Archive of SID

مجله علمی پژوهشی «علوم و فناوری‌های پدافند غیرعامل»
سال چهارم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۲؛ ص ۱۹۸-۱۹۳

سنتز و مشخصه‌یابی نیمه هادی نانو ذرات سولفید سرب با روش اپتیکی

پرویز بروجردیان[۱*]، سیده اکرم میره‌ای[۲]

۱- استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۲- کارشناس ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم

(دریافت: ۹۱/۱۲/۰۷، پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۵)

چکیده

در این مقاله به سنتز و مشخصه‌یابی خصوصیات نانوساختاری یکی از نیمه هادی‌های مهم حسگری که در موضوع آشکارسازی، تشخیص و شناسایی کارایی بالایی دارد، پرداخته شده است. در این تحقیق با استفاده از روش شیمی‌تر و به‌کارگیری یک عامل مهارکننده (۲- مرکاپتواتانول)، نانوذرات سولفید سرب سنتز گردید. بررسی خواصی از قبیل ساختار بلوری، اپتیکی، مورفولوژی (شکل) و اندازه نانو ذرات سولفید سرب توسط پراش اشعه X، اسپکتروسکوپی جذب مرئی- فرابنفش و میکروسکوپ تونلی پویشی انجام گرفت. با اسپکتروسکوپی جذب، قله‌های اگزایتونی مربوط به نانوذرات سولفید سرب با کوچک‌تر شدن کلاسترها، به‌وضوح مشاهده شد. عامل مهارکننده مرکاپتواتانول مورد استفاده، باعث مهار اندازه کلاستر شد و با افزایش غلظت آن میزان زیادی شیفت (جابه‌جایی) آبی در قله‌ها ظاهر گردید. پراش اشعه X قله‌های مشخصه سولفید سرب و خلوص بالای نانو ذرات را تأیید و اندازه ذرات توسط رابطه شرر محاسبه شد. همچنین براساس تصاویرمیکروسکوپ الکترونی پویشی، ذرات ۴ تا ۵ نانومتری با تک پاشندگی بالا و مورفولوژی تقریباً کروی مشاهده گردید. نوآوری در این کار دست‌یابی به نانو ذرات PbS با گاف انرژی در حدود ۴/۱eV می‌باشد که تاکنون در سایر مقالات گزارش نشده است.

کلید واژه‌ها: سولفید سرب، مرکاپتواتانول، گاف انرژی.

Synthesis and Characterization of Lead Sulfide Nanocrystallites Semiconductor via Optical Route

P. Boroojerdian*, S. A. Mirehi
Malek Ashtar University of Technology

(Received: 25/02/2013; Accepted: 06/12/2013)

Abstract

In this study, the synthesis and Nanocrystallites properties of one of the main semiconductors has been investigated which has high efficiency in detection, recognition and identification. Thus, PbS Nanocrystallites have been synthesized through wet chemistry using a capping agent (2-mercaptoethanol). Some properties including crystal, optic and morphology structure and the size of PbS Nanoparticles has been investigated through X-Ray diffraction, UV-VIS spectroscopy and STM (Scanning Tunneling Microscopy). The excitonic shoulders of PbS Nanoparticles become visible by clusters' shrinkage through VIS spectroscopy. 2-mercaptoethanol capping agent leads to handling of cluster size, and the increase of its concentration leads to much shifts in the shoulders. X-Ray diffraction approved the certain shoulders of PbS and the high purity of Nanoparticles, and the size of particles was calculated by Scherrer equation. Furthermore, based on STM, 4-5 nm Nanoparticles with high dispersion and spherical shape were observed. The innovation in this work is reaching PbS Nanoparticles with energy gap of around 4.1 eV which has not been reported in other papers so far.

Keywords : PbS, 2-mercaptoethanol, Energy Gap.

* Corresponding Author E-Mail: boroojerdian89@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

۱. مقدمه

واژه پدافند غیرعامل به کلیه تدابیر، عملیات و روش‌های مختلف که موجب جلوگیری و کاهش از خسارات در ابعاد متفاوتی می‌شود، اطلاق می‌گردد. جهت انجام و اجرای این امر در ابعاد سخت افزاری، نیاز اولیه به آشکارسازی[1]، تشخیص[2] و شناسایی[3] اهداف وجود دارد. جهت نیل به آشکارسازی، تشخیص و شناسایی (DRI) در بازه‌های مختلف طیف الکترومغناطیسی، از انواع حسگرهای مختلف استفاده می‌شود. یکی از پنجره‌های مهم طیف الکترومغناطیسی که از آن به‌عنوان پنجره نظامی نیز یاد می‌گردد، در محدوده ۳-۱ (m) می‌باشد. مهم‌ترین حسگر مورد استفاده که از دیر باز مورد توجه در توسعه و تحقیق (R,D) بوده است، سولفید سرب (PbS) می‌باشد. با ظهور نانوفناوری در چند دهه اخیر و پدیدار شدن افق‌های امیدبخش در تغییر و بهبود خواص ذاتی مواد، ساخت حسگرهای کاراتر نسبت به همتایان قبلی فراهم شده است. یکی از نیمه هادی‌های مهم در ساخت حسگرهای ۳-۱ (m)، سولفید سرب است. در چند دهه اخیر، نانوبلورهای نیمه هادی یا نقاط کوانتمی (QD) توجه فراوانی را به خود جلب نموده است [۳-۱]. در ادامه تحقیقات اولیه بروس و افروس [۴ و ۵]، نقاط کوانتمی فراوانی از مواد گروه III-V، II-VI، IV-VI تولید و به‌دنبال آن پیشرفت‌های شگرفی در حوزه های سنتز، مشخصه‌یابی ساختاری، خواص الکترونیکی و اپتیکی و ترمودینامیک نقاط کوانتمی نیمه هادی‌ها به‌وقوع پیوست. در این فرآیند، محققین برای نانوذرات نیمه هادی‌ها ارتقای خواص غیرخطی را که ناشی از اثر حبس کوانتمی است، پیش‌بینی کردند [۶ و ۷]. هنگامی که یک ذره از قبیل الکترون در یک حجم در فضایی محبوس می‌گردد، انرژی جنبشی (انرژی حبس نامیده می‌شود) کسب نموده و طیف انرژی آن گسسته می‌گردد. در یک نیمه هادی حجیم (بالک)، الکترون‌های رسانش آزادانه در سراسر ماده حرکت می‌کنند در نتیجه، طیف انرژی آنها تقریبا ممتد و چگالی حالت‌های مجاز الکترون برحسب انرژی واحد با مربع ریشه انرژی افزایش می‌یابد. اما در صورتی که ذرات نیمه هادی سنتز شده در حد فوق ریز باشند، الکترون در شرایط حبس‌شدگی قرار می‌گیرد، طیف انرژی ممتد به حالت گسسته درمی‌آید و در نتیجه گاف انرژی افزایش خواهد یافت. مقیاسی که در آن الکترون احساس حبس شدگی می‌کند، می‌بایست با شعاع بوهر حالت مقید (bound state) یک الکترون و حفره قابل مقایسه باشد. چنین جفتی از الکترون- حفره (اگزایتون نامیده می‌شود) که قابل قیاس با اتم هیدروژن می‌باشد، می‌تواند پایین‌ترین حالت الکترونی تحریک‌شده حالت حجیم جامد تصور گردد. سولفید سرب (PbS) یک نیمه هادی گاف باریک نوع مستقیم از گروه IV-VI است که می‌تواند در ادوات الکترودرخشایی[4] از قبیل دیودهای LED و سوییچ‌های اپتیکی و لیزر کاربرد داشته باشد [۸]. همچنین PbS به‌دلیل بزرگ بودن شعاع اگزایتونی بوهر(۱۸nm) ناشی از کوچک بودن جرم مؤثر حامل ($m^* = 0/1 m_c$) و ثابت دی الکتریک اپتیکی بزرگ، (۱۷=) یک نیمه هادی مطلوب جهت تولید نقاط کوانتمی محسوب می‌گردد [۹]. متعاقباً، حالت حبس کوانتمی به‌سهولت حاصل شده و لبه جذب حالت زمین آن می‌تواند در یک بازه وسیع طول موجی (از مرئی تا مادون قرمز نزدیک) تنظیم‌پذیر باشد زیرا گاف انرژی در نقاط کوانتمی متناسب با $1/R^2$ می‌باشد. علاوه بر آن، به‌دلیل کوچک بودن نسبت سطح به حجم، حالت‌های سطح در مقایسه با نانو بلورهای نیمه هادی گروه II-VI نقش کوچکی در نقاط کوانتمی PbS ایفا می‌کنند. به علت حبس کوانتمی حامل‌های بار درون نانو ذرات PbS که منجر به شیفت آبی گاف اپتیکی و ظهور سطوح اگزایتونی می‌گردد، مورد علاقه فراوانی واقع شده است. سنتز PbS به‌وسیله روش‌های مختلفی از قبیل هدروترمال[5]، سالوترمال[6] و سونوشیمی[7] گزارش شده است که همگی زمان‌بر، غیراقتصادی، نیازمند به تجهیزات خاص سنتز و اغلب دارای عدم یکنواختی و تک‌پاشندگی در اندازه نانوذرات سنتز شده می‌باشند. در تحقیق حاضر از یک روش ساده شیمی‌تر با به‌کارگیری ماده مهارکننده مرکاپتواتانول با فرمول شیمیایی ($HSCH_2CH_2OH$) جهت سنتز استفاده شد. این روش دارای محاسن فراوانی از جمله، سادگی سنتز، اقتصادی بودن، در دسترس بودن مواد اولیه، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، کنترل فوق‌العاده بر رشد ذرات و محصول فوق ریز با تک پاشندگی مطلوب می‌باشد. هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر عامل مهارکننده در کاهش اندازه ذرات می‌باشد. برای سنتز ذرات PbS، یون‌های Pb^{2+} و S^{2-} با یکدیگر واکنش نموده و مولکول‌های PbS تشکیل می‌گردند. اما به‌دلیل این‌که پیوندهای بین آنها از نوع یونی می‌باشد، کلاسترهای کوچک تشکیل نمی‌شوند، بلکه در اثر رشد به صورت توده‌ای در کنار یکدیگر قرار گرفته و در نهایت ساختار بلوری بالک در ابعاد میکرونی را تشکیل می‌دهند. در حالت بالک، وقوع و مشاهده خواص حبس کوانتمی به‌دلیل اندازه بزرگ امکان پذیر نمی‌باشد. برای رسیدن به ذراتی در ابعاد نانومتری و کوچک‌تر از شعاع اگزایتونی بوهر، تلاش‌هایی از سوی محققین مختلف صورت پذیرفته است که تعدادی از آنها بیان می‌گردند. زیانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۰ سنتز بلورهای سولفید سرب را با استفاده از واکنش یک محلول آبی قلیایی سولفور (S) و محلول آبی ($Pb(CH_3COO).3H_2O$) با یک فاز مکعبی را در دمای پایین تحت فشار اتمسفر انجام دادند. محصول نهایی بعد از جداسازی به کمک فیلتر، با اسید نیتریک ۰/۱ مولار و آب مقطر شسته شد و رسوب حاصل سیاه در خلأ در $50^{\circ}C$ برای ۴ ساعت خشک شد.

[1] Detection
[2] Recognition
[3] Identification
[4] Electroluminescence
[7] Hydrothermal
[8] Solvothermal
[9] Sonochemistry

www.SID.ir

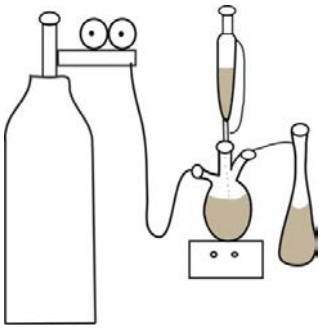
Archive of SID

نتایج آزمایش نشان می‌دهد که کنترل مناسبی بر روند رشد نانو ذرات PbS وجود نداشته و کلاسترهای کوچک‌تر از شعاع بوهر سنتز نشده است [۱۰]. در سال ۲۰۰۳ نیز نانوذرات PbS به‌روش کلوئیدی با استفاده از عامل پوششی که شامل دو محلول از سیلکا[1] و تیتانیا[2] سنتز شد. قله در طیف جذبی در حدود ۱۲۰۰ nm قرار داشت (در محدوده Near-IR می‌باشد) و گاف انرژی آن ۱/۰۳ محاسبه گردید. با این شرایط به‌نظر نمی‌رسد که نانو ذرات PbS با اندازه‌ای کوچک‌تر از شعاع بوهر سنتز شده باشد [۱۱]. باکیوا و همکارانش در سال ۲۰۰۴ سنتز نانوکریستال‌های PbS تک‌سایز را در محیط آبی گزارش کردند که دو عامل پوششی استفاده شدند و در آن، اسپکتروسکوپی فوتو و الکترودرخشانی در محدوده Near-IR (محدوده طیفی ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ نانومتر) انجام گردید. از نتایج آن به‌نظر نمی‌رسد که هیچ یک از این عوامل پوششی کنترل مطلوبی بر روند رشد نانو ذرات PbS داشته و نانو ذراتی کوچک‌تر از شعاع بوهر تولید شده باشد [۱۲]. تحقیق دیگر در سال ۲۰۰۸ برای سنتز نانوکریستال‌های سولفید سرب کروی با سورفکتنت (polyvinyl alchol) به‌وسیله پرتودهی با باریکه الکترون گزارش شده است. بعد از تابش، رسوب‌های جامد سیاه تولید گردید که پس از چندین مرتبه شستشو، در دمای C ° ۷۰ در خلأ برای ۶ ساعت خشک شد. در یک فرایند به‌نسبت طولانی از سورفکتنت و پرتودهی الکترونی برای کنترل اندازه ذرات PbS استفاده شده است که به‌نظر روشی پیچیده می‌رسد. در نتایج طیف جذبی، قله اگزایتونی ضعیفی در nm ۲۸۰ مشاهده گردید [۱۳]. در مراجع مختلف از عوامل پوششی متعددی برای جلوگیری از توده‌ای شدن نانو ذرات PbS استفاده گردید. اما هیچ یک موفق به تولید نانو ذرات PbS تک اندازه با پاشندگی مناسب با شعاعی کوچک‌تر از شعاع بوهر نشدند.

هدف از تحقیق حاضر، سنتز نانو ذرات PbS با روشی ساده، اقتصادی، بی‌خطر و در مدت زمانی کوتاه با استفاده از عامل مهار کننده‌ای می‌باشد. این عامل می‌بایست ضمن احاطه مطلوب بر روند گسترش اندازه نانو ذرات PbS و نانو ذرات PbS تک‌پاشنده را با ابعادی کوچک‌تر از شعاع بوهر تولید کند.

۲. بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل استات سرب[3]، سولفید آمونیوم[4] آمونیوم[4] و مرکاپتواتانول با حداقل خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان می‌باشد و بدون هیچ خالص‌سازی مجدد استفاده گردید. تمام مراحل فرآیند واکنش در دمای اتاق با شرایط یکسان انجام و از آب دیونیزه در واکنش‌ها استفاده گردید. ابتدا از هر یک از سه ماده فوق حجم ۵۰ میلی‌لیتر با مولاریته ۰/۱ به‌صورت جداگانه تهیه شد. ظروف شیشه‌ای قبل از استفاده، با روش‌های استاندارد آلودگی‌زدایی، چند مرتبه شستشو و سپس خشک شدند. از یک بالن شیشه‌ای سه دهانه با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر جهت انجام فرایند واکنش استفاده شد. استفاده از گاز نیتروژن در تمام مدت انجام آزمایش جهت جلوگیری از اکسید شدن محصول اولیه و نهایی استفاده شد. ابتدا محلول استات سرب از قبل آماده، درون بالن سه‌دهانه قرار داده شد و سپس محلول مرکاپتواتانول که قبلاً درون فنل شیشه‌ای قرار داده شده بود، به‌صورت قطره‌ای در فواصل ۵-۴ ثانیه به آن اضافه گردید. جهت مخلوط شدن منظم از همزن و سوزن مغناطیسی با دور کاری حدود ۱۰۰ rpm استفاده گردید. مطابق شکل (۱) دو دهانه دیگر بالن جهت ورود و خروج گاز نیتروژن به‌کار گرفته شد و خروجی آن درون محلول اسید سولفوریک قرار داده شد. قبل از شروع هر واکنش جریان گاز نیتروژن جهت شستشو و خروج اکسیژن از محیط واکنش برقرار شد. سپس محلول از قبل آماده شده سولفید آمونیوم به ترتیبی که در بالا بیان شد، به‌صورت قطره‌ای با فاصله زمانی ۵-۴ ثانیه به محلول قبلی اضافه گردید. در فرایند واکنش، چندین نکته از قبیل شدت به هم زدن محلول، فواصل زمانی افزودن قطرات به محلول و غلظت عامل مهارکننده تأثیرگذار تشخیص داده شد. آزمایش‌های بعدی که شامل تغییر مولاریته عامل مهارکننده بود نیز در شرایط کاملاً یکسان انجام شد. در نهایت جهت مشخصه‌یابی از دستگاه UV-VIS مدل CARY-100 (بازه طیف‌ها nm۷۰۰-۲۰۰)، XRD مدل XPert ۳۳۷۳ با تابش CuKα (λ=۱/۵۴Å) و STM با زیر لایه HOPG (جریان کار ۰/۱ نانو آمپر و ولتاژ ۰/۳ ولت) استفاده شد.



شکل ۱. شمایی از چینش تجهیزات مورد استفاده در آزمایشگاه

۳. نتایج و بحث

در شکل (۲) نمونه (الف) ابتدا طیف ذرات PbS بالک بدون وجود مرکاپتواتانول بررسی می‌شود. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، فقط یک پیک حدود nm ۲۵۰ دیده می‌شود که پیک مشخصه PbS است و هیچ پیک اگزایتونی دیگری دیده نمی‌شود. قله جذب اصلی در نمونه (ب) از شکل (۲) که از مرکاپتواتانول با مولاریته ۰/۱ سنتز شده، در حدود nm ۲۶۰ واقع شده است و قله اگزایتونی که به‌دلیل اثر حبس کوانتمی می‌باشد، به‌نسبت ضعیف و در طول موج حدود ۳۲۵nm به‌وجود آمد. با افزایش مولاریته مرکاپتواتانول به ۰/۵مولار،

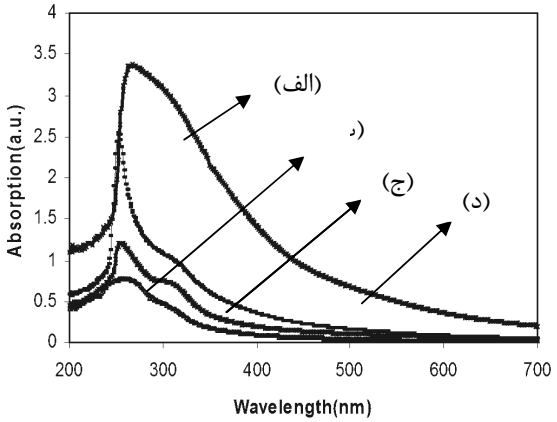
[1] Silica
[2] Titania
[4] Lead Acetate
[5] Ammonium Sulfide

www.SID.ir

Archive of SID

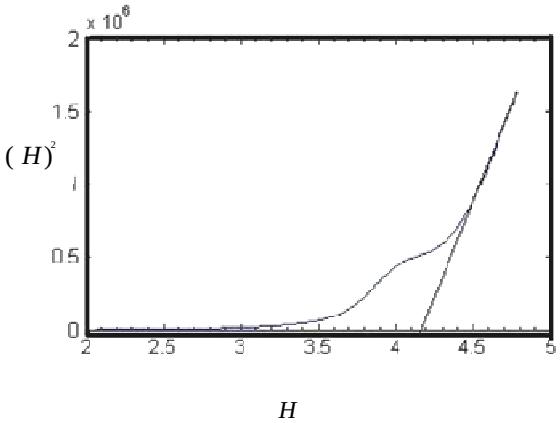
در نمونه (ج) از شکل (۲) قله‌های جذب اصلی و اگزایتونی به حدود ۲۵۰nm و ۳۰۲nm شیفت پیدا کرده‌اند که این شیفت‌ها با مشهودتر شدن آنها همراه می‌باشد. با افزایش بیشتر عامل مهارکننده مرکاپتواتانول به ۱مولار، در نمونه (د) از شکل (۲) هر دو قله‌های جذب اصلی و اگزایتونی تقریباً بدون تغییر در محل قبلی ولی با شدت کمتر دیده می‌شوند. به‌نظر می‌رسد که ذرات به کمترین اندازه (مشابه حالت قبلی) اما با شدت کمتر ایجاد شده‌اند که بیانگر حالت اشباع می‌باشد.

گاف انرژی نانوذرات PbS، با توجه به طیف جذبی شکل (۲) به دو صورت محاسبه شد. ابتدا با استفاده از رابطه $E_g=1240/\lambda$ می‌توان گاف انرژی را محاسبه نمود. با توجه به شکل (۲) و قرار دادن λ= ۳۰۲nm، (محل قله اگزایتونی) در آن گاف انرژی ۴/۱eV محاسبه گردید. طبق این رابطه هر چه اندازه ذرات کوچک‌تر شود، گاف انرژی بزرگ‌تر می‌شود. روش دوم، استفاده از فرمول معروف تاوک (Tauc) برای به‌دست آوردن گاف انرژی می‌باشد که به صورت $(H\ )^N = C(H - E_G)$ نوشته می‌شود و همان ضریب جذب است، در این رابطه ضریب جذب با رابطه $= 2.303 \times \frac{A}{D}$ با فرض اینکه d قطر نانو ذرات و A جذب نانو ذرات به‌دست آمده از طیف جذبی، محاسبه می‌شود. همچنین H انرژی فوتون فرودی است که با توجه به به طول موج‌های طیف جذبی در شکل (۲- ج) جایگذاری شده است. ضربب c سرعت نور و h ثابت پلانک می‌باشد، E_g هم گاف انرژی است. n= ۲ برای گذارهای مستقیم مجاز یا گاف انرژی مستقیم و n= ۱/۲ برای گذارهای غیرمستقیم مجاز یا انرژی غیرمستقیم می‌باشد. گاف انرژی نانو ذرات PbS (گاف انرژی مستقیم) با رسم منحنی مطابق شکل (۳) با توجه به رابطه $(H\ )^2 = C(H - E_G)$ به‌دست می‌آید.



شکل ۲. طیف فرابنفش- مرئی الف) ذرات بالک PbS، ب) نانوذرات PbS سنتزشده توسط مرکاپتواتانول با مولاریته ۰/۱M، ج) مرکاپتواتانول با مولاریته ۰/۵M و د) مرکاپتواتانول با مولاریته ۱M

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از دو روش فوق، تقریباً با یکدیگر برابرند و گاف انرژی تقریباً ۴/۱eV برای نانوذرات PbS در این تحقیق به‌دست آمد. جهت تأیید ساختار بلوری ماده و تعیین متوسط اندازه ذرات از پراش اشعه X استفاده گردید. نمونه‌سازی XRD به‌روش استاندارد انجام و روبش از 2θ= ۲۰° - ۶۰° با سرعت ۰/۰۲ انجام پذیرفت. در شکل (۴- الف) طیف پراش اشعه Xمربوط به ذرات PbS بالک بدون وجود مرکاپتواتانول بررسی می‌شود و سپس در این شکل نانو ذرات PbS سنتز شده توسط مرکاپتواتانول با مولاریته به ترتیب ب) ۰/۱M، ج) ۰/۵ M و د) ۱ M مطالعه می‌شود.



شکل ۳. نمودار $(H\ )^2$ بر حسب H برای نانو ذرات PbS

همان‌طور که در نمودار شکل‌های بالا دیده می‌شود در نمونه با مولاریته ۰/۱ پهنای کامل در نصف ارتفاع (FWHM) قله بیشتر و شدت آن نسبتاً بیشتر است (باریک‌تر می‌باشد). وجود قله‌های ظاهر شده در شکل در محدوده 2θ= ۲۰° - ۶۰° بیانگر مشخصه‌های اصلی صفحات PbS می‌باشد. با استفاده از رابطه شرر[1]، متوسط اندازه ذرات قابل محاسبه می‌باشد:

$$T=\frac{0/9}{\cos} \qquad (۱)$$

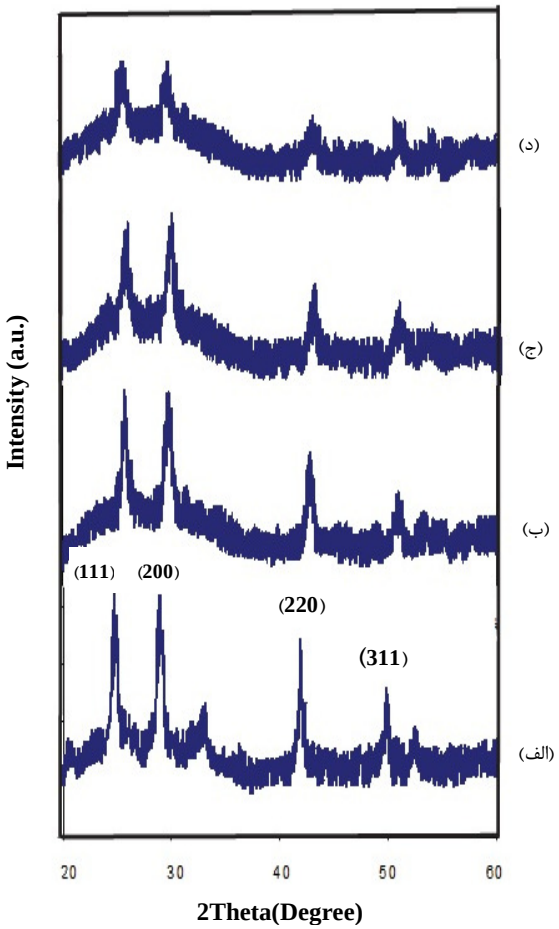
که در این رابطه، t اندازهٔ ذره، β پهنای قله پراش در نصف ارتفاع بر حسب رادیان، λ طول موج اشعه X و θ_β زاویه براگ است. همچنین متوسط اندازه ذرات از رابطه فوق حدود ۵nm محاسبه گردید. شکل (۴) تفاوت این طیف‌ها را به‌طور واضح نشان می‌دهد. در واقع هر چه اندازه ذرات کوچک‌تر شود، قله‌ها پهن‌تر و ارتفاع آنها کاهش می‌یابد. در نمونه الف از این شکل طیف پراش اشعه X مربوط به ذرات PbS بالک بدون وجود مرکاپتواتانول بررسی می‌شود که دارای پیک‌های تیزی است که نشان‌دهنده پیک‌های مشخصه PbS می‌باشد. طیف شماره (ب) مربوط به نانو ذرات PbS سنتز شده با غلظت ۰/۱ مولار مرکاپتواتانول می‌باشد که در آن قله‌های نسبتاً تیزی دیده می‌شود. طیف شماره ج) مربوط به غلظت ۰/۵ مولار

[1] Sherer

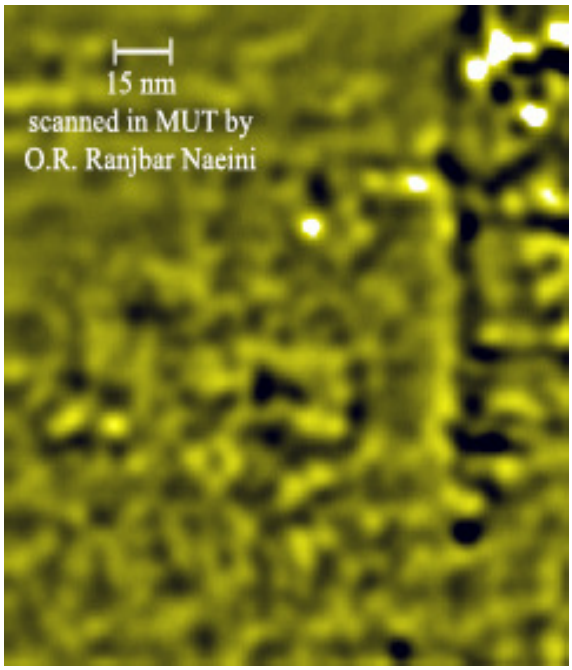
www.SID.ir

Archive of SID

مرکاپتواتانول می‌باشد که قله‌های آن نسبت به نمونه قبلی پهن‌تر شده است. در نهایت طیف شماره (د) مربوط به غلظت ۱مولار مرکاپتواتانول است که ارتفاع قله‌ها کاهش بیشتری یافته است که نشان دهنده کاهش اندازه ذرات می‌باشد و ساختار بلوری به سمت ذرات بی‌شکل میل می‌کند. همچنین شکل (۵) میکروگراف تعدادی از ذرات را با کمک STM نشان می‌دهد. همان‌طور که از میکروگراف‌ها دیده می‌شوند، ذرات کروی و تا حدودی اگلومره هستند. اندازه ذرات در میکروگراف‌ها در حدود ۵-۴ nm دیده می‌شوند که تقریب مطلوبی با محاسبه از رابطه شرر دارد. شکل (۵) به‌خوبی تأثیر به‌کارگیری عامل مهارکننده مرکاپتواتانول در رشد ذرات PbS را نشان می‌دهد.



شکل ۴. طیف پراش اشعه X مربوط به الف) ذرات بالک PbS، ب) نانو ذرات PbS سنتزشده توسط مرکاپتواتانول با مولاریته ۰/۱M، ج) مرکاپتواتانول با مولاریته ۰/۵M و د) مرکاپتواتانول با مولاریته ۱M



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ تونل‌زنی پویشی از نانوذرات PbS سنتز شده توسط محلول ۰/۵ مولار مرکاپتواتانول

۴. نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر به سنتز و مشخصه‌یابی خصوصیات نانوساختاری یکی از نیمه هادیهای مهم حسگری که در موضوع آشکارسازی، تشخیص و شناسایی در پدافند غیرعامل در راستای استتار، اختفا و فریب، کارایی بالایی دارد پرداخته شد. در این تحقیق با افزایش مولاریته مرکاپتواتانول، شدت قله اگزایتونی افزایش یافته و جابه‌جایی به سمت آبی ایجاد شده است. این میزان جابه‌جایی نشان‌دهنده کوچک‌تر شدن اندازه نانوذرات PbS به کمتر از شعاع اگزایتونی بوهر می‌باشد. میزان جابه‌جایی به سمت آبی و شدت قله افزایش چشمگیری داشته است. این مقدار شیفت در هیچ یک از مقالات تجربی مشاهده نشده است، اما براساس مقالات تئوری این میزان شیفت توجیه‌پذیر می‌باشد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که ذرات سنتز شده توسط مرکاپتواتانول دارای ابعاد فوق ویژه و تک‌پاشندگی بالایی می‌باشند و این یکی از برتری‌های مرکاپتواتانول نسبت به سایر عوامل مهارکننده مورد استفاده در سایر گزارشات می‌باشد. همچنین گاف انرژی نانو ذرات PbS در حدود eV ۴/۱ حاصل شده که نسبت به گاف انرژی ذرات بالک PbS، حدود ۱۰ برابر افزایش داشته است که در واقع نشان دهنده کاهش اندازه ذرات PbS است.

www.SID.ir

Archive of SID

۵. مراجع

[1] Gorer, S.; Hodes, G. “Quantum Size Effects in the Study of Chemical Solution Deposition Mechanisms of Semiconductor Films”; J. Phys. Chem. 1994, 98, 5338-5346.

[2] Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. “Influence of Spectral Diffusion on the Line Shapes of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots”; J. Phys. Chem. B 1999, 103, 1826-1830.

[3] Ludolph, B.; Malik, M. A.; Brien, P. O.; Revaprasadu, N. “Novel Single Precursor Routes for the Direct Synthesis of Highly Monodispersed Quantum Dots of Cadmium or Zinc Sulfide or Selenide"; Chem. Commun. 1998, 17, 1849-1850.

[4] Brus, L. E. “Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Exited Electronic State”; J. Chem. Phys. 1984, 80, 4403-4407.

[5] Efros, A. L.; “Interband Absorption of a Light in a Semiconductor Sphere”; Sov. Phys. Semicond. 1982, 16, 772-774.

[6] Ricard, P. H.; D.; Flytzanis, C. H. R. “Quantum Confinement Mediated Enhancement of Optical Kerr Effect in CdS_xSe_{1-x} Semiconductor Microcrystallites”; Applied Physics B Photophysics and Laser Chem. 1990, 51, 437-442.

[7] Minti, H.; Eyal, M.; Reisfeld, R.; Berkovic, G. “Quantum Dots of Cadmium Sulfide Thin Glass Films Prepared by Sol-Gel Technique”; Chem. Phys. Lett. 1991, 183, 277-282.

[8] Gadenne, P.; Yagil, Y.; Deutscher, G. “Transmittance and Reflectance *IN SITU* Measurements of Semicontinuous Gold Films During Deposition”; J. Appl. Phys. 1989, 66, 3019-3025.

[9] Borrelli, N. F.; Luong, J. C. “Semiconductor Microcrystals in Porous Glass”; Proc. SPIE. 1987, 866, 104.

[10] Zhang, W.; Zhang, L.; Cheng, Y.; Hui, Z.; Zhang, X.; Xie, Y.; Qian, Y. “Synthesis of Nanocrystalline Lead Chalcogenides PbE (E=S, Se, or Te) from Alkaline Aqueous Solutions”; Mater. Res. Bull. 2000, 35, 2009-2015.

[11] Capoen, B.; Martucci, A.; Turrell, S.; Bouazaoui, M. “Effect of sol-Gel Solution Host on the Chemical and Optical Properties of PbS Quantum Dots”; Molecular Structure 2003, 651, 467-473.

[12] Bakueva, L.; Gorelikov, I.; Musikhin, S.; Sheng Zhao, X.; Sargent E.; Kumacheva, E. “PbS Quantum Dots with Stable Efficient in the Near-IR Spectral Range”; Advanced Materials 2004, 16, 926-929.

[13] Wu, M.; Zhong, H.; Jiao, Z.; Li, Z.; Sun, Y.;. “Synthesis of PbS Nanocrystallites by Electron Beam Irradiation”; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2008, 313-314, 35.

www.SID.ir