

سنتز، رشد و بررسی خواص نوری نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس به روش فوتوشیمیایی

علیرضا بهادر | مهدی ملایی* | مسعود کریمی پور

گروه فیزیک، دانشگاه ولیعصر (عج)، رفسنجان

چکیده

در این مقاله نانوبلورهای سلنید روی آلائیده شده با مس در مدت زمان‌های متفاوت ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه و با درصد‌های مختلف ناخالصی مس به روش فوتوشیمیایی سنتز شدند. نتایج XRD و TEM تشکیل نانوذرات آلائیده شده با فاززینک بلند و اندازه ذرات ۳ nm را نشان داد با توجه به آنالیز UV-Vis گاف انرژی نانوذرات آلائیده شده با مس از ۳/۸ eV به ۳/۴۵ eV برای مدت زمان سنتز ۵ تا ۱۵ دقیقه کاهش یافت. طیف PL برای نانوذرات ZnSe سنتز شده دو قله که به ترتیب مربوط به گذار اکسیتونی و گذار از نوار رسانش به تله‌های مربوط به نواقص بلوری هستند را نشان داد. برای نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس قله مربوط به گذارهای اکسیتونی و تله‌ای با گذشت زمان به ترتیب کاهش و افزایش یافتند، بطوریکه در مدت زمان ۱۰ دقیقه گسیل اکسیتونی کاملاً خاموش شده و گسیل تله‌ای به بیشینه مقدار خود رسید.

واژگان کلیدی: سلنید روی، فوتوشیمیایی، آلائش با مس، نورتابی

۱ مقدمه

نانوذرات نیم‌رسانا به دلیل خواص نوری و الکترونی وابسته به اندازه‌شان در دهه اخیر موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده‌اند [۱]. در این میان نانوذرات نیم‌رسانای II-VI به دلیل کاربرد گسترده در دیودهای نورگسیل، سنسورها، سلول‌های خورشیدی و ... توجه بیشتری را به خود معطوف نموده‌اند [۲]. در میان نانوذرات نیم‌رسانای II-VI، نانوذرات بر پایه کادمیوم به دلیل سمی بودن از نظر محیطی نامطلوب هستند و با توجه به سمیت کمتر نانوذرات بر پایه روی، سنتز این نانوذرات مورد توجه محققان قرار گرفته است [۳]. سلنید روی یکی از مهم‌ترین نیم‌رساناهای

II-VI با گاف نواری در حالت توده پهن (۲/۷ eV) و شعاع بوهر ۸ نانومتر در دمای اتاق است. به همین دلیل انتخاب مناسبی برای تولید نور آبی-فرابنفش است در حالی که این نور با این طول موج برای نانوذرات کادمیومی غیرقابل دستیابی است [۴]. علاوه بر این نانوذرات سلنید روی به دلیل سمیت کمتر نسبت به نانوساختارهای کادمیومی، در برجسب‌های زیستی کاربرد ویژه‌ای دارند [۵]. روش‌های متعددی مانند هیدروترمال، سل-ژل، ترموشیمیایی و ... برای سنتز این نانوذرات وجود دارد [۶-۹]. در سال‌های اخیر چندین روش برای سنتز نانوذرات سلنید روی گزارش شده است [۱۰-۱۳]. در اکثر این روش‌ها زمان سنتز بسیار طولانی و دمای مورد استفاده بسیار بالا است که به دلیل تولید ترکیبات شیمیایی سمی از نظر زیست‌محیطی مضر می‌باشد [۱۴-۱۶]. آلائش نانوذرات سلنید روی به وسیله فلزات واسطه می‌تواند خواص نوری آن‌ها را برای کاربرد بهتر در طیف وسیع‌تری از دستگاه‌های اپتوالکترونیکی بهبود بخشد. در سال‌های اخیر گزارش‌های متعددی در زمینه سنتز نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با فلزات واسطه ارائه شده است. پاردهان و پنگ سنتز نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با منگنز را به روش آلائش-هسته‌زایی^۱ در دمای بالا گزارش کردند [۱۷]. ندوگلو و همکارانشان نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با نیکل را به روش ترابرد یدی^۲ سنتز نمودند [۱۸]. ژو و گروه‌شان روش رشد ساده‌ای را برای سنتز نانوذرات ZnSe:Cu با عامل پوششی مرکپتو پروپیل‌یونیک اسید ارائه کردند [۱۹]. پاندا و همکارانشان موفق به سنتز نانوذرات سلنید روی با آلائش دوگانه منگنز و مس با گسیل نور سفید شدند [۲۰]. هاردزی^۳ و آرتمیر^۴ تاثیر pH را بر خواص نورتابی نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با منگنز را با

1. Nucleation-doping strategy
2. Iodine transport
3. Hardzei
4. Artemyer

خواص نوری نانوذرات با طیف‌سنجی جذب و نورتایی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (UV-Vis (avantes) با مشخصات (Ava Spec-2048 TEC) تعیین شده است. خواص ساختاری نانوذرات با استفاده از طیف‌سنجی‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از دستگاه Philips EM burker و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ۲۰۸ keV با ولتاژ شتاب ۱۰۰ تعیین شده‌اند.

روش آزمایش

آماده‌سازی محلول حاوی نانوذرات سلنید روی

تولید محلول اولیه سلنید روی شامل سه مرحله است: الف) با اضافه کردن ۰/۰۲۴ گرم پودر سلنیوم به ۰/۰۴ گرم NaBH_4 در یک فلاسک سه دهانه حاوی ۲ میلی‌لیتر آب و هم خوردن محلول به مدت ۵ دقیقه تحت شارش گاز آرگون، محلول NaHSe به‌عنوان منبع یون سلنیوم تولید شد. سپس محلول فوق به‌وسیله یک فیلتر به یک سرنگ منتقل شد. ب) مقدار ۰/۱۳۱۴ گرم استات روی در ۷۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل شد و ۲/۴ میلی مول TGA به‌عنوان عامل پوششی به محلول اضافه گردید. pH محلول با استفاده از مقدار مناسبی از NaOH روی ۱۱ تنظیم و سپس محلول به مدت ۱ دقیقه تحت شارش گاز آرگون قرار داده شد. ج) در مرحله آخر محلول NaHSe تولیدشده در مرحله اول به محلول دوم اضافه گردید.

آماده‌سازی محلول حاوی نانوذرات سلنید روی با

ناخالصی مس

برای تهیه محلول حاوی نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با مس نیز مراحل ذکر شده در قسمت قبل انجام شد با این تفاوت که پیش از افزودن TGA به محلول حاوی یون روی مقدار مشخصی از نیترات مس به محلول فوق اضافه گردید. نسبت مولی یون ناخالصی به یون روی به ترتیب ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۵ درصد بود.

سنتز نانوذرات به روش فوتوشیمیایی

در روش فوتوشیمیایی برای سنتز نانوذرات سلنید روی و نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با مس محلول‌های نهایی در فاصله ۲۰ سانتیمتری از لامپ پرفشار جیوه با توان ۲۵۰ وات در مدت زمان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه در معرض نور فرابنفش قرار گرفت. در نهایت برای به دست آوردن پودر خشک نانوذرات

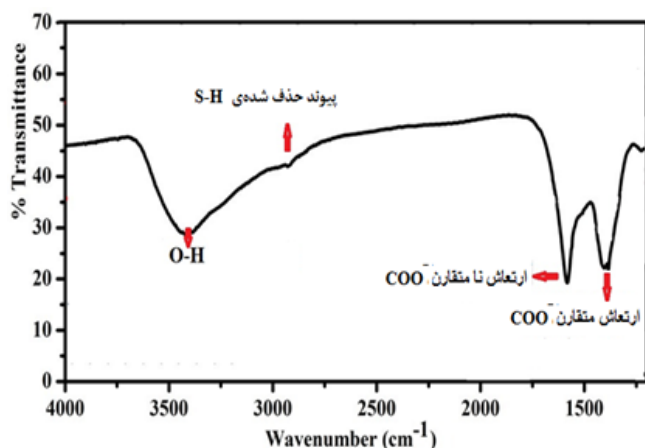
عامل‌های پوششی مختلف بررسی کردند. نتایج پژوهش‌های آن‌ها نشان می‌دهد که در مورد عامل پوششی مرکپتوانکانونئیک اسید تنها گسیل اکسیتونی تحت تاثیر تغییرات pH قرار می‌گیرد. در مورد عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید (TGA) تغییرات گسیل اکسیتونی و گسیل ناشی از ناخالصی منگنز باهم برابر است و نانوذرات پوشیده شده با عامل مرکپتوپروپیل سولفات نسبت به تغییرات pH حساس نبود [۲۱]. هیوی^۵ و همکارانشان نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با فلزات واسطه مختلف نیکل، کروم، کبالت و تیتانیوم را به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز کردند [۲۲]. همچنین به روش نسبتاً سریع میکروویو، نانوذرات ZnSe:Cu را سنتز و اثر ناخالصی مس بر خواص نوری نانوذرات سلنید روی را بررسی و گزارش کرده‌ایم [۱۰]. اخیراً نیز سنتز نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با نیکل به روش سالوترمال توسط یاداو^۶ و همکارانشان گزارش شده است. گزارش‌های ارائه شده همگی شامل سنتز نانوذرات در دماهای بالا یا زمان‌های طولانی می‌باشند [۱۲].

روش فوتوشیمیایی یک روش جدید و جالب برای سنتز نانوذرات است که نسبت به سایر روش‌ها سریع‌تر بوده و همچنین علاوه بر این مزیت نیاز به دماهای بالا نیز ندارد که این ویژگی به‌تازگی توجه محققان را به خود جلب کرده است [۲۳]. در این کار نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با فلز واسطه مس با درصد‌های مختلف ناخالصی و در زمان‌های سنتز مختلف به روش فوتوشیمیایی سنتز شده‌اند و خواص ساختاری و نوری نانوذرات آلاییده شده مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

استات روی $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و پودر سلنیوم به‌عنوان منابع یون روی و سلنیوم، سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) به‌عنوان احیاکننده سلنیوم، تیوگلیکولیک اسید (TGA) به‌عنوان عامل پوششی و کاتالیزگر واکنش و سولفات مس (CuSO_4) به‌عنوان منبع ناخالصی همگی از شرکت مرک^۷ خریداری و استفاده شده‌اند. استخراج و شستشوی نانوذرات با استفاده از حلال استون خریداری شده از همین شرکت انجام شده است. منبع انرژی مورد نیاز جهت انجام واکنش لامپ پرفشار جیوه مولد نور فرابنفش با توان ۲۵۰ وات بود.



شکل ۴۱ | طیف FTIR تیوگلیکولیک اسید و نانوذرات سلنید روی پوشیده شده با تیوگلیکولیک اسید

آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری
 شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس از پودر نانوذرات سلنید روی و نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس را نشان می‌دهد. الگوی پراش نانوذرات سلنید روی سنتز شده دارای قله‌های مشخصه در زوایای $27/7^\circ$ ، $45/9^\circ$ و $54/^\circ$ است که به ترتیب مطابق با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۱۰) و (۳۱۱) کارت استاندارد ساختار زینک پلند سلنید روی است (JC PDS No: 0021-80) و [۲۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ جابجایی در قله‌های الگوی پراش نانوذرات سلنید روی پس از افزودن ناخالصی مشاهده نمی‌شود، علاوه بر این از آنجاکه مقدار مول ناخالصی مس در مقایسه با یون‌های روی و سلنیوم ناچیز است هیچ قله‌ای که مربوط به ناخالصی مس باشد دیده نمی‌شود. نتایج فوق به روشنی نشان می‌دهند که افزودن ناخالصی بدون اینکه ساختار بلوری سلنید روی را دچار تغییرات زیادی کند به خوبی جایگزین تعدادی از یون‌های روی یا سلنیوم شده است.

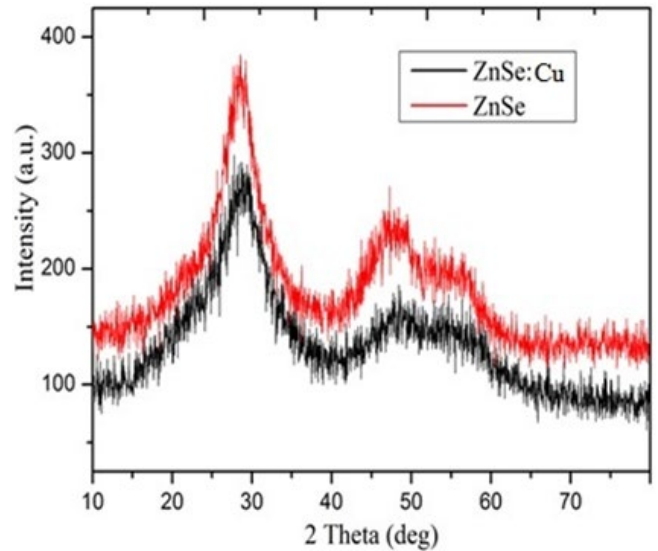
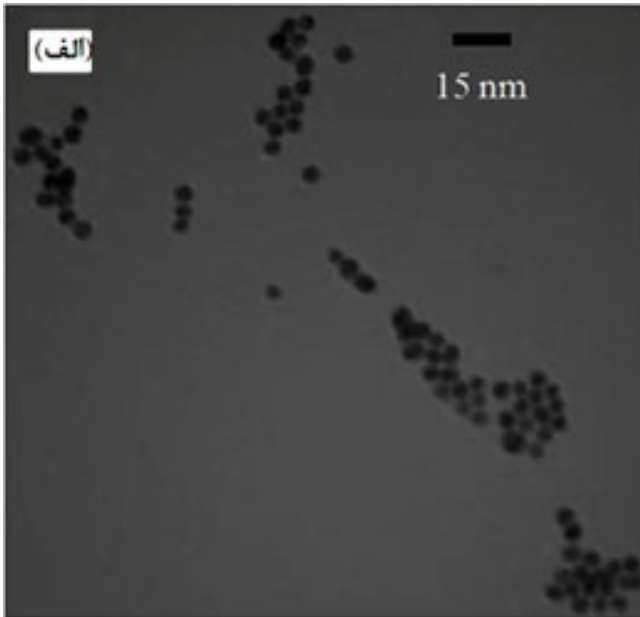
به منظور آنالیزهایی نظیر SEM و XRD، به محلول حاوی نانوذرات سنتز شده استون افزوده شده و پس از سانتریفیوژ کردن، رسوب نانوذرات استخراج و با آب دیونیزه شده شستشو می‌شود. نانوذرات رسوب داده شده در دمای محیط خشک می‌شوند تا پودر خشک نانوذرات به دست آیند.

۳ نتایج و بحث

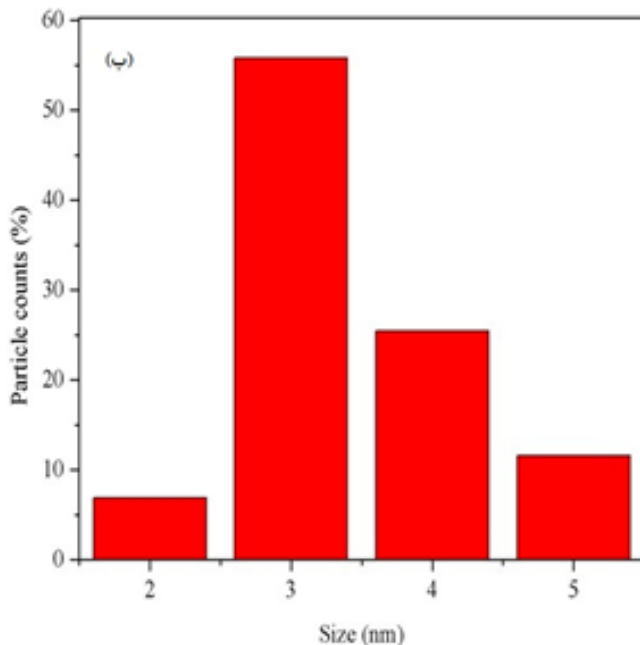
طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

برای بررسی پوشش سطح نانوذرات توسط عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید انجام شد. شکل ۱ طیف FTIR نانوذرات سلنید روی پوشیده شده با TGA را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مربوطه مشاهده می‌شود قله پهن قرار گرفته بین 3500 تا 3000 cm^{-1} در طیف، مربوط به ارتعاش پیوند O-H مولکول آب است. در طیف TGA قله ای در 2500 cm^{-1} قرار دارد که مربوط به پیوند S-H است [۲۴] و در طیف نانوذرات ZnSe این قله ناپدید شده است. این رویداد نشان می‌دهد که پیوند S-H در نانوذرات ZnSe پوشیده شده با TGA شکسته شده و پیوند S-Zn تشکیل شده است [۲۴]، یعنی اتم هیدروژن قرار گرفته در سر TGA جدا شده و سر گوگردی TGA با Zn پیوند برقرار کرده است.

علاوه با مقایسه طیف‌های مربوط به TGA و نانوذرات سلنید روی پوشیده شده با TGA مشاهده می‌شود که قله جذب قرار گرفته در 1720 cm^{-1} در طیف مربوط به TGA که مربوط به ارتعاش COOH است، در طیف مربوط به نانوذرات ZnSe پوشیده شده با TGA به عدد موج 1580 cm^{-1} انتقال یافته که مربوط به ارتعاش نامتقارن COO- است. همچنین یک قله جذب مربوط به ارتعاشات متقارن COO- نیز در عدد موج 1385 cm^{-1} در طیف نانوذرات سلنید روی پوشیده شده با TGA ظاهر شده است. این مشاهدات نشان می‌دهد که هیدروژن موجود در پیوند COOH ساختار TGA در آب حل شده و COO- تولید کرده است [۲۵ و ۲۶]. جدا شدن هیدروژن از سر دیگر TGA باعث می‌شود یک بار خالص منفی بر روی سطح نانوذرات پخش شود که مانع متراکم شدن نانوذرات شوند و همچنین کمک می‌کند که نانوذرات قابل حل در آب باشند. نتایج بالا به وضوح نشان می‌دهد که سطح نانوذرات به وسیله عامل پوششی TGA پوشیده شده است.



شکل ۲ | الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سلنید روی و نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس



شکل ۳ | تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) و نمودار توزیع اندازه (ب) نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس

بررسی طیف نورتابی و جذب

در شکل ۴ طیف‌های نورتابی و جذب نانوذرات سلنید روی سنتز شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه آمده است. همان‌طور که از شکل ۴-الف ملاحظه می‌شود طیف نورتابی نانوذرات سلنید روی تحت برانگیختگی با طول موج ۲۵۴ نانومتر شامل دو قله گسیلی است. قله با طول موج کوچک‌تر مربوط به گذار اکسیتونی و قله با طول موج بیشتر مربوط به گسیل از تله‌های مربوط به نقص بلوری الکترون‌ها است. در زمان ۱۰ دقیقه طیف نورتابی نانوذرات

با استفاده از پهناهای کامل در نصف ماکزیمم (FWHM) قله اول و استفاده از رابطه دبای-شرر [۲۹]، اندازه ذرات برای هر دو مورد نانوذرات سلنید روی و نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس در مدت زمان ۱۰ دقیقه ۲/۵ نانومتر به دست آمد.

رابطه دبای-شرر:

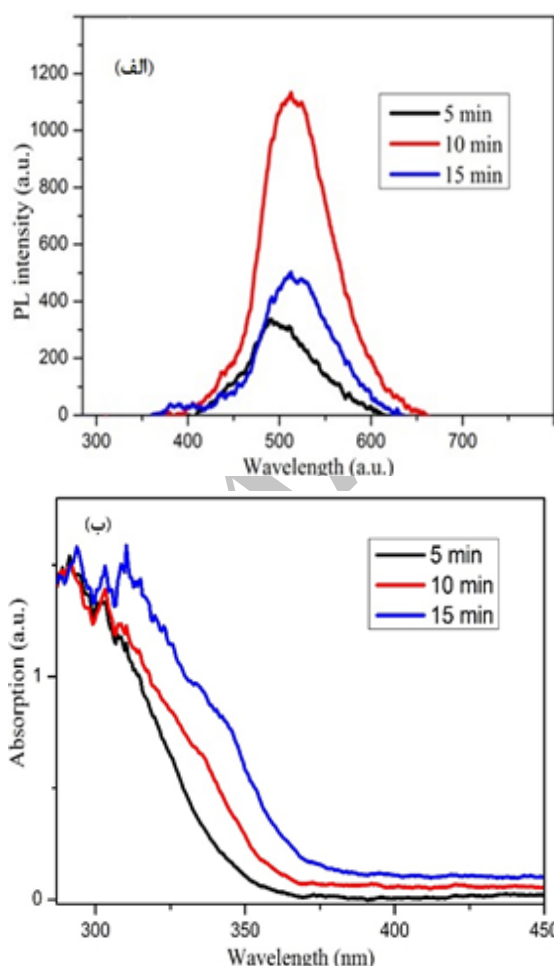
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

که در آن D قطر نانوذرات، θ زاویه براگ، k عامل هندسی مربوط به ساختار بلوری نانوذرات و λ طول موج اشعه ایکس است. β نیز نیم‌پهنای قله‌ی پراش (FWHM) است که از شدیدترین قله از صفحات به دست می‌آید.

شکل‌های ۳ الف و ب به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سلنید روی آلائیده شده با مس و نمودار توزیع اندازه نانوذرات را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نانوذرات سنتز شده تقریباً کروی هستند و بیشتر آن‌ها دارای اندازه ۳ نانومتر می‌باشند که این نتیجه در تطابق با نتیجه حاصل از آنالیز XRD است.

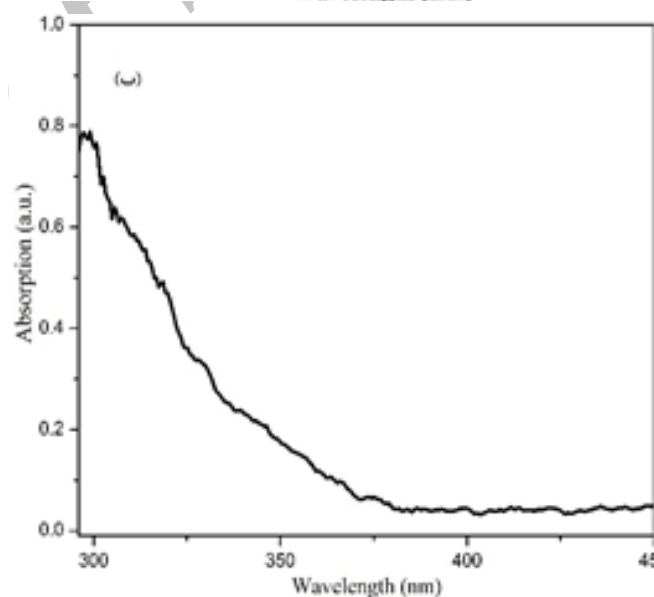
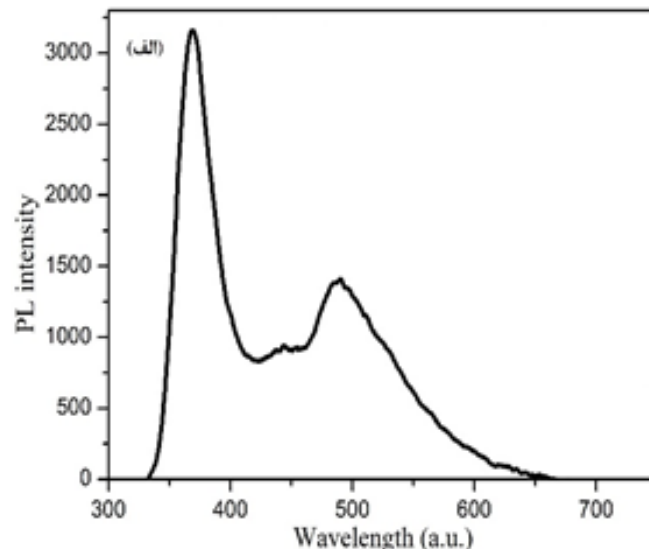
طول موج‌های بزرگ‌تر انتقال می‌یابد. در زمان ۱۵ دقیقه محلول رسوب‌کرده و مقادیر زیاد از اتم‌های ناخالصی از ساختار نانوذرات سلنید روی خارج می‌شوند و به همین علت شدت گسیل مربوط به ناخالصی مس کاهش می‌یابد [۳۰]. با خارج شدن ناخالصی از نانوذرات سلنید روی گسیل اکسیتونی مجدد نمایان می‌شود؛ بنابراین زمان بهینه برای سنتز نانوذرات آلاییده شده ۱۰ دقیقه است. ناپدید شدن گسیل اکسیتونی پس از افزودن ناخالصی نشان‌دهنده‌ی موفق بودن فرایند آلیش و قرار گرفتن اتم‌های ناخالصی مس در ساختار نانوذرات سلنید روی میزبان است و در تطابق با گزارش‌های پیشین است [۱۰ و ۱۹].

طیف جذب مربوط به نانوذرات آلاییده شده نیز در شکل ۵-ب دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان سنتز و رشد نانوذرات، لبه جذب به سمت طول موج‌های بیشتر انتقال یافته و گاف انرژی نانوذرات از $3/8 \text{ eV}$ برای مدت زمان ۵ دقیقه تا $3/4 \text{ eV}$ برای مدت زمان سنتز ۱۵ دقیقه تغییر می‌کند.



شکل ۵ طیف‌های نورتابی (الف) و جذب (ب) نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با مس با درصد ناخالصی ۱٪ برای زمان سنتز مختلف

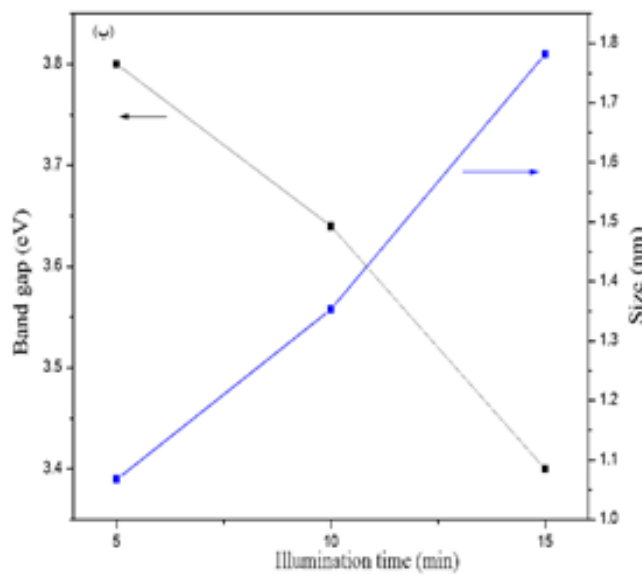
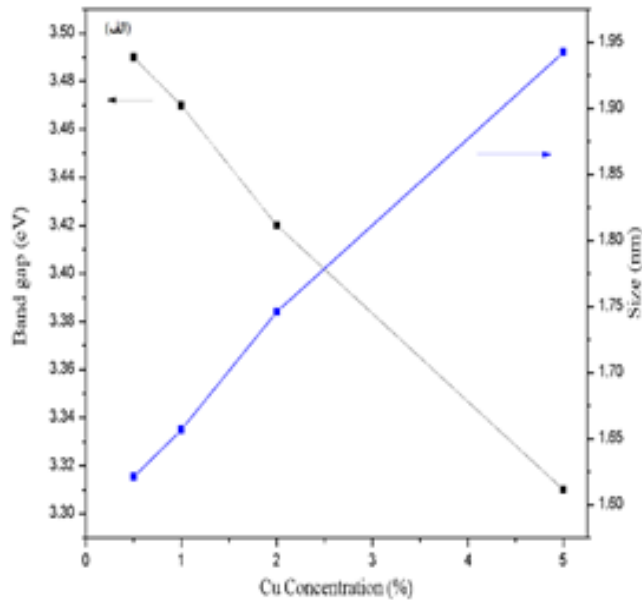
سنتز شده طول موج قله‌های گسیل اکسیتونی و گسیل تله‌ای به ترتیب در ۳۹۰ و ۴۹۰ نانومتر است. طیف جذب نانوذرات سنتز شده نیز لبه جذبی را در طول موج ۳۴۵ nm نشان می‌دهد که بنابراین گاف انرژی نانوذرات $3/6 \text{ eV}$ به دست می‌آید.



شکل ۴ طیف‌های نورتابی (الف) و جذب (ب) نانوذرات سلنید روی سنتز شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه

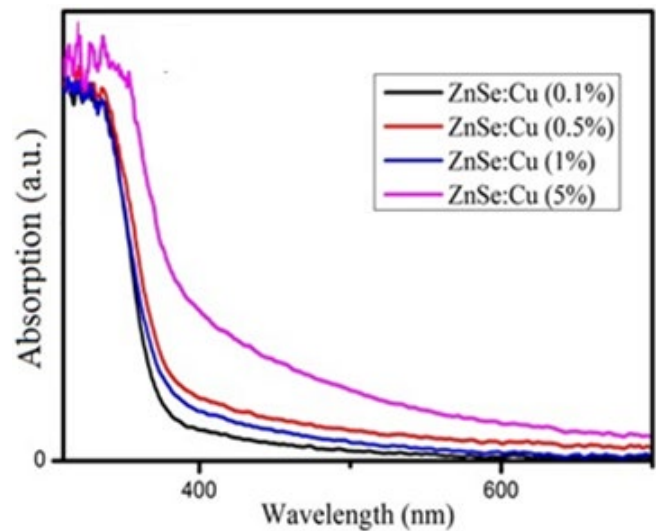
شکل ۵ طیف‌های نورتابی و جذب نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با مس با درصد ناخالصی ۱٪ را برای مدت زمان سنتز ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود با وارد کردن ناخالصی گسیل لبه نواری ناپدید شده و قله گسیلی مربوط به ناخالصی مس نیز در محل گسیل مربوط به نواقص بلوری سلنید روی رؤیت شده و با گذشت زمان به دلیل فرایند عمل‌آوری استوالد^۸ شدت آن بیشتر شده و به سمت

با توجه به شکل ۷-ب نیز با افزایش غلظت ناخالصی مس از ۵/۰ به ۳/۴۹ درصد گاف انرژی نانوذرات آلاینده شده از مقدار ۳/۴۹ الکترون ولت به ۳/۳۱ الکترون ولت کاهش و اندازه آن‌ها از ۱/۶۲ به ۱/۹۴ نانومتر افزایش می‌یابد.



شکل ۷ نمودار اندازه‌ی گاف انرژی و اندازه‌ی نانوذرات آلاینده شده حسب (الف) زمان سنتز و (ب) غلظت ناخالصی مس

شکل ۶ نیز طیف جذب نانوذرات سلنید روی با درصدهای مختلف ناخالصی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد ناخالصی لبه جذب نانوذرات به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا می‌شود.



شکل ۶ طیف جذب نانوذرات سلنید روی آلاینده شده با مس با درصدهای ناخالصی مختلف

شکل ۷ نمودار اندازه‌ی گاف انرژی و اندازه‌ی نانوذرات آلاینده شده را به ترتیب برحسب زمان سنتز و غلظت ناخالصی مس نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات با استفاده از تقریب جرم مؤثر (رابطه ۲) و گاف انرژی محاسبه شده از طیف جذب به دست آمده است.

$$E_{nano} - E_{bulk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \left(\frac{1.78e^2}{\epsilon R} \right) - 0.248E_{Ry}^* \quad (2)$$

که در آن m_e^* و m_h^* جرم مؤثر الکترون و حفره در سلنید روی هستند که به ترتیب برابر با $0.15m_0$ و $0.66m_0$ می‌باشند. m_0 نیز جرم الکترون آزاد بوده و برابر با 9.11×10^{-31} است. R شعاع نقطه کوانتومی، $\epsilon = 2/9$ ثابت گذردهی خلا و E_{Ry}^* انرژی مؤثر ریبرگ است. همچنین E_{bulk} انرژی گاف سلنید روی در حالت توده است که برابر با 2.8 eV می‌باشد. جمله سوم به دلیل کوچک بودن در مقایسه با سایر جملات معمولاً صرف نظر می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود در فاصله زمانی سنتز ۵ تا ۱۵ دقیقه، گاف انرژی نانوذرات از مقدار ۳/۸ الکترون ولت به ۳/۴ الکترون ولت کاهش و اندازه آن‌ها از ۱/۰۷ نانومتر به ۱/۷۸ نانومتر افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, pp. 933-937, 1996.
- [2] S .K .Panda ,S .G .Hickey ,H .V .Demir ,A. Eychmüller" ,Bright White-Light Emitting Manganese and Copper Co-Doped ZnSe Quantum Dots, *Angewandte Chemie*, vol. 50, pp. 4432-4436, 2011.
- [3] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 11-18, 2004.
- [4] P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chan-dezon, A. pron, Luminescent ZnSe nanocrystals of high purity, *Mater Chem. Phys.*, vol. 84, pp. 10-13, 2004.
- [5] V. Wood, J. E. Halpert, M. J. Panzer, M. G. Bavendi, V. Bulovic, *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 2367-2371, 2009.
- [6] J. E. Jorgensen, T.R. Jensen, and J. C. Hanson, *J. Solid State Chem.*, vol. 181, pp. 1925-1939, 2008.
- [7] T. A. Guiton, C.L. Czekai, C. G. Pantano, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 121, pp. 7-15, 1990.
- [8] M. Molaei, A. Lotfiani, F. Karimimaskon, M. Karimipour and M. Khanzadeh, *J. Semicond. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 92-95, 2014
- [9] D. Wu, Z. Chen, G. Huang and X. Liu, "ZnSe quantum dots based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions", *Sens. Actuators A*, vol. 205, pp. 72-78, 2014.
- [10] M. Molaei, A. R. Khezripour and M. Karimipour, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, pp. 236-240, 2014.
- [11] M. P. Deshpande, S.H. Chaki, N. H. Patel, S. V. Bhatt, B.H. Soni, *J. Nano. Electron. Phys.*, vol. 3, pp. 193-202, 2011.
- [12] K. Yadav, Y. Dwivedi, N. Jaggi, *J. Lumin.*, "Structural and optical properties of Ni doped ZnSe nanoparticles", vol. 158, pp.181-187, 2015.
- [13] R. Xie, Y. Li, X. Zhang, H. Liu, "Low-cost, environmentally friendly synthesis, structural and spectroscopic properties of Fe:ZnSe colloidal nanocrystals", *J. Alloys Comp.*, vol. 621, pp. 396-403, 2015.

۴ نتیجه‌گیری

نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با مس به روش فوتوشیمیایی سنتز شدند. نتایج XRD برای زمان سنتز ۱۰ دقیقه، نانوذرات با فاز زینک بلند و اندازه ذرات ۲/۵ نانومتر را نشان دادند. تصاویر TEM نانوذرات کروی با اندازه میانگین ۳ نانومتر را نشان دادند. در طیف PL برای نانوذرات سلنید روی یک قله مربوط به گذار اکسیتونی و قله دیگری مربوط به گذار از نوار رسانش به تله‌های مربوط به نواقص بلوری مشاهده شد. گاف انرژی نانوذرات سلنید روی از طیف جذب ۳/۶ الکترون ولت به دست آمد. در مورد نانوذرات سلنید روی آلاییده شده با مس گسیل اکسیتونی با افزایش مدت زمان سنتز به شدت کاهش یافت. همچنین گاف نوری نانوذرات آلاییده شده با افزایش زمان سنتز در تطابق با رشد نانوذرات کاهش یافت. لبه جذب نانوذرات آلایش یافته با افزایش زمان سنتز به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا شد.

- [14] B. B. Wang and X. Z. Xu, *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 4759–4762, 2009.
- [15] L. Yadong, Y. Ding, Y. Qian, Y. Zhang, and L. Yang, *Inorg. Chem.*, vol. 37, 2844–2845, 1998.
- [16] J. F. Suyver, T. Van der Beek, S. F. Wuister, J. J. Kelly, and A. Meijerink, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 4222–4225, 2001.
- [17] N. Pradhan, X. G. Peng, “Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 3339–3347, 2007.
- [18] D.D. Nedeoglo, N.D. Nedeoglo, R.L. Sobolevskaia, K.D. Sushkevich, D.P. Dvornikov, A.V. Nicorici, “The influence of nickel concentration on photoluminescence spectra of ZnSe:Ni samples”, *Physica B*, vol. 406, pp. 3851–3855, 2011.
- [19] G. Xue, W. Chao, N. Lu, S. Xingguang, “Aqueous synthesis of Cu-doped ZnSe quantum dots”, *J. Lumin.*, vol. 131, pp. 1300–1304, 2011.
- [20] S. K. Panda, S. G. Hickey, H. V. Demir, A. Eychmüller, “Bright White-Light Emitting Manganese and Copper Co-Doped ZnSe Quantum Dots”, *Angewandte Chemie*, vol. 50, pp. 4432–4436, 2011.
- [21] M. hardzei, M. artemyev, “Influence of pH on luminescence from water-soluble colloidal Mn-doped ZnSe quantum dots capped with different mercaptoacids”, *j. lumin.*, vol. 132, pp. 425–428, 2012.
- [22] B. T. Huy, M. Seo, A. P. Kumar, H. Jeong and Y. Lee, “Synthesis and photoluminescence of Cr-, Ni-, Co-, and Ti-doped ZnSe nanoparticles”, *Journal of Alloy and Compounds*, vol. 588, pp. 127–132, 2014.
- [23] H. Zare, M. Marandi, S. Fardindoost, V.K. Sharma, A. Yeltik, O. Akhavan, H.V. Demir, N. Taghavinia, *Nano Res.*, vol. 8, pp. 2317–2328, 2015.
- [24] R. Xie, L. Li, Y. Li, L. Liu, D. Xiao, J. Zhu, *J. Alloys Comp.*, vol. 509, pp. 3314–3318, 2011.
- [25] J. F. Suyver, S. F. Wuister, J. J. Kelly, A. Meijerink, *Nano. Lett.*, vol. 1, pp. 429–433, 2001.
- [26] K. Saikia, P. Deb and E. Kalita, “Facile synthesis of highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dot for biomedical imaging”, *Current Applied Physics*, vol. 13, pp. 925–930, 2013.
- [27] Y. G. Zheng, Z. C. Yang, J. Y. Ying, “Aqueous Synthesis of Glutathione-Capped ZnSe and Zn_{1-x}Cd_xSe Alloyed Quantum Dots”, *Adv. Mater.*, Vol. 19, pp. 1475–1479, 2007.
- [28] International Union of Crystallography in International Tables for X-ray Crystallography, Part III; Dordrecht, Netherlands, pp. 318, 1985.
- [29] H. P. Klong, L.F. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1954.
- [30] J. Zhang, Q. Chen, W. Zhang, S. Mei, “Microwave-assisted aqueous synthesis of transition metal ions doped ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with tunable white-light emission”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 655–661, 2015.

Synthesis, Growth and Optical Properties Investigation of Cu-doped ZnSe Nanoparticles by Photochemical Method

A. Bahador | M. Molaei* | M. Karimipour

Department of Physics, Faculty of Science, Vali-e-Asr University, Rafsanjan, Iran

Abstract

In the present work, Cu-doped ZnSe Nanocrystals (NCs) synthesized for 5, 10 and 15 min illumination times and different concentrations of impurity by photochemical method. XRD and TEM analysis demonstrated zinc blende phase NCs with an average size of around 3nm. UV-Vis analysis showed the band gap of ZnSe NCs decreased from 3.8 to 3.45eV for 5 to 15 min synthesis time. PL spectra of ZnSe NCs showed a broad emission with two peaks located at 380 and 490 nm related to excitonic and trap states emission, respectively. For ZnSe:Cu NCs, excitonic emission decreased and PL intensity of trap states emission increased by increasing the synthesis time so that after 10 min, excitonic emission quenched completely and trap states emission reached to its maximum value.

Keywords

ZnSe, Photochemical, Cu doping, Photoluminescence.