

The effect of temperature and annealing on the structural properties of CdS: Mn semiconductor nanocrystals

S. Salimian*, S. Farjami Shayesteh

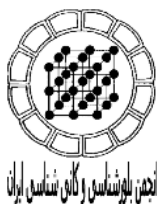
Nanostructure Laboratory, Department of Physics, University of Guilan, Rasht

(Received: 20/1/2009, in revised form: 5/7/2009)

Abstract: CdS: Mn nanocrystals were obtained by nucleation and growth in colloidal solution. Their mean size range between 3.96 nm and 4.90 nm. The structural properties were studied by the use of X-ray diffraction (XRD). Phase transition between the hexagonal structure and cubic structure was evidenced to be a function of synthesis temperature. The mechanism of the phase transition also was revealed by two-step annealing for 2h.

Keywords: CdS: Mn, semiconductor nanocrystal, annealing, phase transition

*Corresponding author, Tel.: +98 (0131) 3223132, Fax: +98 (0131) 3220066, E-mail: saber@guilan.ac.ir



اثر دما و بازپخت بر خواص ساختاری نانو بلورهای نیمرسانای CdS:Mn

صدیقه سلیمیان*، صابر فرجامی شایسته

آزمایشگاه نانو ساختار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان، رشت

(دریافت مقاله: ۸۷/۱۱/۱، نسخه نهایی: ۸۸/۴/۱۵)

چکیده: نانو بلورهای CdS:Mn طی فرایندهای رشد و جوانه زنی در محلول کلئیدی ساخته شدند. اندازه ایتیکی نانوذرات تهیه شده در گستره ۳/۹۶nm تا ۴/۹nm قرار دارند. خواص ساختاری نانو ذرات با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. گذار فاز بین ساختار ششگوشی و مکعبی به صورت تابعی از دمای ستنز رخ داد. سازوکار گذار فاز بلوری در اثر فرآیند بازپخت دو ساعته و دو مرحله‌ای نیز مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: نانوبلور نیمرسانا، بازپخت، گذار فاز، CdS:Mn

مقدمه

نانوبلورهای نیمرسانا به واسطه اثر محدودیت کوانتومی و افزایش سطح به حجم، خواص فیزیکی منحصر به فردی مانند پهن شدگی گاف نواری، اثر ایتیکی غیر خطی [۲،۱] و افزایش بازده نورتابی از خود نشان می‌دهند. اغلب سرشتی‌های نانو ذرات به اندازه آن‌ها وابسته است [۴،۳]، بنابراین تولید نانو ذراتی با توزیع اندازه یکسان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نورتابی نانوبلورهای نیمرسانا، به ویژه نیمرساناهای گروه II-IV، به دلیل ویژگی‌های فیزیکی منحصر به فرد و کاربرد آن‌ها در اپتوالکترونیک، در دهه اخیر بسیار مورد بررسی قرار گرفته‌اند. البته خواص ایتیکی نانوبلورها را می‌توان با کنترل اندازه ذرات با توزیع اندازه تقریباً یکسان، و یا آرایش با یون‌های نورتاب کنترل کرد. آرایش نانوبلورهای ZnS و CdS مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نانوبلورها، نورتابی، نوارهای گسیل پهن و باریک و پایداری فوتوشیمیایی بهتری در قیاس با رنگینه‌های آلی دارند.

یون‌های آلایند در نانوبلورها به صورت مراکز بازترکیب برای زوج الکترون-حفره برانگیخته عمل می‌کنند و انتظار می‌رود که بازده کوانتومی به دلیل همپوشانی بیشتر بین الکترون و حفره با ترازهای جایگزیده آلایند در ماده نیمرسانای میزبان، افزایش یافته و از این پتانسیل می‌توان در ایتیکی غیر خطی، نور تابی، الکترونیک و قطعات اپتوالکترونیکی استفاده کرد. نورتابی مشاهده شده در نقطه‌های کوانتومی CdS:Mn با سازوکار انتقال انرژی صورت می‌پذیرد. به‌طور کلی در آرایش نیمرساناهای گروه II-IV با Mn^{2+} ، فرایندی ایتیکی وجود دارد و گذار نیمرسانا با گاف نواری مستقیم، گذار درونی درون مدار-های $3d$ ، Mn^{2+} با فرآیند انتقال انرژی جفت شده است، فوتولومینسانس Mn^{2+} با گسیل از حالت برانگیخته 4T_1 به حالت پایه 6A_1 ایجاد شده است. و موقعیت نوار به شدت به شبکه میزبان وابسته است. یون‌های منگنز در بعضی جایگاه‌های

* نویسنده مسئول، تلفن: ۳۲۲۳۱۳۲ (۰۱۳۱) ۹۸+، نمابر: ۳۲۲۰۰۶۶ (۰۱۳۱) ۹۸+، پست الکترونیکی: saber@guilan.ac.ir

بلوری، جداسازی میدان- بلوری متفاوتی بین حالت‌های مدار 3d نشان می‌دهند. مشارکت Mn^{2+} در شبکه CdS احتمال بازترکیب غیر تابشی را کاهش می‌دهد و در نتیجه گسیل ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ افزایش می‌یابد. بسیاری از پژوهش‌های اخیر در رابطه با بهره برداری فناوری از این مواد است، بنابراین کنترل سنتز مواد با خواص ساختاری مناسب مانند ساختار بلوری، اندازه میانگین ذره و توزیع اندازه ذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. دستیابی به آگاهی‌های در موارد مربوط به خواص فیزیکی خوشه‌ها مانند، نقایص، ریخت‌شناسی و سطح نانوذرات قابل توجه است. به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم [۷-۵] با کاهش اندازه نانوذرات، نه تنها سطوح نانوذرات در مرحله جوانه‌زنی و رشد نقش مهمی دارند، بلکه در تعیین خواص شیمیایی و فیزیکی ماده نیز مهم‌اند. واکنش شیمیایی در دمای بالا (اثر بازپخت گرمایی)، نقایص بلوری نانوذرات را که می‌توانند به عنوان تله نورتایی را کاهش دهند، تا اندازه‌ای بر طرف می‌کند. نکته قابل توجه آن است که دمای بالا، ناخالصی-ها را به سمت سطح نانوذرات منتشر و آن‌ها را نزدیک سطح توزیع می‌کند [۸، ۶]. واکنش گرمایی باعث افزایش و پهن-شدگی توزیع اندازه نانوذرات می‌شود، بنابر محدود گزارش‌های ارائه شده فاز بلوری نانوبلورهای CdS:Mn در دمای اتاق ششگوشی و در دماهای بالاتر مکعبی است [۹-۱۱]. در این کار پژوهشی به بررسی اثر دمای سنتز و اثر بازپخت گرمایی روی فاز بلوری و اندازه نانوذرات آلاییده پرداخته‌ایم.

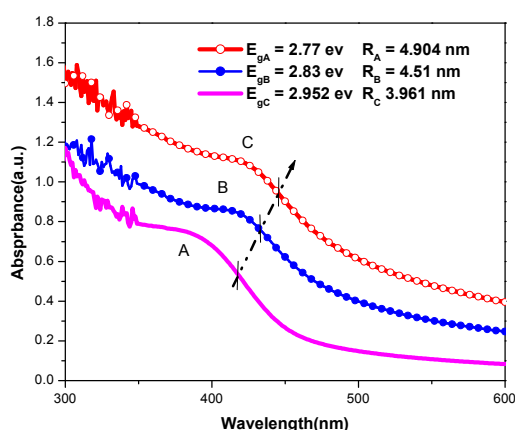
روش کار

نانوذرات CdS آلاییده به منگنز با استفاده از روش سنتز شیمیایی مرطوب با پیش ماده‌های $CdCl_2$ ، $MnCl_2$ و Na_2S تهیه شده از شرکت Merck تولید شده‌اند. در فرایند رشد از TG تهیه شده از شرکت Fluka برای کنترل رشد نانوذرات استفاده شد. در این کار پژوهشی از مواد اولیه با غلظت 0.1M و pH اولیه محیط ۲ برای آلیس نانوذرات CdS با یون‌های منگنز استفاده شد. در این شرایط واکنش‌های مازاد و امکان تشکیل بالای MnS محیط کاهش یافته و شرایط مناسبی برای آلیس نانوذرات CdS به وجود می‌آید. برای بررسی اثر دما در

طول سنتز در چیدمان واکنش از بازتابگر استفاده کردیم. برای بررسی تغییرات اندازه ذرات با گذر زمان حین سنتز، طیف جذبی نمونه‌های تولید شده هر یک ساعت یک بار تا پایان سنتز، دستگاه UV-Vis Cary 100 Scan مورد استفاده قرار گرفت. سنتز نانوذرات تولید شده با آلیس ۳% Mn و $TG=1\text{ M}$ ، در سه دمای، اتاق (27°C)، 54°C و 76°C انجام شد. در پایان، پس از خشک کردن ته نشست حاصل از سنتز در هوا، پودر تهیه شده، طی فرآیند دو مرحله‌ای تحت بازپخت شد. فرایند بازپخت با کوره ساخته شده در گروه انجام گرفت. نخست دمای پودر نانوذرات CdS:Mn در طول یک ساعت به 100°C رسید و نیم ساعت در این دما نگه داشته شد، و در مرحله بعد دما تا 300°C بالا رفت و نیم ساعت نیز در این دما باقی ماند. سپس سردایش به آرامی صورت گرفت. طیف XRD نمونه‌ها به وسیله دستگاه Philip-pw-1830 با منبع برانگختگی Co با طول موج $1.78896\text{ \AA}$ پیش و پس از بازپخت دریافت شد. و مورد بررسی قرار گرفت.

بحث و بررسی

واکنش گرمایی می‌تواند باعث افزایش و پهن‌شدگی توزیع اندازه‌ای نانو ذرات شود، بنابراین تغییر دما موجب کاهش خواص نورتایی نانو بلورها می‌شود. به دلیل باریکی توزیع اندازه-ای نانو ذرات که در طیف جذب نمونه‌های تهیه شده با آلایندگی ۳% مشاهده شد، برای بررسی اثر تغییرات دما از نمونه‌های با این میزان آلایندگی مورد استفاده قرار گرفت تا پهن‌شدگی توزیع اندازه‌ای نانوذرات به کمینه برسد. در شکل ۱ طیف جذبی نمونه‌های A، B و C را که به ترتیب در دمای اتاق (27°C)، 54°C و 76°C تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد. طیف جذبی نمونه‌ها با افزایش دما یک جابه جایی با طول موج بزرگتر (حدود چند نانومتر) را مطابق شکل ۱ نشان می‌دهد. این جابه جایی بیانگر آن است که با افزایش دما، گاف انرژی کاهش و اندازه نانوذرات افزایش یافته است. لازم به یادآوری است که، با افزایش درصد آلایندگی و جانشینی یون‌های منگنز به جای یون‌های کادمیم در دمای اتاق فاز ششگوشی پایدار می‌ماند [۱۱] اما اندازه نانو ذرات کاهش می‌یابد.



شکل ۱ طیف جذبی نمونه‌های نانو ذرات CdS:Mn با آلایندگی ۳٪ تهیه شده در دمای: (A) اتاق (۲۷°C)، (B) ۵۴°C و (C) ۷۶°C

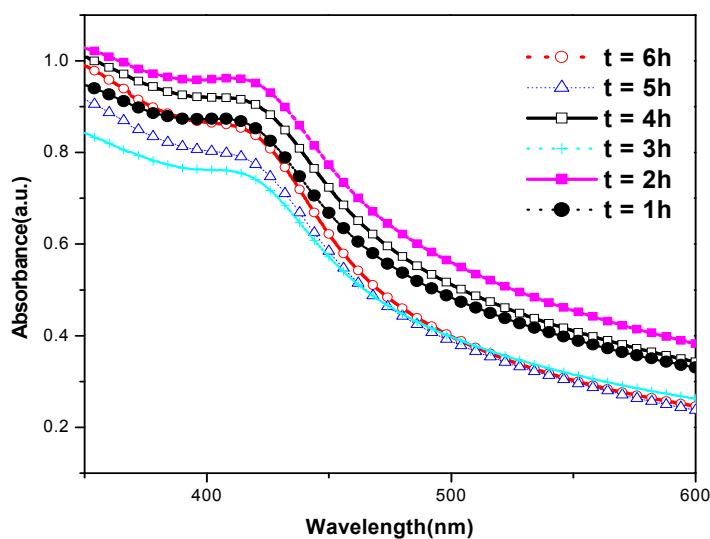
نواری شده است. به‌طوری که اندازه نانوذرات در ساعت اول برای نمونه B از ۳/۵۷ به ۳/۶۹ نانومتر در ساعت ششم سنتز رسیده است و این مقدار برای نمونه C از ۳/۶۹ به ۳/۹۴ نانومتر رسید. یک توصیف کمی از اثر اندازه کوانتومی بر مبنای رهیافت تقریب جرم موثر توسط Brus [۱۲] ارائه شده است:

$$E_{g(np)} = E_{g(bulk)} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (1)$$

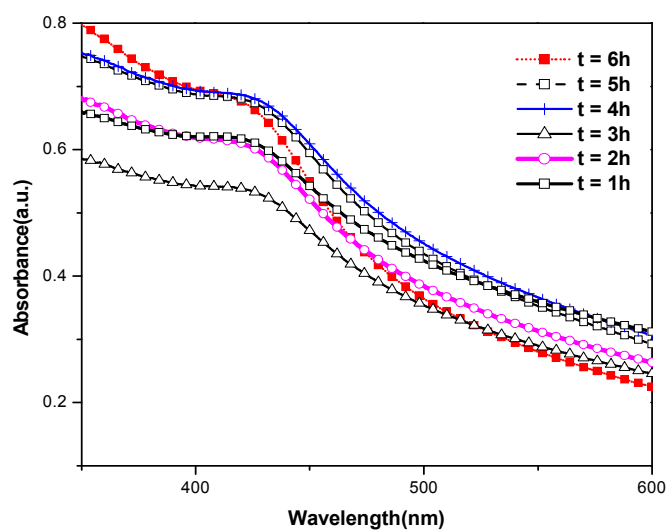
CdS، ϵ پذیرفتاری الکتریکی محیط و E_{Ry}^* انرژی ریدبرگ اکسیتون است. با استفاده از رابطه ۱ اندازه نانوذرات برآورد شده است.

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب طیف جذبی ساعت به ساعت نمونه‌های B و C در دمای بالاتر از دمای اتاق در طول سنتز را نشان می‌دهد. تغییر اندازه نمونه‌های B و C در طول سنتز، با زمان در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. چنانکه دیده می‌شود افزایش زمان در کل باعث افزایش اندازه نانوذرات و کاهش گاف

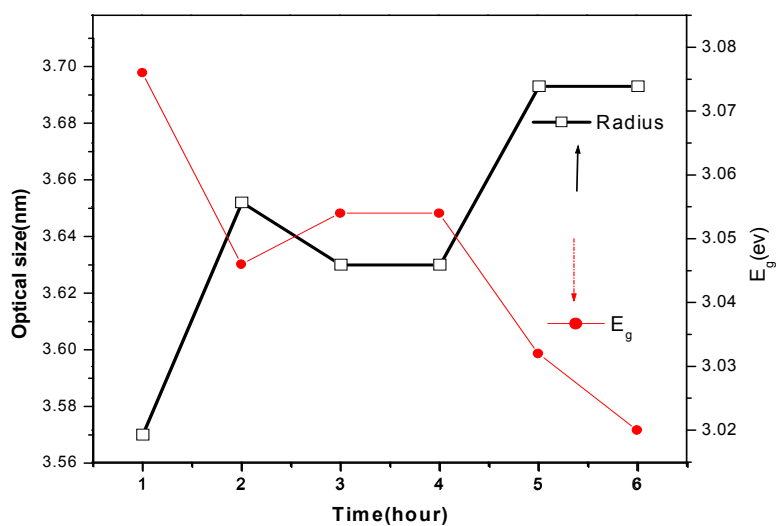
که در آن $E_{g(np)}$ گاف انرژی نانو بلور CdS:Mn، $E_{g(bulk)}$ گاف انرژی کپای، R شعاع نانوذرات، m_e جرم موثر الکترون (m_0 برای CdS)، m_h جرم موثر حفره (m_0 برای



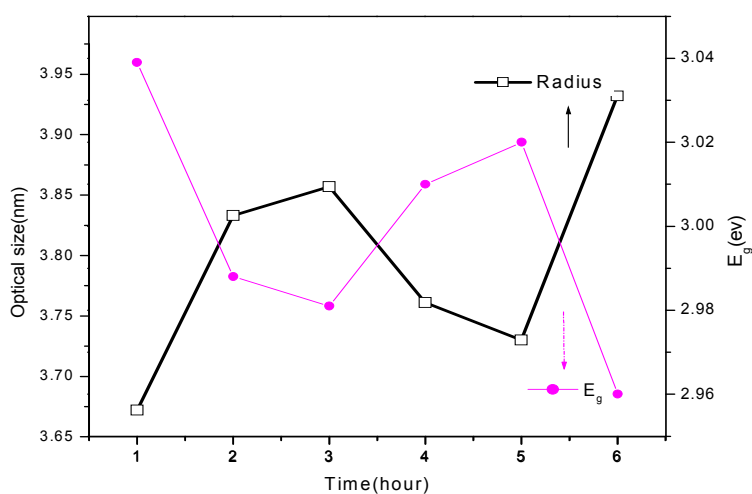
شکل ۲ طیف جذبی ساعت به ساعت نمونه B با گذر زمان سنتز



شکل ۳ طیف جذبی ساعت به ساعت نمونه C با گذر زمان سنتز.



شکل ۴ تغییران گاف نواری و اندازه ذرات نمونه B تهیه شده در دمای 54°C ، با گذر زمان سنتز.



شکل ۵ تغییرات گاف نواری و اندازه ذرات نمونه C تهیه شده در دمای 76°C ، با زمان سنتز.

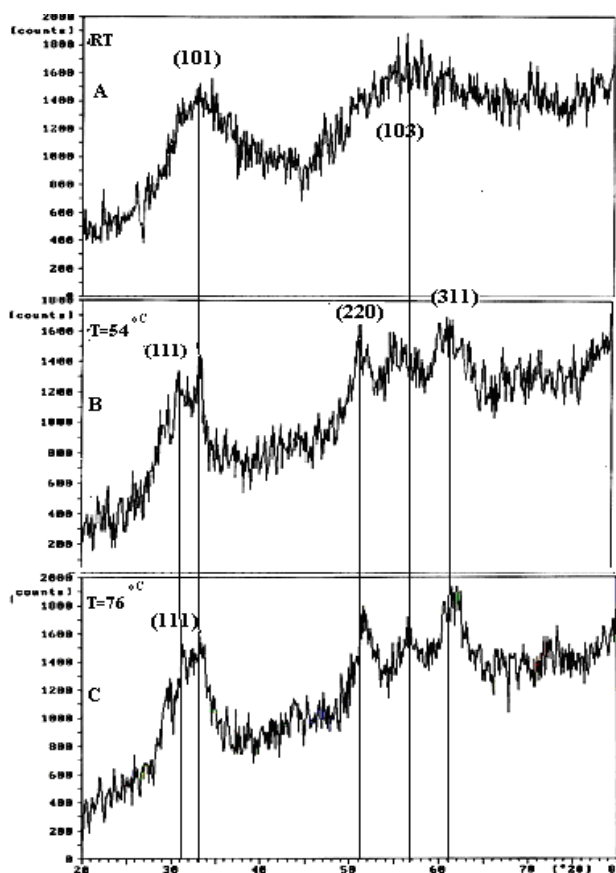
بلورینگی در دسته صفحات اصلی فاز مکعبی (صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) به ترتیب در زوایای ۳۰/۸۸، ۵۱/۴۷ و ۶۱/۱۰) مشاهده می‌شود. افزایش اندازه‌ی ذرات در جدول ۲ آمده است. چنانکه شکل ۷ نشان می‌دهد، نمونه B دستخوش جابه جایی فاز بلوری به فاز مکعبی شده است و قله مشاهده شده در ۵۷ درجه درجه گویای حضور یکی از دسته صفحات اصلی فاز ششگوشی (صفحه (۱۰۳)) است. بازپخت نمونه یادشده تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب کاهش اندازه بلورک و افزایش بلورینگی فاز مکعبی شده است. فاز ششگوشی موجود در نمونه B با فرآیند بازپخت از بین نرفته است و همچنان حضور دارد و کاهش پهنای قله مربوط به آن گویای کاهش اندازه بلورک‌های موجود در این فاز است. مقایسه بازپخت نمونه‌های A و B نشان می‌دهد که بازپخت نمونه A موجب گذار فاز بلوری و افزایش بلورینگی در فاز جدید و افزایش اندازه بلورک‌ها شده است، ولی شدت بلورینگی حاصل از بازپخت نمونه B نسبت به نمونه بازپخت شده A کمتر است.

با بررسی ساختاری نانوذرات تهیه شده با توجه به شکل ۶، معلوم شد که افزایش دمای سنتز از نمونه A به B و از نمونه B به C فاز از ششگوشی به سمت فاز مکعبی [۹-۱۱] جابه جا شده است، به طوری که اثر فاز ششگوشی مشاهده شده در زاویه ۵۷° جزئی است. جدول ۱ تغییر اندازه نانوذرات با افزایش دما را که با استفاده از فرمول دبای شرر برآورد شده است

$$d = \frac{0.94\lambda}{FWHM(2\Theta) \cdot \cos\Theta} \quad (2)$$

در این رابطه d شعاع بلورک‌ها، λ طول موج پرتو x تابشی، $FWHM(2\Theta)$ پهنای نیم بیشینه و Θ زاویه پراکندگی است. تغییر فاز و اندازه نانوذرات با دما در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به اینکه شعاع نانو ذرات از اندازه ۲ نانومتر بیشتر است فاز بلوری نانو ذرات تقریباً پایدار بوده است.

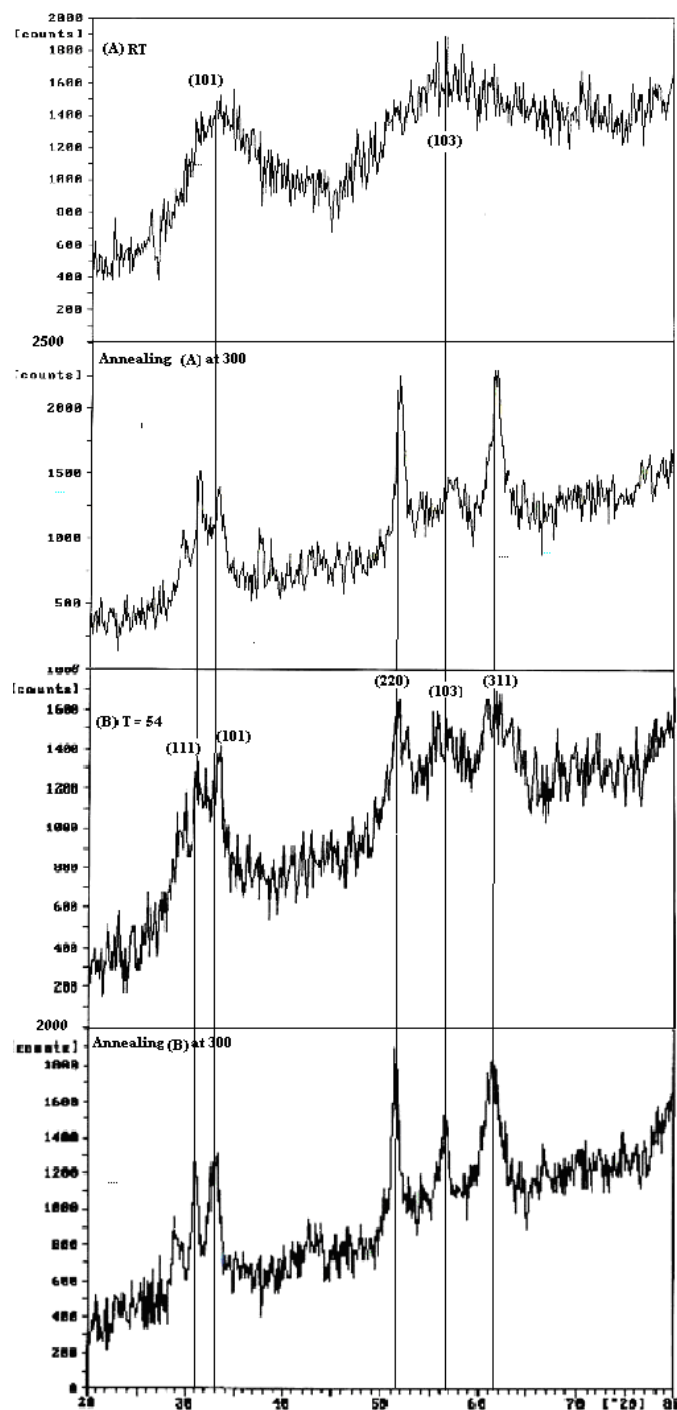
بررسی فرایند بازپخت با توجه به شکل ۷ نشان می‌دهد که بازپخت نمونه A موجب پیدایش فاز مکعبی شده است. در بازپخت نمونه‌های A و B، علاوه بر گذار فاز بلوری، افزایش



شکل ۶ طرح پراش نمونه: A تهیه شده در دمای اتاق (۲۷ °C)، نمونه B در دمای ۵۴ °C و نمونه C در دمای ۷۶ °C گذار فاز بلوری از ششگوشی به مکعبی از A تا C به خوبی دیده می‌شود.

جدول ۱ تغییر اندازه و فاز بلوری با توجه به تغییر دمای سنتز.

نام نمونه	اندازه ی بلورک (nm)	دمای سنتز (°C)	فاز بلوری غالب
A	۱,۲۸	۲۷	هگزاگونال
B	۲,۴۳	۵۴	مکعبی
C	۳,۱	۷۶	مکعبی



شکل ۷ الگوی پراش نمونه های A و B پیش و پس از بازیخت نمونه ها.

جدول ۲ تغییر اندازه نانوذرات بر اثر بازپخت نمونه‌ای A و B.

نام نمونه	اندازه ی بلورک (nm)	دما °C	فاز بلوری غالب
A	۱,۲۸	۲۷	هگزاگونال
Annealing A	۳,۰۷	۳۰۰	مکعبی
B	۲,۰۴	۵۴	مکعبی
Annealing B	۳,۵۳	۳۰۰	مکعبی

برداشت

بررسی تغییر طیف جذب حین سنتز نانوذرات CdS:Mn نشان می‌دهد که، افزایش دما موجب انتقال به سرخ (در حد چند نانومتر) طول موج جذب نانوذرات شده است. می‌توان گفت با گذر زمان حین سنتز، دما تاثیر چندانی بر اندازه نانوذرات نداشته است. از مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات، تهیه شده در دماهای اتاق (۲۷°C)، ۵۴°C و ۷۶°C، مشخص می‌شود، که افزایش دما هنگام سنتز نانوذرات، موجب جابه جایی فاز بلوری از ششگوشی به مکعبی شده است. در این جابه جایی فاز بلوری غالب فاز مکعبی است، ولی همزمان قله مربوط به فاز بلوری ششگوشی نیز با شدت کمتری مشاهده می‌شود. باز پخت نمونه تهیه شده در دماهای بالاتر از دمای اتاق با حفظ دسته صفحات مشاهده شده، مربوط به هر دو فاز حاضر ششگوشی و مکعبی موجود در نمونه پیش از بازپخت، باعث افزایش بلورینگی فاز مکعبی شده و اندازه نانوذرات کاهش یافته است. در بازپخت نمونه سنتز شده در دمای اتاق، علاوه بر جابه جایی به فاز مکعبی و افزایش اندازه نانوذرات، شاهد افزایش بلورینگی در فاز جدید نیز خواهیم بود.

مراجع

- [1] K. K. Nanda, "Solid State Communications 111", (1999) 671-674.

- [2] M. Pattabi, B. S. Amma, "Solar Energy Materials & Solar Cells", 90 (2007) 2377-2383.
- [3] S. Jamali, E. S. Irani Zad, S. Farjami Shayesteh, "Metal-Organic and Nano- Metal Chemistry", 37 (2007) 1-6.
- [4] S. Jamali, E. S. Irani Zad, S. Farjami Shayesteh, International J., "Nanoscience and Nanotechnology 3", (2007) 53-58.
- [5] P. S. Chowdhury et al. Journal of Luminescence 124 (2007) 327-332.
- [6] Semiconductor and Metal Nanocrystals, edited by Victor I. Klimov (Marcel Decker, New York, 2004).
- [7] Angshuman Nag, Sameer Sarpa, C. Nagamani, Ajay sharma, N. Pradhan, Chem. Matter. 19 (2007) 3252-3259.
- [8] Y. Kanemitsu, A. Ishizumi, Journal of Luminescence 119-120 (2006) 161-166.
- [9] M. Marandi, N. Taghavinia, Z. Sedaghat, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, Nanotechnology 19(2008) 225705.
- [10] Z. Sedaghat, N. Tghavinia, M. Marandi, Nanotechnology 17 (2006) 3812-3816.
- [11] B. Tripathi, F. Singh, D. K. Avasthi, D. Das, Y. K. Vijay, Physica B 400 (2007) 70-76
- [12] L. E Brus, J. Chem. Phys. 90, (1986) 2555-2560.