

بررسی تغییرات گاف انرژی و تعیین اندازه نقطه‌های کوانتومی PbS تهیه شده در محلول کلوییدی

مرتضی ساسانی قمصری، فرید ناصح نیا و جمال‌الدین علوی املشی

سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز تحقیقات لیزر، بخش لیزر حالت جامد، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

تهران-ایران

پست الکترونیکی: msasani@aeoi.org.ir

(دریافت مقاله: ۸۳/۷/۱۳ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۳/۱۲/۲۰)

چکیده

در این مقاله ابتدا فرایند تهیه نقطه‌های کوانتومی (نانو بلورکهای) سولفور سرب (PbS) که به روش کلوییدی تهیه شده‌اند را مطرح می‌نماییم. سپس موضوع تغییر ساختار الکترونی این ذرات در اثر کاهش ابعاد نسبت به ماده توده‌ای (پدیده محدودیت کوانتومی حامل‌های بار) از طریق مطالعه طیف جذبی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه طیف‌های جذبی این ذرات نشان می‌دهد که انتقال طول موج جذب به سمت آبی (طول موج‌های کوتاه‌تر و در نتیجه انرژی‌های بالاتر) و بنابراین افزایش گاف انرژی این مواد نسبت به ماده توده‌ای صورت گرفته، که با کوچکتر شدن اندازه ذرات این انتقال و در نتیجه افزایش گاف بیشتر می‌شود. اندازه ذرات در این بررسی با استفاده از پهنای قله‌ها در طیف XRD و همچنین با استفاده از طیف‌های جذبی و مدل‌های تئوریک محاسبه شده است.

واژه‌های کلیدی: نقطه‌های کوانتومی PbS، محدودیت کوانتومی

۱. مقدمه

کوانتومی^۳ می‌گویند. حال اگر محدودیت در تمامی سه بعد فضا صورت گیرد از یک نقطه کوانتومی صحبت خواهیم کرد. وجود پدیده محدودیت کوانتومی منجر به تجزیه نوارهای انرژی حالت توده‌ای به ترازهای مجزا یا حتی اریبتال‌های ملکولی (برای ذرات فوق العاده ریز) و بنابراین تغییر گاف انرژی و افزایش آن در نانو ذرات می‌شود. این حالت موقعی رخ می‌دهد که شعاع ذرات از شعاع بوهر اکسایتونهای^۴ ماده مورد نظر کوچکتر بوده یا با آن قابل مقایسه باشد [۲].

در یک مدل ساده برای ساختار الکترونی خوشه‌های نیمرسانا [۳و۴]، حالت‌های ناشی از محدودیت کوانتومی برای یک جفت

نانو کریستال‌های نیمرسانا با توجه به دامنه وسیع کاربردهایی که پیدا کرده‌اند در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققین واقع شده‌اند. در این ساختارهای نانویی توابع موج مکانیک کوانتومی الکترونها و حفره‌ها در داخل مواد محبوسند و منجر به اثراتی می‌شوند که آنها را اثرات محدودیت کوانتومی^۱ می‌گویند. از جمله این ساختارها، چاه‌های کوانتومی^۲ نیمرسانا (ابر شبکه‌ها) هستند که الکترونها در یک بعد فضا محبوسند [۱]. علاوه بر محدودیت حاملها در طول یک بعد فضا، محدودیت شدیدتر نیز امکان پذیر است، اگر محدودیت دو بعدی را معرفی کنیم ساختار را یک سیم

۳. Quantum Wire

۴. Exiton

۱. Quantum Confinement

۲. Quantum Well

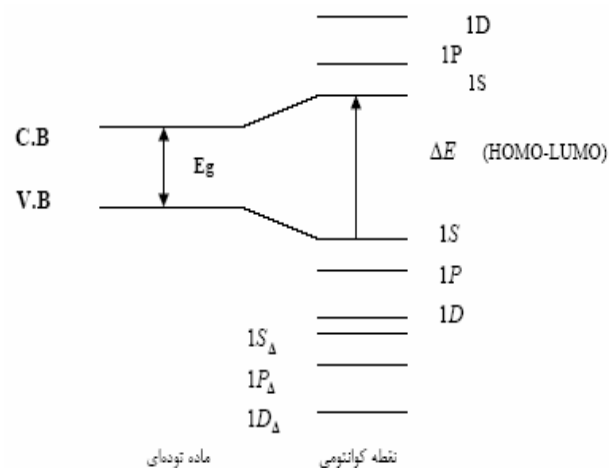
بوهر اکسایتونهای این ماده حدود ۱۸ نانومتر است و بنابراین اثرات پدیده تحدید را می‌توان در ذراتی با قطر بزرگتر (نسبت به مواد با شعاع بوهر اکسایتونی کمتر) نیز مشاهده کرد. بنابراین نانو ذرات این ماده بستر بی‌نظیری برای بررسی دقیق حوزه تحدید کوانتومی شدید می‌باشند [۶].

این ذرات تقریباً صفر بعدی را به روشهای متفاوتی می‌توان به وجود آورد که هر یک مزیتها و کاربردهای خاص خود را دارد [۷-۹]. مسئله مهم در اینجا باریک بودن توزیع اندازه ذرات تولید شده و تولید فاز کریستالی بدون نقص (Defect) به کمک روش مورد نظر می‌باشد، که شرط دوم به سختی میسر می‌شود؛ چون که در چنین مواردی در اندازه‌های مورد نیاز برای مطالعه پدیده تحدید سهم تأثیرات سطح نانوکریستال، خواه به صورت چگالی حالتها یا نقص، با سهم حجم آن کاملاً قابل مقایسه خواهد بود. بنابراین استفاده از موادی مانند PbS به خاطر شعاع اکسایتونی بزرگ آن جهت کاهش اثرات سطح مطلوب به نظر می‌رسد [۱۰].

از طرف دیگر به دلیل قابلیت دستیابی به ذرات با ابعاد بسیار کوچکتر از شعاع بوهر اکسایتونی برای ذرات PbS موضوع به کارگیری آنها در ادوات اپتیکی غیر خطی با کاواک میکرونی [۱۱ و ۱۲]، سلولهای خورشیدی، دیودهای نوری و... اهمیت فراوانی پیدا کرده است و اخیراً نیز موضوع استفاده از این ذرات در ساخت ترانزیستورهای تک الکترونی مطرح شده است. در این مقاله ابتدا نانو ذرات سولفور سرب به روش کلوییدی تهیه شده و سپس اندازه این ذرات و همچنین گاف انرژی آنها و تغییرات آن با تغییر اندازه ذرات براساس مدل‌های تئوریک تعیین و با کمک طیف پرتو X مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲. شرح آزمایش

ذرات نانومتری سولفور سرب را به چند روش می‌توان تهیه کرد که هر یک از این روشها کاربردهای خاص خود را دارا است. از مهمترین این روشها می‌توان به تلقیح/این ذرات در شیشه، پلیمرها و ژئولیت و یا تهیه آنها به صورت محلول کلوییدی



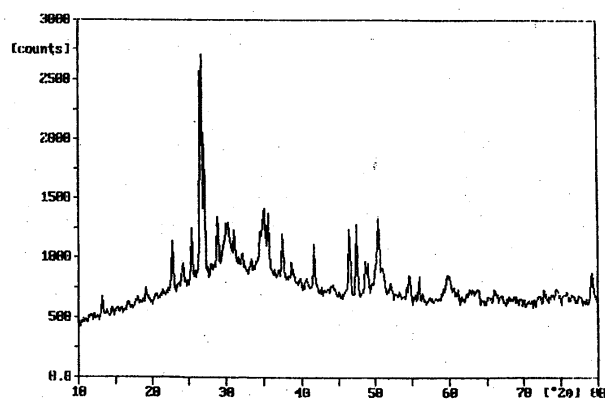
شکل ۱. دیاگرام ترازهای انرژی برای یک ذره کروی با استفاده از تئوری مقدماتی [۴۳]. نماد Δ برای نوارهای تقسیم شده به خاطر جفت شدگی اسپین - مدار به کار رفته است.

الکترون - حفره در یک خوشه به وسیله تقریب جرم موثر محاسبه می‌شود. در این حالت هر کدام از نوارهای انرژی ماده توده‌ای به ترازهای مجزا شکافته می‌شود. نوار هدایت به یک دسته ترازهای اشغال نشده تفکیک می‌شود در حالی که نوار ظرفیت به دلیل جفت شدگی اسپین - مدار الکترونها به دو دسته از ترازهای پر تجزیه خواهد شد (شکل ۱). همان طور که در این شکل پیداست، ترازها با توجه به تقارنشان برچسب خورده‌اند [۵].

در این تقریب مقدار ویژه انرژی برای گذار با کمترین انرژی (1S-1S یا HOMO-LUMO) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1/\epsilon e^2}{2R} \quad (1)$$

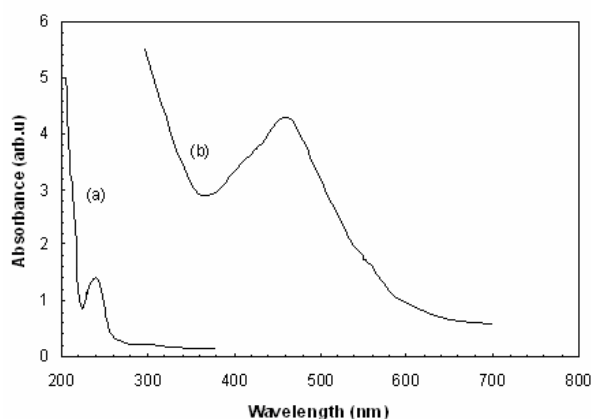
که R شعاع ذره است و m_e و m_h جرمهای مؤثر الکترون و حفره‌اند. با توجه به رابطه (۱)، انتظار می‌رود که در اثر تغییر در اندازه ذرات بتوان به گاف انرژی دیگری برای آنها دست یافت. این مهم وقتی حاصل می‌شود که اندازه ذرات از شعاع بوهر اکسایتونی ماده مورد نظر کوچکتر گردد. از اینرو سولفور سرب یکی از ترکیبات بسیار مهم جهت بررسی اثر پدیده تحدید کوانتومی و مشاهده خواص اپتیکی وابسته به اندازه ذرات می‌باشد. این ماده یک نیمرسانای ذاتی است و از یک گاف بسیار باریک (۰/۴۱ eV) در دمای محیط برخوردار است. شعاع



شکل ۳. طیف XRD مربوط به ذرات PbS که به صورت فیلم نازک تهیه شده‌اند.

آنها را تحت کنترل در آورده و به یک اندازه معین دست یافت. این در حالی است که روشهای سایرین که در مراجع مختلف بدان اشاره شده این قابلیت را دارا نیستند. در کارهای مشابه انجام شده از دمش گاز سولفور هیدروژن استفاده شده است که این کار سرعت واکنش را به شدت بالا می‌برد و امکان کنترل اندازه ذرات را از ما می‌گیرد. همین امر باعث شده تا روش ما به عنوان یک روش تکرار پذیر و قابل اعتماد مطرح باشد. در شکل ۲ طیف مربوط به جذب نمونه‌ای به رنگ زرد کم رنگ و نمونه‌ای دیگر با اندازه ذرات بزرگتر (محلول قهوه‌ای رنگ) نشان داده شده است.

پس از این مرحله براساس روش گفته شده در مرجع [۱۳] فیلمهای نازکی از ذرات کلوییدی موجود تهیه کرده و سپس طیف پراش اشعه X آن را به کمک دستگاه فیلیپس مدل X-۴۰ تهیه می‌نماییم. در شکل ۳، یک نمونه از طیفهای XRD مربوط به ذرات PbS در یک فیلم نازک این ذرات که از محلول کلوییدی تهیه شده است، نشان داده شده است. این طیف به طور واضح ساختار PbS را نشان می‌دهد و اساساً شبیه به همان طیف PbS توده‌ای است، با این تفاوت که در چنین حالتی شدت قله‌ها با حالت توده‌ای تفاوت زیادی دارد، ضمن اینکه پهنای طیف نیز در قله‌ها به واسطه کوچک شدن اندازه ذرات تغییر قابل ملاحظه‌ای می‌کند.



شکل ۲. طیف جذبی نانوذرات کلوییدی PbS، (a): محلول زرد کم رنگ؛ (b): محلول قهوه‌ای رنگ.

اشاره کرد. در این بررسی ما این ذرات را به صورت محلول کلوییدی تهیه کرده‌ایم. جزئیات دقیق کار در مراجع [۱۳ و ۱۴] اشاره شده است. بر اساس روش ارائه شده در این مراجع ابتدا مقداری محلول حاوی گاز H_2S تهیه کرده و میزان دقیق یون سولفور S^{2-} در آن را به کمک روش تیتراسیون برگشتی مشخص می‌نماییم. سپس حجمی برابر ۳۰۰ میلی لیتر آب بدون یون که به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمش گاز آرگون برای حذف عوامل مخربی نظیر اکسیژن محلول و ... قرار گرفته است برداشته و با آن محلولهای واکنش را تهیه می‌نماییم. این محلولها شامل ۰/۰۳ میلی لیتر از محلول نیترات سرب ۰/۱ مولار مخلوط می‌نماییم. به این مخلوط مقدار ۰/۰۳ لیتر از محلول ۰/۱ مولار EDTA اضافه نموده تا سرعت واکنش تشکیل ذرات را کنترل کند. سپس مقدار ۳۰ میلی لیتر محلول حاوی گاز H_2S که در آن به میزان $2/29 \times 10^{-3}$ gr از یون S^{2-} وجود دارد اضافه می‌کنیم تا واکنش تشکیل ذرات کامل گردد. عمل هم زدن محلولها تا چند ثانیه ادامه می‌یابد، نهایتاً بسته به اندازه ذرات کلوییدی تشکیل شده در داخل محلول؛ محلول به رنگهای متفاوتی از زرد کم رنگ تا قهوه‌ای پر رنگ و مشکی دیده می‌شود که بلافاصله محلولها را در سلولهای کوارتز قرار داده و طیف جذبی آنها را به کمک دستگاه طیف سنج نوری هیتاچی مدل U-۴۳۱۰ تعیین می‌نماییم. در اینجا باید به این نکته بسیار مهم اشاره کنیم که روش ما این مزیت را دارد که می‌توان از طریق کنترل سینتیک واکنش تشکیل ذرات، اندازه

۳. بحث و بررسی نتایج

بصورت تجربی به دو روش اندازه‌گیری پهنای خطوط طیف XRD و میکروسکوپ الکترونی (TEM)، می‌توان اندازه متوسط ذرات را تعیین کرد. به دلیل کم هزینه بودن روش پراش پرتو X معمولاً این روش برای اندازه‌گیری اندازه ذرات استفاده می‌شود.

با استفاده از پراش پرتو X، در درجه اول می‌توان ساختار بلوری فاز تشکیل شده را تشخیص داده و در مرحله بعد اندازه متوسط ذرات را با استفاده از این طیفها تعیین کرد. طیف پراش پرتوی X مربوط به فیلم تهیه شده از ذرات نانومتری سولفور سرب (شکل ۳) دارای شدت حداکثری در مقدار $2\theta = 26^\circ$ می‌باشد که تطابق کاملی با صفحه (۱۱۱) مربوط به ساختار سولفور سرب دارد. از سوی دیگر می‌توان قطر ذرات تشکیل دهنده این فیلم را به کمک این طیف و با استفاده از رابطه شرر^۱ به طور متوسط تخمین زد [۱۵و۱۶]،

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، D قطر متوسط ذرات است که می‌بایست تعیین شود و λ طول موج پرتو X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$: CuK α) و برای پیک موجود در زاویه θ ، B پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم است و برحسب رادیان بیان می‌شود. معمولاً چون اندازه‌گیری پهنای پیک اصلی راحتتر است مقدار B را از این پیک اندازه می‌گیرند که در اینجا ما مقدار $B = 0.95^\circ = 0.02 \text{ Rad}$ را برای پهنای پیک اصلی و در $\theta = 13^\circ$ محاسبه کرده‌ایم. جایگذاری مقادیر فوق در رابطه شرر نشان می‌دهد ذرات تشکیل دهنده فیلم دارای قطر متوسط تقریبی‌ای معادل با $6/8 \text{ nm}$ (یا 68° \AA) هستند، که با توجه به اینکه طیف مورد استفاده از فیلمهای نازک تهیه شده از این ذرات گرفته شده است بدیهی است که این مقدار اندکی بزرگتر از اندازه واقعی ذرات در محلول (18° \AA) باشد، چرا که در این فیلمها ذرات به هم چسبیده و ذرات بزرگتری را به وجود می‌آورند.

در هر صورت مقدار دقیق قطر این ذرات را می‌توان با

استفاده از طیفهای جذبی و مدل‌های تئوریک موجود محاسبه کرد. به کمک طیف جذبی می‌توان طول موج جذب مربوط به نقطه کوانتومی تشکیل شده در نمونه را تعیین کرد (اولین قله جذب یا HOMO-LUMO) و با استفاده از این طول موج به راحتی می‌توان گاف انرژی ذرات مذکور را محاسبه کرد ($E_i = \hbar\omega_i$). از سوی دیگر مدل‌های زیادی تا کنون فرمولبندی شده‌اند که این گاف انرژی نقطه‌های کوانتومی را به اندازه ذرات مرتبط می‌سازند، یکی از رایجترین این مدلها، مدل تقریب جرم مؤثر است که رابطه (۱) حاصل چنین تقریبی است. مقایسه نتایج به دست آمده بر اساس این تقریب با مقادیر به دست آمده از آزمایش نشان می‌دهد که این تئوری برای ذرات بزرگتر از 10 nm توافق خوبی از خود نشان می‌دهد، ولی در اندازه‌های کوچکتر اعتبار خود را از دست می‌دهد [۱۷].

تئوریهای پیچیده‌تری برای رفع این نقص در چند سال اخیر فرمول بندی شده‌اند که از جمله موفقتترین آنها می‌توان به مدل خوشه‌ای^۲ و مدل هذلولی نواری [۱۷]^۳ و مدل تابع پوش نواری [۱۸]^۴، اشاره کرد که توافق زیادی با نتایج تجربی را حتی در اندازه‌های چند انگسترم از خود نشان می‌دهند. در ادامه بحث هدف ما محاسبه قطر ذرات با استفاده از این طیفها و تئوری مدل هذلولی نواری، است که برای ذرات بسیار زیر هم نتایج خوبی را نشان می‌دهد. این مدل رابطه زیر را برای گاف انرژی ارائه می‌کند،

$$E(r) = [E_g^2 + \frac{2\hbar^2 E_g (\frac{\pi}{r})^2}{m^*}]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

در رابطه (۳)، $E(r)$ گاف وابسته به شعاع ذرات PbS، $E_g = 0.41 \text{ eV}$ گاف PbS توده‌ای و $m^* = 0.085 m_e$ جرم مؤثر الکترون می‌باشد و r شعاع ذره است. برای ذرات PbS در نمونه مربوط به طیف شکل ۲، با طول موج جذب $\lambda = 240 \text{ nm}$ می‌توان نوشت،

$$E(r) = \hbar\omega = 8/28 \times 10^{-19} \text{ J} = 5/17 \text{ eV} \quad (4)$$

که نسبت به $E_g = 0.41 \text{ eV}$ برای PbS توده‌ای افزایش قابل

۲. Cluster model

۳ Hyperbolic band model

۴ Band envelope-function formalism

۱. Scherrer

قابلیت تغییر گاف متناظر با اندازه ذرات کاربردهای فراوان و جالبی را برای این ذرات به وجود آورده است که برخی از آنها در مقدمه اشاره شده است.

در مقایسه این بررسی با تحقیقات فراوانی در طول دو دهه گذشته در این زمینه صورت گرفته است می توان گفت که اغلب اندازه‌های گزارش شده توسط این گروهها بیش از ۳ nm می‌باشد. از جمله می توان به تحقیقات گروه می‌سیک (Micica) [۱۹] اشاره کرد که اندازه‌هایی در بازه ۴nm را گزارش کرده‌اند و یا اینکه در بررسیهای جدیدتر توسط فرنی (Fernee) و همکاران [۲۰]، قطر ذرات به دست آمده در حدود ۳nm می‌باشد. از این رو رسیدن به چنین ابعادی (اندازه‌های کمتر از ۲nm) در این تحقیق بسیار حائز اهمیت و قابل توجه می‌باشد.

ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. با استفاده از رابطه‌های (۳) و (۴) در این حالت شعاع این ذرات حدود $r = 5^\circ A$ (قطر ۱nm) محاسبه می‌شود، که از لحاظ تجربی رسیدن به این اندازه ذرات بسیار جالب توجه می‌باشد. همچنین این عدد با آنچه از طیف پراش x به دست می‌آید همخوانی بسیاری دارد.

برای ذرات موجود در نمونه مربوط به طیف شکل ۲، با طول موج جذب $\lambda = 400nm$ ، به روش مشابه می توان نشان داد که این جذب معادل گاف انرژی ۳/۱ eV برای این ذرات می‌باشد و در این مورد شعاع ذرات تقریباً $r = 9^\circ A$ (قطر ۱/۸nm) به دست می‌آید. در نهایت دیده می‌شود با کوچک شدن اندازه ذرات طول موج جذب به سمت طول موجهای پایتتر (انرژیهای بالاتر) جا به جا می‌شود و به عبارت دیگر گاف انرژی با کوچک شدن ابعاد، افزایش می‌یابد. این

مراجع

1. L L Chang, et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **10** (1973) 11; AY Cho and J R Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 157.
2. A I Ekimov, et al., *Solid State Commun.* **56**, **7** (1985) 921.
3. L E Brus, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2555.
4. AL L Efros and A L Efros, *Fiz. Tekh. Plouprovodn.* **16** (1982) 1209.
5. A P Alivisatos, et al., *J. Chem. Phys.* **89**, **7** (1988) 4001.
6. Y Wang and N Herron, *J. Phys. Chem.* **95** (1990) 525; Y Wang, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 133.
7. B Zhang, J Zhang, Y Zhang and L Zhang, *Nanotechnology*, **14** (2003) 443.
8. S W Lu, et al., *Nanotechnology*, **13** (2002) 669.
9. S Oyawa, et al., *J. Phys. Chem.* **B**, **101** (1997) 5707.
10. M A Hines and G D Scholes, *Advanced Materials.* **15**, **21** (2003) 1844.
11. P T Guerreiro, et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, **12** (1997) 1595.
12. K Wunke, et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, **1** (1999) 10.
13. M Askari and M S Ghamsari, *Scientia Iranica*, **10**, **3** (2003) 375.
14. M S Ghamsari and M F Farahani, *J. Crystal Growth*, Submitted.
15. B D Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd Ed. (Addison Wesley, Reading), MA, (1978) 284.
16. N F Borrelli, D W Smith, *J. Non-Crystalline Solid*, **180** (1994) 25.
17. Y Wang, et al., *J. Chem. Phys.* **87**, **12** (1987) 7315.
18. I Kang, F W Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, **7** (1997) 1632.
19. M T Nendovic, et al., *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6390.
20. M J Fernee, et al., *Nanotechnology*, **15** (2004) 16.