



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷



بررسی خواص اپتیکی خطی و غیرخطی نقاط کوانتومی CdS سنتز شده از طریق روش سنتز محلولی

فرناز عبدالرزاقپور^۱، محمود حسینی فرزاد^۱، محمود مرادی^۱، مهرانگیز بهرامی^۲، سید جعفر حسینی^۲

^۱بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۲بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده - در این تحقیق، با استفاده از روش سنتز محلولی، نقاط کوانتومی کادمیوم سولفید (CdS) تولید شدند. به منظور بررسی خواص اپتیکی و غیرخطی این نقاط کوانتومی، طیف فوتولومینسانس، طیف جذب و همچنین نمودار روزنه‌ی بسته‌ی روش جاروب Z اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که این نقاط کوانتومی با داشتن گاف انرژی در حدود ۲/۸۱ eV و طول موج گسیل ۵۴۸ nm و همچنین ضریب شکست غیرخطی برابر با $-1.98 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ ، کاندید بسیار خوبی برای استفاده در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی متعددی من جمله دیودهای نوری و محدود کننده‌های نوری می‌باشند.

کلیدواژه- نقاط کوانتومی، فوتولومینسانس، ضریب شکست غیرخطی، جاروب Z

Investigating linear and nonlinear optical properties of CdS quantum dots synthesized via aqueous synthesis method

Farnaz Abdolrezapour¹, Mahmood Hosseini Farzad¹, Mahmood Moradi¹, Mehrangiz Bahrani², and Seyed Jafar Hosseini²

¹Department of Physics, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran

²Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran

Abstract- In this research, colloidal Cadmium Sulfide (CdS) quantum dots were synthesized via an aqueous solution synthesis method. In order to investigate the linear and nonlinear optical properties of these quantum dots, photoluminescence (PL) spectrum, absorption spectrum and close aperture diagram of the Z-scan technique were measured and studied. Results showed that these QDs can be a great candidate to be used in a variety of optoelectronic devices such as QLEDs and Optical limiting devices due to their bandgap of 2.81 eV, emission peak around 548 nm and nonlinear refractive coefficient of $-1.98 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$.

Keywords: Quantum Dots, Photoluminescence, Nonlinear refractive index, Z-scan.

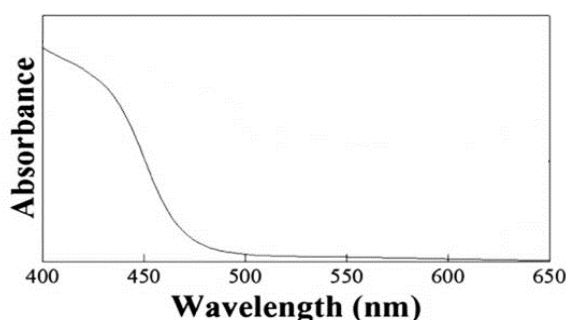
اندازه‌گیری خواص اپتیکی خطی و غیرخطی و تحلیل آن‌ها

اندازه‌گیری‌های طیف فوتولومینسانس (PL) از طریق سیستم PerkinElmer LS55 که با لامپ زنون به عنوان منبع نور مجهز شده بود صورت پذیرفت.

اندازه‌گیری خواص اپتیکی غیرخطی با استفاده از روش جاروب Z استاندارد و مدل عدسی گرمایی انجام شد [۷،۶]. در این روش، با استفاده از لیزر پیوسته‌ی دیودی با طول موج ۵۳۲ nm، اندازه و علامت ضریب شکست غیرخطی اندازه‌گیری گشت. ابتدا، محلول آماده شده در یک سلول کوآرتزی با ضخامت ۱ mm قرار گرفته و سپس پرتوی نور لیزر از طریق یک عدسی با فاصله‌ی کانونی ۲/۵۰ سانتی متر بر روی نمونه متمرکز شده و میزان عبور نور لیزر از نمونه، با جابجایی نمونه در راستای محور Z مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. اندازه‌ی کمر لیزر با استفاده از روش اندازه‌گیری لبه چاقو^۲، ۰/۹۳۲ cm به دست آمد.

بحث و نتیجه‌گیری

ابتدا برای تخمین گاف انرژی نقاط کوانتومی، طیف جذبی آن‌ها در ناحیه‌ی فرابنفس و مرئی اندازه‌گیری شد. شکل ۱ طیف جذب نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.



شکل ۱. طیف جذب نقاط کوانتومی CdS

همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است این نقاط کوانتومی جذبی در طول موج ۴۴۲ nm داشته‌اند که باید از جذب لبه‌ی باندی^۳ نتیجه شده باشد. بر این اساس طبق فرمول:

$$E_g(eV) = \frac{hc}{\lambda(nm)} \quad (1)$$

مقدمه

نقاط کوانتومی^۱ (QD) با داشتن ابعادی نزدیک به شعاع اکسیتونی بوهر، دسته‌ای از ماده را تشکیل می‌دهند که خواصی بین مولکولها و مواد حجمی دارند. گاف انرژی وابسته به اندازه که به دلیل مقیدشدگی کوانتومی رخ می‌دهد، خواص نوری این نانوبلورهای نیمه‌رسانا، از قبیل پذیرفتاری اپتیکی غیرخطی، طول موج گسیلی و غیره را تغییر می‌دهد. موادی که پذیرفتاری مغناطیسی مرتبه‌ی سه ($\chi^{(3)}$) بالایی دارند، مورد توجه بسیاری می‌باشند [۱،۲]. در سال‌های اخیر، خواص غیرخطی مرتبه‌ی سوم نقاط کوانتومی به دلیل کاربردهای بالقوه‌ای که می‌توانند در زمینه‌هایی همانند دستگاه‌های اپتوالکترونیکی و فوتونیک داشته باشند، به طور گسترده مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند [۳]. در میان انواع مختلف نقاط کوانتومی، نقاط کوانتومی کلکوژنید، همانند نقاط کوانتومی CdS و CdSe، به دلیل ساخت آسان و خواص متمایز اپتیکی، بیش از دیگر نقاط کوانتومی مورد تحقیق و بررسی قرار گرفتند [۴،۵].

در این مقاله، با بررسی خواص اپتیکی خطی و غیرخطی نقاط کوانتومی CdS از قبیل طول موج جذب و گسیل و همچنین ضریب شکست غیرخطی، امکان سنجی استفاده از این نوع نقاط کوانتومی در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی انجام می‌گیرد.

آماده‌سازی نقاط کوانتومی کادمیوم سولفید

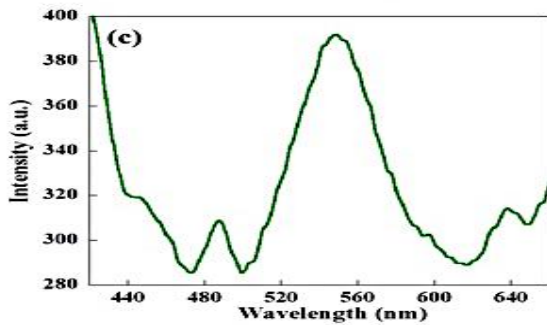
ابتدا، محلولی آبی از اسید مرکپتوکسینیک (MSA؛ ۰/۵۲۵ g، ۵ ml) به محلول نمک CdCl₂ (۰/۰۱ M، ۵۰ ml) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه تحت شارش گاز نیتروژن قرار گرفت تا تمامی گازهای اکسیژن موجود از محیط واکنش خارج شوند. سپس، با شارش گاز نیتروژن، مخلوط واکنش به دمای ۱۱۰ °C رسید. پس از آن، با محلول ۱/۰ مولار NaOH میزان pH مخلوط روی ۱۱ تنظیم شد. در مرحله‌ی بعد، ۵/۵ ml محلول ۰/۱ مولار Na₂S به مخلوط واکنش اضافه شد و با هم زدن مداوم، مخلوط به مدت ۴ ساعت گرما داده شد. در نهایت، مخلوط واکنش را به دمای اتاق رسانده و اتانول به آن اضافه شد تا محصول زرد رنگ رسوب کند.

² Knife Edge

³ Band edge emission

¹ Quantum Dots

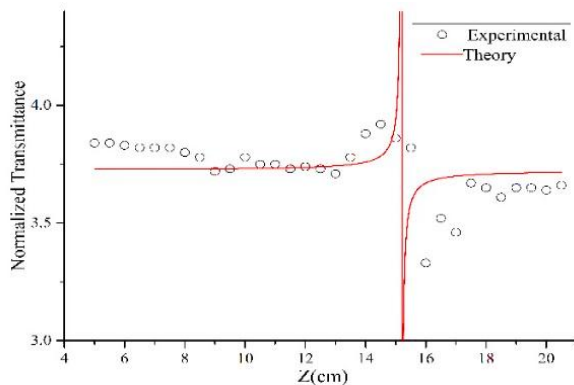
با مروری بر کارهای انجام شده، از روی طیف PL می‌توان نتیجه گرفت که قطر این نقاط کوانتومی باید در حدود $\sim 4/3$ نانومتر باشد که با نتیجه‌ای که بر اساس طیف جذب برای شعاع نقاط کوانتومی پیدا شد به خوبی در توافق است [۱۳].



شکل ۲. طیف فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdS

برای اندازه‌گیری ضرائب غیرخطی، روش جاروب Z به کار گرفته شد. در این روش، نمونه روبروی باریک‌های لیزر که توسط عدسی متمرکز شده قرار گرفته و سپس در راستای محور Z به اندازه دو برابر طول کانونی عدسی جابجا شده و میزان گذردهی با استفاده از آشکارساز مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد.

شکل ۳ طیف عبوری بر حسب موقعیت برای روش جاروب Z روزنه بسته را به نمایش می‌گذارد.



شکل ۳. نمودار روزنه‌ی بسته نقاط کوانتومی CdS به دست آمده از طریق روش جاروب Z

از نوع نمودار می‌توان بلافاصله متوجه شد که میزان ضریب شکست غیرخطی، منفی است. برای به دست آوردن اندازه‌ی n_2 فاصله‌ی قله تا دره‌ی نمودار روزنه‌ی بسته، در این فرمول گذاشته می‌شود [۱۴]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\varphi_0| \quad (4)$$

نتیجه‌گیری می‌شود که اندازه‌ی باند گاف این نقاط کوانتومی می‌بایست $2/81$ eV باشد. این انتقال به آبی نسبت به CdS حجمی (515 nm) که گاف انرژی برابر با $2/43$ دارد به دلیل اثر مقیدشدگی کوانتومی در نقاط کوانتومی رخ داده است. با استفاده از معادله‌ی بروس، با تقریب جرم موثر می‌توان تخمینی از شعاع ذرات داشت [۸]:

$$E_{np} = E_g + \left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2}\right)\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (2)$$

در این معادله E_{np} ، انرژی گاف نقاط کوانتومی، E_g انرژی گاف حالت حجمی و m_e^* و m_h^* به ترتیب جرم موثر الکترون و حفره (برای CdS برابر با $0/19 m_e$ و $0/8 m_e$) می‌باشند، R شعاع نقاط کوانتومی و ϵ ثابت دی الکتریک آن هاست [۹]. معادله‌ی ساده شده به این صورت در می‌آید:

$$E(R) = 2.43 + \left(\frac{2.446}{R^2}\right) - \left(\frac{0.3031}{R}\right) \quad (3)$$

که با گاف انرژی به دست آمده نتیجه می‌شود که شعاع این نقاط کوانتومی می‌بایست در حدود $2/16$ nm باشد.

در شکل ۲ طیف فوتولومینسانس نقاط کوانتومی که با طول موج 353 تحریک شده، به نمایش گذاشته شده است. این نقاط کوانتومی یک گسیل غالب در طول موج 548 nm (رنگ سبز روشن) را به نمایش می‌گذارند که یک انتقال به قرمز نسبت به طیف جذب دارد. دلیل این انتقال به قرمز به دلیل جابجایی استوکس می‌باشد [۱۰]. این نقاط کوانتومی برای ساخت دیودهای نوری^۵ (LED) ها مفید هستند چرا که تفاوت بین طول موج جذب و گسیل آن‌ها مانع وقوع خود جذبی^۶ در ماده می‌گردد [۱۱].

در طیف گسیل، پهن شدگی قله‌ی گسیل مشاهده می‌شود که مغایر با قله‌ی مورد انتظار (تابع دلتا) برای نقاط کوانتومی است. این مساله باید به دلیل توزیع در اندازه‌ی این نقاط کوانتومی باشد. به علاوه قله‌های نسبتاً کوچک دیگری نیز قابل مشاهده است که به دلیل وجود نقص‌های بلوری بر روی سطح نقاط کوانتومی که اکسیتون‌ها در آن به تله می‌افتند به وجود آمده‌اند [۱۲، ۱۳].

⁴ RGB value: #9cff00

⁵ Light Emitting Diodes

⁶ Self-Absorption

حدود ۲/۱۶ nm باشد. طیف فوتولومینسانس این نقاط گسیل غالبی در طول موج ۵۴۸ nm را به نمایش گذاشت که ثابت می‌کند این نقاط کوانتومی کاندید خوبی برای استفاده در QLEDهای سبزرنگ می‌باشند. به علاوه، ضریب شکست غیرخطی برابر با $10^{-10} \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ به دست آمد که از آن‌ها کاندید بسیار مناسبی برای محدود کننده‌های نوری و لیزرهای پالسی می‌سازد.

مرجع‌ها

- [1] S. M. Ma et al., *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 1379 (2006).
- [2] S. Chowdhury et al., *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics* **9**, 45 (2006).
- [3] E. B. Stokes, A. D. Stiff-Roberts, and C. T. Dameron, *Electrochem. Soc. Inter.* **23** (2006).
- [4] X. Peng, J. Wickham and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343 (1998).
- [5] W. W. Yu and X. Peng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 2368 (2002).
- [6] F. L. S. Cuppo et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1342 (2002).
- [7] M. Ebrahimi et al., *Optical materials* **57**, 146 (2016).
- [8] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [9] S. S. Shankar, S. Chatterjee, and M. Sastry, *Phys. Chem. Comm.* **6**, 36 (2003).
- [10] A. K. Mahapatra, *J. Nanopart. Res.* **11**, 467 (2009).
- [11] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley Interscience, New York, (1981).
- [12] A. Veamatahau et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2850 (2015).
- [13] W. Nan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19685 (2012).
- [14] M. Sheik-bahae et al., *IEEE J. Quantum Elect.* **26**, 760 (1990).
- [15] G. S. Boltaev et al., *Opt. Express* **26**, 325355 (2018).

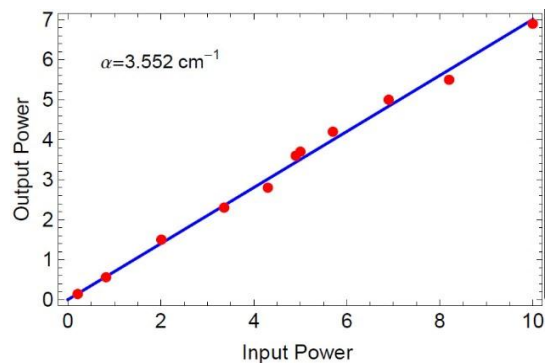
در رابطه‌ی بالا S گذردهی خطی روزنه یعنی نسبت توان عبوری از روزنه (در غیاب نمونه) به توان کل پرتوی لیزر می‌باشد. $|\Delta\phi_0|$ که انحراف فازی القا شده می‌باشد برابر است با:

$$|\Delta\phi_0| = \frac{2\pi L_{eff} n_2 I_0}{\lambda} \quad (5)$$

که در آن n_2 ضریب شکست غیرخطی مرتبه ی دوم محیط، I_0 شدت پرتوی لیزر فرودی ($I_0 = \frac{2P_0}{\pi\omega_0^2}$)، λ طول موج پرتوی لیزر و $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ می باشد که α نیز ضریب جذب خطی محیط می‌باشد که با استفاده از معادله:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (6)$$

از روی نمودار توان خروجی بر حسب توان ورودی، وقتی نور لیزر مستقیم به نمونه تابیده (شکل ۴)، به دست می‌آید. برای نقاط کوانتومی کادمیوم سولفید سنتز شده، میزان جذب غیرخطی برابر با $3/552 \text{ cm}^{-1}$ محاسبه گشته و سپس با استفاده از معادله‌های داده شده میزان شکست غیرخطی برابر با $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ به دست آمد. این میزان شکست غیرخطی بالا که پتانسیل تولید هارمونیک مرتبه‌ی بالا را نشان می‌دهد، نقاط کوانتومی سنتز شده را کاندید خوبی برای ساخت لیزرهای پالسی، دستگاه‌های محدود کننده‌ی نوری و سوئیچ نوری می‌نماید [۱۵].



شکل ۴. توان خروجی بر حسب توان ورودی برای تعیین α

نتیجه‌گیری

در این مقاله با کمک روش سنتز محلولی، نقاط کوانتومی کولوئیدی CdS سنتز شده و سپس خواص اپتیکی خطی و غیرخطی آن‌ها، مورد بررسی قرار گرفت. گاف انرژی این مواد eV ۲/۸۱ به دست آمد که نشان می‌دهد شعاع این نقاط باید در