

خواص نورتابی تنگستات کادمیم ($CdWO_4$) سنتز شده به روش گرمابی

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 گرمابی (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 پژوهش‌های مشابه مطابقت دارد. طیف FTIR وجود پیوندهای $Cd-O$ ، $W-O$ و $O-W$ را در ساختار $CdWO_4$ تأیید می‌کند. الگوی پراش به دست آمده از آنالیز XRD تشکیل فاز تک‌میلی (مونوکلینیک) و لفارمیت را نشان می‌دهد. تصاویر به دست آمده از SEM نشان داد که نانوذرات تنگستات کادمیم به صورت کلوخه‌ای و نانوذرات رشد کرده و اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که پیش ماده کادمیم استات می‌تواند به عنوان ماده‌ای ارزان‌تر برای سنتز نانوذرات تنگستات کادمیم مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: روش گرمابی، نانو ذرات $CdWO_4$ ، نورتابی.

۱ مقدمه

تنگستات کادمیم با ساختار و لفارمیت 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 سوسوزن‌های پرتو ایکس و CT^3 مورد استفاده قرار گرفته‌اند [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 گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۴]. روش‌های مختلفی مانند سل-ژل [۵]، نمک مذاب^۲ [۶] و سونو شیمیایی^۳ [۷] برای تولید نانوساختارهای $CdWO_4$ وجود دارد. یکی از روش‌های تولید نانو ذرات $CdWO_4$ روش گرمابی^۴ است. یکی از ویژگی‌های برجسته این روش نسبت به روش‌های دیگر این است که با استفاده از این روش $CdWO_4$ را می‌توان 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. نانومیله‌های 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 گرمابی با پیش ماده کلراید کادمیم بررسی کرده‌اند [۹]. نتایج آنها نشان می‌دهد که ناخالصی روی اثر فوتوکاتالیستی تنگستات کادمیم را افزایش می‌دهد. 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 سانتی‌گراد اندازه نانوذرات تولید شده را از ۱۱ تا ۲۱ نانومتر کنترل کردند. ما در این مقاله نانوذرات تنگستات کادمیم را به کمک روش گرمابی و با پیش ماده استات کادمیم سنتز کردیم که نتایج آنالیزها نشان می‌دهد استات کادمیم که پیش ماده‌ای

³- sonochemical

⁴-Hydrothermal

¹- Computerized Tomography

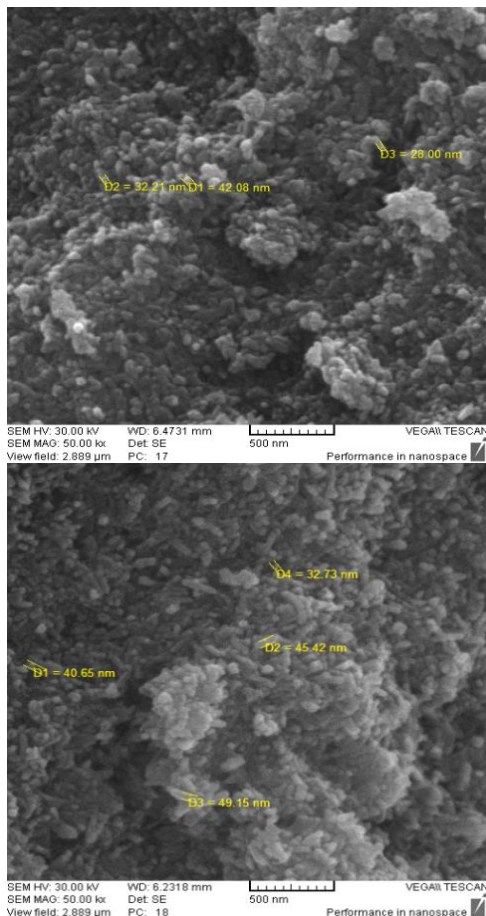
²- molten salt

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

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

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.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

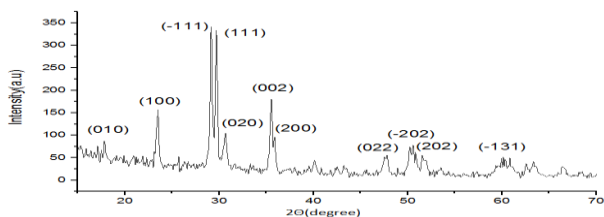
برای تهیه نانوذرات $CdWO_4$ خالص از پیش ماده‌های $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ و $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$ که همگی از شرکت مرک آلمان می‌باشند، با نسبت‌های مولی ۱:۱ و از حلال آب یون‌زدایی شده و اتانول استفاده شد. به منظور شناسایی نانو پودرهای سنتز شده و بررسی ساختار و خواص آن‌ها از روش‌های شناسایی طیف‌سنجی فرسرخ 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.

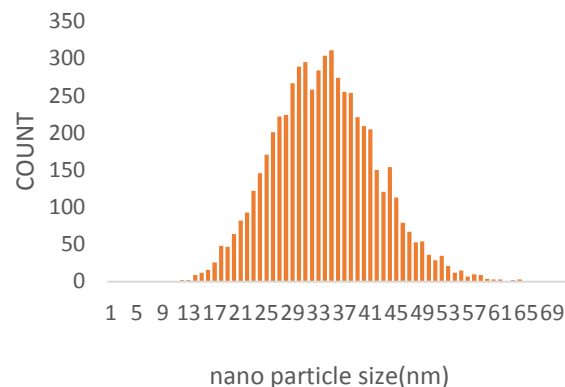
قله های اصلی مربوط به صفحه های با اندیس میلر (۱۱۱) و (۱۱۱) شدت بیشتری دارند و بقیه قله ها از لحاظ تیز بودن قله و پهنا تا حدودی شبیه به هم بوده و به صفحه های شبکه ای (-۲۰۲)، (۰۲۲)، (۰۰۲)، (۰۲۰)، (۱۱۱)، (-۱۱۱) و (۱۱۰) در ساختار تک میلی CdWO₄ مربوط هستند.



شکل ۴- الگوی پراش XRD نانوذرات CdWO₄ بر حسب 2θ

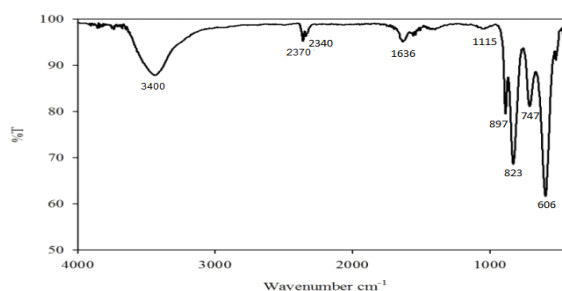
همچنین با استفاده از رابطه شرر ($\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$) میانگین ابعاد ذرات محاسبه شد. در این رابطه τ میانگین ابعاد ذرات، λ طول موج پرتو ایکس، θ محل بلندترین قله و در نهایت β ، FWHM بلندترین قله برحسب رادیان است. در این مطالعه بلندترین قله در زاویه $2\theta = 22.11$ اتفاق افتاد. مقدار FWHM مربوط به این قله برحسب رادیان برابر با ۰/۰۰۴۵۵ است. میانگین ابعاد دانه ها حدود ۳۰ 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 CdWO₄ بیشینه نوری در گستره ۴۰۰-۵۰۰nm از خود نشان می دهد. محل بیشینه نوری در طول موج برانگیختگی ۲۹۰ و ۳۶۰ نانومتر به ترتیب ۴۵۲ و ۴۶۰ نانومتر و شدت قله ها به ترتیب ۱۰۰۰ و ۸۰ 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 نوری نمونه مربوط به انتقال $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ متعلق به مجموعه آنیونی [WO₄]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 ۴۰۰-۴۰۰۰cm⁻¹ را نشان می دهد. ارتعاشات پیوندهای موجود در ساختارهای CdWO₄ در نمودار مشخص شده اند. دو قله در ۶۰۶cm⁻¹ و ۸۲۳cm⁻¹ دیده می شوند که این قله ها مربوط به تشکیل ساختار تک شیبی (مونوکلینیک) است که ارتعاش کششی ۶۰۶cm⁻¹ مربوط به Cd-O، و ارتعاش کششی ۸۲۳cm⁻¹ مربوط به W-O است. دو قله ۷۴۷cm⁻¹ و ۸۹۷cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی O-W-O مربوط به گروه WO₄²⁻ می باشند. قله های ارتعاشی دیگری نیز در نمودار FT-IR دیده می شوند. قله ارتعاش کششی ۱۱۱۵cm⁻¹ مربوط به C-O و قله ارتعاش کششی در ناحیه ۳۴۰۰cm⁻¹ مربوط به پیوندهای O-H می باشد. قله جذب در ناحیه ۱۶۳۶ cm⁻¹ مربوط به پیوند H-O-H در مولکول آب است. قله های موجود در ۲۳۳۰ cm⁻¹ و ۲۳۷۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی C-H دار آلیفاتیک می باشند.



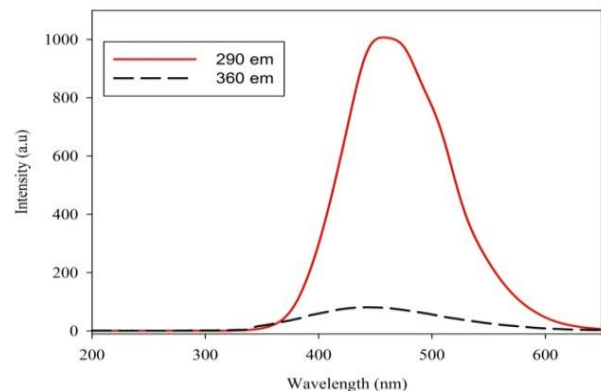
شکل ۳- طیف FTIR نانو ذرات CdWO₄ تهیه شده به روش گرمایی از پیش ماده استات کادمیم.

بلورینگی و تشکیل فاز بلوری نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) در بازه 2θ از ۱۵ تا ۷۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت و در شکل شماره (۴) نشان داده شده است. مطابق کارت شماره ۰۵۴۱-۱۳ 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 نورتایی به دانه‌بندی و اندازه ذرات کادمیم تنگستات مربوط است.



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

مهم‌ترین ویژگی نانوذرات تنگستات کادمیم سنتز شده خاصیت نورتایی آن‌ها است. با مقایسه طیف نورتایی نانوذرات تولید شده با پیش ماده کادمیم نیترات [۱۰] که قله‌ای در حدود ۴۹۰ نانومتر دارد با طیف نورتایی 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 نورتایی (PL) نانوذرات ساخته شده 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 نورتایی بهتری در قله ۴۵۲nm با طول موج برانگیختگی ۲۹۰ nm از خودش 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 CdWO₄ 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 CdWO₄ 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 CdWO₄ scintillator films", *Applied Physics Letters* Vol. 87, pp. 051909, 2005.

Photoluminescence Properties of Cadmium Tungstate Synthesized by Hydrothermal Method

M T. Tourchi 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.