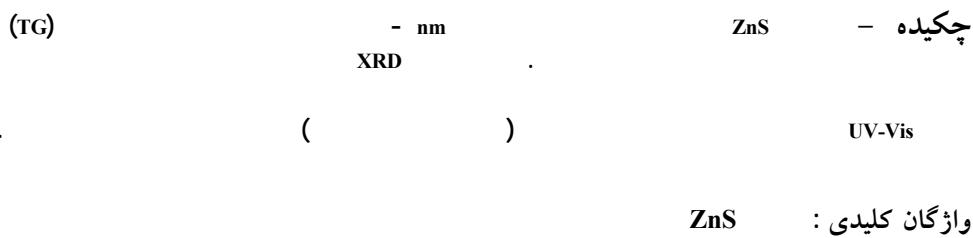


اثر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات ZnS

رحیم لطفی اوریمی^{*}، ولی اصغری^{**} و محمد رضا لشکربلوکی^{***}
گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان
گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی- واحد قم

(دریافت مقاله: ۱۰/۱۵/۱۳۸۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۲/۱)



Effect of Annealing Temperature on ZnS Nanoparticles' Nanostructural and Optical Properties

R. Lotfi Orimi, V. Asghari and M. Lashkarbolouki

Department of Physics, Golestan University, Gorgan
Department of Physics, Azad University of Qum

Abstract: ZnS nanoparticles were synthesized by chemical precipitation method. As-prepared ZnS nanoparticles were found to be stabilized in the form of cubic phase. Cubic to hexagonal structural transformation was studied using X-ray diffraction (XRD). The effect of annealing temperature (100-700 °C) on the band gap, particle size, and structural phase was investigated. Photoluminescence studies indicated two strong and narrow emission peaks in blue and orange regions. These two strong and narrow emission peaks were shifted to blue and red regions by increasing the annealing temperature..

*** - مریمی

** - دانشجو

* - استادیار

Keywords: ZnS nanoparticles, Nano structural, Annealing, Crystal structure, Optical properties, Photoluminescence.

در این کار پژوهشی پس از ساخت نانوذرات ZnS در ابعاد ۳-۵nm به روش رسوبگذاری شیمیایی، چگونگی تغییر ساختار بلوری، اندازه و همچنین شیفت قرمز قله‌های طیف گسیل نانوذرات ZnS ناشی از افزایش دمای بازپخت مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- سنتز نانوبلورکهای ZnS

نانوبلورکهای ZnS به روش رسوبگذاری شیمیایی غیر گرمایی باستفاده از حلال محلولی آلی به شرح زیر تهیه می‌شود. ابتدا محلول آبی حاوی $4/2$ گرم ZnCl₂ در 150 میلی لیتر متانول تهیه و به مدت 30 دقیقه هم زده شده تا کاملا حل شود. سپس محلول $1/5$ میلی لیتر ماده مهارکننده تیوگلیسرول (TG) در 60 میلی لیتر متانول تهیه و در مدت 30 دقیقه با نرخ $2\text{ml}/\text{min}$. به محلول اولیه افزوده و محلول حاصل به مدت 90 دقیقه هم زده شد و سرانجام محلول $3/4$ گرم سدیم سولفات (Na₂S) در 100 میلی لیتر متانول به تدریج در مدت 30 دقیقه به محلول قبلی و محلول به دست آمده به مدت 4 ساعت سریع همزدهش. تمام مراحل واکنش فوق در محیط گاز ازت و در دمای اتاق و با $\text{pH}=4$ انجام شد. محلول نهایی شیری رنگ حاصل شد که ابتدا با سانتریفوژ رسوب ZnS از محلول جدا و سپس 3 بار با اتانول و استن شسته و در دسیکاتور تحت خلا خشک شد. پودر سفیدرنگ حاصل در دمای مختلف بازپخت و طیفهای XRD و طیف UV-Vis و فوتولومینسانس نمونه‌های مختلف تهیه شد.

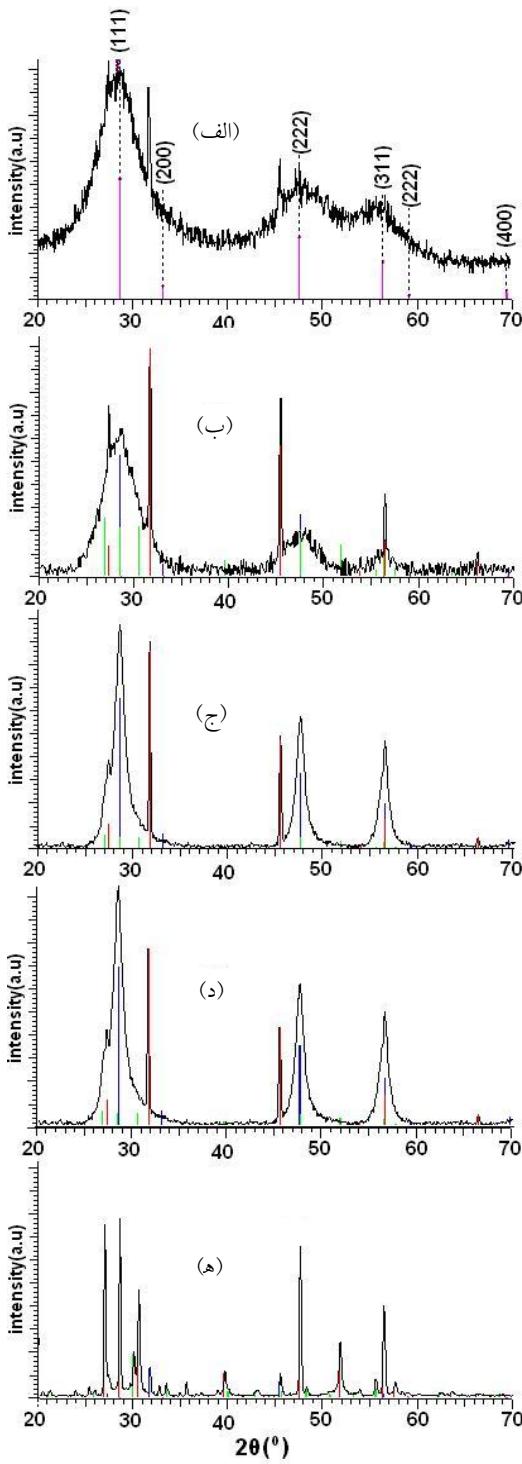
۳- بحث و بررسی

طیفهای XRD حاصل از یک نمونه بازپخت نشده و 4 نمونه بازپخت شده در دماهای مختلف (جدول ۱) در شکل (۱) نشان داده شده است. با محاسبه اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه دبای-شرر ملاحظه می‌شود که افزایش دمای

۱- مقدمه

نانوذرات نیمرسانای مرکب از خانواده ترکیبات II-VI به دلیل خواص اپتیکی و الکترونیکی ویژه، اخیراً به طور گستردۀ در زمینه‌های مختلف علمی و فناوری مانند پزشکی و داروسازی، زیست فناوری، صنایع الکترونیک، محیط زیست و... مورد استفاده قرار می‌گیرند. باندگپ این دسته از نانوساختارها (بنابر خاصیت اثر اندازه کوانتموی) با تغییر اندازه قابل کنترل است. از آنجاکه خواص نوری والکترونیکی نیمرساناهای به باندگپ آنها وابسته است، می‌توان با کنترل اندازه (ویا باندگپ) نیمرسانا، خواص نوری و الکتریکی آنرا تحت کنترل قرار داد. امروزه از این خاصیت منحصر به فرد این نانوذرات در برچسب گذاری بیولوژیکی، ساخت قطعات اپتوالکترونیکی و پروبهای فلئورسانس‌های تکرنگ با درجه تفکیک بالا، کدگذاری کالا، صفحات نمایشگر با کیفیت رنگ بسیار بالا و موارد متعدد دیگر استفاده می‌شود [۱].

نانوذرات ZnS با داشتن باندگپ نسبتاً پهن ($3/7\text{ eV}$) دارای هر دو خاصیت نور گسیلی فسفرسانس و فلئورسانس قوی بوده [۲] که در دو شکل نانوذره منفرد و ترکیبی با عناصر دیگر به صورت هسته-پوسته مانند (ZnS/CdSe) (ZnS/CdS) و ... و به شکلهای نقطه کوانتموی [۳] نانوسیم [۴] و نانولوله [۵] قابل تهیه اند. ZnS در لامپهای رشته کاتدی و همچنین قطعات الکترولومینسانس و فوتودیودها قابل استفاده است. مطالعات زیادی بر روی خواص جذب و لومینسانس و اندازه نانوذرات خالص [۶] و [۷] و ناخالص (با تزریق ناخالصیهای مختلف [۸] و [۹]) و همچنین بررسی اثر دما بر طیفهای گسیل و جذب آن [۱۰-۱۲] انجام شده است. در طیف گسیل مربوط نانوذرات ZnS خالص معمولاً دو قله عمده: یکی در ناحیه فرابنتش و دیگری در ناحیه مرئی قابل مشاهده است. تغییرات جزیی در طول موجهای (شیفت قرمز و یا آبی) متنسب به این قله‌ها به طرق مختلف مثل تغییر اندازه ذرات [۱۲] و یا تزریق ناخالصی [۱۳] امکان‌پذیر است.



شکل ۱- طیفهای XRD از نمونه (الف) بازپخت نشده، (ب) بازپخت شده در ۱۰۰، (ج) ۳۰۰، (د) ۵۰۰، (ه) ۷۰۰ درجه سانتیگراد

و افزایش نسبی شدت جذب در ناحیه قرمز هم حاکی از افزایش چگالی ذرات بزرگتر و کاهش چگالی ذرات کوچکتر در نمونه با

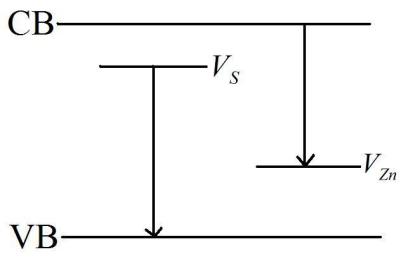
جدول ۱- انرژی گاف و اندازه نانوذرات نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف

R(nm)	ΔE_g	E_g^{nano} (ev)	λ_{edge} (nm)	شماره نمونه
۲/۲۴۹	۰/۴۴	۴/۱۲	۳۰۱/۱	بدون بازپخت
۲/۶۴۳	۳/۰۳	۴/۰۷	۳۰۴/۴	50°C
۲/۶۷۸	۰/۳۸	۴/۰۶	۳۰۵/۵	100°C
۲/۷۵۰	۰/۳۶	۴/۰۴	۳۰۶/۶	150°C
۲/۷۹۰	۰/۳۵	۴/۰۳	۳۰۷/۷	300°C

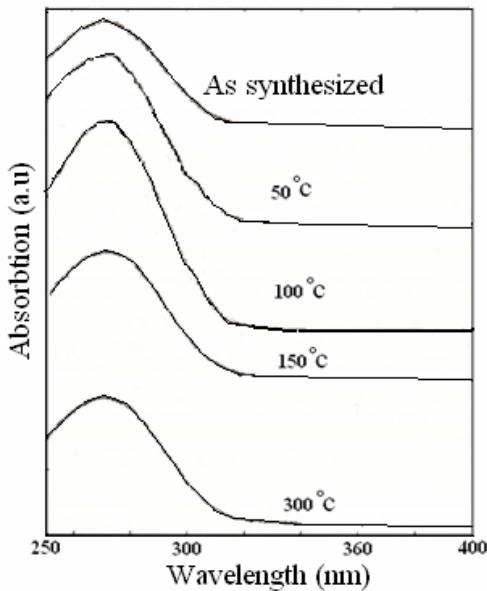
بازپخت، اندازه نانوذرات ZnS از حدود ۳/۲ nm در نمونه بازپخت نشده به حدود ۵/۵ nm در نمونه بازپخت شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد و نهایتاً به ۴۰/۶ nm در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد.

ساختار بلوری نانوذرات ZnS نیز متاثر از دمای بازپخت است. نمونه بازپخت نشده (اویله) دارای سطوح بلوری با شاخصهای میلر (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۳۳۱) مربوط به فاز مکعبی اسفالریت است در حالی که شدت این قله‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد، شدت قله‌های طیف مربوط به سطوح با شاخصهای میلر (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۱۱۲) که مربوط به ساختار شش گوشی است با افزایش دما افزایش می‌یابد که حاکی از تغییر تدریجی ساختار مکعبی به شش گوشی ناشی از افزایش دمای بازپخت است که از این نظر مشابه دیگر نانوذرات نیمرسانی ترکیبی از خانواده II-VI مثلاً CdS و CdTe [۱۴] است.

شکل (۲) طیفهای فوتولومینسانس (PL) نمونه بازپخت نشده و نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۱۵۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. طیفهای تحریک به سه قله نسبتاً پهن در سه ناحیه مرئی، بینفس و فرابنفش محدود می‌شود که ناشی از وجود ذرات با اندازه‌های مختلف در نمونه‌هاست. کاهش نسبی شدت جذب در ناحیه فرابنفش



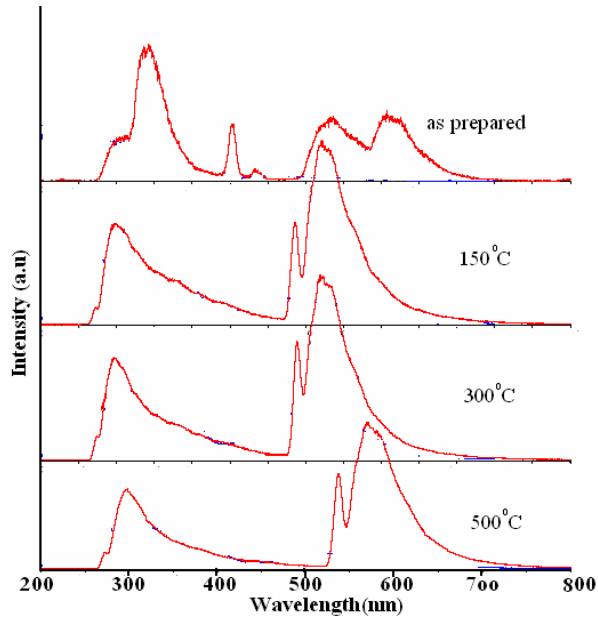
شکل ۳ - نمایش نوارهای انرژی رسانش و ظرفیت و تهیجاها در نیمرسانانی ZnS



شکل ۴ - طیفهای جذبی UV-Vis نمونه اولیه و نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف

۳۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد که بیانگر یک شیفت قرمز حدود ۶/۶ nm است.

در جدول (۱) مقادیر باندگپ که با استفاده از طول موج آستانه جذب و از رابطه $E_g^{\text{nano}}(\text{ev}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{max}}(\text{nm})}$ و همچنین اندازه تقریبی شعاع نانوذرات را که با استفاده از رابطه کایانوما که در اینجا E_g^{nano} باندگپ نانوذره، E_g^{bulk} باندگپ ماده حجمی، \hbar ثابت پلانک، R شعاع نانوذره و M جرم موثر الکترون، M_h جرم موثر است که $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_h}$



شکل ۲ - طیفهای فوتولومینسانس نمونه بازپخت نشده و بازپخت شده در ۱۵۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد

افزایش دمای بازپخت است. طیفهای گسیل منجر به دو قله خیلی باریک یکی در ناحیه قرمز و دیگری در ناحیه بنفش است. بیشینه طول موج قله اول طیف گسیل در نزدیکی بیشینه قله ناحیه بنفش طیف جذب است که بیانگر بازترکیب ترازهای دهنده مربوط به تهی‌جاهای گوگرد(S) در نزدیکی نوار رسانش و ترازهای گیرنده مربوط به نوار ظرفیت است، شکل (۳).

بیشینه طول موج قله دوم طیف گسیل را می‌توان به بازترکیب بین ترازهای دهنده در نزدیکی نوار رسانش و ترازهای گیرنده در نزدیکی ترازهای پذیرنده مربوط به تهی‌جاهای روی (Zn) (در نزدیکی نوار ظرفیت) منتبه کرد. افزایش دمای بازپخت تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد تغییر محسوسی در طول موج بیشینه هر دو قله طیف گسیل ایجاد نکرده است، ولی تغییر طول موج بیشینه قله برای نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد قابل ملاحظه است. طیفهای جذبی UV-Vis نمونه اولیه و نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان می‌دهد که طول موج آستانه جذب برای نمونه اولیه (بازپخت نشده) ۳۰۷/۷ nm به نمونه بازپخت شده در دمای ۳۰۱/۱ nm

دماه ۷۰۰ درجه سانتيگراد ساختار شش گوشی است که حاکی از ناپایداری ساختار مکعبی اين گروه از نانوساختارهاست. طيف جذبي UV-Vis حاصل از نمونه ها بيانگر افزایش طول موج آستانه جذب (متناظر با کاهش باندگپ) با افزایش دماه بازپخت نمونه هاست. محاسبه اندازه نانوذرات هم با استفاده از رابطه دبای-شرر و هم با استفاده از رابطه کايانوما هردو مويد کاهش اندازه نانوبلورها با افزایش دماه بازپخت نمونه ها هستند. بررسی طيفهای گسیل و جذب فوتولومینسانس نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف بيانگر شیفت قرمز قله های گسیل در ناحیه مرئی و فرابنفش با افزایش دماه بازپخت است

حفره و m_0 جرم سکون الکترون است [۱۶].

۴- نتیجه گیری

نانوذرات ZnS به روش رسوب شیمیایی در ابعاد ۳/۵-۵ nm با استفاده از مهارکننده تیوگلیسرول (TG) در حلال متانول تحت اتمسفر ازت تهیه شد. نمونه حاصل در دماهای ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتيگراد هر کدام به مدت ۳۰ دقیقه تحت بازپخت قرار گرفت. بررسی طيف XRD نمونه های مختلف نشان می دهد که با افزایش دماه بازپخت ساختار بلوری به تدریج از مکعبی به شش گوشی تغییر می کند به طوری که نمونه های اولیه دارای ساختار کاملا مکعبی و در

مراجع

- Xia, Y., Yang, P., Wu, Y., Mayers, B., Yin, Y., Kim, F., and Yan, H., "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.* Vol. 15, pp. 353-389, 2003.
- Greef, A. P., anb Swart, H. C., "Quantifying the Cathodoluminescence Generated in ZnS-Based Phosphor Powders," *Surt. Interf. Anal.* Vol. 34, pp. 593-596, 2002.
- Chen, J., Li, Y., Wang Y., Yang J., Cao, D., "Preparation and Characterization of Zinc Sulfide Nanoparticles under High-Gravity Environment," *Mater. Res. Bull.* Vol. 39, pp. 185-194, 2004.
- Wang, Y., Zhang, L., Wang, G., and Peng, X., "Catalytic Growth and Photoluminescence Properties of Semiconductor Single-Crystal ZnS Nanowires," *chem. phys. Lett.* Vol. 357, pp. 314-318, 2002.
- Zhu, Y. C., Bando, Y., Uemura, Y., "ZnS-Zn Nanocables and ZnS Nanotubes," *Chem. Commun.* pp. 836-837, 2003.
- Becker, W. G., and Bard, J., "Photoluminescence and Photo Induced Oxygen Absorption of Colloidal Zinc Sulfide Dispersions," *J. Phys. Chem.*, Vol. 87, pp. 4888-4893, 1983.
- Henglein Gutierrez, A., and Bunsenges Ber., "Photochemistry of Colloidal Metal Sulfides. 5. Fluorescence and Chemical Reactions of ZnS and ZnS/CdS Co-Colloids," *Phys. Chem.* Vol. 87, pp. 852-858, 1983.
- Chen W., Malm J. O., Zwiller V., Huang Y., Liu S., Wallenberg R., Bovin J. O., Samuelson L., "Energy structure and fluorescence of Eu²⁺ in ZnS:Eu nanoparticles," *Phys. Rev. B* Vol. 61, pp. 11021-11024, 2000.
- Geng, B. Y., Zhang, L. D., Wang, G. Z., Xie, T., Zhang, Y. G., and Meng G. W., "Synthesis and photoluminescence properties of ZnMnS nanobelts," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 84, pp. 2157-2159, 2004.
- سلیمانی، ص.، فرجامی شایسته ص.، "اثر دما و بازپخت بر خواص ساختاری نانوبلورهای نیمرسانای CdS Mn" ، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۴ (۱۳۸۸) ص ۶۲۸-۶۲۱
- Bol, A. A., Ferwerda, J., BergWerff, J. A., and Meijerink, A., "Luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu²⁺," *Journal of Luminescence* Vol. 99, pp. 325-334, 2002.
- Chen, W., Zhang, J. Z., and Joly A. G., "Optical Properties and Potential Applications of Doped Semiconductor Nanoparticles," *J. NanoSci. Nanotechnol.* Vol. 4, pp. 919-947, 2004.
- Hu, He., and zhang, Weihua., "Synthesis and properties of Transition Metals and Rare-Earth Metals Doped ZnS Nanoparticles," *Optical Mater.* Vol. 28, pp. 536-550, 2004.
- Lotfi Orlimi, R., Shahtahmasebi, N., Tajabor, N., and Kompany, A., "The Effect of Solvent on the Crystal Structure and Size Distribution of Cadmium Sulfide Nanocrystals," *Physica E* .Vol. 40, pp. 2894-2898, 2008.
- Kayanuma Y., "Quantum-Size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semiconductor Microcrystals with Spherical Shape," *Phys. Rev. B*, Vol. 38, pp. 9797-9805, 1988.
- Suyver, J. F., Wuister, S. F., Kelly,,J. J., and Meijerink A., "Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS: Mn²⁺," *Nano Letter* Vol. 1, pp. 429-433, 2001.