

تولید و بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات تنگستات کادمیم در روش‌های سل-ژل و هم‌رسوبی

نوشتین حیدریان دهکردی^{۱*}، مرتضی رئیسی^۲ و ساناز علمداری^۴

۱-دانشکده نانو، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

۲-دانشکده فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۳-پژوهشکده نانو، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۴-دانشکده فیزیک، پردیس علوم، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات تنگستات کادمیم (CWO) به دو روش ساده و کم هزینه سل-ژل و هم‌رسوبی تولید شدند. بررسی‌های ریخت‌شناسی و شناسایی با SEM, XRD و TEM نشان دادند که اندازه بلورک‌ها در روش سل-ژل و هم‌رسوبی تقریباً برابر (۳۰ nm و ۳۲) هستند؛ روش سل-ژل نانوذرات درشت‌تر (۱۰۰ nm) با توزیع یکنواخت‌تری تولید می‌کند؛ روش هم‌رسوبی نانوذرات کوچکتر (۶۲ nm) با توزیع گسترده‌تر تولید می‌کند؛ میزان توده‌شدگی و تجمع در روش هم‌رسوبی بیشتر از روش سل-ژل بود. قله مشخصه Na 1s در ۱۰۷۰ eV در نتایج XPS نانوذرات تولید شده به روش سل-ژل در کنار قله‌های عناصر اصلی تنگستات کادمیم مانند Cd 4d, W 4f, O 1s در ۴۱۵ eV, ۴۰ eV و ۵۳۷ بیانگر خلوص بیشتر ذرات در روش هم‌رسوبی هستند. نتایج EDXS-map حضور و توزیع یکنواخت اتم‌ها را در نانو ذرات نشان می‌دهد. بنابراین، هر دو روش می‌توانند روش‌های خوبی برای تولید نانوذرات CWO با ویژگی‌های ساختاری مناسب برای کاربرد در زمینه‌های گوناگون از جمله ساخت قطعات فتوولتائیک و سوسوزن باشند.

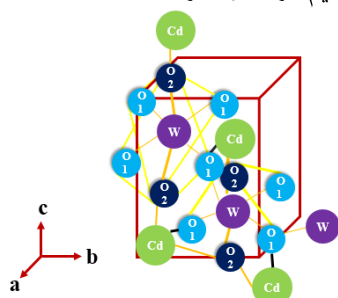
واژه‌های کلیدی: تنگستات کادمیم، ریخت‌شناسی، سل-ژل، هم‌رسوبی

ایمیل نویسنده مسئول: h_nooshin@yahoo.com

۱-مقدمه

تنگستات‌ها ترکیباتی حاوی اکسی آنیون تنگستن و جزو ساده ترین یون تنگستات WO_4^{2-} می‌باشند که به حالت متعامد یا اورتوگونال Orthogonal معروف هستند [۱]. تنگستات‌های استرانسیم، منیزیم، کلسیم و روی دارای ویژگی نورتایی هستند و تحت تابش پرتو فرابنفش (موج کوتاه) یا پرتوهای کاتی شروع به درخشش ویژه می‌کنند [۲]. ترکیبات تنگستات به طور گسترده در نورتابهای حالت جامد و دیوهای گسیلنده نوری استفاده می‌شوند. برخی از فسفرهای تنگستاتی معروف و پرکاربرد با بهره کوانتومی بالا عبارتند از: تنگستات کادمیم، تنگستات کلسیم و تنگستات سرب. تنگستات‌های با فرمول شیمیایی AWO_4 بسته به شعاع کاتیون با ظرفیت ۲ به صورت چهار وجهی (شیلیت^۱) از گروه فضایی (T_4/a) (در شعاع‌های کاتیونی بزرگتر) و

منوکلینیک (ولفرامیت^۲) از گروه فضایی $(P2_1/c)$ (در شعاع‌های کاتیونی کوچکتر) قرار دارند [۳]. تنگستات کادمیم در شرایط محیطی دارای ساختار بلوری پایدار منوکلینیک و در فشار بالای ۲۰ GPa دارای ساختار بلوری چهارگونا است. ثوابت شبکه فاز ولفرامیت تنگستات کادمیم عبارتند از: $a=5/0.29 \text{ \AA}$, $b=5/0.859 \text{ \AA}$, $c=5/0.74 \text{ \AA}$ و $\beta = 91.47^\circ$ [۴]. ساختار شبکه بلوری تنگستات کادمیم در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱-ساختار بلوری منوکلینیک ولفرامیت تنگستات کادمیم.

^۱ Ortotung state

^۲ Scheelite

^۳ Wolframite

همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود ساختار بلوری ولفرامیت شامل زنجیره‌هایی از هشت‌وجهی‌های تغییر فرم یافته WO_6 و CdO_6 است که با به اشتراک گذاشتن لبه‌هایشان زنجیره‌های زیگزاگی متناوب را ایجاد می‌کنند. چهار یون اکسیژن در هشت‌وجهی WO_6 در موقعیت‌های O_1 و دو یون دیگر در موقعیت O_4 قرار دارند. یون‌های O_1 با یک یون Cd^{2+} و دو یون W^{6+} پیوند دارند ولی یون‌های O_4 با یک یون W^{6+} و دو یون Cd^{2+} در رابطه هستند.

بلور تنگستات کادمیم یک جامد یونی شفاف و بی‌رنگ مایل به زرد است، ماده‌ای نورتاب^۱ با عدد اتمی مؤثر نسبتاً بالا (۶۴)، چگالی مناسب (7.9 g/cm^3)، ضریب شکست بالا (2.3)، قدرت توقف کنندگی^۲ بالا، قدرت جذب بالای پرتوهای پر انرژی و به دنبال آن بهره‌رسانی سوسوزنی قوی است. در واقع انرژی پرتوهای پرانرژی مانند پرتو γ و نوترون‌ها را جذب کرده و آنرا در زمانی کوتاه به نور مرئی یا نزدیک به مرئی تبدیل می‌کند [۵]. همچنین، به دلیل بهره‌رسانی و پایداری تابش بالا، پس‌تاب^۳ کم به عنوان ماده سوسوزن ارزشمند در اشکال متفاوت مانند تک بلور، نانوپودر (نانومیل، نانوذرات کروی و نانوذرات بی‌شکل) و لایه نازک به طور پیوسته در برش‌نگاری پرتو ایکس، دزیمتری، تصویربرداری پرتو پرانرژی و تشخیص و ساخت آشکارسازها کاربرد دارد. در زمینه رشد تک بلور تنگستات کادمیم، به روش‌های چکراسکی و بریجمن به شکل‌های گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۶]. در طول فرایند رشد تک بلور که به کمک تجهیزات گران‌قیمت و پیشرفته، در شرایط دشوار (دما و فشار بالا) انجام می‌شود حفظ تناسب عنصری دشوار است. در ابعاد نانومتری در مقایسه با ابعاد حجیم، میزان عیوب کاهش یافته، نسبت سطح به حجم افزایش، چگالی و تحرک حامل‌ها بیشتر شده و به دنبال آن هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. پیشرفت‌های اخیر در مهندسی لایه نازک امکان تولید نانوذرات تنگستات کادمیم به کمک روش‌های سل‌ژل [۷]، هم‌رسوبی [۸]، رسوب لیزرپالسی^۴ [۹]، سونوشیمی^۵ [۱۰]، سولوترمال^۶ [۱۱]، گرمایی^۷ [۱۲] و اسپری پایرولیزیز^۸ [۱۳] را داده است. فرایند سل‌ژل شگردی برای تولید مواد (مواد مرکب^۹) با ویژگی‌های خاص فیزیکی و شیمیایی است [۷]. پیش‌ماده‌های مولکولی در تولید به روش سل‌ژل یکنواختی و همگنی شیمیایی مناسب در فراوردهات را معمولاً تضمین می‌کنند [۷]. بعلاوه فرایند سل‌ژل امکان تولید ترکیبات متفاوت و تغییر طبیعت و غلظت یون‌های آلاینده را به راحتی فراهم می‌کند در

حالی که این امر معمولاً در رشد تک بلور امکان‌پذیر نیست. روش هم‌رسوبی روش ساده، پرکاربرد و مقرون به صرفه برای ساخت نانوذرات در فاز محلول است و امکان تولید نانو ذرات تنگستات کادمیم هم بر پایه استات و هم بر پایه نیترات را فراهم کرده است. از طرف دیگر، روش هم‌رسوبی مشکلات روش سل‌ژل مانند کنترل دشوار واکنش‌های آبکافت و تراکم و پایداری دشوار پیش‌سازهای تنگستن برای سل‌های تنگستات کادمیم به دلیل وابستگی شدید به رطوبت را ندارد. همچنین امکان تولید فراوردهات در دمای محیط را فراهم می‌کند. مرحله نخست، از فرایند سل‌ژل شامل تولید سل کلئیدی کاملاً یکنواخت، با ترکیب شیمیایی مشخص است. افزایش غلظت فاز پراکنده یا فرایندهای آبکافت تولید ساختار ژلی نرم^{۱۰} می‌کنند و تجمع با تبدیل سل به ژل اتفاق می‌افتد. توده‌ها با تبدیل سل به ژل به هم متصل و بزرگ‌تر می‌شوند. غلظت ماده حل‌شونده با حذف تدریجی حلال افزایش می‌یابد. با خشک کردن، ژل به ماده جامد شدید متخلخل (زروژل^{۱۱}) تبدیل می‌شود. در روش هم‌رسوبی با استفاده از پیش‌ماده‌های محلول در آب فراورده نامحلول در آب تولید می‌شود. پس از شستشو و حذف یون‌های ناخالصی، سانتریفیوژ، خشک کردن و پخت فراورده‌ها قابل استفاده هستند.

در این پژوهش به تولید نانو ذرات تنگستات کادمیم با استفاده از دو روش سل‌ژل و هم‌رسوبی می‌پردازیم، سپس اثر روش تولید بر اندازه بلورک‌ها و ذرات، توزیع اندازه ذرات، خلوص، ریخت و میزان کلوخگی با به کارگیری روش‌های مشخصه‌یابی مانند پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، EDXS- map و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تولید نانوپودر

با توجه به اینکه پیش‌ماده‌های حاوی کلرید مانند WCl_6 و $WOCl_4$ نسبت به سایر پیش‌ماده‌های دیگر ارزان‌تر و پایداریتر هستند، همچنین تنگستات سدیم باعث افزودن ناخالصی سدیم به سل می‌شود و حذف آن دشوار است بنابراین جهت تولید نانو پودر تنگستات کادمیم به روش سل‌ژل پیش‌ماده‌های اکسی‌تتراکلرید تنگستن ($WOCl_4$) و نیترات کادمیم ($Cd(NO_3)_2$) با خلوص ۹۹/۹۹٪، حلال پروپانول (۲-پنتان دیون^{۱۲} $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$) و پایدارکننده^{۱۳} $C_5H_8O_4$ استفاده شدند. برای این منظور، مقدار mol ۵ از $WOCl_4$ درون 20 ml پروپانول بر هم‌زن مغناطیسی حل شد. واکنش میان الکل و $WOCl_4$ در معادله ۱ ارائه شده است:

¹ Luminescent

² Stopping power

³ Afterglow

⁴ Pulsed laser deposition

⁵ Sonochemical synthesis

⁶ Solvothermal

⁷ Hydrothermal

⁸ Pyrolysis

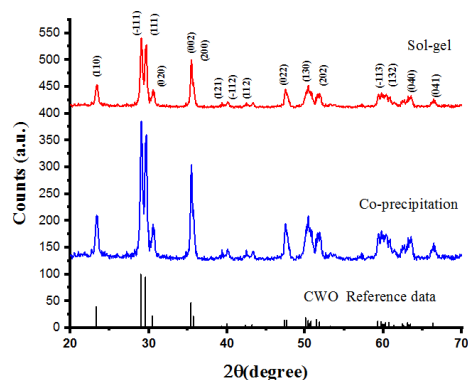
⁹ Composites

¹⁰ Coagulated structure

¹¹ Xerogel

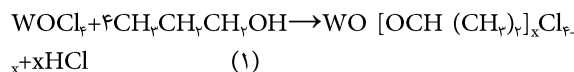
¹² Surfactant

¹³ 2,4-Pentandione

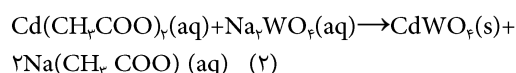


شکل ۲- الگو XRD پودر تنگستات کادمیم تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی به همراه الگو داده مرجع مربوط به تنگستات کادمیم. قله‌های مشاهده شده در شکل ۲ با الگو پراش استاندارد تنگستات کادمیم (JCPDS: ۰۱-۰۸۷-۱۱۱۴) با ساختار منوکلینیک ولفرامیت و گروه فضایی P2/c مطابقت دارند [۴]. هیچ‌گونه قله اضافی مربوط به فازهای اکسیدی (WO_3) یا فازهای ناخالصی در الگوها مشاهده نشد که این امر ناشی از خلوص فراورده‌هاست. در ساختار ولفرامیت هر یون تنگستن توسط دو نوع یون اکسیژن احاطه می‌شود. ۴ یون اکسیژن که نزدیک‌ترین اتم‌های اکسیژن و همسایه‌های درجه اول هستند (نوع اول) و ۲ یون اکسیژن که همسایه‌های دورتر یا درجه دوم هستند (نوع دوم) و در موقعیت هشت وجهی (عدد همسایگی ۶) قرار دارند. مجموعه اتم‌های اکسیژن و تنگستن تشکیل

کمپلکس مولکولی WO_4^{6-} را می‌دهند. قله‌های مربوط به نمونه حاصل از روش هم‌رسوبی دارای شدت بیشتر و باریک‌تری نسبت به نمونه حاصل از روش سل-ژل بودند که نشان‌دهنده بلورینگی بیشتر نمونه‌های هم‌رسوبی نسبت به سل-ژل است. با استفاده از فرمول شرر و داده‌های $FWHM^1$ متوسط اندازه بلورکها برای هم‌رسوبی ۳۲ nm و سل-ژل ۳۰ nm تخمین زده شد. سایر پارامترهای ساختاری نمونه در هر دو روش تولید محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده‌اند.



کلرید هیدروژن (فراورده جانبی واکنش) سبب کاهش pH سل، طولانی شدن زمان تولید ژل و نیز تولید کلرید بعنوان ناخالصی در نمونه CWO پس از فرایند کلسیناسیون می‌شود. کلرید هیدروژن در سل سبب تشکیل کلرید کادمیم بلوری به محض افزودن نیترات کادمیم در حین آماده‌سازی سل و در نتیجه تولید سل شیری رنگ ناپایدار می‌شود [۱۴]. ۵ mol نیترات کادمیم $Cd(NO_3)_2$ به عنوان پیش‌ماده دوم به فراورده بالا افزوده شد. در نهایت به منظور جلوگیری از ایجاد رسوب و افزایش پایداری سل حدود ۰/۵ ml پایدارکننده ۲ و ۴- پنتان دیون به نمونه افزوده شد. پس از ۲۰ min اختلاط بر هم‌زن، نمونه به مدت ۲h در دمای $60^\circ C$ خشک شد. سپس، به مدت ۴h با نرخ $3^\circ C/min$ در دمای $600^\circ C$ در کوره الکتریکی کلسینه و در هاون ساییده و خرد شدند. تولید پودر تنگستات کادمیم به روش هم‌رسوبی با استفاده از پیش ماده کادمیم استات دی‌هیدرات $(Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ انجام شد. برای این منظور ۱ mol تنگستات سدیم (Na_2WO_4) و ۱ mol کادمیم استات دی‌هیدرات (خلوص ۹۹/۹۹٪) به صورت جداگانه، در دمای اتاق، در ۵۰ ml آب دوبار تقطیر بر هم‌زن حل شدند. محلول تنگستن به آرامی به محلول کادمیم که با یک هم‌زن مغناطیسی در حال مخلوط شدن است در دمای اتاق افزوده شد. واکنش میان استات کادمیم و تنگستات سدیم در معادله ۲ ارائه شده است.



رسوب سفید رنگ با سانتریفیوژ با آب دوبار تقطیر و اتانول (C_2H_5OH) شسته شد؛ به مدت ۲۴ ساعت در $80^\circ C$ خشک و به مدت ۳ ساعت درون کوره الکتریکی در $600^\circ C$ نگهداری شد.

۲-۲- شناسایی نمونه‌ها

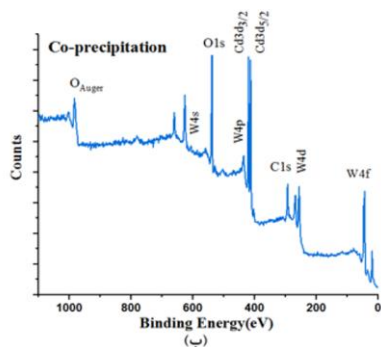
در کار حاضر دستگاه XRD مدل Bruker D8 diffractometer با استفاده از تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) به منظور مشخصه‌یابی، بررسی خلوص پودرها و اندازه بلورکها با استفاده از روش ریتولد و فرمول شرر مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اطمینان از حضور عناصر اصلی، تشکیل فراورده‌ها و خلوص آنها از دستگاه XPS مدل Thermo Scientific K-Alpha استفاده شد. اندازه و توزیع اندازه ذرات با بررسی تصاویر SEM و TEM حاصل از دستگاه‌های MIRA3TESCAN و Philips CM120 مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

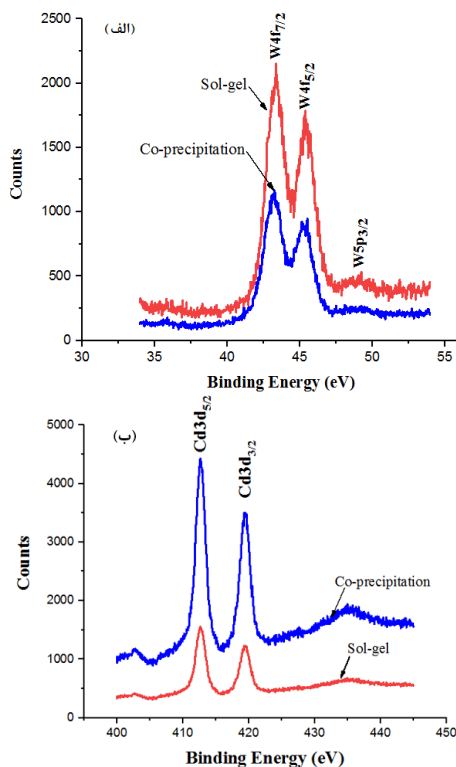
نتایج پراش پرتو ایکس برای هر دو پودر تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی در شکل ۲ ارائه شده‌اند.

¹ Full-width at half maximum



شکل ۳- طیف فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) تنگستات کادمیم تولید شده به روش (الف)، سل-ژل (ب)، هم‌رسوبی.

از طرفی مشخصه Na1s در حوالی ۱۰۷۰ eV در نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل قابل مشاهده است و دلالت بر وجود ناخالصی سدیم در نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل است. شدت قله Cd3d در روش هم‌رسوبی نسبت به روش سل-ژل بیشتر است. همچنین، امکان تشخیص دو قله Cd3d_{5/2} و Cd3d_{3/2} از یکدیگر در روش هم‌رسوبی وجود دارد. این در حالی است که شدت قله‌های W4f و O1s در نمونه‌های سل-ژل بیشتر از هم‌رسوبی است. در شکل ۴ (الف، ب و ج) تصاویر قله‌های مربوط به W4f_{5/2}، W4f_{3/2}، Cd3d_{5/2}، Cd3d_{3/2}، W4f_{5/2}، W4f_{3/2} و W4d_{5/2} در نانوپودرهای تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی که ناشی از جفت شدگی اسپین-اوربیتالی در اوربیتال‌های f، p و d هستند [۱۸] ارائه شده‌اند.



جدول ۱- اندازه بلورکها و کرنش حاصل از روش ریتولد و شرر برای نانوپودرهای تولید شده.

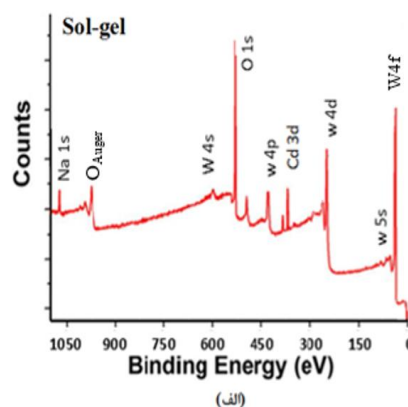
روش تولید	سل-ژل	هم‌رسوبی
a(Å)	۴/۹۸	۵/۰۳
b(Å)	۵/۰۵	۵/۰۷
c(Å)	۵/۷۶	۵/۸۶
α (deg)	۹۰	۹۰
β (deg)	۹۰	۹۰
γ (deg)	۹۳/۲۱	۹۱/۴۷
V(Å) ^۳	۱۵۰	۱۴۹/۵۷
D(nm)	۳۰	۳۲
$\varepsilon^{*1.0-3}$	۴/۵	۴

اندازه بلورکها در هر دو روش برابر هستند. مقادیر پارامترهای شبکه محاسبه شده برای نانوذرات تولید شده به روش هم‌رسوبی و سل-ژل با مقادیر محاسبه شده در مقالات پیشین همخوانی خوبی دارند [۸ و ۱۵].

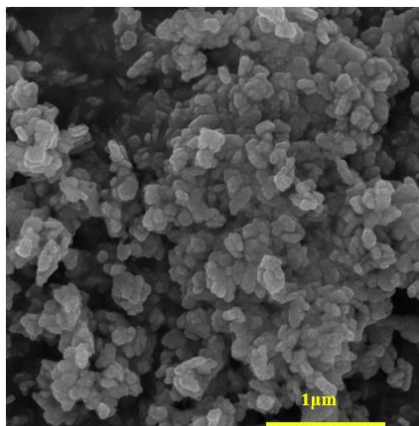
۳-۲- طیف نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

پیوندها و حالات شیمیایی عناصر موجود در سطح نانوپودرهای تولید شده با آنالیز XPS بررسی شدند. نتایج در شکل ۳ ارائه شده‌اند.

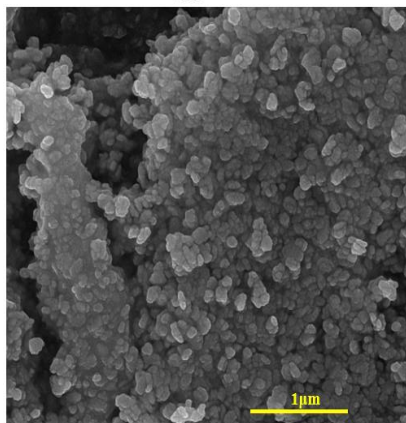
فرایند تنظیم^۱ با متناسب کردن قله کربن (C1s) در ۲۹۲/۴ eV انجام شد. قله‌های مربوط به حالات Cd3d_{5/2} و Cd3d_{3/2} در حوالی انرژی‌های بستگی ۴۱۱ eV و ۴۲۰ eV، حالات W4f، W4p، W4d، W5s و W5p در حوالی ۴۰ eV، ۷۵ eV، ۲۵۶/۵ eV، ۴۳۵ eV و ۶۰۵ eV و O1s و اکسیژن اوژر در حوالی ۵۳۷ eV و ۹۸۴/۳ eV [۱۷] در نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی مشاهده شدند.



^۱ Calibration



الف

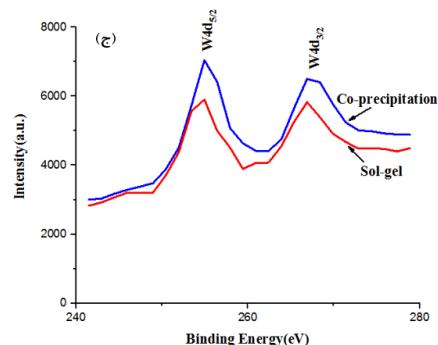


2

شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تنگستات کادمیم تولید شده به روش (الف). سل-ژل (ب). هم‌رسوبی.

متوسط اندازه ذرات تولید شده به روش هم‌رسوبی و سل-ژل به ترتیب ۶۲nm و ۱۰۰nm است. ذرات در روش سل-ژل درشت-ترند بنابراین کلوخگی و توده شدگی کمتری نسبت به روش هم‌رسوبی دارند. در حالی که در روش هم‌رسوبی ذرات به صورت توده‌هایی^۱ جداناپذیر از یکدیگر هستند.

توزیع اندازه ذرات حاصل از روش سل ژل و هم‌رسوبی با استفاده از بررسی نتایج TEM در شکل ۶ ارائه شده است.



شکل ۴- طیف فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) تنگستات کادمیم تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی برای قله‌های: (الف). $W4f_{5/2}$, $W4f_{3/2}$

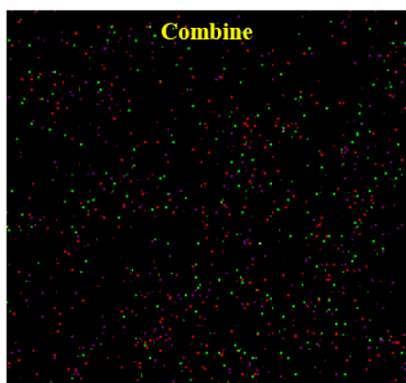
$W_{\psi p_{3/2}}$, $W_{\psi d_{5/2}}$, $W_{\psi d_{3/2}}$, $W_{\psi d_{1/2}}$ و $W_{\psi p_{1/2}}$.

با توجه به شکل ۴ (الف)، قله‌های دوگانه $Wf_{5/2}$ و $Wf_{7/2}$ در طیف XPS نانوپودرهای سنتز شده به روش‌های سل‌ژل و هم‌رسوبی قابل مشاهده هستند شدت قله‌ها در روش سل‌ژل بیشتر است. نسبت قله‌ها در روش سل‌ژل و هم‌رسوبی به ترتیب $0/78$ و $0/81$ است. با توجه به موقعیت قله‌های $Wf_{5/2}$ و $Wf_{7/2}$ در روش سل‌ژل و هم‌رسوبی در انرژی‌های بستگی $44/58\text{eV}$ ، $42/39$ و $45/53$ و $42/27$ است. قله $Wf_{7/2}$ مربوط به تنگستن فلزی نیست زیرا تنگستن فلزی در انرژی‌های بستگی کمتری ($31-32\text{eV}$) اتفاق می‌افتد [۱۹]. با توجه به اینکه موقعیت قله‌ها در حالت‌های اکسیدی W^{+6} ، W^{+5} و W^{+6} به ترتیب به 31eV ، $32/34\text{eV}$ و $34/5$ و $37/7\text{eV}$ ، $35/6$ نزدیک است [۱۹ و ۲۰] می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تنگستن در نمونه‌های سنتز شده دارای حالت اکسیدی W^{+6} است. موقعیت قله $Wp_{7/2}$ در نمونه‌های سنتز شده در حوالی 48eV قرار دارد که با مقادیر ذکر شده در مقالات دیگر همخوانی دارد [۲۱]. با توجه به شکل ۴ (ب) شدت قله‌های $Cd_{3d_{5/2}}$ و $Cd_{3d_{7/2}}$ که در انرژی‌های بستگی $419/4\text{eV}$ و $412/7$ قرار دارند، در نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی بیشتر از روش سل‌ژل است. با توجه به شکل ۴ (ج) قله‌های $Wf_{d_{3/2}}$ و $Wf_{d_{5/2}}$ در انرژی‌های بستگی 266eV و 254 قرار دارند که با نتایج ارائه شده در مقالات دیگر همخوانی دارند [۱۶].

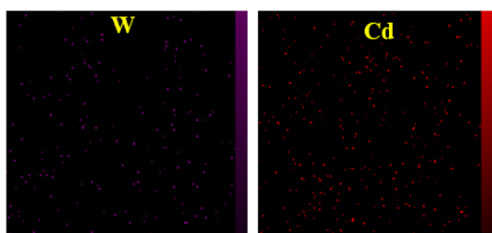
۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و (TEM)

برای بررسی‌های ریخت‌شناسی و نحوه توزیع ذرات میزان توده شدگی در نانوپودرها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۵).

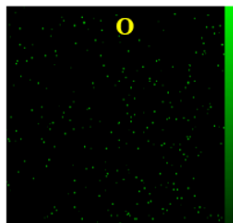
وسیع تر ۱۰۰-۰ nm است. همانگونه که در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود اغلب ذرات در روش هم‌رسوبی کلوخه ای شده‌اند. در حالی که در روش سل-ژل اندازه ذرات بزرگ‌تر و میزان توده شدگی بسیار کمتر است. با توجه به شکل ۶ (الف) توزیع اندازه ذرات در روش سل-ژل یکنواخت‌تر است (ذرات اغلب در یک اندازه هستند). ریخت و شکل ذرات در روش هم‌رسوبی نامنظم و در سل-ژل منظم با حالت کشیده هستند. در شکل ۷ تصویر EDXS و Mapping elemental از عناصر موجود در نانو ذرات تنگستات کادمیم ارائه شده است.



(الف)



(ج)

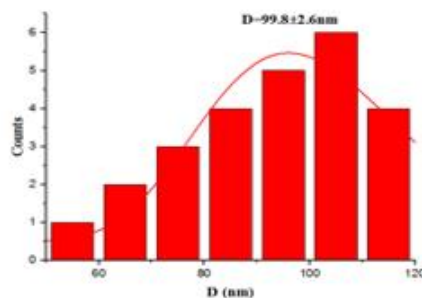
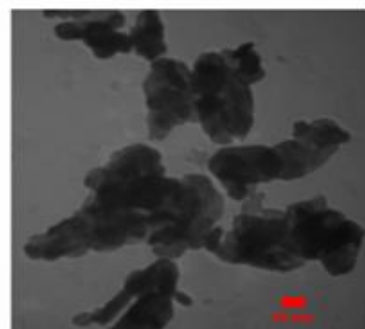


(د)

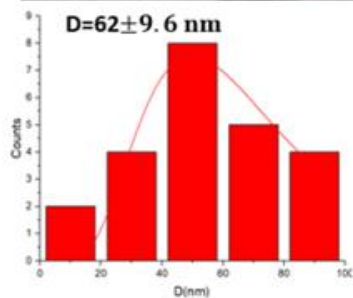
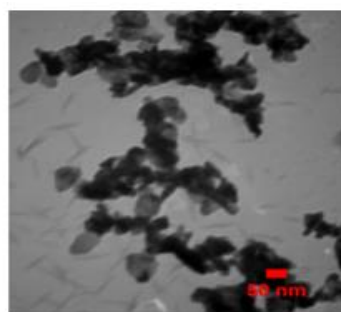
شکل ۷- تصویر EDXS-map نانو ذرات تنگستات کادمیم (الف) ترکیب اتمها، (ب) کادمیم، (ج) تنگستن و (د) اکسیژن. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، عناصر کادمیم، تنگستن و اکسیژن در ساختار توزیع یکنواختی داشته‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات تنگستات کادمیم به روش سل-ژل و هم‌رسوبی تولید شدند. ویژگی‌های ساختاری، خلوص، ریخت-شناسی، جهتگیری ذرات، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات با استفاده از روش‌های مشخصه‌یابی XRD، XPS، SEM و TEM بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که تیزی و شدت قله‌های XRD در نانو ذرات تولید شده به روش هم‌رسوبی بیشتر بوده که دلالت بر میزان بلورینگی بیشتر و



(الف)



(ب)

شکل ۶. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و توزیع اندازه ذرات در روش سل ژل (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و توزیع اندازه ذرات در روش هم‌رسوبی.

همانگونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در روش سل ژل متوسط اندازه ذرات درشت تر ۱۰۰ nm و توزیع اندازه ذرات در محدوده باریکتر ۵۰-۱۲۰ nm است. در روش هم‌رسوبی متوسط اندازه ذرات ۶۲ nm و توزیع اندازه ذرات در محدوده

[10] S. Mostafa Hosseinpour-Mashkani, A. Sobhani-Nasab, *Mater. Sci: Mater Electron.* 27, 3240-3244, (2016).

[11] L. Li, J. Xu, M. Mao, X. Li, S. Zhao, Z. Liu, Y. Li, *Applied Surface Science*, 481, 692-701, (2019).

[12] F. Rao, C. Qin, J. Zhong, J. Li, *Ceramics International*, 47, 26572-26578, (2021).

[13] Z. Lou, J. Hao, M. Cocivera, *luminescence*, 99, 349-354, (2002).

[14] H.M. Shang, M. Bliss, S. Heald, T.K. Sham, F. Heigl, G.Z. Cao, *materials research*, 22, 1527-1536, (2007).

[15] D. L. Shruthi, A. J. Reddy, G. N. A. Kumar, C. K. Jayasankar, R.H. Krishna *Materials Research Express*, 6.12, 125053, (2019).

[16] D.J. Morgan, *Surface Science Spectra*, *Surface Science Spectra* 25.1, 0140021-10, (2018).

[17] Y. Meng, Y. Gao, K. Chen, J. Lu, F. Xian, L. Xu, G. Zheng, *Optik*, 244, 167515, (2021).

[18] R. F. Londoño-Menjura, R. Ospina, D. Escobar, J. H. Quintero, J. J. Olaya, E. Restrepo-Parra, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29.8, 5203-5213, (2020).

[19] R.F.Londoño-Menjura, R.Ospina, D.Escobar, J. H. Quintero, J. J. Olaya, A. Mello, E. Restrepo-Parra, *Applied Surface Science*, 427, 1096-1104, (2018).

[20] I. Matolinova, M. Gillet, E. Gillet, V. Matolin, *Nanotechnology*, 20.44, 445604, (2009).

[21] F. Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y. T. Tao, W. H. Zhang, S. H. Chen, H. Meng, J. Chen, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 185, 112-118, (2012).

عیوب کمتر دارد. اندازه بلورکها با استفاده از روش شرر برای نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل و هم‌رسوبی معادل ۳۰ و ۳۲ nm بود. نتایج XPS نشان می‌دهد که خلوص فراوردهات در روش هم‌رسوبی بیشتر است. بررسی تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات در نمونه‌های تولید شده به روش هم‌رسوبی کوچکتر از سل-ژل است و در نمونه‌های هم‌رسوبی توده‌ای شدن جدایی ناپذیر رخ داده است. همچنین توزیع اندازه ذرات در روش سل-ژل باریکتر است. نتایج TEM توزیع وسیع اندازه ذرات را در نمونه‌های تولید شده به روش هم‌رسوبی نشان داد. روابط میان اندازه بلورک‌های محاسبه شده با استفاده از روش شرر و اندازه ذرات بدست آمده از تصاویر SEM با یکدیگر مطابقت دارند.

۵-قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی بنیاد محترم ملی نخبگان کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۶- منابع

[1] RL. Kohale, VB. Pawade, SJ. Dhoble, AH. Deshmukh, *Woodhead Publishing*, (2020).

[2] A. M. Kaczmarek, R. Van Deun, *Chemical Society Reviews*, 42, 8835-8848, (2013).

[3] P. Yadav, PD. Bhuyan, SK. Rout, Y. Sonvane, *Materials Today Communications*, 25, 101417, (2020).

[4] C. Zhang, L. Wang, F. Yuan, R. Meng, J. Chen, W. Hou, H. Zhu, *Applied Surface Science*, 534, 147544, (2020).

[5] Z. Lin, S. Lv, Z. Yang, J. Qiu, S. Zhou, *Advanced Science*, Wiley Online library, 2102439, (2021).

[6] H. Hao-Yang, X. Hai-Ping, H. Jian-Xu, Z. Yue-Pin, J. Hao-Chuan, C. Hong-Bing, *Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd*, 22, 0278040-5, (2013).

[7] L. Nadaraia; N. Jalabadze; R. Chedia; M. Antadze, L. Khundadze, 57, 1370-1376, (2010).

[8] H. Ziluei, M. Mojtahedzadeh Larijani, R. Azimirad, *International Journal of Radiation Research*, 15, 425-430, (2017).

[9] M. Kodu, T. Avarmaa, R. Jaaniso, K. Leemets, H. Mändar, V. Nagirnyi, *Superlattices and Microstructures*, 98, 18-28, (2016).

Synthesis of CdWO_4 nanoparticles by sol-gel and co-precipitation methods and study of their morphologies

Nooshin Heydarian Dehkordi^{1,*}, Morteza Raeisi^{2,3}, Sanaz Alamdari⁴

1- Department of Nanotechnology, Faculty of New Science and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran

2- Department of Physics, Faculty of Science, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

3- Nanotechnology Research Institute, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

4- Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran

Abstract:

In this research, cadmium tungstate (CWO) nanoparticles were produced in two simple and low cost methods: sol-gel and co-precipitation. Morphological studies and characterization analyzes by XRD, SEM, and TEM showed that the size of crystallites in sol-gel and co-precipitation methods was approximately equal (30 and 32 nm); sol-gel method produces larger nanoparticles (100 nm) with a more uniform distribution; the co-precipitation method produces smaller nanoparticles (62 nm) with a wider distribution; the aggregation rate in the co-precipitation method was higher than the sol-gel method. The characteristic of s1Na at 1070 eV in the XPS results of sol-gel nanoparticles along with the peaks of the main elements of cadmium tungstate such as Cd3d, W4f, and O1s at around 415, 40, and 537eV indicated that higher particle purity in the co-precipitation method. EDXS-map shows the uniform presence and distribution of atoms in nanoparticles, so both methods can be good methods for producing CWO nanoparticles with suitable structural properties for use in various fields, including the fabrication of photovoltaic and scintillator components.

Keywords: Cadmium tungstate, Morphology, Sol-gel, Co-precipitation