



بهبود سازی گسیل سبز (۵۷۲ nm) سولفیدروی با آلاییدن منگنز ($Zn_{1-x}SMn_x$)

محمد حسن یوسفی^۱، ابوالحسن نازش^۲، علی اعظم خسروی^۳، سهراب منوچهری^۱، حمید رضا پور اعتدال^۱

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد گچساران

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه شاهد، تهران

چکیده- در این تحقیق با استفاده از روش شیمیایی مرطوب و خاصیت مهار کنندگی مرکپتو اتانول نانو ذرات سولفیدروی در ابعاد ۱ تا ۲ نانومتر تولید شدند. آلاییدن Mn از ۱ تا ۹ درصد مولی در سولفیدروی انجام و پس از سنجش طیفهای جذب ($UV-Vis$)، تحریک و گسیل PL ، XRD و TEM به تحلیل آنها پرداخته و بهترین درصد مولی آلایش (۶٪)، بهترین تحریک ($285nm$) و بالاترین گسیل ($572nm$) ثبت و تحلیل گردیده است. مطالعه طیفهای $UV-Vis$ ، PL ، XRD و تصاویر TEM به ازای درصدهای آلاییدگی مختلف از ۰ تا ۹ درصد، کاهش اندازه ذرات و طول موج جذب $UV-Vis$ و افزایش انرژی گاف و شدت گسیل PL را به ازای افزایش درصد آلاییدگی نشان می دهد. تصاویر TEM به خوبی یکنواختی توزیع ذرات و اندازه کوچک آنها را نشان می دهند.

کلید واژه- روش مهار کنندگی شیمیایی، گاف انرژی، نقاط کوانتومی، گسیل و جذب

کد PACS- ۲۵۰/۰۲۵۰

۱- مقدمه

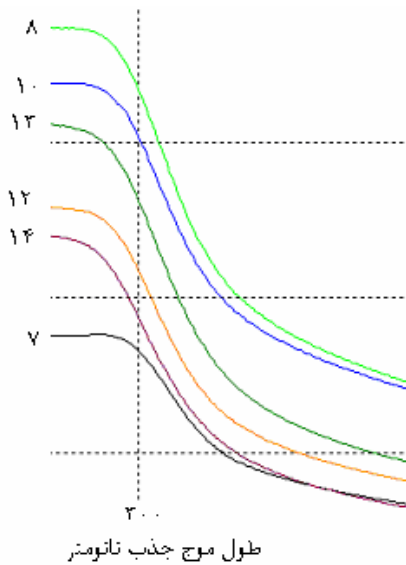
گزارش شده است [۳-۶]. بررسی خواص نانو ذرات وابسته به اندازه، مطالعه اثرات نوری و الکتریکی، تحلیل روشهای ساخت و کاربردهای نیم رساناهای گروه II-VI به طور روشن دنبال شده است و امروزه محققین زیادی در مراکز مختلف جهان با اطلاعات روز در حال تحلیل و تحولات جدیدی بر روی آنها می باشند [۳، ۵، ۷].

مواد نیم رسانای گروه II-VI و آلاییدن آنها در سالهای اخیر بخاطر خواص الکتریکی و نوری بدیعشان که از اثرات حبس کوانتومی و اثرات سطحی سر چشمه می گیرند مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۱-۳].

یکی از روشهای تولید نانوذرات $CdS, ZnS, CdSe$ و ... و آلاییدن آنها، روش شیمیایی مرطوب است که با استفاده از مهار کنندههایی مثل مرکپتو اتانول، تیو فنول، تیو گلیسرول و اتانول انجام می شود [۴، ۵، ۸]. در این کار تحقیقات آلاییدن سولفیدروی با منگنز انجام شد و با توجه به سابقه گروه تحقیقاتی این مرکز و مقایسه کارهای انجام شده با گزارشات جهانی به تحلیل خصوصیات ساختار، توزیع اندازه

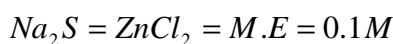
سولفیدروی به عنوان یک نیم رسانا با گاف انرژی مستقیم است که گاف انرژی آن در $300k$ در حالت حجیم $3/67eV$ است و بطور گستردهای در اشکال مختلف (لایه نازک، نانو ذره و یا بصورت حجیم) تولید شده است. از اوایل دهه ۸۰ میلادی حوزه جدیدی برای نانو ساختارهای بلورین گروه II-VI گشوده شد که ساخت و تولید آزمایشگاهی نانو ذرات $CdS, ZnS, CdSe$ و ... در ابعاد حتی ۱ نانومتر

نمودارهای جذب در شکل ۱ نمایش داده شده اند.



شکل (۱) نمودار جذب نمونه های جدول (۱)

جدول (۱) مشخصات نمونه های $Zn_{1-x}SMn_x$ به ازای آلاینده‌گی ۰ تا ۷ درصد مولی و غلظت مهارکننده ثابت ۰/۱ مولار.



شماره نمونه	درصد ناخالصی (درصد مولی)	طول موج جذب λ (nm)	انرژی گاف (E_g) (eV)	اندازه اپتیکی نانوذرات (nm)
۷	۰٪	۲۹۳	۴/۲۳	۳/۳۴
۸	۱٪	۲۹۱	۴/۲۶	۳/۲۵
۱۰	۳٪	۲۹۱	۴/۲۶	۳/۲۵
۱۲	۵٪	۲۸۸	۴/۳۰	۳/۱۵
۱۳	۶٪	۲۸۸	۴/۳۰	۳/۱۵
۱۴	۷٪	۲۸۸	۴/۳۰	۳/۱۵

در ادامه مشخصات (جدول ۲) و طیفهای جذب (شکل ۲) برای سولفیدروی آلاینده به ازای درصدهای ۰ تا ۶ درصد و غلظت مهارکنندگی ۰/۲ مولار و غلظت ۰/۱ مولار از نمکها بررسی می شوند.

و گسیل مطلوب به دست آمده ($E_m = 572 \text{ nm}$) پرداخته شده است.

۲- آزمون

در این گزارش با استفاده از روش شیمیایی مرطوب و مهار کننده مرکپتواتانول (M.E)، C_2H_5OSH و نمکهای $MnCl_2$ و Na_2S و $ZnCl_2$ به صورت محلول تحت کنترل اتمسفر نیتروژن و تعدیل PH، به تولید نانو ذرات ZnS:Mn را به طور کامل توصیف نموده ایم [۹].

۳- بررسی خواص الکتریکی و نوری نمونه ها

۳-۱- بررسی خواص الکتریکی در طیف جذب سولفیدروی در حالت آلاینده به منگنز (UV - Visible)

برای آلاینده ساختار سولفید روی با منگنز کافی است مقدار مورد نظر از محلول $ZnCl_2$ را برداشته و همان مقدار از محلول $MnCl_2$ را اضافه کنیم، که همان درصد آلاینده‌گی مورد نظر است که در این گزارش از ۰ تا ۹ درصد تغییر می کند. روش ساخت همان روش ارایه شده در گزارشات قبلی می باشد [۹] که با مولاریته ثابت مرکپتواتانول و نمکها انجام گردید. از نمونه های مذکور جهت بررسی خصوصیات نوری و الکتریکی طیف جذب گرفته شد، که در ادامه بررسی خواهد شد. طیف هر نمونه یک قله یا لبه تیز در (λ_{max}) را نشان می دهد که نشان دهنده یک توزیع اندازه باریک در مورد نانو ذرات است.

بعد از مشخص کردن طول موج جذب (λ_{max}) برای هر نمونه همانند گزارشات چاپ شده این گروه [۹] گاف انرژی و اندازه ذرات را محاسبه کرده ایم که در جدول ذیل ثبت شده است. مشخصات نمونه ها در جدول ۱ و نمودارهای جذب UV-Visible آنها در شکل ۱ آورده شده است.

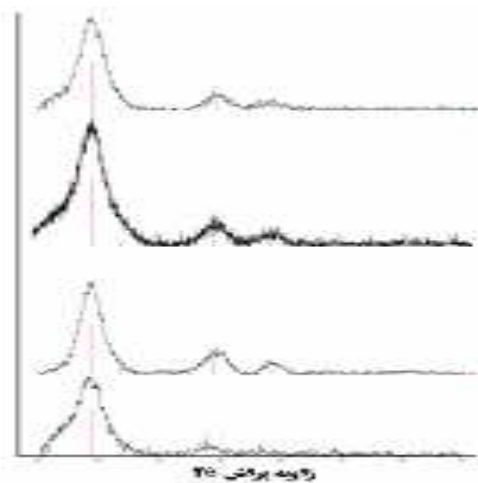
از محل شانه جذب نمودارهای شکل ۱، می توان یک انتقال کوچک به سمت طول موجهای کوچکتر (آبی) را مشاهده نمود. به نحوی که شانه نمودار جذب از ۲۹۳ nm به ازای ۰ درصد آلاینده‌گی به ۲۸۸ nm با ۷ درصد آلاینده‌گی میل کرده، که حدود ۵ نانومتر انتقال آبی را نشان می دهد.

که روند خاصی را نشان نمی دهد. اما همه طیفها گویای ساختار مکعبی هستند. قله های مشاهده شده با پراش از صفحه های (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در یک بلور مکعبی مطابقت کامل دارد. اندازه نانو ذرات تولید شده با استفاده از رابطه دبی-شرر، محاسبه می گردد:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

که β پهنای کل در نصف ماگزیمم، λ طول موج تابش اشعه X و θ زاویه تابش می باشد. پس از بدست آوردن L ، اندازه ذره مکعبی، از رابطه $D = \frac{3}{4}L$ قطر نانو ذره کروی را بدست می آوریم.

قله کوچک اضافی مشاهده شده در طیف نمونه ۲٪، ناشی از پراش از صفحه (۱۰۲) مربوط به ساختار هگزاگونال سولفید روی، نشان می دهد که با کوچک شدن ذرات، درصدی از این ساختار نیز در نمونه قابل مشاهده است.

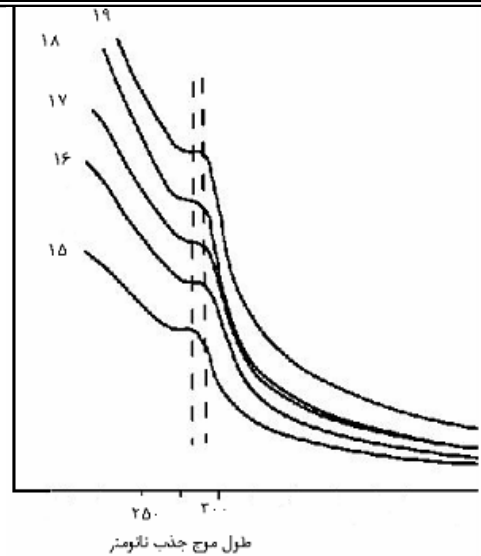


شکل (۳) طیف پراش اشعه ایکس نمونه های با درصد مولی آلاییدگی ۵،۳،۲،۰ (از پایین به بالا) با منگنز را نشان می دهد.

اندازه محاسبه شده برای نمونه های ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸ به ترتیب برابر ۱/۵۴، ۱/۵، ۱/۵۲، ۱/۵۲ نانومتر می باشد.

۳-۳- بررسی گسیل نوری و تحریک نقاط کوانتومی ZnS : Mn

نانو ذرات ZnS : Mn تولیدی با درصد آلایش بین ۰-۹ درصد را جهت تعیین طول موج تحریک و گسیل بهینه،



شکل (۲) نمودار جذب نمونه های جدول (۲)

جدول (۲) خصوصیات نانوذرات ZnS:Mn تولید شده با غلظت ثابت مهارکننده ۰/۲ M و نمکها با غلظت ۰/۱ M

شماره نمونه	درصد آلاییدگی	λ_{max}
۱۵	صفر	۲۸۱
۱۶	۲٪	۲۸۲
۱۷	۳٪	۲۸۱
۱۸	۵٪	۲۸۰
۱۹	۶٪	۲۸۱

۲-۳- بررسی خصوصیات ساختاری ZnS : Mn با استفاده از طیف XRD:

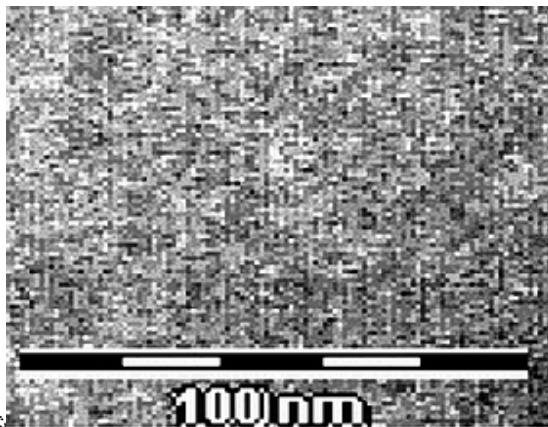
طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نوع ساختار ZnS : Mn را مشخص می کند. با استفاده از غلظت $M.E = 0.2$ مولار نمونه های شماره ۱۵-۱۹ با درصدهای آلایش ۰ تا ۶ درصد را تولید و بررسی نمودیم. اکنون با استفاده از XRD که در شکل ۳ نمونه هایی از آنها را آورده ایم، تغییرات آلایش را ثبت نموده و نشان می دهیم که ساختار از حالت مکعبی به طرف هگزاگونال در ۲٪ تمایل نشان داده است. این انتقال در ابعاد نیز بررسی شده است



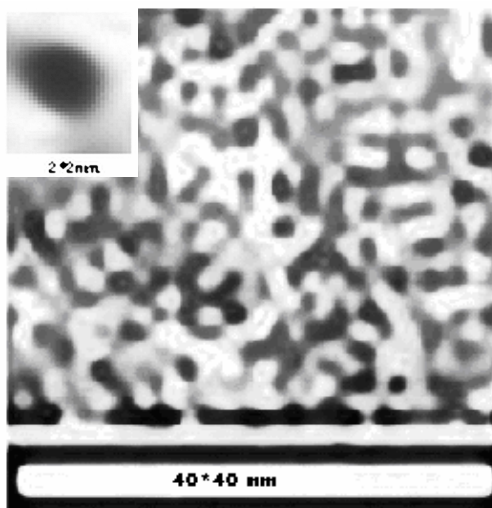
۳-۴- تصاویر میکروسکوپی TEM از نانوذرات

به منظور بررسی دقیق توزیع و اندازه ذرات تولید شده تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نمونه‌ها در شکل ۵ الف و ب آورده شده است. نانوذرات تولید شده در حالت کلوییدی مورد سنجش قرار گرفتند.

شکل (۵-الف) تصویر نمونه $ZnS:Mn$ ، ۱ درصد آلییده (بزرگنمایی دستگاه ۳۵۰۰۰ برابر می باشد) و (ب) تصویری از نمونه $ZnS:Mn$ ، ۵ درصد آلییده (ابعاد تصویر 40×40 نانومتر است که توسط دستگاه ۲۵۰۰۰ و توسط نرم افزار ۳ برابر شده است و نمایی از یک ذره $1/5$ نانومتری جدا شده از آنرا را نشان می دهد.



کل (۵-الف) تصویر TEM که توزیع اندازه ذرات را نشان می دهد.

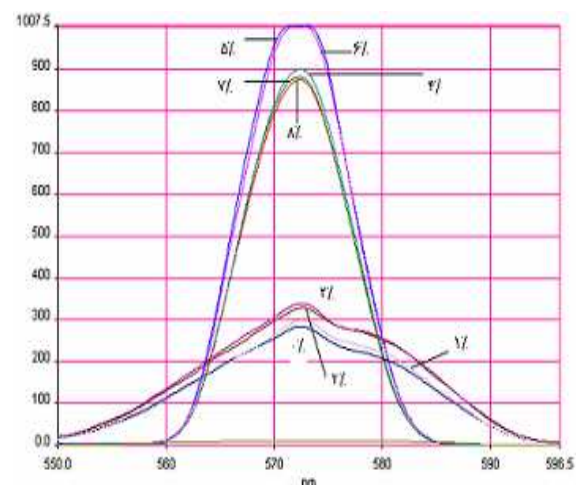


شکل (۵-ب) تصویر TEM که ۳ برابر بزرگنمایی شده و یک نقطه کوانتومی را به خوبی نمایش می دهد.

با دستگاه LS-55 مورد طیف سنجی فوتولومینسانس قرار دادیم. طیف اولیه یا (Pre-Scan)، نشانه از تحریک $Ex = 285$ و $Em = 572$ نانومتر را ثبت نمود. با استفاده از این داده‌ها تعداد زیادی تحریک و گسیل از نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت گرفته و طیفهای مطلوب و مورد نظر با آرایش‌های متفاوت را در شکل ۴ جهت بررسی و تحلیل نتایج آورده ایم. بیشترین شدت مربوط به ۵ تا ۶ درصد آرایش می باشد.

همانطور که مشاهده شد، افزایش درصد آلییدی باعث افزایش شدت گسیل در طول موج ۵۷۲ نانومتر شد؛ بطوری که در آلییدی ۴٪ این تغییر شدت بسیار محسوس و بیشتر از نمونه‌های ۲،۱ و ۳٪ آلییده بوده است. این روند افزایش شدت تا ۵ و ۶ درصد ادامه می یابد؛ که اصطلاحاً می گویند در این نقطه قفل شده است. برای دیگر درصدهای آلییدی (۶ درصد به بالا) شدت گسیل شروع به کاهش می کند، تا جایی که برای نمونه‌های ۷ و ۸ درصد، این شدت تقریباً برابر شدت گسیل برای نمونه ۴ درصد می شود.

همانطور که نمودارهای شکل ۴ نشان می دهند، مطابق گزارشات جهانی [۱۰] اگرچه افزایش درصد آلییدی باعث افزایش در شدت گسیل می شود، ولی تأثیری بر روی طول موج گسیل در حالت آلییدی ندارد، یعنی این طول موج گسیل (۵۷۲nm) با افزایش درصد آلییدی ثابت می ماند؛ که این نکته بسیار مثبتی می باشد.



شکل (۴) طیف گسیلی PL برای نمونه‌های ۰ تا ۸٪ آلییده را نشان می دهد.



۴- نتیجه گیری

* طیف UV-Visible نانو ذرات تولید شده، تغییرگاف انرژی بر اثر حبس کوانتومی الکترونها در سه بعد را نشان می دهد که با افزایش درصد آلییدگی، قله (لبه جذب) به سمت طول موج های کوچکتر (آبی) جابجا می شود.

* طیف پراش اشعه ایکس نمونه ها، شبکه بلند روی را نشان می دهد.

* طیف PL تهیه شده از نمونه ها نشان دهنده افزایش قابل ملاحظه شدت گسیل با افزایش آلییدگی تا ۶ درصد می باشد.

* تصاویر TEM یکنواختی توزیع و اندازه کوچک ذرات (۱/۵ نانومتر) را به خوبی نشان می دهند.

سپاسگزاری

مؤلفین از مؤسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاع به خاطر حمایت مالی این پروژه سپاسگذاری می کنند.

مراجع:

- [1] Prasad, N., *Nanophotonics by paras*, Wiley & John, 2004.
- [2] Singh Hill, M.G., *Optoelectronics Jaspri*, 1996.
- [۳] **خبرنامه فناوری نانو**، شماره های ۷۹-۷۶، مردادماه ۱۳۸۴.
- [4] Kulkarni, S. K., Winkler, U., Deshmukh, N., Borse, P. H., Fink, R., Umbach, E., " *Investigation on chemically capped CdS, ZnS and ZnCdS Nanoparticles*, " **applied Surface Science**, 169.70, pp. 438-446, 2001.
- [5] Louis Desmarais, Hall(UK) P.A., *Applied electro optics*, 2005.
- [6] Khosravi, A. A., Kundu, M., Kuruvilla, B.A., Shekhawat, A. S., Gupta, P.R., Sharma, A. K., Vyas, P. D., Kulkarni, S. K., **Applied phys. Lett**, 67, 2506, 1995.
- [7] Khosravi, A. A., *Synthesis and characterization of doped and undoped Zinc-Sulfide quantum particles*, **PhD thesis**, pune university, Nov 1996.
- [8] Bhattacharjee, B., Ganguli, D., Iakoubovski, K., Stesmans, A., Bull, S., *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS: Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix*, **Mater.Sci**, vol. 25, No.3, pp.175-180, June 2002.
- [۹] یوسفی، محمد حسن، اعظم خسروی، علی، منوچهری، سهراب، پوراعتدال، حمیدرضا، نازش، ابوالحسن، خانی، امید، سننژ و بررسی خواص نوری و الکتریکی ZnS:Mn نانو ساختار در ابعاد ۲ nm، سیزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، مرکز تحقیقات مخابرات، تهران، بهمن ۱۳۸۵.
- [10] Peng W.Q., Cong G.W., Qu. S.C., Wang Z.G., *Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles* " **Optical Materials Journal**, Vol 29, 313-317, 2006.