

اثر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات ZnS

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

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

چکیده - ZnS
XRD - nm
(TG)
()
UV-Vis
واژگان کلیدی: ZnS

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..

*** - مربی

** - دانشجو

* - استادیار

۱- مقدمه

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

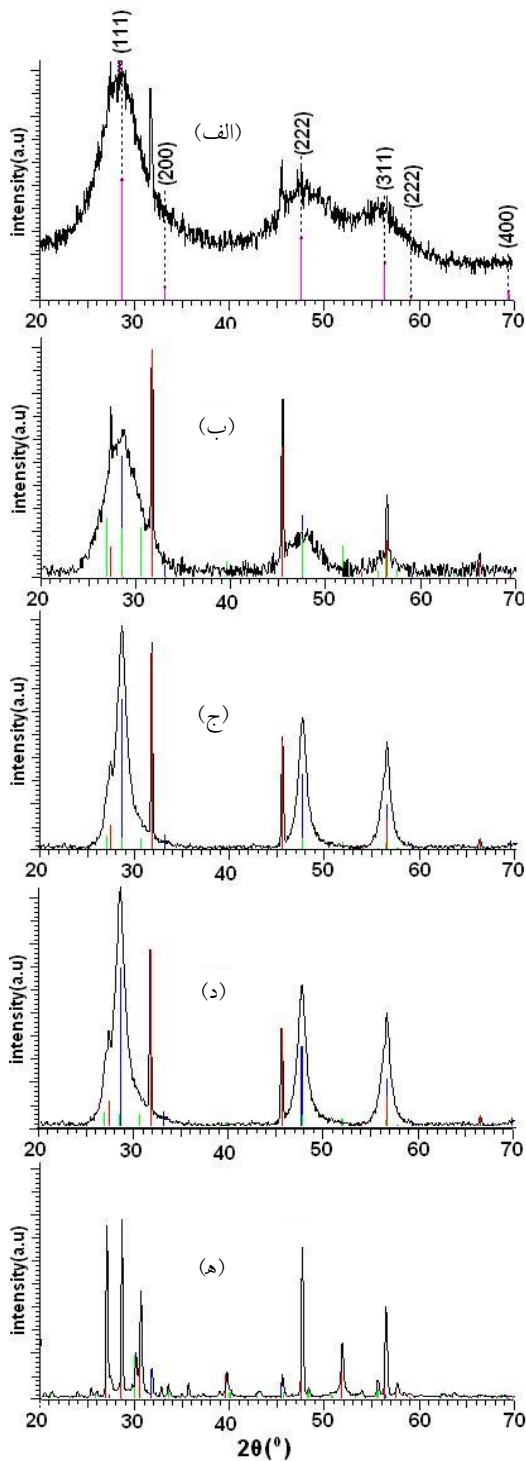
نانوبلورکهای ZnS به روش رسوبگذاری شیمیایی غیر گرمایی با استفاده از حلال محلولی آلی به شرح زیر تهیه می‌شود. ابتدا محلول آبی حاوی ۴/۲ گرم ZnCl₂ در ۱۵۰ میلی لیتر متانول تهیه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شده تا کاملاً حل شود. سپس محلول ۱/۵ میلی لیتر ماده مهارکننده تیوگلیسرول (TG) در ۶۰ میلی لیتر متانول تهیه و در مدت ۳۰ دقیقه با نرخ 2ml/min به محلول اولیه افزوده و محلول حاصل به مدت ۹۰ دقیقه هم زده شد و سرانجام محلول ۳/۴ گرم سدیم سولفات (Na₂S) در ۱۰۰ میلی لیتر متانول به تدریج در مدت ۳۰ دقیقه به محلول قبلی و محلول به دست آمده به مدت ۴ ساعت سریع همزده شد. تمام مراحل واکنش فوق در محیط گاز ازت و در دمای اتاق و با pH=۴ انجام شد. محلول نهایی شیری رنگ حاصل شد که ابتدا با سانتریفوژ رسوب ZnS از محلول جدا و سپس ۳ بار با اتانول و استن شسته و در دسیکاتور تحت خلا خشک شد. پودر سفیدرنگ حاصل در دمای مختلف بازپخت و طیفهای XRD و UV-Vis و فوتولومینسانس نمونه‌های مختلف تهیه شد.

۳- بحث و بررسی

طیفهای XRD حاصل از یک نمونه بازپخت نشده و ۴ نمونه بازپخت شده در دماهای مختلف (جدول ۱) در شکل (۱) نشان داده شده است. با محاسبه اندازه نانو ذرات با استفاده از رابطه دباي-شرر ملاحظه می‌شود که افزایش دمای

نانوذرات نیم‌رسانای مرکب از خانواده ترکیبات II-VI به دلیل خواص اپتیکی و الکترونیکی ویژه، اخیراً به طور گسترده 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 کوانتومی) با تغییر اندازه قابل کنترل است. از آنجا که خواص نوری و الکترونیکی نیم‌رساناها 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 برجسب گذاری بیولوژیکی، ساخت قطعات اپتوالکترونیکی و پروبهای فلئوئورسانسهای 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 (۳/۷ eV) دارای هر دو خاصیت نور گسیلی فسفرسانس و فلئوئورسانس قوی بوده [۲] که در دو شکل نانوذره منفرد و ترکیبی با عناصر دیگر به صورت هسته-پوسته مانند (ZnS/CdS) و (ZnS/CdSe) و ... و به شکلهای نقطه کوانتومی [۳] نانوسیم [۴] و نانولوله [۵] قابل تهیه اند. ZnS در لامپهای رشته کاندی و همچنین قطعات الکترو لومینسانس و فوتودیودها قابل استفاده است. مطالعات زیادی بر روی خواص جذب و لومینسانس و اندازه نانو ذرات 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 فرابنفش و دیگری در ناحیه مرئی قابل مشاهده است. تغییرات جزئی در طول موجهای (شیفت قرمز و یا آبی) منتسب 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

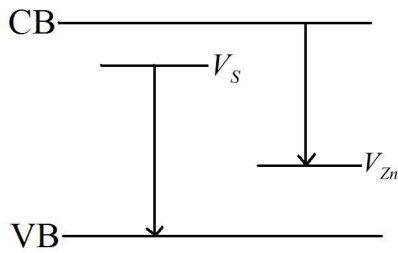
جدول ۱- انرژی گاف و اندازه نانوذرات نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف

شماره نمونه	$R(\text{nm})$	ΔE_g	$E_g^{\text{nano}}(\text{ev})$	$\lambda_{\text{edge}}(\text{nm})$	دمای بازپخت
بدون بازپخت	۲/۲۴۹	۰/۴۴	۴/۱۲	۳۰۱/۱	
۵۰°C	۲/۶۴۳	۳/۵۳	۴/۰۷	۳۰۴/۴	
۱۰۰°C	۲/۶۷۸	۰/۳۸	۴/۰۶	۳۰۵/۵	
۱۵۰°C	۲/۷۵۰	۰/۳۶	۴/۰۴	۳۰۶/۶	
۳۰۰°C	۲/۷۹۰	۰/۳۵	۴/۰۳	۳۰۷/۷	

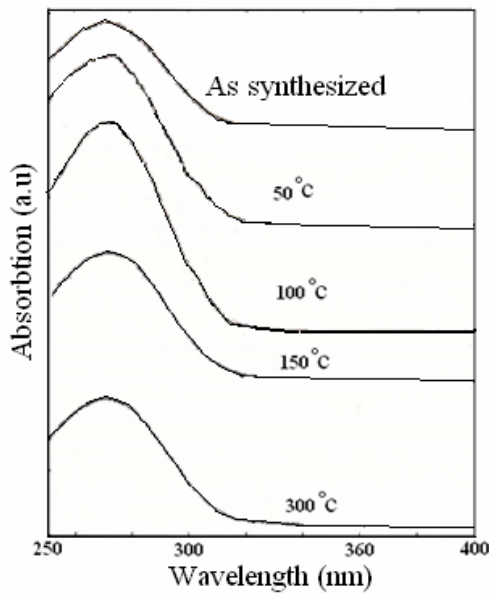
بازپخت، اندازه نانوذرات ZnS از حدود ۳/۲nm در نمونه بازپخت نشده به حدود ۵/۵ nm در نمونه بازپخت شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد و نهایتاً به ۴۰/۶ nm در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد.

ساختار بلوری نانوذرات ZnS نیز متاثر از دمای بازپخت است. نمونه بازپخت نشده (اولیه) دارای سطوح بلوری با شاخصهای میلر (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (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 گوشه است با افزایش دما افزایش می‌یابد که حاکی از تغییر تدریجی ساختار مکعبی به شش گوشه ناشی از افزایش دمای بازپخت است که از این نظر مشابه دیگر نانوذرات نیم رسانای ترکیبی از خانواده II-VI مثل CdTe و CdS [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، بنفش 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 تهبجاها در نیمرسانای ZnS



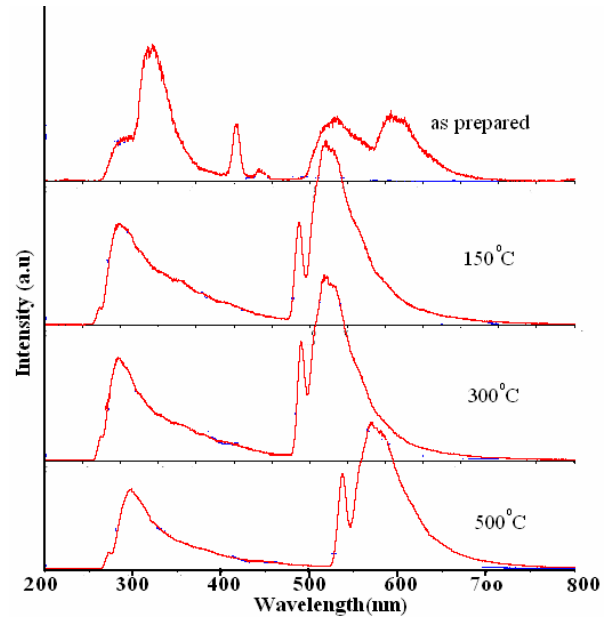
شکل ۴ - طیفهای جذبی UV-Vis نمونه اولیه و نمونههای بازپخت شده در دماهای مختلف

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 $E_g^{nano} (eV) = \frac{1240}{\lambda_{max} (nm)}$ و همچنین اندازه تقریبی شعاع نانوذرات را که با استفاده از رابطه کایانوما

$$\Delta E_g = E_g^{nano} - E_g^{bulk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad [15]$$

که در اینجا E_g^{nano} باندگپ نانوذره، E_g^{bulk} باندگپ ماده حجیم، \hbar ثابت پلانک، R شعاع نانوذره و M جرم موثر اکستون برابر با $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_h}$ است که M_e جرم موثر الکترون، M_h جرم موثر



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 باز ترکیب ترازهای دهنده مربوط به تهی جاهای 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 باز ترکیب بین ترازهای دهنده در نزدیکی نوار رسانش و ترازهای گیرنده در نزدیکی ترازهای پذیرنده مربوط به تهی جاهای روی (Zn) (در نزدیکی نوار ظرفیت) منتسب 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 نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان می‌دهد که طول موج آستانه جذب برای نمونه اولیه (باز پخت نشده) ۳۰۱/۱ nm به ۳۰۷/۷ nm مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای

حفره و m_0 جرم سکون الکترون است [۱۶].

دمای 700°C درجه سانتیگراد ساختار شش گوشه است که حاکی از ناپایداری ساختار مکعبی این گروه از نانوساختارهاست. طیف جذبی UV-Vis حاصل از نمونه‌ها بیانگر افزایش طول موج آستانه جذب (متناظر با کاهش باندگپ) با افزایش دمای بازپخت نمونه‌هاست. محاسبه اندازه نانوذرات هم با استفاده از رابطه دبای-شرر و هم با استفاده از رابطه کایانوما هردو مؤید کاهش اندازه نانوبلورها با افزایش دمای بازپخت نمونه‌ها هستند. بررسی طیفهای گسیل و جذب فوتولومینسانس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف بیانگر شیفت قرمز قله‌های گسیل در ناحیه مرئی و فرابنفش با افزایش دمای بازپخت است

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 ازلت تهیه شد. نمونه حاصل در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C ، 300°C و 700°C درجه سانتیگراد هرکدام به مدت ۳۰ دقیقه تحت بازپخت قرار گرفت. بررسی طیف XRD نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت ساختار بلوری به تدریج از مکعبی به شش گوشه تغییر می‌کند به طوری که نمونه‌های اولیه دارای ساختار کاملاً مکعبی و در

مراجع

1. 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.
2. Greef, A. P., and Swart, H. C., "Quantifying the Cathodoluminescence Generated in ZnS-Based Phosphor Powders," *Surt. Interf. Anal.* Vol. 34, pp. 593-596, 2002.
3. 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.
4. 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.
5. Zhu, Y. C., Bando, Y., Uemura, Y., "ZnS-Zn Nanocables and ZnS Nanotubes," *Chem. Commun.* pp. 836-837, 2003.
6. 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.
7. 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.
8. Chen W., Malm J. O., Zwiller V., Huang Y., Liu S., Wallenberg R., Bovin J. O., Samuelson L., "Energy structure and fluorescence of Eu^{2+} in ZnS:Eu nanoparticles," *Phys. Rev. B* Vol. 61, pp. 11021-11024, 2000.
9. 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.
۱۰. سلیمیان، 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 ۶۲۱-۶۲۸.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Lotfi Orimi, 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.
15. 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.
16. 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.