

سنتز نانوذرات $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آن

بهلکه، لاله؛ لطفی اوریمی، رحیم؛ خندان فدافان، حسن

گروه فیزیک، دانشگاه گلستان، گرگان

چکیده

در این پژوهش نانوذرات $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ به ازای مقادیر مختلف X به روش مایکروویو سنتز و در دمای 250°C تحت بازپخت قرار گرفته‌اند. خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات با استفاده از آزمون‌های طیف سنجی $UV\text{-}Vis$ و XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان می‌دهد نمونه‌های اولیه چند فازی هستند که در اثر بازپخت از تعداد فازها کاسته شده است. این نانوذرات به ازای $X=0$ سولفید مس و به ازای $X=1$ سولفید نقره می‌باشد که اندازه‌های آن‌ها از طریق XRD به ترتیب 55.44 nm و 42.12 nm به دست آمد، اندازه‌ی نمونه‌های بازپخت نشده نیز با افزایش X از 0.1 تا 0.5 افزایش و شکاف انرژی کاهش پیدا می‌کند و برای مقادیر $X > 0.5$ به دلیل تعویض جای اتمهای میزبان و مهمان این روند معکوس می‌گردد. در طیف جذب نمونه‌های بازپخت نشده، با افزایش میزان نقره قله‌ی جذب به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جا به جا می‌شود. اندازه‌ی نانوذرات نیز در تصویر TEM در محدوده‌ی 40 nm تا 60 nm تخمین زده شد.

Synthesis of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ Nanoparticles and Study of Structural and Optical Properties

Bahalkeh, Laleh; Lotfi Orimi, Rahim; Khandan Fadafan, Hassan

Department of Physics, Golestan University, Gorgan

Abstract

In this article, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ nanoparticles were synthesized by microwave assisted heating method. Optical and structural properties of nanoparticles were studied by $UV\text{-}Vis$ spectrum, X-Ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The XRD results shows that the nanoparticles are multi-phase which phases were reduced by annealing. The size of copper sulfide and silver sulfide nanoparticles ($X=0, 1$) was estimated 55.44 nm and 42.12 nm from XRD results, respectively. It has also be seen that size of particles have increased with increasing X value (in range of 0.1 to 0.5) and the band gap values have decreased. The absorption peak of nanoparticles with increasing X value was shifted towards larger wavelengths. The nanoparticles size was estimated in range of $40\text{-}60\text{ nm}$ in TEM image.

PACS No. 78

سولفید مس و سولفید نقره و ترکیب سه‌تایی $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ ، به منظور بدست آوردن یک مقدار بهینه از X ، برای دستیابی به خواص ساختاری و اپتیکی مناسب به ازای 0.1 ، 0.5 ، 0.75 ، 0.2 ، 0.5 و 0.75 به روش مایکروویو [۵] سنتز شده‌اند.

روش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش، پودر گوگرد، نیترات مس $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات نقره (AgNO_3) ، اکریل آمید و اتیلن

مقدمه

نانوذرات سولفید مس و سولفید نقره از مهمترین نیمرساناها هستند که دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله سلول‌های خورشیدی [۱ و ۲] و سوئیچ‌های نانو مقیاس [۳] می‌باشند. امروزه ترکیبات نیمرسانای سه‌تایی بسیاری مورد مطالعه‌ی محققین قرار گرفته است، در این میان $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ ترکیبی است که کمتر به آن پرداخته شده است [۴]. در این پژوهش نانوذرات

فاز Cu_2S کاملاً حذف گردیده است. در نمونه‌ی $X=0/75$ نیز پیک‌های جدید فاز Ag_2S ظاهر شده‌اند.

به منظور کاهش فازهای ثانوی، نمونه‌های $0/75$ ، $0/5$ ، $0/2$ ، $0/1$ در دمای 250°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز آرگون بازپخت شده‌اند. طیف XRD نمونه‌های بازپخت شده در شکل ۲، نشان‌دهنده‌ی حذف فاز CuS در نمونه‌های $0/2$ ، $0/1$ می‌باشد، ساختار بلوری Cu_2S در نمونه $X=0/1$ اورتورومبیک و در نمونه $X=0/2$ مونوکلینیک است. طیف نمونه‌ی $X=0/5$ به وضوح نشان‌دهنده‌ی تک فازی بودن نمونه و تشکیل فاز CuAgS با ساختار بلوری اورتورومبیک می‌باشد. در نمونه‌ی $X=0/75$ نیز تنها فاز $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{S}$ با ساختار بلوری تتراگونال ظاهر شده است. نتایج نشان‌دهنده‌ی این است که دمای 250°C دمایی بهینه برای نمونه‌های $0/75$ و $0/5$ می‌باشد. بازپخت نمونه‌ی $X=0/1$ منجر به تشکیل فازهای ناخواسته‌ی Cu_2O و CuSO_4 شده است که می‌تواند به دلیل نفوذ اکسیژن به محیط بازپخت باشد. اندازه‌ی نمونه‌ها با استفاده از نتایج حاصل از طیف XRD و رابطه‌ی شرر (۱) تعیین شد [۶]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای بلندترین قله در نیمه پهنه (FWHM) و θ زاویه‌ی براگ است. فاز بلوری غالب و اندازه‌ی تقریبی نمونه‌ها در جدول ۲ داده شده است.

جدول ۲: اندازه و فاز بلوری غالب نانوذرات بدون بازپخت و بازپخت شده

مقدار X	بدون بازپخت		بازپخت در دمای 250°C	
	فاز تشکیل شده	اندازه (nm)	فاز تشکیل شده	اندازه (nm)
۰	Cu_2S CuS	۵۵/۴۴	----	----
۰/۱	Cu_2S CuS CuAgS	۴۵/۸۹	Cu_2S CuAgS	۴۶/۰۴
۰/۲	Cu_2S CuS CuAgS	۴۶/۹۸	Cu_2S CuAgS	۵۴/۱۴
۰/۵	CuS $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{S}$ $\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{1.2}\text{S}$	۵۱/۳۳	CuAgS	۴۷/۱۴
۰/۷۵	CuS $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{S}$ Ag_2S	۳۳/۷۲	$\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{S}$	۳۹/۲۶
۱	Ag_2S	۴۲/۱۲	----	----

گلیکول می‌باشد. به منظور سنتز نانوذرات $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$ با مقادیر مختلف X ، $1/7$ گرم اکریل آمید، $0/77$ گرم پودر گوگرد و مقادیر مورد نیاز از نیترات مس و نیترات نقره را در 300°C اتیلن گلیکول حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم می‌زنیم تا محلول یکنواختی حاصل شود، پس از آن محلول را در دستگاه میکروویو با توان 400 وات و دمای 190°C به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌دهیم. مقادیر مورد استفاده‌ی نیترات مس و نیترات نقره در جدول ۱ داده شده است. محلول حاصل پس از جداسازی توسط سانتریفیوژ، سه بار با اتانول شسته و سپس با استفاده از دسی‌کاتور خلأ خشک گردید. به منظور بررسی اثر دما، نانوذرات به ازای مقادیر $0/75$ ، $0/5$ ، $0/2$ ، $0/1$ ، $X=0/1$ در دمای 250°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت بازپخت قرار گرفتند. خواص نانوذرات حاصل، با دستگاه‌های XRD آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد دانشگاه دامغان، TEM مؤسسه‌ی تحقیقاتی پرتو پراش و UV-Vis دانشگاه گلستان مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱: مقادیر نیترات مس و نیترات نقره (بر حسب گرم) مورد استفاده در

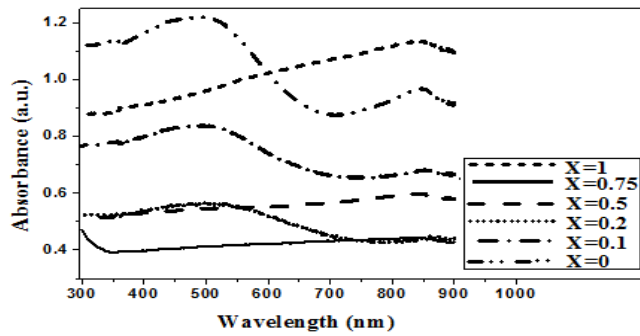
سنتز نانوذرات $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{S}$

مقدار X	۰	۰/۱	۰/۲	۰/۵	۰/۷۵	۱
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	۵/۸	۵/۲۲	۴/۶۴	۲/۹	۱/۴۵	۰
AgNO_3	۰	۰/۴۱	۰/۸۱	۲/۰۴	۳/۰۵	۴/۰۷

بحث و بررسی

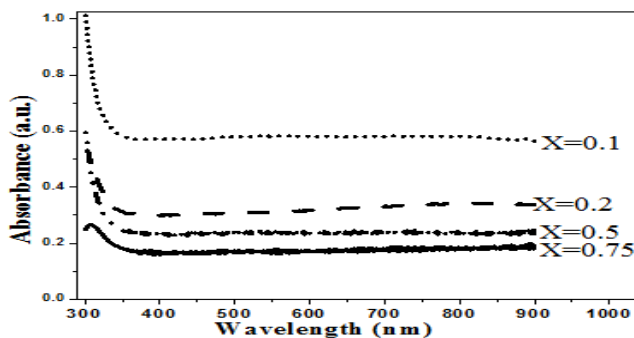
از طیف پراش پرتو ایکس برای تعیین فاز و ساختار بلوری نانوذرات و همچنین اندازه‌ی آن‌ها استفاده گردید. شکل ۱ طیف XRD نمونه‌های بازپخت نشده را نشان می‌دهد، فازهای تشکیل شده به ازای هر X و برخی از شاخص‌های میلر آن‌ها در شکل مشخص شده است. با توجه به شکل در نمونه‌ی $X=0$ (سولفید مس) فازهای Cu_2S و CuS با ساختار بلوری هگزاگونال و در نمونه‌ی $X=1$ (سولفید نقره) فاز Ag_2S با ساختار بلوری مونوکلینیک تشکیل شده است. در نمونه‌های $0/2$ ، $0/1$ ، $X=0/1$ از شدت پیک‌های Cu_2S و CuS کاسته شده و پیک‌های کوچکی مربوط به فاز CuAgS با ساختار بلوری اورتورومبیک ظاهر شده است، به طوری که در نمونه‌ی $X=0/5$ پیک‌های مربوط به

موج ۳۰۰ nm شیب ملایمی را نشان می‌دهد به طوری که در نمونه‌ی $X=1$ این شیب تندتر شده و قله‌ی جذب کوچکی در حدود طول موج ۸۵۰ nm ظاهر شده است. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش میزان نقره، قله‌ی جذب به سمت طول موج‌های بزرگتر جا به جا می‌شود.



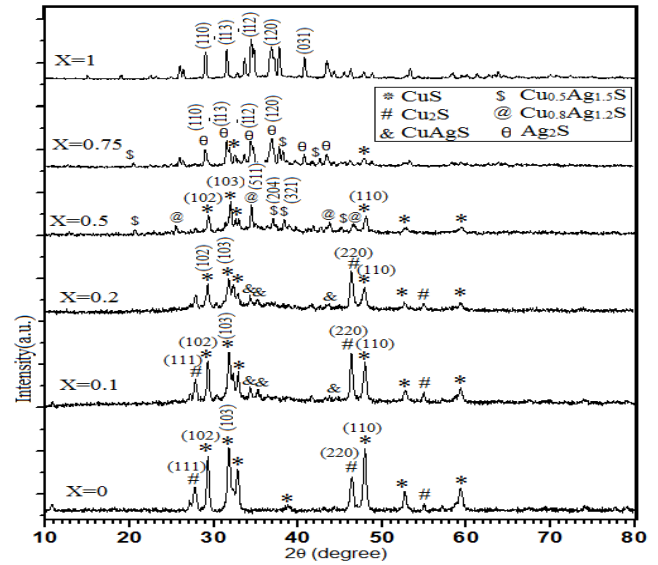
شکل ۳: نمودار جذب بر حسب طول موج نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ بدون بازپخت

شکل ۴ نمودار جذب نمونه‌های بازپخت شده را نشان می‌دهد. با توجه به این‌که نمونه‌های بازپخت شده فازهای کمتری دارند، روند تغییرات هر چهار نمونه تقریباً مشابه می‌باشد. همه‌ی نمونه‌ها در محدوده‌ی طول موج ۳۵۰ nm تا ۹۰۰ nm هیچ قله‌ی جذبی ندارند، اما میزان جذب در حدود طول موج ۳۵۰ nm افزایش چشمگیری دارد.

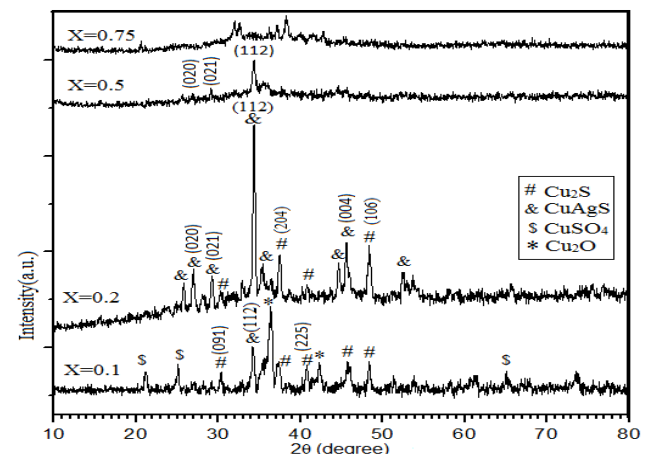


شکل ۴: نمودار جذب نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ بازپخت شده بر حسب طول موج

برای محاسبه‌ی مقدار شکاف انرژی مستقیم نمونه‌ها با استفاده از طیف جذب UV-Vis از رابطه‌ی (۲) استفاده شد [۸]:

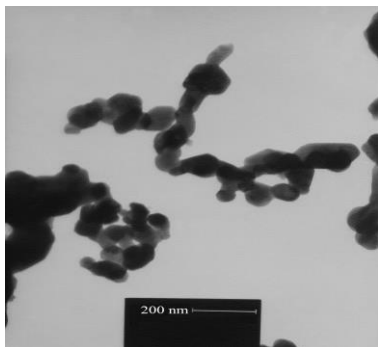


شکل ۱: طیف XRD نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ بدون بازپخت



شکل ۲: طیف XRD نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ بازپخت شده

به منظور بررسی جذب اپتیکی و تعیین شکاف انرژی، طیف جذبی UV-Vis نمونه‌های مختلف تهیه شد. نمودار جذب نمونه‌های بدون بازپخت بر حسب طول موج در محدوده‌ی طول موج ۳۰۰ nm تا ۹۰۰ nm، در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، برای نمونه‌ی $X=0$ دو قله‌ی جذب در طول موج‌های ۵۰۰ nm و ۸۵۰ nm مشاهده می‌شود که می‌توان قله‌ی اول را به فاز Cu_2S و قله‌ی دوم را به فاز CuS نسبت داد [۷]. در نمونه‌های $X=0/2$ و $X=0/1$ از جذب نمونه‌ها نسبت به سولفید مس کاسته شده است. منحنی جذب نمونه‌های $X=0/5$ و $X=0/75$ از طول



شکل ۶: تصویر TEM نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ به ازای $X=0.1$

نتیجه گیری

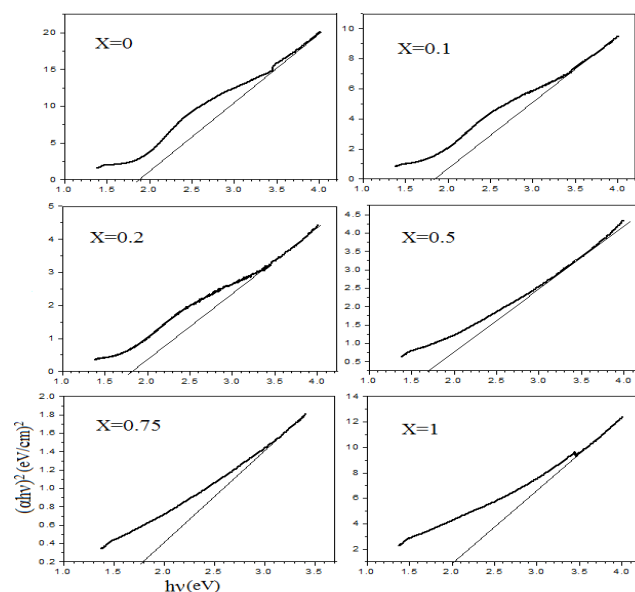
در این پژوهش نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ به ازای مقادیر ۰، ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲، ۰/۱، ۰، به روش مایکروویو تهیه شده است. نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوذرات حاصل چند فاز هستند به طوری که با بازیخت نمونه‌ها در دمای $250^\circ C$ می‌توان تعداد فازهای تشکیل شده را کاهش داد، همچنین اندازه‌ی نمونه‌های بازیخت نشده با افزایش X از ۰/۱ تا ۰/۵ افزایش پیدا می‌کند. نمودار جذب نمونه‌های بازیخت نشده نشان می‌دهد که قله‌ی جذب با افزایش میزان نقره به سمت طول موج‌های بزرگتر جا به جا می‌شود. اندازه‌ی نانوذرات نیز با استفاده از تصویر TEM در محدوده‌ی nm ۶۰-۴۰ تخمین زده شد.

مرجع‌ها

- [۱] A. Tubtimtae, K. L. Wu, H. Y. Tung, M. W. Lee and G. J. Wang; "Ag₂S Quantum Dot-Sensitized Solar Cells"; *Electrochemistry Communications* **12**, (2010) 1158-1160.
- [۲] M. C. Lin and M. W. Lee; "Cu_{2-x}S Quantum Dot-Sensitized Solar Cells"; *Electrochemistry Communications* **13**, (2011) 1376-1378.
- [۳] S. Kaeriyama, T. Sakamoto, H. Sunamura, M. Mizuno, H. Kawaura, T. Hasegawa, K. Terabe, T. Nakayama and M. Aono; "A Nonvolatile Programmable Solid-Electrolyte Nanometer Switch"; *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **40**, No. 1 (2005) 168-176.
- [۴] H. Zhu, C. Lian, D. Wu; "Room-Temperature Synthesis of (Ag,Cu)₂S Hollow Spheres by Cation Exchange and their Optical Properties"; *Materials Chemistry and Physics* **127**, (2011) 24-27.
- [۵] J. F. Zhu, Y. J. Zhu, M. G. Ma, L. X. Yang and L. Gao; "Simultaneous and Rapid Microwave Synthesis of Polyacrylamide-Metal Sulfide (Ag₂S, Cu₂S, HgS) Nanocomposites"; *Journal of Physical Chemistry* **111**, (2007) 3920-3926.
- [۶] A. Guinier; "X-Ray Diffraction", San Francisco; Freeman Press. (1963).
- [۷] H. T. Boey, W. L. Tan, N. H. H. Abu Bakar, M. Abu Bakar and J. Ismail; "Formation and Morphology of Colloidal Chitosan-Stabilized Copper Sulfides"; *Journal of Physical Science* **18(1)**, (2007) 87-101.
- [۸] J. Tauc and A. Menth; "State in the Gap"; *Journal of Non-Crystalline Solids* **8-10**, (1972) 569-585.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

که در آن hv انرژی فوتون، A مقداری ثابت و α ضریب جذب است. در شکل ۵ نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب انرژی فوتون (hv) برای نمونه‌های بدون بازیخت رسم شده است، نقطه‌ی تقاطع امتداد قسمت خطی نمودار با محور انرژی (hv)، شکاف انرژی مربوط به هر نمونه را مشخص می‌کند. اندازه‌ی شکاف انرژی نمونه‌های بدون بازیخت در جدول ۳ آمده است.



شکل ۵: نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب hv برای نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$

جدول ۳: مقادیر شکاف انرژی نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ برای مقادیر مختلف X

مقدار X	۰	۰/۱	۰/۲	۰/۵	۰/۷۵	۱
E_g (eV)	۱/۹	۱/۸۵	۱/۸	۱/۷	۱/۸	۲

با توجه به این که شعاع یونی نقره بزرگتر از شعاع یونی مس است، اگر جانشینی یون‌ها در نانوذرات $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ انجام شود در این صورت با افزایش نقره تا $X=0.5$ اندازه‌ی نانوذرات افزایش می‌یابد و در نتیجه شکاف انرژی کوچک‌تر خواهد شد، ولی برای مقادیر $X > 0.5$ به دلیل تعویض جای اتم‌های میزبان و مهمان این روند معکوس می‌گردد.

شکل ۶ تصویر TEM نمونه‌ی $X=0.1$ را نشان می‌دهد. با توجه شکل اندازه‌ی نانوذرات در محدوده‌ی nm ۶۰-۴۰ تخمین زده شد که با نتایج حاصل از رابطه‌ی شرر تقریباً سازگار می‌باشد.