hydrothermal

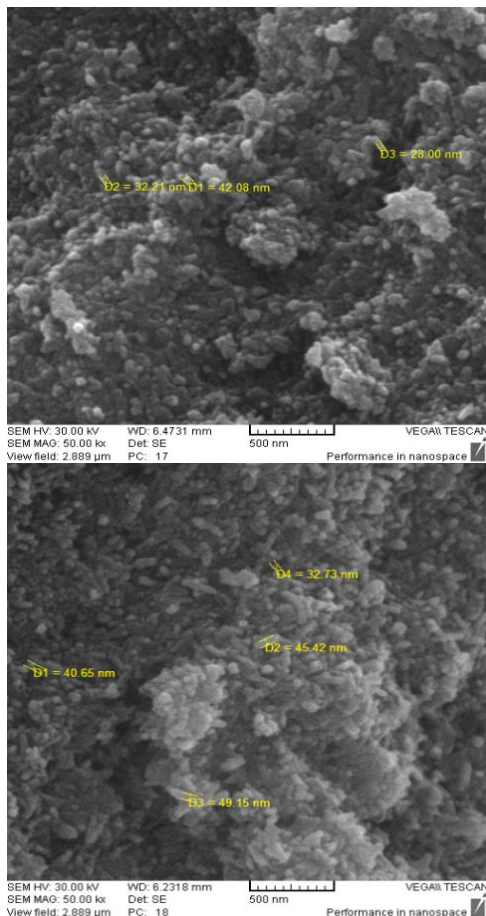
¹- Computerized Tomography

²- molten salt

خشک شدن نهایی، رسوب مورد نظر در داخل کوره در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد.

۳ نتایج و بحث

برای بررسی مورفولوژی نانوذرات CdWO_4 از روش تصویربرداری SEM استفاده شد. شکل (۱) تصویر نانوذرات CdWO_4 را نشان می‌دهد که به وسیله دستگاه SEM گرفته شده است. در شکل ذراتی با ابعاد حدود ۵۰ نانومتر و کمتر دیده می‌شود. تصویر SEM گرفته شده از نمونه‌ها وجود نانوذرات پراکنده و در بعضی قسمت‌ها به صورت کلوخه‌ای را تأیید می‌کند.



شکل ۱- تصاویر SEM از نانو ذرات CdWO_4 . اندازه بعضی از نانوذرات در شکل مشخص شده است.

مطابق شکل ۲ که توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد؛ متوسط اندازه نانوذرات مشاهده شده تقریباً ۳۵ نانومتر است که با اندازه ذرات مشخص شده در شکل SEM تطابق دارد.

مقرون به صرفه است می‌تواند برای ساخت نانوذرات تنگستات کادمیم مورد استفاده قرار بگیرد.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

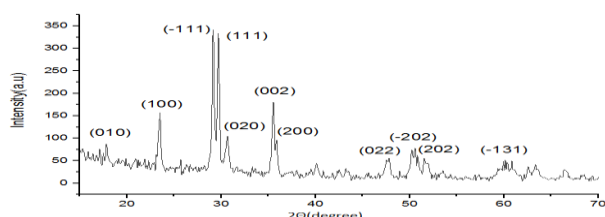
برای تهیه نانوذرات CdWO_4 خالص از پیش ماده‌های $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ که همگی از شرکت مرک آلمان می‌باشند، با نسبت‌های مولی ۱:۱ و از حلال آب یون‌زدایی شده و اتانول استفاده شد. به منظور شناسایی یون‌های سنتز شده و بررسی ساختار و خواص آن‌ها از روش‌های شناسایی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی نورتابی (PL) و برای بررسی مورفولوژی و شکل نانوذرات، آنالیز SEM و برای بررسی فاز تشکیل شده از نمونه‌ها آنالیز XRD گرفته شد.

روش آزمایش

در این فرآیند ابتدا مقدار ۱/۰۹ گرم استات کادمیم دوآبه به بشر منتقل گردید و سپس مقدار ۲۰ میلی‌لیتر اتانول به صورت آهسته به آن اضافه شد و محلول به مدت ۱ ساعت در همزن مغناطیسی با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه گذاشته شد. در قسمت دوم آزمایش مقدار ۱/۳۵ گرم تنگستات سدیم دوآبه در بشر جداگانه منتقل گردید و سپس مقدار ۳۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به صورت آهسته به آن اضافه شد. محلول به مدت ۱ ساعت در همزن مغناطیسی با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه به منظور حل شدن کامل نمک قرار گرفت. در قسمت سوم آزمایش بعد از حل شدن کامل دو نمک، محلول تنگستات را به محلول استات کادمیم که در دستگاه همزن مغناطیسی در حال چرخش بود اضافه شد. بعد از ترکیب شدن محلول دو نمک، بشر حاوی ترکیب دو نمک در داخل کوره به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از گذشت ۱۰ ساعت محلول داخل بشر، از رسوب جدا گردید و به منظور خالص‌سازی رسوب توسط دستگاه سانتریفیوژ ۴ مرتبه با آب یون‌زدایی شده و ۴ مرتبه با الکل و در انتها یک مرتبه با آب یون‌زدایی شده شست‌وشو داده شد. برای

ساختار تنگستات کادمیم تک میلی مشاهده می شود و تمامی قله ها با الگوی مورد نظر مطابقت دارند.

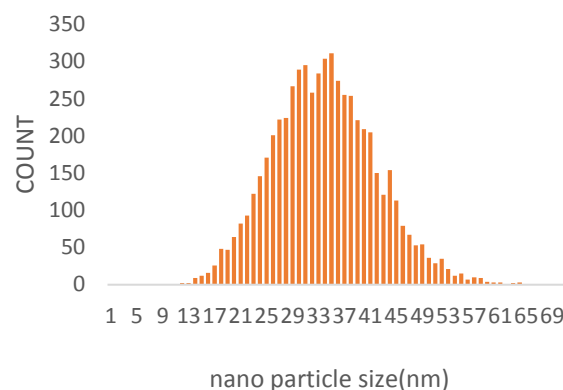
قله های اصلی مربوط به صفحه های با اندیس میلر (۱۱۱) و (۱۱۱) شدت بیشتری دارند و بقیه قله ها از لحاظ تیز بودن قله و پهنا تا حدودی شبیه به هم بوده و به صفحه های شبکه ای (۲۰۲)، (۰۲۲)، (۰۰۲)، (۰۲۰)، (۱۱۱)، (۱۱۱) و (۱۱۰) در ساختار تک میلی $CdWO_4$ مربوط هستند.



شکل ۴- الگوی پراش XRD نانوذرات $CdWO_4$ بر حسب 2θ

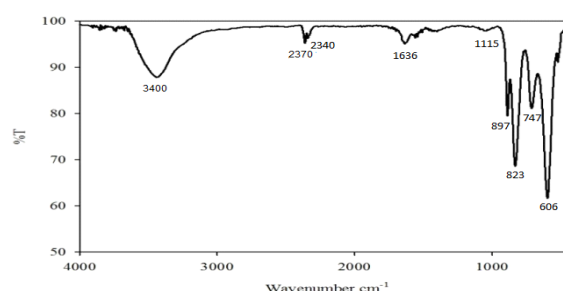
همچنین با استفاده از رابطه شرر ($\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$) میانگین ابعاد ذرات محاسبه شد. در این رابطه τ میانگین ابعاد ذرات، λ طول موج پرتوایکس، θ محل بلندترین قله و در نهایت β ، FWHM بلندترین قله برحسب رادیان است. در این مطالعه بلندترین قله در زاویه $2\theta = 22.11$ اتفاق افتاد. مقدار FWHM مربوط به این قله برحسب رادیان برابر با 0.00455 است. میانگین ابعاد دانه ها حدود 30 نانومتر به دست آمد و همان طور که انتظار داریم مقداری کمتر از مقدار مشاهده شده برای اندازه ذرات در تصویر SEM است.

در شکل (۵) طیف نورتابی نانو ساختار $CdWO_4$ بیشینه نثری در گستره $400-500$ nm از خود نشان می دهد. محل بیشینه نثری در طول موج برانگیختگی 290 و 360 نانومتر به ترتیب 452 و 460 نانومتر و شدت قله ها به ترتیب 1000 و 80 است. نورتابی معمولاً در طول موج هایی روی می دهد که بزرگ تر از طول موج برانگیختگی باشد و در واقع تفاوت طول موج این نانو پودر تفاوت انرژی در ترازهای بین حالت سه تایی حالت پایه و حالت یکتایی برانگیخته را نشان می دهد. قله نثری نمونه مربوط به انتقال $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ متعلق به مجموعه آنیونی $[WO_4]^{2-}$ است. انتقال بار از اوربیتال $2p$ در O به اوربیتال خالی در d در Cd علت ایجاد این نورتابی است. علت تفاوت



شکل ۲- نمودار توزیع اندازه نانو ذرات در تصویر SEM.

شکل (۳) طیف FTIR نمونه ساخته شده برحسب دامنه طول موج از $400-4000$ cm^{-1} را نشان می دهد. ارتعاشات پیوندهای موجود در ساختارهای $CdWO_4$ در نمودار مشخص شده اند. دو قله در 606 cm^{-1} و 823 cm^{-1} دیده می شوند که این قله ها مربوط به تشکیل ساختار تک شبیه (مونوکلینیک) است که ارتعاش کششی 606 cm^{-1} مربوط به Cd-O، و ارتعاش کششی 823 cm^{-1} مربوط به W-O است. دو قله 747 cm^{-1} و 897 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-W-O مربوط به گروه WO_4^{2-} می باشند. قله های ارتعاشی دیگری نیز در نمودار FT-IR دیده می شوند. قله ارتعاش کششی 1115 cm^{-1} مربوط به C-O و قله ارتعاش کششی در ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به پیوندهای O-H می باشد. قله جذب در ناحیه 1636 cm^{-1} مربوط به پیوند H-O-H در مولکول آب است. قله های موجود در 2340 cm^{-1} و 2370 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H دار آلیفاتیک می باشند.



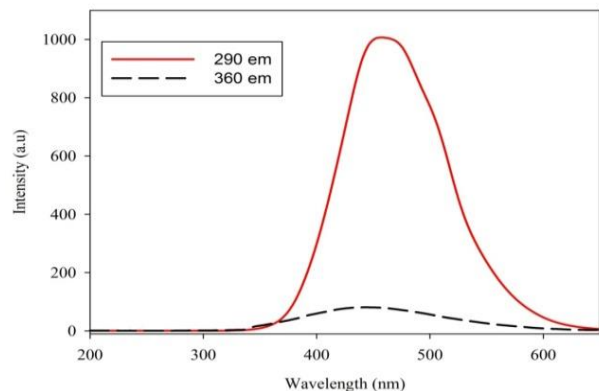
شکل ۳- طیف FTIR نانو ذرات $CdWO_4$ تهیه شده به روش گرمایی از پیش ماده استات کادمیم.

بلورینگی و تشکیل فاز بلوری نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) در بازه 2θ از 15 تا 70 درجه مورد بررسی قرار گرفت و در شکل شماره (۴) نشان داده شده است. مطابق کارت شماره $0541-13$ به عنوان مرجع برای ساختار تک میلی،

مراجع

- [1] H. Lotem, Z. Burshtein, "Method for complete determination of a refractive-index tensor by bireflectance: application to CdWO_4 ", Opt. Lett. Vol. 12, pp. 561-565, 1987
- [2] K. Tanaka, T. Miyajima, N. Shirai, Q. Zhuang, R. Nakata, "Laser photochemical ablation of CdWO_4 studied with the time-of-flight mass spectrometric technique", J. Appl. Phys. Vol. 77, pp. 6581-6587, 1995.
- [3] V. A. Pustovarov, A. L. Krymov, B. V. Shulgin, E. I. Zinin, "Some peculiarities of the luminescence of inorganic scintillators under excitation by high intensity synchrotron radiation", Rev. Sci. Instrum. Vol. 63, pp. 3521-3522, 1992.
- [4] W. Tong, L. Li, W. Hu, T. Yan, G. Li, "Systematic Control of Monoclinic CdWO_4 Nanophase for Optimum Photocatalytic Activity", J. Phys. Chem. C Vol. 114, pp. 1512-1519, 2010.
- [5] Kirk Lennstrom, Steven J. Limmer, Guozhong Cao, "Synthesis of CdWO_4 films via sol-gel processing", Thin Solid Films, Vol. 434, pp. 55-61, 2003.
- [6] Yonggang Wang, Junfeng Ma, Jiantao Tao, Xiaoyi Zhu, Jun Zhou, Zhongqiang Zhao, Lijin Xie, Hua Tian, "Morphology-controlled synthesis of CdWO_4 nanorods and nanoparticles via a molten salt method", Materials Science and Engineering: B, Vol. 130, pp. 277-281, 2006
- [7] Jin Liu, Lin Lin Yang, Yu Jiang Wang, Xiao Feng Wang, "Synthesis of CdWO_4 Nanoflakes and Nanorods by a Sonochemical Process", Applied Mechanics and Materials, Vol. 174-177, pp. 413-416, 2012.

شدت‌های نورتابی به دانه‌بندی و اندازه ذرات کادمیم تنگستات مربوط است.



شکل ۵- طیف نورتابی نانوذرات CdWO_4 تولیدشده در طول موج برانگیختگی ۲۹۰ و ۳۶۰ نانومتر.

مهم‌ترین ویژگی نانوذرات تنگستات کادمیم سنتز شده خاصیت نورتابی آن‌ها است. با مقایسه طیف نورتابی نانوذرات تولید شده با پیش ماده کادمیم نیترات [۱۰] که قله‌ای در حدود ۴۹۰ نانومتر دارد با طیف نورتابی نمایش داده شده در شکل (۵) که قله‌ای در حدود ۴۶۰ نانومتر دارد می‌توان دریافت که نانوذرات با کیفیت قابل مقایسه‌ای تولید شده‌اند.

۴ نتیجه گیری

در این مقاله ما نانوذرات تنگستات کادمیم را به کمک روش گرمایی با استفاده از پیش ماده استات کادمیم سنتز کردیم. به کمک آنالیزهای XRD، SEM، FTIR و نورتابی (PL) نانوذرات ساخته‌شده مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نانو ذرات CdWO_4 در ساختار تک‌میلی با اندازه دانه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر بلورینه شدند. با توجه به طیف PL نانوذرات CdWO_4 نورتابی بهتری در قله ۴۵۲nm با طول موج برانگیختگی ۲۹۰ nm از خودشان نشان دادند. این نتایج همچنین نشان می‌دهد که با استفاده از پیش ماده استات کادمیم می‌توان نانوذرات تنگستات کادمیم مشابه با نانوذرات تولیدشده با پیش ماده نیترات کادمیم تهیه کرد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است.

[8] Yonggang Wang, Junfeng Ma, Jiantao Tao, Xiaoyi Zhu, Jun Zhou, Zhongqiang Zhao, Lijin Xie, Hua Tian, "Low-temperature synthesis of CdWO_4 nanorods via a hydrothermal method", *Ceramics International* Vol. 33, pp.1125–1128, 2007.

[9] Xu Chun Song, Xia Cui, Wan Zhen Huang, Yong Zhang, Hao Yong Yin, Yi Fan Zheng, " Photoactivity enhancement of Zn-doped CdWO_4 prepared with a hydrothermal method ", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 197, pp. 31–35, 2015.

[10] H. M. Shang and Y. Wang, M. Bliss and G. Z. Cao, "Hydrothermal growth and photoluminescence property of textured CdWO_4 scintillator films ", *Applied Physics Letters* Vol. 87, pp. 051909, 2005.

Photoluminescence Properties of Cadmium Tungstate Synthesized by Hydrothermal Method

M T. Turchi Moghadam¹, M. Babamoradi, ^{1,*} R. Azimirad, ²

¹ Department of Physics, Iran University of Science and Technology, Tehran.

² Maleke-Ashtar University of Technology, Tehran.

Abstract In this study, CdWO₄ nanoparticles with acetate cadmium (as a starting material) synthesized by hydrothermal method and their photoluminescence emission spectra were investigated. The photoluminescence (PL) spectra showed a peak at 460 nm which is in agreement with the results of cadmium tungstate nanoparticles synthesized by cadmium nitrate (as a starting material). The FTIR spectra confirmed the Cd-O, W-O and O-W bands in the CdWO₄ structure. The X-ray diffraction pattern indicated that CdWO₄ with a single phase of wolframite structure was synthesized. The SEM images showed that cadmium tungstate nanoparticles with the 35nm average size were synthesized. The results showed that cadmium acetate can be used as a cheaper material for the synthesizing cadmium tungstate.

Keywords | Hydrothermal method, CdWO₄ nanoparticles, Photoluminescence.