



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



## بررسی ویژگی های نوری و الکتریکی نانوذرات ZnS:Cu با درصد آلیش مناسب Cu با رویکرد ساخت QD-OLED

محمدحسن یوسفی<sup>۱</sup>، مهدی واعظ<sup>۱\*</sup>، سهراب منوچهری<sup>۱</sup>، هادی علی اصغری<sup>۱</sup> و عارفه عالی رای<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه صنعتی مالک اشتر شاهین شهر، دانشکده فیزک کاربردی، گروه نانو فیزیک

چکیده- نقاط کوانتومی ZnS:Cu به منظور گسیل نور سبز در QD-OLED سنتز شدند. برای بررسی ویژگی های نوری و ساختاری نانوذرات تولید شده، آنالیزهای UV-Vis، XRD و PL انجام شد. نانوذرات سنتز شده تک فاز و دارای ساختار مکعبی با میانگین اندازه ذرات حدود ۳/۹ نانومتر بودند. بیناب فوتولومینسانس ZnS:Cu با درصدهای آلییدگی گوناگون Cu و تحریک طول موج ۳۲۵ نانومتر، طول موج گسیل در محدوده ۵۰۰ تا ۵۲۰ نانومتر داشت که بیشترین شدت گسیل با آلیش ۰/۲ درصد  $Cu^{2+}$  حاصل گردید. با ساخت و بررسی لایه های دیودها از نیم رسانای نقاط کوانتومی و پلیمرها با نمودار I-V مشخصه یک دیود به اثبات رسید.

کلید واژه- دیود، نیم رسانا، PEDOT:PSS، QD.OLED، ZnS:Cu

## Investigation of Optical and Electrical Properties of ZnS:Cu Nanoparticles with Suitable Doping of $Cu^{2+}$ Approach to QD-OLED Manufacturing

M. H. Yousefi <sup>1</sup>, M. Vaez <sup>2</sup>, S. Manochehri <sup>3</sup>, H. Ali asghary <sup>4</sup> and A. Aaliray <sup>5</sup>

Department of Nanophysics, Malek e Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran

Abstract-The ZnS:Cu Quantum dots were synthesized specially for green emission light in the QD-OLED. XRD, UV-Vis and PL analysis were done to investigate of the optical and structural properties. It is found that, the synthesized nanoparticles were single phase and have the cubic structure with average size about 3.9 nm. Spectrum of photoluminescence ZnS:Cu with various amounts of doping Cu were investigated, while whit excitation wavelength of 325 nm was gotten emission wavelength in the range of 500 to 520 nm. In this work we get the final intensity emission with 0.2 percent doping impurity. I-V characteristic curve of the QD-OLED diode was showed and investigating it's properties.

Keywords: Diode, Semiconductor, PEDOT:PSS, QD-OLED, ZnS:Cu,

## ۱-مقدمه

گرفته است از ITO به عنوان آند و از Al به عنوان کاتد در این نمونه استفاده شده است. برای ساخت دیود از بستره های ITO با مقاومت سطحی ۱۲۰ اهم استفاده شده و قبل از انجام فرایندهای لایه‌نشانی بستره را باید با مواد شیمیایی مختلف مورد شستشو قرار داد. برای شستشو به ترتیب از مواد استون، ایزوپروپیل، دیکلرومتان، متانول، اتانول، استون و در پایان از آب دوبارینیزه استفاده شد و سپس بستره ها با گاز نیتروژن کاملاً خشک شدند.

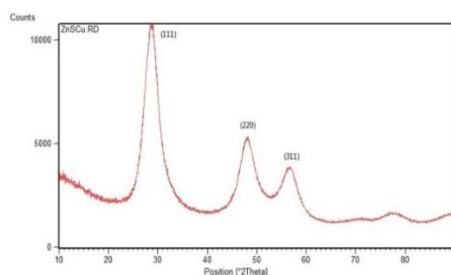
پس از شستشوی کامل زیر لایه‌ها محلول PEDOT:PSS به روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی شد و در ادامه این لایه به مدت ۱۸ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد پخته شدند. در اینجا نانوذرات ZnS:Cu ساخته شده بر روی لایه PEDOT:PSS لایه نشانی شدند و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد پخته شدند. پس از لایه نشانی نقاط کوانتومی نوبت به لایه نشانی کاتد رسانا رسید، که Al به روش تبخیر حرارتی (PVD) روی لایه ها نشانده شد.

## ۳-سنجش و بررسی نوری، الکتریکی و ساختاری

برای مشخصه یابی ساختاری از نمونه S2 اندازه گیری XRD انجام شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول ویلیامسون هال محاسبه گردید [۵].

خصوصیات نوری و الکتریکی نیم رساناها با دستگاه UV-Vis و اندازه گیری و میزان جذب و گسیل نوری را در شکل‌های (۲) و (۳) آورده شده است.

سپس با دستگاه Keithely I-V نمودار ولتاژ - جریان آنها را اندازه گیری کرده که در شکل (۴) نمودارهای آن نشان داده شده است.



شکل ۱: بیناب پرتو ایکس نانوذرات ZnS:Cu با آلایش ۰/۲ درصد که ساختار ZnS را نشان می دهد

در دو دهه اخیر خواص نوری و الکتریکی نانوذرات نیم-رساناهای آلاییده بخصوص ZnS, CdS, CdSe از گروه II-VI بطور گسترده مورد توجه محققان قرار گرفته و در این مرکز نیز به طور خاص با رویکرد کاربردی روی آن کار شده است [۷-۱].

سولفید روی یک ماده با گاف انرژی مستقیم با گاف انرژی در حالت توده ای ۳/۶۸ eV در ۳۰۰ درجه کلونین مشاهده و به اثبات رسیده است. این ماده به عنوان یک ماده فوتولومینسانس یا کاتدلومینسانس به کار می‌رود [۱۰ و ۱۱].

در این مقاله، گزارشی از سنتز و بررسی خواص نوری و الکتریکی نانوذرات ZnS:Cu و چگونه استفاده شدن آنها را در دیودهای نوری QD-OLED آورده شده است.

## ۲-۱ سنتز ZnS:Cu

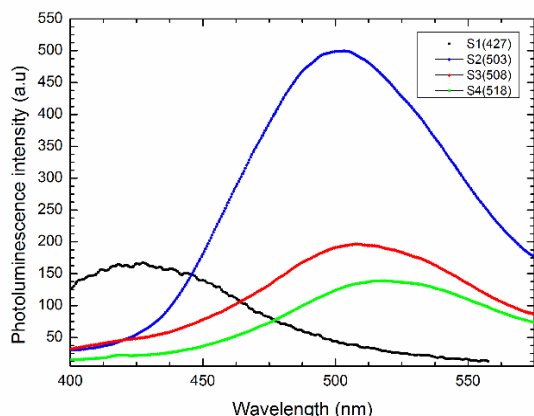
تمام مراحل ساخت مشابه با روش گزارش [۳ و ۴] است. مواد اولیه  $\text{Na}_2\text{S}$ ،  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۰/۰۱ مولار برای سنتز نانو ذرات استفاده گردید. از SHMP با غلظت ۰/۰۰۱۵ مولار به عنوان ماده مهار کننده استفاده شد. برای ساخت نمونه‌ها، ۵۰ میلی لیتر  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و درصدهای وزنی صفر، ۰/۰۲، ۰/۰۴، و ۰/۰۶ از  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دوبارینیزه حل شد که به ترتیب با S1، S2، S3 و S4 نام گذاری شدند.

در طول کل فرایند واکنش، واکنش دهنده‌ها روی همزن مغناطیسی و تحت فشار گاز نیتروژن و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به شدت هم زده می‌شوند [۳]. نانوبلورهای تشکیل شده توسط سانتریفیوژ از محلول جدا شدند؛ و پس از چندبار شستشو با آب مقطر در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند و نانو بلور های ZnS:Cu به دست آمدند.

## ۲-۲ لایه نشانی

در این مقاله ساخت گسیلنده آلی با ساختار ITO/PEDOT:PSS/ZnSQDs/AL مورد بررسی قرار

با توجه به اندازه طول موج جذب و اسکن اولیه که در رابطه با تحریک و گسیل می باشد، تحریک در طول موج ۳۲۵ نانومتر گرفته و گسیل ها با دستگاه PL ثبت نموده شد که در شکل (۳) مشاهده می شود.



شکل ۳: طیف گسیلی نانوذرات ZnS:Cu با طول موج تحریک ۳۲۵nm که با افزایش غلظت ماده آلاینده، طول موج گسیل به سمت طول موج های بلندتر جابه جا می شود که بیشترین شدت گسیل برای آرایش ۰/۲ درصد حاصل شده است.

از شکل (۳) مشخص است که با افزایش درصد ماده آلاینده، طول موج گسیل به سمت طول موج های بالاتر جابه جا و مشاهده می شود که بیشترین شدت گسیل برای آرایش ۰/۲ درصد حاصل شده است.

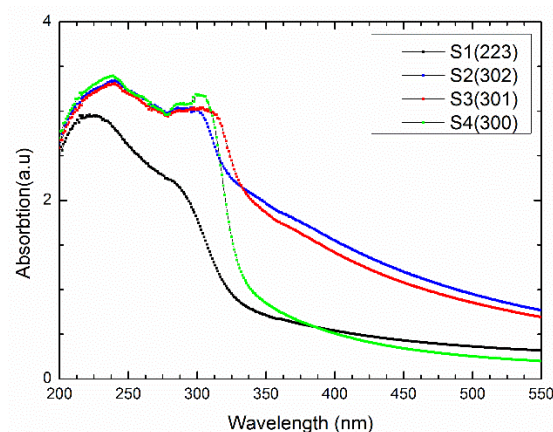
با توجه به طیف های UV و PL از نمونه های S2 و S3 برای ساخت دیودها استفاده شد.

در شکل (۴) نمودار مشخصه ی دیود با استفاده از سیستم I-V ثبت و ترسیم شد. در این نمودارها A, B, C, D مربوط به چیدمان های مختلف می باشد.

نمودار A با ولتاژ آستانه ۳/۵ ولت، نمودار B با ولتاژ آستانه ۴/۵ ولت، نمودار C با ولتاژ آستانه ۵ ولت و نمودار D با ولتاژ آستانه ۱۰ ولت مشخص می باشد.

این اختلاف ولتاژ آستانه از تفاوت در نوع و تعداد لایه های نقطه کوانتومی و پلیمری و عملیات حرارتی انجام شده روی لایه ها ناشی شده است.

شکل (۱) ساختار اصلی ZnS بیناب پرتو X نانوذرات ZnS:Cu نمونه S2 با آرایش ۰/۲ درصد را نشان می دهد. از شکل (۱) مشخص است که ساختار مکعبی سولفید روی به طور کامل تشکیل شده است که با کارت استاندارد شماره ۰۰۰۰۵-۰۵۶۶ مطابقت دارد. اندازه بلورک با استفاده از فرمول ویلیامسون هال محاسبه که برابر با ۳/۹ نانومتر می باشد [۵].



شکل ۲: تغییرات شانه جذب طیف نمودارها ی S1، S2، S3 و S4 نانوذرات ZnS:Cu که با افزایش غلظت ماده آلاینده، قله ی بیشینه به سمت طول موج های کوتاه تر جابه جا می شود.

در شکل (۲) نمودارهای جذب و جدول (۱) تغییر اطلاعات مربوط به شکل (۲) آورده شده است.

گاف انرژی با استفاده از رابطه ی (۱) محاسبه شد [۶-۷] و مقادیر آن در جدول شماره ی (۱) آورده شده است.

$$E_{\text{nano}} = \frac{1240(\text{eV} \cdot \text{nm})}{\lambda} \quad (1)$$

از بررسی شکل (۲) و جدول (۱) مشخص می شود که با افزایش غلظت ماده آلاینده، قله ی بیشینه به سمت طول موج های کوتاه تر جابه جا می شود. انتقال لبه ی جذب به سمت موج های کوتاه تر و افزایش انرژی گاف نواری، نشان دهنده کاهش اندازه ذرات است.

جدول ۱: محاسبه انرژی گاف نواری برای مقادیر مختلف آلاینده

| نمونه          | $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ | $E_g(\text{eV})$ انرژی گاف نواری |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| S <sub>1</sub> | ۲۲۳                               | ۵/۵۶                             |
| S <sub>2</sub> | ۳۰۲                               | ۴/۱۰                             |
| S <sub>3</sub> | ۳۰۱                               | ۴/۱۲                             |
| S <sub>4</sub> | ۳۰۰                               | ۴/۱۳                             |

با توجه به شکل (۴) مطلوبترین منحنی I-V دیود مربوط به نمونه D با ولتاژ آستانه ۱۰ ولت می‌باشد. در صورت بهینه شدن دیود A با ولتاژ آستانه ۳/۵ ولت میتوان یک LED نور سبز تولید نمود که با کمترین جریان- ولتاژ، بیشترین بازده را داشته باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

بر اساس اطلاعات و تحقیقات انجام شده به ازای ۰/۲ درصد آلیش از  $\text{Cu}^{2+}$ ، گسیل سبز در ۵۰۳ نانومتر حاصل شد، که در شکل ۴ (D) نشان دهنده یک نمودار مطلوب برای یک دیود می باشد. در این تحقیق انتقال از طول موج ۴۳۰ (ZnS خالص) به ۵۱۸ نانومتر (مخصوص ZnS:Cu) صورت گرفت که مربوط به آلییدگی  $\text{Cu}^{2+}$  و رنگ سبز است.

در این تحقیق لایه‌های پیوسته از پلیمر PEDOT:PSS روی سطح ITO لایه‌نشانی شد. سپس لایه نشانی نانو مواد نیمه‌رسانا با روش لایه نشانی چرخشی انجام شد که منجر به ایجاد لایه‌ی فعال در دیود شده است.

#### مراجع

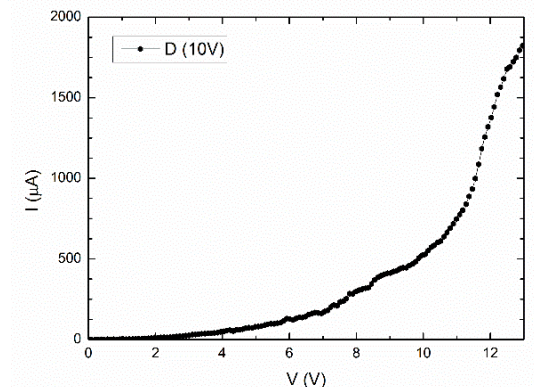
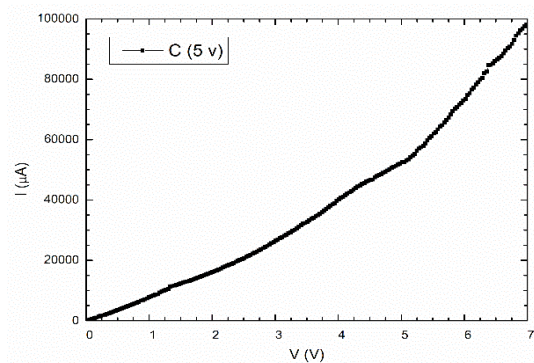
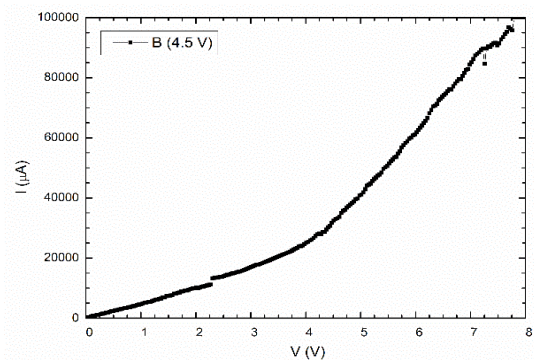
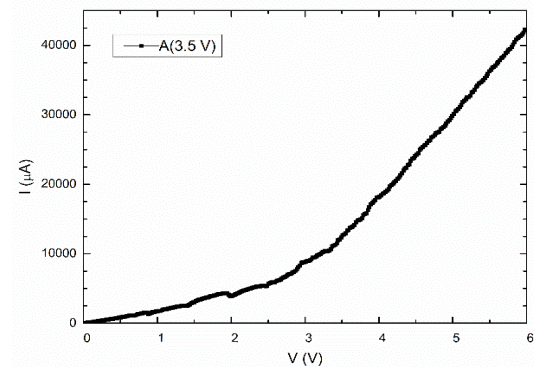
- [1] Ali Azam Khosravi, ManshaK., Lalita J&S.K.K, *Green luminescence from copper doped Zinc sulphide quantum particles*, Appl. physics. Letter. 67 (1995)2002.
- [2] S. K. kulkarni, A. A. Khosravi, P. H. Borse, N. Deshmukh and W. Vogel, *Structural and optical properties of semiconductor Nanoparticles physics of Semiconductor Nanostructure*, Edited by K. P. Jain, 73 (1997).
- [3] M. Kuppaveya, G. K. Vanathi Nachiyara., *Synthesis and characterization of  $\text{Cu}^{2+}$  doped ZnS nanoparticles using TOPO and SHMP as capping agents*, Applied Surface Science 257 (2011) 6779–6786.
- [4] G. Murugadoss, *Luminescence properties of co-doped ZnS:Ni, Mn and ZnS:Cu, Cd nanoparticles*, Journal of Luminescence 132(2012)2043–2048
- [5] V. D. Mote<sup>1</sup>, Y. Purushotham<sup>2</sup> and B. N. Dole<sup>1</sup>, *Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles*, Journal of Theoretical and Applied Physics, 2012, 6:6.
- [6] S. Jing, S. Xing and C. Zhao, *Direct synthesis of PbS/polypyrrole core-shell nano composites based on octahedral PbS nano crystals octahedral PbS nano crystals colloid*, Materials Letters 62 (2008) 41–43

[۷] هادی علی اصغری، محمد حسن یوسفی، سهراب منوچهری و

مهدی واعظ، *گسیل طول موج ۶۶۰nm از نقاط کوانتومی*

*ZnS:Mn با آلیش ۵٪ و ۱۰٪*، سومین همایش مهندسی

اپتیک و لیزر ایران، اصفهان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۱۳۹۲.



شکل ۴: نمودار I-V از دیودهای ساخته شده در آستانه های A) ۳/۵ ولت (B) ۴/۵ ولت (برای آلیش ۰/۴ درصد) (C) ۵ ولت (D) ۱۰ ولت (برای آلیش ۰/۲ درصد)