

## بررسی طیف فوتولومینسانس نانوذرات کادمیوم سولفید تولید شده به روش سیلار

صالحی، فاطمه؛ ثابت داریانی، رضا

گروه فیزیک، دانشگاه الزهرا، تهران

### چکیده

نانوذرات کادمیوم سولفید با پیش ماده‌های کاتیونی کادمیوم نیترات و آنیونی سدیم سولفید به روش سیلار روی زیرلایه شیشه ای در دمای اتاق نشانده شدند. بدین منظور زیرلایه‌ها به مدت ۳۰ ثانیه در محلول کاتیونی و آنیونی بطور جداگانه در هر چرخه قرار داده شدند. ۵ نمونه با تعداد چرخه‌های غوطه وری ۲، ۴، ۸ و ۱۰ آماده شد. به منظور بررسی انرژی گاف، از نمونه‌ها طیف فوتولومینسانس گرفته شد. طیف‌ها نشان دادند که با افزایش چرخه‌های غوطه وری قله طیف فوتولومینسانس به سمت طول موج‌های بلندتر جابه جا شد. در نتیجه انرژی گاف با افزایش اندازه ذرات، کاهش پیدا می‌کند که این نتیجه با مدل محدودیت کوانتومی در توافق خوبی می‌باشد.

## Study of photoluminescence spectrum of cadmium sulfide nanoparticles fabricated by SILAR method

F. Salehi, R. S. Dariani

Department of Physics, Alzahra University, Tehran

### Abstract

Cadmium Sulfide nanoparticles are deposited on glass substrate with cationic and anionic precursors of Cadmium nitrate and Sodium sulfide at room temperature by SILAR method. To achieve this, the substrates were immersed separately in cationic and anionic solutions for 30 min per cycle. Five samples were prepared with number of 2, 4, 6, 8 and 10 immersion cycles. To study gap energy of the samples, PL spectrum analysis was used. The spectra showed that the PL spectrum peak was shifted toward longer wavelengths with increase of immersion cycles. As a result, the gap energy with increasing particle size decreased which is in a good agreement with quantum confinement model.

### مقدمه

بررسی خواص الکتریکی، اپتیکی و ساختاری این ماده انجام شده است [4]. خواص فیزیکی نیم رساناها تا حدی به اندازه ذرات، ساختار و ریخت شناسی ماده بستگی دارد [5]. بدلیل تعداد محدود اتم‌ها، در ترازهای الکترونی تغییرات زیادی رخ می‌دهد. کم شدن اندازه ذرات سبب افزایش انرژی گاف می‌شود در نتیجه انرژی زیادی برای تغییر ترازها نیاز است، که باعث می‌شود طول موج‌ها به سمت آبی جابه جا شوند و جذب در انرژی بیشتری رخ

کادمیوم سولفید یک جامد بلوری و نیم رسانای پر اهمیت در صنعت می‌باشد که دارای گاف نواری مستقیم نوع n است [1-2]. این نیم رسانا در طبیعت با دو ساختار بلوری ورتزایت و زینک بلند یافت می‌شود [2]. امروزه شکل‌های گوناگون کادمیوم سولفید به دلیل حساسیت بالای شان در صنعت الکترونیک و اپتیک کاربرد فراوان دارد [3]. بدلیل کاربرد بسیار، تحقیقات زیادی در زمینه



دیونیزه به مدت ۱۵ ثانیه قرار گرفت؛ بدین ترتیب یک چرخه کامل شد.

نمونه‌ها با چرخه‌های غوطه وری ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ در دمای اتاق تهیه و خشک شدند.

سپس نمونه‌ها به کمک دستگاه طیف فوتولومینسانس در طول موج ۲۹۰ نانومتر در معرض طیف سنجی قرار گرفتند. فوتون‌های نشری مورد بررسی قرار گرفت و به کمک آنها و روابط، انرژی گاف و شعاع ذرات محاسبه شد.

### نتایج و بحث

نمونه‌ها به کمک دستگاه طیف فوتولومینسانس دستگاه Cary Eclipse شرکت Varian، در طول موج ۲۹۰ نانومتر در معرض طیف سنجی قرار گرفتند. فوتون‌های نشری مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مکان قله طیف‌ها و رابطه (۱) انرژی گاف محاسبه شد همچنین به کمک رابطه (۳) شعاع ذرات محاسبه شد [10].

$$E_g^{nano} = 1240 / \lambda_{max} \quad (1)$$

$$\Delta E = E_g^{nano} - E_g^{bulk} \quad (2)$$

$$\Delta E_g = \pi^2 \hbar^2 / 2MR^2 \quad (3)$$

که  $\lambda_{max}$  طول موج با شدت بیشینه و  $E_g^{nano}$  انرژی گاف نانوذرات،  $E_g^{bulk}$  انرژی گاف ماده در حالت کپه ای،  $\hbar$  ثابت پلانک،  $M$  جرم موثر ماده و  $R$  شعاع نانوذرات می‌باشد. طیف‌های حاصل از فوتولومینسانس در شکل ۱ آمده است. نتایج حاصل از این روابط در جدول ۱ درج شده است.

دهد [6]. این بررسی توسط روش‌های گوناگون انجام می‌شود که از آن جمله می‌توان به بررسی به کمک طیف جذب و طیف فوتولومینسانس اشاره کرد [7].

با توجه به کاربرد وسیع این نیم رسانا در صنعت، هرچه بتوان برای ساخت آن در اشکال گوناگون (نقاط کوانتومی، نانوسیم‌ها و چاه‌های کوانتومی) روش‌های ساده تر، کم هزینه تر و با صرف زمان کمتری پیدا کرد، به صرفه تر خواهد بود. در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای ساخت نانوذرات کادمیوم سولفید گزارش شده است که از جمله میتوان روش سیلار را نام برد، این روش نسبت به سایر روش‌ها که تاکنون برای تهیه نانوذرات و فیلم‌های نازک گزارش شده اند، آسانتر، کم هزینه تر و با صرف زمان آماده سازی کم تری می‌باشد. از جمله مهمترین مزیت این روش کنترل آسان نرخ رشد از طریق پارامترهایی مثل چرخه‌های غوطه وری، pH و غلظت محلول و زمان غوطه وری می‌باشد [8]. در این مقاله تاثیر تعداد چرخه‌های غوطه وری بر خواص فوتولومینسانس نانوذرات کادمیوم سولفید بررسی می‌گردد.

### روش آزمایش

در این پژوهش، کادمیوم سولفید به روش سیلار لایه نشانی شد، بدین ترتیب که زیر لایه‌ها در محلول‌های کاتیونی کادمیوم نیترات و آنیونی سدیم سولفید فعال بصورت مجزا و پی در پی قرار گرفتند، بین هر بار چرخه غوطه وری زیر لایه‌ها با آب دیونیزه؛ شستشو داده شدند تا یون‌هایی که به زیر لایه‌ها نچسبیده و یا در واکنش شرکت نکرده اند از زیر لایه جدا شوند [9]. زیر لایه‌های لامل شیشه ای با آب و صابون، آب مقطر و اتانول هر کدام به مدت ۳۰ ثانیه در دستگاه اولتراسونیک شسته شدند.

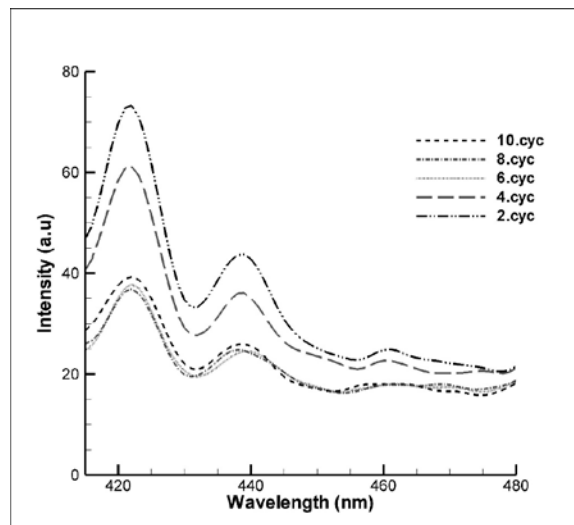
لایه‌های نازک کادمیوم سولفید به روش سیلار با استفاده از محلول‌های ۰.۰۰۳ مولار سدیم سولفید و ۰.۰۰۳ مولار کادمیوم نیترات با نسبت غلظت مولی ۱:۱ در حلال آب دیونیزه تهیه شدند. به ترتیب زیر لایه در محلول کادمیوم نیترات به مدت ۳۰ ثانیه، آب دیونیزه به مدت ۱۵ ثانیه، سدیم سولفید به مدت ۳۰ ثانیه و آب



شکل ۳ یک قله اصلی در حدود  $420\text{ nm}$  و یک قله ضعیف در حدود  $440\text{ nm}$  ظاهر شده است که به ترتیب مربوط به طیف‌های نوار-نوار و اکسیتونی هستند.

همانطور که در پژوهش قبلی مشاهده شد [7]، در اندازه گیری طیف جذب، در یک طول موج مشخص یک قله جذب مشاهده شد. برای محاسبه انرژی گاف از رابطه  $Tauc$  و تراز کردن خط مماس استفاده شد. بدلیل نشان دادن تنها یک قله و مماس کردن خط برای دستیابی انرژی گاف، احتمال خطا در اندازه گیری افزایش پیدا می‌کند. در اندازه گیری طیف فوتولومینسانس که حساسیت و دقت بالایی در نشان دادن مکان قله‌ها دارد، پیش بینی می‌شود دقت این اندازه گیری نسبت به طیف جذب بیش تر باشد.

بدین ترتیب شکل ۱ نشان می‌دهد قله فوتولومینسانس در  $420\text{ nm}$  نانومتر قرار دارد که باتوجه به مباحث بیان شده، بیانگر انرژی گاف نمونه می‌باشد و درتوافق با کارهای انجام شده است [12]. همانطور که جدول ۱ نشان می‌دهد، هرچه تعداد چرخه‌ها افزایش پیدا کند طول موج‌ها به سمت طول موج‌های بلند تر جابه جا می‌شوند، به عبارت دیگر، انرژی گاف نمونه‌ها با افزایش چرخه‌های غوطه وری به انرژی حالت کپه ای ماده نزدیک تر می‌شود. شدت قله‌های اکسیتونی با افزایش چرخه کاهش پیدا میکند که این نتیجه با طیف‌های حالت کپه ای که طیف اکسیتونی در آنها مشاهده نشده است، هماهنگ است [13].



شکل ۱، طیف فوتولومینسانس حاصل از نمونه‌ها.

جدول ۱، نتایج حاصل از روابط.

شماره چرخه	$R(\text{nm})$	$\Delta E_g$ (eV)	$E_g^{\text{nano}}$ (eV)	$\lambda(\text{nm})$
۲	8.506	0.526	2.946	420.956
۴	8.530	0.523	2.943	421.286
۶	8.572	0.518	2.938	422.028
۸	8.630	0.511	2.931	423.017
۱۰	8.681	0.505	2.925	423.923

### نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات کادمیوم سولفید به روش سیلار، با پیش ماده کاتیونی کادمیوم نیترات و آنیونی سدیم سولفید تهیه شدند. نانوذرات به کمک طیف فوتولومینسانس بررسی شد. نتایج نشان داد که هرچه چرخه‌های غوطه وری افزایش پیدا کنند انرژی گاف کاهش و در نتیجه اندازه ذرات افزایش پیدا می‌کند. بررسی‌های طیف فوتولومینسانس یک قله اکسیتونی را نیز نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل محدودیت‌های کوانتومی و بوجود آمدن شبه ترازها باشد.

طیف فوتولومینسانس به شکل نانومواد نیم رسانا بستگی دارد. وجود دو قله در طیف فوتولومینسانس را میتوان به گذارهای اکسیتونی و نوار-نوار نسبت داد. از آنجایی که جمعیت حامل‌ها در گذار نوار-نوار نسبت به گذار اکسیتونی بیشتر است، شدت قله بیشتر به گذار نوار-نوار نسبت داده می‌شود و انرژی گاف از این طول موج محاسبه می‌شود. در نانوذرات نیمه‌هادی سیگنال فوتولومینسانس نوار-نوار به وجود می‌آید، اما سیگنال فوتولومینسانس اکسیتونی نیز گاهی مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نانوفیلم‌ها، تنها سیگنال فوتولومینسانس نوار-نوار مشاهده می‌شود و در مواردی نیز فوتولومینسانس اکسیتونی ضعیف در طیف فوتولومینسانس نانوفیلم‌ها مشاهده شده است [11].



## مرجع‌ها

- [۱] نامور، اسماعیل؛ ثابت داریانی، رضا؛ فتاحی، مرتضی؛ گزارش طرح تحقیقاتی "ساخت آشکارسازهای نوری به کمک سولفید کادمیوم"، دانشگاه تربیت معلم، سال ۱۳۷۶.
- [۲] S. M. Mahdavi, A. Irajizad, A. Azarian, and R.M. Tilaki, "Optical and Structural Properties of Copper Doped CdS Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", *Scientia Iranica*, **15(3)** (2008) 360-365.
- [3] لطفی اوریمی، رحیم؛ اصغری، ولی؛ لشکر بلوکی، محمدرضا؛ اثر دمای بازیخت بر خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات ZnS؛ مواد پیشرفته در مهندسی، ۱(۸۵-۸۹).
- [۴] X. Yang, Z. Yan, L. Jiang, X. Wang, K. Zheng, Y. Wang, Q. Li, and J. Wang, "Synthesis and photocatalysis of Al doped CdS templated by non-surfactant hypocrellins", *Procedia Environmental Sciences* **18** (2013) 572 – 578.
- [۵] Z. R. Khan, M. Zulfeqar, M. Sh. Khan, "Chemical synthesis of CdS nanoparticles and their optical and dielectric studies", *J Mater Sci* **46**(2011) 5412-5416.
- [۶] Sh. Jamali, E. Saievar-Iranizad, and S. FarjamiShayesteh, "Synthesis, optical and structural characterization of CdS nanoparticles", *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology (IJNN)* **3(1)** (2007) 53-62.
- [7] صالحی، فاطمه؛ ثابت داریانی، رضا؛ بررسی گاف انرژی نانوذرات کادمیوم سولفید ساخته شده به روش سیلار با تعداد زمان و چرخه‌های غوطه وری متفاوت، دوازدهمین کنفرانس ماده چگال، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۹۳ (۵۶۸).
- [8] D. S. Dhawale, D. P. Dubal, M. R. Phadatare, J. S. Patil, C. Lokhande, "Synthesis and characterizations of CdS nanorods by SILAR method: effect of film thickness", *J Mater Sci*, **46** (2011) 5009–5015.
- [9] V. Senthamilselvi, K. Ravichandran, K. Saravanakumar, "Influence of immersion cycles on the stoichiometry of CdS films deposited by SILAR technique", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **74** (2013) 65–69.
- [10] رحیم لطفی اوریمی، ولی اصغری، محمدرضا لشکر بلوکی، اثر دمای بازیخت بر خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات ZnS، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰ (۱۳۹۰)، ۸۵-۸۹.
- [11] مسعود صلواتی نیاسری، مهدی رنجبر، حمید عمادی، اعظم سبحانی، عوامل موثر در طیف سنجی فوتولومینسانس نانومواد نیمه‌هادی، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۱۱، ۱۷۲ (۱۳۹۰)، ۱۱-۱۳.
- [12] L. Spanhel, M.A. Anderson, *J Am Chem Soc*, **112**(1990), 2278.
- [13] M. Mazouchi, Sh. Poduri, M. Dutta, "Growth and Characterization of Indium Oxide, Zinc Oxide and Cadmium Sulfide Nanowires by Vapor-Liquid-Solid Technique", *Applied Physics Research*, **6**(2014), 55-63.