



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



سنتز ذرات نانو ساختار نیمرسانای $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ و بررسی خواص اپتیکی آن

عالمه اسدپور، رحیم لطفی اوریمی و حسن خندان فدافان

گروه فیزیک، دانشگاه گلستان، گرگان

چکیده - در این تحقیق ذرات نانو ساختار $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ به روش شیمیایی هم رسوبی به ازای مقادیر مختلف $x=0/0.5$, $x=0/0.2$, $x=0$ تهیه شده است. بررسی ساختاری نمونه‌ها به وسیله طیف اشعه X نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی بوده و با افزایش غلظت Sn، اندازه نانو بلورک‌ها (دانه‌ها) کاهش می‌کند. بررسی طیف‌های جذب اپتیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها در گستره طول موجی ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر دارای جذب بالایی بوده و با افزایش مقدار Sn، لبه جذب نمونه‌ها به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شده و شکاف انرژی نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد.
کلید واژه- ذرات نانو ساختار، نیم رسانا، شکاف انرژی، $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$

Synthesis and Study of optical and structural properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ nano Structure particles

Alemeh Asadpour, Rahim Lotfiorimi and Hasan Khandanfadan

Department of Physics, Golestan University, Gorgan

Abstract- In this paper $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ nano Structure particles were synthesized by chemical precipitation method at room temperature under N_2 atmosphere. Optical absorption and optical emission were studied by UV- visible spectrophotometer and photoluminescence spectrofluorimeter respectively. Structural properties of samples were investigated by X- ray diffraction (XRD). XRD spectra shows that nanoparticles with cubic structure are formed, which increases with increasing of Sn concentration. The optical absorption spectra of the samples indicates that band gap energy of the samples increases with increasing Sn concentration. PL spectra shows that all Sn doped samples have two emission peaks in visible region.

Keywords: nano Structure particles, Semiconductor, Band Gap, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, Photoluminescence.

۱- مقدمه

مقادیر مختلف X در جدول داده شده است.

جدول ۱- مقادیر استات سرب و استات قلع (بر حسب گرم) موجود در محلول $Pb_{1-x}Sn_xS$

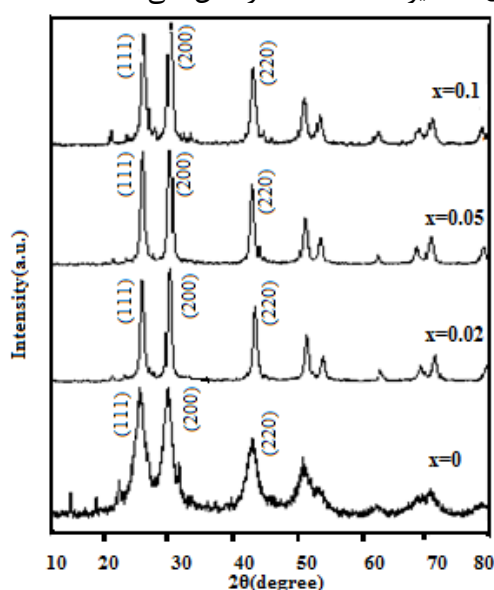
مقدار X	$(CH_3COO)_2Pb$	$(CH_3COO)_2Sn$
$X=0$	۳/۸۳۲	۰/۰
$X=0/02$	۳/۷۵۴	۰/۰۴۷
$X=0/05$	۳/۶۳۹	۰/۱۲۰
$X=0/1$	۳/۴۴۷	۰/۲۳۶

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ویژگی‌های ساختاری نانو ذرات

XRD با $Pb_{1-x}Sn_xS$ استفاده از

شکل ۱، الگوی پراش پرتو X نانو ذرات $Pb_{1-x}Sn_xS$ به ازای مقادیر مختلف Sn را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طیف XRD نمونه اولیه و نانوذرات $Pb_{1-x}Sn_xS$ با غلظت‌های مختلف.

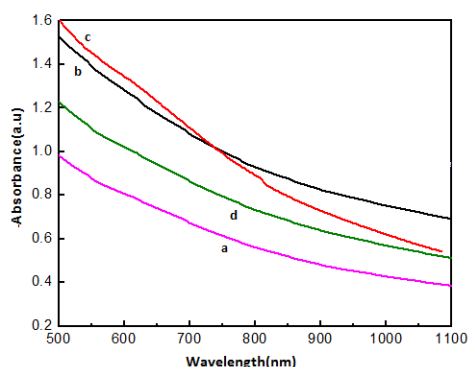
بررسی الگوهای پراش نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی می‌باشند. پهنای پیک الگوهای پراش، به وضوح بیانگر نانو شدن نمونه‌ها می‌باشد. با افزایش غلظت Sn پهنای قله‌ها کاهش می‌یابد که حاکی از کاهش اندازه نانو بلورک‌ها (دانه‌ها) با افزایش غلظت

در سال‌های اخیر تزریق ناخالصی به نیمرسانای نانو- ساختار و بررسی خواص اپتیکی و الکترونی آن به عنوان یک موضوع تحقیقاتی مهم مورد توجه محققین و دانشمندان قرار گرفته است. ترکیب سه تایی $Pb_{1-x}Sn_xS$ دارای خواص اپتیکی و اپتو الکترونیکی قابل توجهی می‌باشد که می‌تواند با تغییر مقدار X (نسبت Sn به Pb) در ترکیب، تغییر کند. از این رو به دست آوردن مقدار بهینه در ترکیب مورد نظربه منظور رسیدن به مقدار بهینه خواص اپتیکی و الکترونیکی، از اهمیت بالایی برخوردار است [۲-۴].

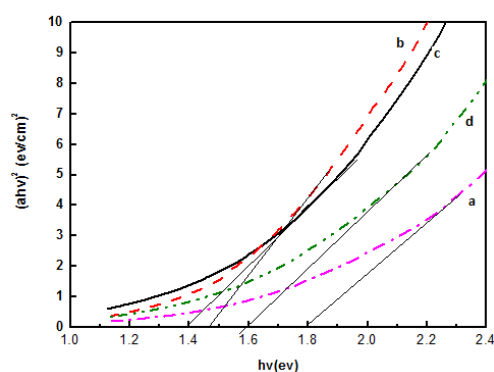
۲- مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: استات سرب، استات قلع، تیوگلیسرول، سدیم سولفید، اتانول، استن، آب مقطر. برای تهیه محلول ۰/۰۵ مولار $Pb_{1-x}Sn_xS$ ابتدا ۳/۸۳ گرم استات سرب را به ۷۰ سی‌سی اتانول افزوده تحت گاز ازت به مدت ۳۰ دقیقه توسط مگنت بهم می‌زنیم. سپس مقدار مورد نیاز استات قلع در اتانول حل نموده و به صورت قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه به محلول شیری رنگ استات سرب اضافه می‌کنیم. محلول حاصل به مدت یک ساعت به هم زده و سپس ۱ سی‌سی تیوگلیسرول را در ۵۰ سی‌سی اتانول حل کرده و به صورت قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اضافه می‌کنیم. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت به هم زده می‌شود. سپس ۳/۲۵ گرم سدیم سولفید را در ۵۰ سی‌سی اتانول حل کرده و به صورت قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اضافه می‌کنیم. محلول نهایی را به مدت ۳ ساعت توسط مگنت تحت گاز ازت بشدت به هم می‌زنیم تا در نهایت محلول سیاه رنگ $Pb_{1-x}Sn_xS$ حاصل شود. برای جداسازی نمک از محلول بدست آمده، با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، محلول حاصل را چندین مرتبه توسط استون و آب مقطر شستشو می‌دهیم. در پایان رسوب بدست آمده را توسط دستگاه دسیکاتور خشک کرده و به صورت پودر در می‌آوریم. [۶، ۷] در جدول ۱ مقادیر استات سرب و استات قلع مورد استفاده به ازای

ترتیب برای مقادیر مختلف ۰/۱ و ۰/۰۵ و ۰/۰۲ بدست آمده که با توجه به این نتایج بیانگر افزایش شکاف انرژی با افزایش ناخالصی است.



شکل ۲- نمودار جذب برای نانو ذرات $Pb_{1-x}Sn_xS$ به ازای مقادیر (a) $x=0$ ، (b) $x=0.02$ ، (c) $x=0.05$ ، (d) $x=0.1$



شکل ۳- نمودار Tauc برای نانو ذرات $Pb_{1-x}Sn_xS$ به ازای مقادیر (a) $x=0$ ، (b) $x=0.02$ ، (c) $x=0.05$ ، (d) $x=0.1$ [۸]

۳-۳- طیف PL

طیف PL نمونه‌های ذرات نانو ساختار $Pb_{1-x}Sn_xS$ در محدوده‌ی ۷۵۰ تا ۸۵۰ نانومتر انجام گرفت. در شکل ۳ برای نمونه خالص یک قله نسبتاً پهن با طول موج (۸۲۶nm) و دو قله دیگر با طول موج‌های (۸۰۹nm) و (۷۷۶nm) وجود دارد. طیف PL نمونه‌های $Pb_{1-x}Sn_xS$ با مقادیر مختلف x نیز، دو قله نسبتاً پهن در طول موج ۸۲۳nm و ۷۸۷nm مشاهده می‌شود. قله گسیل در طول موج ۸۲۳nm در نمونه‌های آلاینده با Sn را می‌توان به تراز یون Sn در داخل شکاف انرژی منتسب نمود که با افزایش ناخالصی به طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌-

است. Sn برای محاسبه اندازه نانو بلورک‌ها از رابطه دبی شر [۵] استفاده می‌کنیم:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱)$$

که در آن $\lambda = ۱/۵۴ (A^0)$ طول موج اشعه x، β عرض زاویه ای کامل در نیمه بیشینه و θ زاویه براگ می‌باشد. برای نمونه خالص ۱۱ نانومتر و مقادیر ۲۳، ۲۴ و ۱۹ نانومتر برای نمونه‌های با غلظت Sn به ترتیب ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ می‌باشد. در جدول ۲، اندازه نانو بلورک‌ها برای نمونه‌های با مقادیر مختلف Sn نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت Sn مقدار D_{max} (فاصله بین دسته صفحات شبکه) کاهش می‌یابد که نشان دهنده ورود ناخالصی به شبکه و کاهش اندازه نانو بلورک‌ها می‌باشد. [۱]

جدول ۲- اندازه نانوبلورک‌ها و پهنای پیک و فاصله بین شبکه در نمونه خالص PbS و نمونه‌های آلاینده شده $Pb_{1-x}Sn_xS$

مقدار x	D(nm)	D_{max}	FWHM(β)
$x=0/0$	۱۱	۲۹/۵۳۹	۱/۲۸۴
$x=0/0.2$	۲۴	۳۰/۲۵۴	۰/۶۶۶
$x=0/0.5$	۲۳	۳۰/۲۴۲	۰/۷۰۳
$x=0/1$	۱۹	۳۰/۲۱۴	۰/۸۵۶

۳-۲- طیف جذب

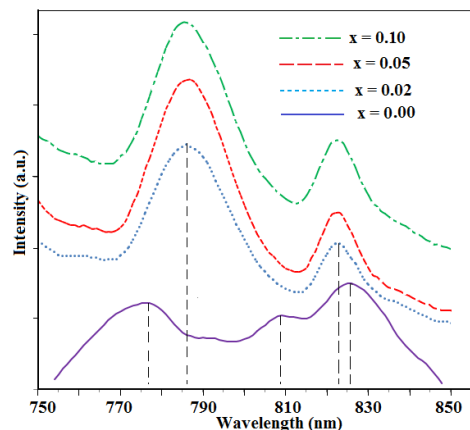
طیف جذب نمونه‌های آلاینده مختلف در شکل ۲ آمده که نشان می‌دهد با افزایش غلظت Sn طول موج آستانه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (انتقال به آبی) جابه‌جا شده است. افزایش قابل ملاحظه شکاف انرژی نانو ذرات نسبت به نمونه حجیم (۰/۴eV) ناشی از اثر اندازه کوانتومی است. محاسبه شکاف انرژی نانو ذرات با استفاده از رابطه $(ahv)^2 = A(hv - E_g)$ و برون‌یابی از نمودار $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ محاسبه گردید [۸] که در آن $h\nu$ انرژی فوتون، A مقداری ثابت، $\alpha = -\ln T$ و T ضریب عبور است. که مقادیر (۱/۴، ۱/۴۸، ۱/۶) به

نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی بوده و با افزایش مقدار Sn، اندازه نانو بلورک‌ها کاهش پیدا می‌کند. طیف‌های جذب نمونه‌ها بیانگر آن است که تمامی نمونه‌ها در گستره طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر دارای جذب نسبتاً بالایی بوده و با افزایش مقدار x در ترکیب، لبه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابجا شده و شکاف انرژی افزایش پیدا می‌کند.

مراجع

- [1] Liu X., Yue L., Zhou B., Wang D., Cartwright A. N., Swihar M. T., *Formation of IV-VI Alloy Nanocrystals for Application in Solution-Processed Optoelectronic Devices: The Case of $Pb_{1-x}Sn_xS$* , **Chemistry of Materials**, 2013
- [2] Zhao X., Xu S., Liang L., Li T., Cauchi S., *Luminescent stability of Water-Soluble PbS nanoparticles*, **Materials Science**, 2007, 4265-4269
- [3] Castro R. A., Nemov S. A., Seregin P. P., *Detection of Singly Ionized State of Two-Electron Tin Centers with Negative Correlation Energy in $Pb_{1-x}Sn_xS$ Alloys*, **Fizika I Tekhnika Poluprovodnikov**, 2006
- [4] Wei H., Su Y., Chen S., Yang L., Yang Z., Sun H., Zhang Y., *Synthesis of Ternary $Pb_{1-x}Sn_xS$ nanocrystals with Tunable Band Gap*, **Royal Society of Chemistry**, 2011
- [5] Guinier A., *X-Ray Diffraction*, San Francisco, **Freeman Press**, 1963
- [6] Gaponenko S. V., *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal*, Cambridge, University Press, 1996
- [7] Cifuentes C., Botero M., Romero E., Calderon C., Gordillo G., *Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation*, Bogota, Universidad Nacional de Colombia, **Brazilian Journal of Physics**, 2006
- [8] Tauc J., *Menth, Nonocryst solids* A8(1972), 569
- [9] Chaki S. h., Deshpande M. P., Trivevi D. P., Tailor J. P., Chaudhary M. D., Mahato K., *Wet chemical synthesis and characterization of SnS2 nanoparticles*, **Appl Nanosci**, 2013

شود (انتقال به آبی می‌یابد) و همچنین گسیل در طول موج ۷۷۸nm را می‌توان به تهی جای گوگرد نسبت داد که با ورود ناخالصی به طول موج ۷۸۷nm جابجا شده است و با توجه به شکل با افزایش ناخالصی انتقال به قرمز پیدا کرده است. [۹] با توجه به منابع کم مطالعاتی در زمینه طیف گسیل PbS در مورد منشأ این گسیل‌ها نمی‌توان با قاطعیت صحبت کرد.



شکل ۳- طیف PL نمونه خالص نانوبلورک‌های PbS و نمونه‌های آلائیده شده نانوذرات $Pb_{1-x}Sn_xS$

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ذرات نانو ساختار $Pb_{1-x}Sn_xS$ به ازای مقادیر مختلف Sn، $x=0$ ، $x=0.02$ ، $x=0.05$ و $x=0.1$ به روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شدند. اثر غلظت ناخالصی Sn بر خواص اپتیکی و ساختاری نانو بلورک- $Pb_{1-x}Sn_xS$ با بررسی طیف XRD و طیف جذب UV-VIS و طیف فوتو لومینسانس (PL) انجام شد. این بررسی‌ها نشان دادند که با افزایش غلظت ناخالصی Sn اندازه نانو بلورک‌ها (دانه‌ها) را افزایش داده در حالیکه بر ساختار بلوری اولیه (مکعبی) اثری نداشته است. طیف PL نمونه‌های آلائیده نشان دهنده دو قله نسبتاً پهن است. قله گسیل در طول موج ۸۲۶nm را می‌توان به شکاف انرژی متناسب کرد که با افزایش غلظت Sn در ترکیب انتقال به آبی می‌یابد در حالیکه قله گسیل در ۷۷۸nm مربوط به تراز ناخالصی گوگرد می‌باشد که با افزایش غلظت ناخالصی به طول موج ۷۸۷nm انتقال به قرمز پیدا کرده است. طیف پراش پرتو x نمونه‌ها نشان می‌دهد که تمامی