

تهیه نانو ذره‌های ژرمانیوم با استفاده از روش کلوئیدی و مشخصه یابی آنها

صنم ترخورانی

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، دانشکده فیزیک

مرتضی ساسانی قمصری*⁺، امیرحسین ساسانی قمصری

تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده لیزر و اپتیک

چکیده: در این پژوهش برای اولین بار نانوذره‌های کلوئیدی ژرمانیوم به عنوان یک منبع نور آبی توسط یک روش ساده تهیه شده و مورد مطالعه قرار گرفته است. در این روش از ترکیب پلی وینیل پیرولیدین به عنوان ماده عامل دار کننده سطحی ذره‌ها و کنترل اندازه آنها استفاده شده است. برای بررسی ویژگی‌های نوری نانو ذره‌ها تهیه شده، پرتو جذبی بازه‌ی مرئی- فرابنفش و پرتو نشری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین از روش، پرتوسنجی تبدیل فوریه فرسوخ برای تعیین نوع پیوندهای شیمیایی استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور اندازه ذره‌ها و ریخت شناسی استفاده شد. نتیجه‌های تجربی نشان داد که نانوذره‌های تهیه شده کروی با تنوع اندازه بین ۵ تا ۱۰ نانومتر هستند. نانوذره‌های ژرمانیوم تهیه شده دارای قابلیت نشر نور آبی با قله واقع در ۴۴۵ نانومتر هستند. همچنین، انرژی گاف نانوبلورها کلوئیدی ژرمانیم براساس نمودار $Tauc$ مورد بررسی قرار گرفت که برابر ۲ الکترون ولت بود. ساختار شبه امورف نانوذره‌ها نیز توسط الگوی پراش اشعه X مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانو ذره‌های ژرمانیوم؛ پلی وینیل الکل؛ ویژگی‌های نوری؛ پرتوسنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR).

KEYWORDS: Gel colloidal nanoparticles; Polyvinyl pyrrolidone; Optical properties; FT-IR.

مقدمه

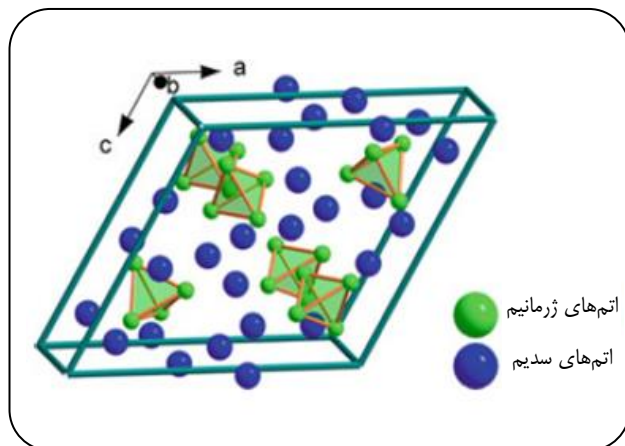
ژرمانیم از مهم‌ترین عنصرهای نیم‌رسانا با کاربردهای مهم در صنعت الکترونیک به حساب می‌آید. شاخص ترین ویژگی این ماده غیرسمی بودن و سازش پذیری با محیط طبیعت است. به گونه‌ای که این ماده با عنوان عنصر سبز نیز نامگذاری می‌شود. از آنجا که ژرمانیم یک ماده نیمه رسانای با گاف انرژی غیر مستقیم که معادل ۰/۶۷ الکترون ولت است، در حالت توده ویژگی‌های نوری (جذبی و تابشی) با بازدهی کمی از خود نشان می‌دهد. با این وجود، نانوذره‌های ژرمانیم به دلیل داشتن ویژگی‌های نوری وابسته به اندازه و نیز پتانسیل کاربرد در صنایع الکترونیکی،

تصویربرداری زیستی، حافظه‌های جانبی و باتری‌های یون لیتیوم به تازگی موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده اند و ویژگی‌های یگانه آنها به طور چشمگیری مورد مطالعه قرار گرفته است. به طور کلی ویژگی‌های جذبی و تابشی نانوذره‌های ژرمانیم به عامل‌های باز ترکیب از ترازهای مربوط به باندهای سطحی نانو ذره‌ها و نیز اثر محبوس شدن کوانتومی حامل‌های بار در هسته نانوذره‌ها نسبت داده می‌شود.

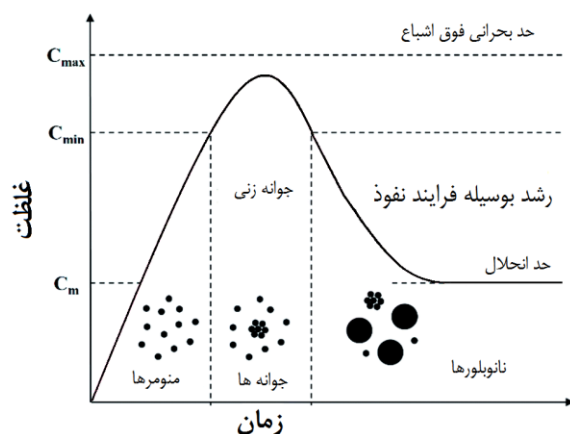
گزارش‌ها بیانگر از آن است که نانوساختارهای ژرمانیم با اندازه‌های کمتر از به تقریب ۱۱/۵ نانومتر (شعاع اکسایتون بوهر)،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: msasani@aeoi.org.ir



شکل ۱- آرایش فیزیکی چهار وجهی اتم‌های ژرمانیم (کره‌های سبز که با خطوط نارنجی به هم متصل شده اند) و اتم‌های سدیم (کره‌های آبی رنگ) در ترکیب فازی زینتل NaGe [۹].



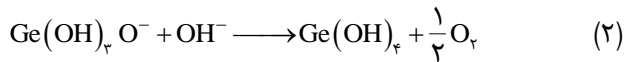
شکل ۲- مرحله‌های گوناگون جوانه‌زایی و رشد نانوذره‌ها مبتنی بر نظریه لامر [۱۲].

با ویژگی‌های نوری مناسب به منظور کاربردهای گوناگون شود. در نتیجه استفاده از روش کلئیدی می‌تواند در این معادله کمک بزرگی نماید. همان‌گونه که می‌دانیم کلئید مخلوطی ناهمگن است که اندازه ذره‌های آن بین محلول واقعی و سوسپانسیون است. تهیه نانوذره‌ها در این روش مبتنی بر نظریه لامر بوده که در آن فرایند جوانه زایی و رشد ذره‌ها از یک مدل سه مرحله‌ای پیروی کرده که در شکل ۲ نشان داده شده است. نکته اساسی در این مدل آن است که در صورت کنترل فرایند رشد ذرات، می‌توان اندازه آنها را در یک بازه‌ی مشخص نگهداشت و مانع از رسوب آنها شد. دستیابی به این ویژگی نیازمند داشتن شرایط مناسبی از غلظت اولیه واکنشگرها، دما، همزدن مناسب، مرحله‌های مخلوط کردن

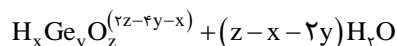
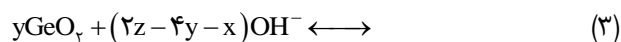
ناشی از اثرهای محبوس شدن کوانتومی حامل‌های بار، ویژگی‌های گسیل نوری با بازدهی مناسب در ناحیه پرتو مرئی و همچنین میزان جذب بالا در ناحیه فرابنفش از خود نشان می‌دهند. از این نانو ذره‌ها می‌توان به عنوان منبع نور آبی، نشانگرهای زیستی و شناسگر یون‌های فلزی بویژه یون آهن استفاده کرد [۵-۱]. همچنین از این نانوذره‌ها می‌توان برای ساخت وسیله‌های فتونیک نیز بهره برد [۴]. در طی دو دهه گذشته روش‌های گوناگونی برای تهیه نانو ذره‌های ژرمانیوم استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش کند و سوز لیزری، روش سل - ژل، تجزیه گرمایی و فرایند احیای ترکیب‌های اکسیدی ژرمانیم برای تولید نانو ذره‌های ژرمانیم اشاره داشت [۸-۶]. برای نمونه می‌توان از روش واکنش نمک‌های زینتل ژرمانیم که ترکیب فلزهای قلیایی یا قلیایی خاکی و ژرمانیم را در برمی‌گیرد و شامل NaGe , KGe یا Mg_2Ge می‌باشند، برای این منظور استفاده کرد. در شکل ۱ می‌توان ساختار و چگونگی قرارگرفتن اتم‌ها در ساختار نمک زینتل NaGe را دید. توضیح‌های بیشتر مربوط به نمک‌های زینتل در مرجع [۹] قابل دسترسی است.

تیلور و همکاران با واکنش بین ژرمانیم تتراکلرید و نمک‌های زینتل ژرمانیم و سپس بازروانی درون Glyme یا Diglyme برای ۸-۱۲۰ ساعت اقدام به تولید نانو بلورهای ژرمانیم با لیگاند کردند که می‌تواند با به راحتی با لیگاندهای دیگر جایگزین شود. این نانو ذره‌ها دارای کم‌ترین اکسایش سطحی بوده و با وجود تغییرها در لیگاند پرتو نشری آن تغییر چندانی نداشته است [۱۰]. با این وجود، بهینه سازی روش‌ها کار ساده ای نیست. این روش‌ها به‌طور معمول گران قیمت و پرهزینه هستند. در نتیجه استفاده از یک روش ساده، قابل کنترل و ارزان می‌تواند نقش مهمی در دستیابی به نانو ذره‌های ژرمانیوم با خواص کنترل شده داشته باشد [۱۱]. البته روش تولید دیگری که شامل واکنش نمک زینتل (Mg_2Ge) با آمونیوم برمید است نیز وجود دارد. این واکنش، با یک فرایند شیمیایی انجام می‌شود. در این فرایند ژرمانیوم اولیه پوشیده شده با هیدرید همراه با چند فراورده فرعی، یعنی H_2 ، NH_3 و NaBr تشکیل می‌شوند. سرانجام در پایان فرایند، نانوذره‌های ژرمانیوم دارای انتهای هیدروژنی تولید خواهند شد. در این میان، فرایند تولید نانوذره‌های ژرمانیم در محیط‌های مایع به دلیل وجود ابزار کنترل در دسترس همچون دما، غلظت اولیه مواد و مانند این‌ها می‌تواند منجر به تشکیل نانو ساختارهایی با اندازه به نسبت یکسان و حالت‌های سطحی کنترل شده و در نتیجه منجر به تولید نمونه‌هایی

افزوده شده وارد واکنش شده و تولید Ge(OH)_4 می‌کنند. به‌ویژه وقتی که pH محیط به سمت اسیدی بودن میل کند [۱۴]:



باید خاطر نشان کرد که واکنش انحلال ژرمانیم اکسید در آب، در حضور یون هیدروکسید به‌صورت زیر در نظر گرفته می‌شود [۱۵]:



این بدین معنی است که در صورت افزودن سدیم هیدرواکسید، پیش از انحلال ژرمانیم اکسید، نوع کمپلکس به‌وجود آمده از پیچیدگی بیش‌تری برخوردار است. در ادامه فراورده‌ی واکنش شماره (۲) با هیدروژن به‌دست آمده از انحلال سدیم بور هیدرید ترکیب شده و ذره‌های نانومتر ژرمانیم به‌دست آیند. واکنش‌های انجام شده در این فرایند به‌صورت شمایی در شکل ۳ نشان داده شده است.

در ادامه به منظور کنترل اندازه ذره‌های ژرمانیم مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول اشباع پلی وینیل پیرولیدین به ظرف واکنش افزوده شد. در ظرف بسته شده و اجازه داده شد به مدت ۲۰ دقیقه مواد به طور کامل با یکدیگر مخلوط شوند. سرانجام یک محلول شیری رنگ یک‌دست چسب‌مانندی به‌دست آمد که چسب‌مانند بودن ناشی از وجود پلی وینیل پیرولیدین است. این محلول به‌دست آمده الف نامیده می‌شود. پس از آن، درحالی که محلول توسط تیغه مگنت هم زده می‌شود، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم بور هیدرید به ظرف دارای محلول الف واقع در یک حمام گرمایی در دمای 60°C افزوده شد. سرانجام، یک محلول دارای نانوذره‌های ژرمانیم به رنگ قهوه‌ای تیره به‌دست آمد. با استفاده از دستگاه سانتیفریوژ و سپس شستن با آب و اتانول و خشک کردن درون کوره گرمایی، یک نمونه پودری از نانوذره‌های ژرمانیم فراهم شد.

مشخصه‌یابی نانوذره‌ها

برای مشخصه‌یابی نانوذره‌های تهیه شده نخست از پرتوسنجی فروسرخ تبدیل فوریه استفاده شد که نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. برای این منظور

و سرانجام استفاده از عامل‌های کنترل‌کننده بارهای سطحی ذره‌ها است.

در این پژوهش، تولید بهینه نانوذره‌های ژرمانیم با استفاده از یک روش شیمیایی کلئیدی با بازدهی بالا مورد نظر است که تاکنون به آن پرداخته نشده است. براین اساس تلاش شد تا با استفاده از عامل‌های کنترل‌کننده روش کلئیدی نانوذره‌های ژرمانیم تهیه و ویژگی‌های نوری آن‌ها بررسی شود.

بخش تجربی

برای تهیه نانوذره‌های کلئیدی ژرمانیوم از یک روش ساده و آسان استفاده شده است. به نظر می‌رسد این فرایند به دلیل ساده و یک مرحله‌ای بودن و همچنین نیاز نداشتن به شرایط خاص آزمایشگاهی و ترکیب‌های شیمیایی گوناگون، برای تولید کلئید پایدار نانوذره‌های ژرمانیم مفید و مؤثر است.

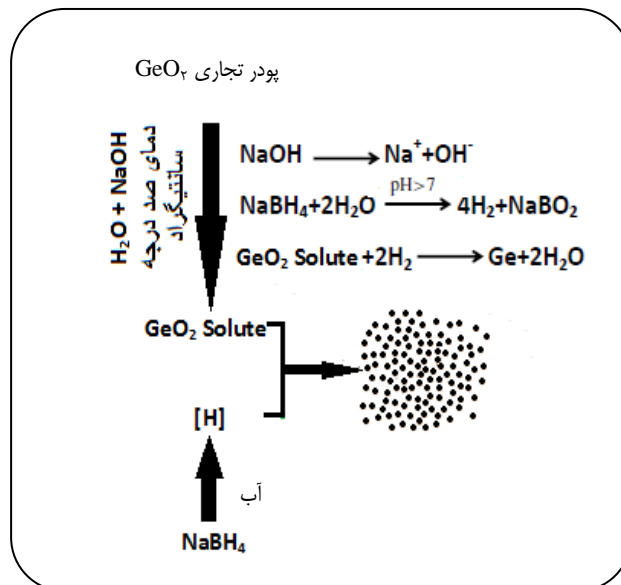
روش تهیه نانوذره‌ها

در این روش که تا حدودی همانند روش ارائه شده در مرجع [۱] می‌باشد، ابتدا، سدیم بورهیدرید (NaBH_4) به عنوان عامل احیاکننده، درون آب دوبار تقطیر سرد (در دمای 4°C) حل شد تا یک محلول همگن با غلظت ۰/۳۲ مولار این ترکیب به‌دست آید. از آنجایی که میزان انحلال پودر ژرمانیم اکسید در آب $10/7$ گرم در لیتر است، مقدار ۵۰ میلی‌لیتر آب به دمای 100 سلسیوس رسانده شد و سپس مقدار ۰/۲۶ گرم از پودر ژرمانیم اکسید به آن افزوده شده و اجازه داده شد به طور کامل در آن حل شده و هیچ پودری کف ظرف باقی‌نماند. سپس مقدار ۳۳ میلی‌لیتر از محلول سدیم هیدرواکسید ۰/۱۵ مولار را که پیش‌تر تهیه شده به ظرف محلول ژرمانیم اکسید اضافه شد و اجازه داده شد به مدت ۱ ساعت به طور کامل در دمای 100 سلسیوس با آن به طور کامل مخلوط شود تا واکنش بین کمپلکس به‌دست آمده از حل شدن ژرمانیم اکسید و سدیم هیدرواکسید کامل شود. حال گرم‌کن خاموش شده و با استفاده از ۳۰ قطره از محلول ۵ مولار هیدروکلریک اسید pH محلول به کمتر از ۷ رسانده شد و اجازه داده شد محلول کمی سرد شده و آماده افزودن ماده عامل‌دارکننده سطحی شود. در اثر حل شدن ژرمانیم اکسید در آب کمپلکس‌های بسیاری از جمله $\text{Ge(OH)}_p \text{O}^-$ ، $\text{Ge(OH)}_p \text{O}^-$ می‌توانند به‌وجود آیند [۱۳]. در ادامه این کمپلکس‌های به‌وجود آمده با سدیم هیدرواکسید

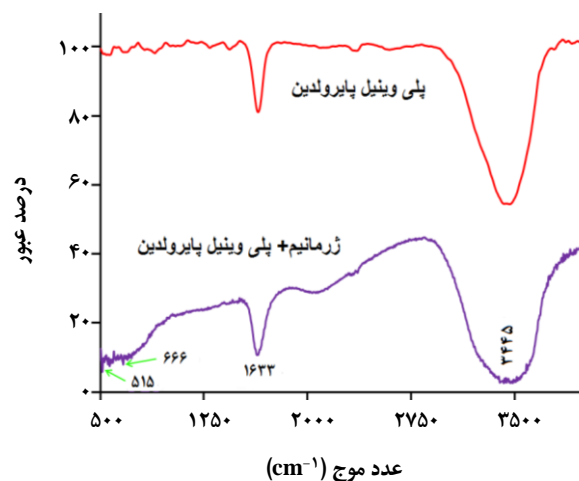
به منظور تعیین کاف انرژی نانوذره‌های تهیه شده طبق نظریه $Tauc$ باید نمودار $(\alpha h\nu)^{0.5}$ را برحسب انرژی $h\nu$ رسم کرد که در شکل ۶ نشان داده شده است. ساختار و شکلواره نانو ذره‌های تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده را می‌توان در شکل ۷ دید. به منظور تعیین ساختار بلوری و اندازه دانه‌های ذره‌های ژرمانیوم نمونه کلوتیدی خشک شده و سپس طیف پراش پرتو ایکس آن تهیه شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. برای مقایسه نتیجه‌های به دست آمده طیف پراش پرتو ایکس ژرمانیم اکسید که به عنوان پیش ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفته بود نیز در گوشه سمت راست شکل یاد شده ارائه شده است. برای این منظور از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips B.V (CuK- radiation $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) که سرعت جاروب $0.2^\circ/\text{s}$ درجه بر ثانیه در بازه‌ی 20° تا 80° درجه را دارا بوده، استفاده شده است.

نتیجه‌ها و تحلیل داده‌ها

پرتو سنجی فروسرخ تبدیل فوریه بر اساس جذب نور یا همان امواج الکترومغناطیسی توسط مولکول‌ها و یون‌ها و حرکت‌های ارتعاشی در آنها بنا نهاده شده است. ساده‌ترین نوع حرکت‌های ارتعاشی در یک مولکول، حرکت‌های خمشی و کششی است. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همان‌گونه که از شکل ۱ می‌توان فهمید در پرتو فروسرخ تبدیل فوریه چهار قله در عددهای موج مشخص $515, 666, 1633, 3445 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارد که دو تای اولی آن متعلق به ترکیب OH و ارتعاش کششی پیوند CO- می‌باشند. اما دو قله دیگر متعلق به پیوندهای Ge-H و Ge-C هستند [۱۹ - ۱۶]. این دو قله تأیید کننده وجود ذره‌های ژرمانیم در درون محلول بوده که در حضور پلی وینیل پیرولیدین برای اولین بار دیده شده‌اند. بر اساس نتیجه‌های مطالعه‌های ارائه شده در مرجع [۲۰]، می‌توان فهمید ژرمانیم اکسید دارای قله‌های جذبی در بازه‌ی عدد موج 700 تا 1000 cm^{-1} بوده که در شکل ۱ چنین قله‌هایی دیده نشد. همان‌گونه که از پرتو جذبی نمونه می‌توان فهمید این پرتو جذبی نمونه کلوتیدی دارای لبه جذبی در حدود 580 نانومتر بوده و قله آن در حدود 410 نانومتر است. ژرمانیوم در حالت توده‌ای دارای ثابت دی الکترونیک بزرگی در حدود $15/4$ بوده و جرم مؤثر الکترون و حفره آن کوچک است

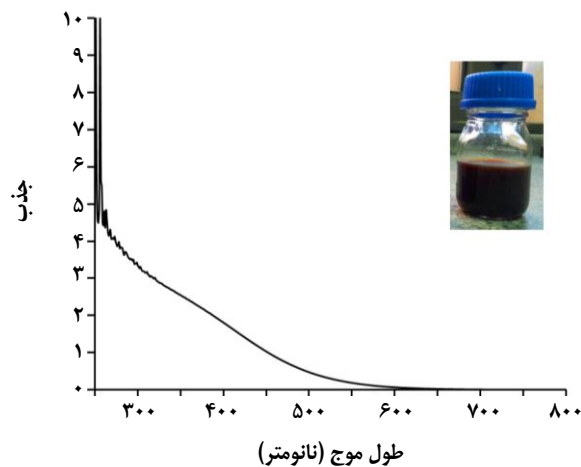
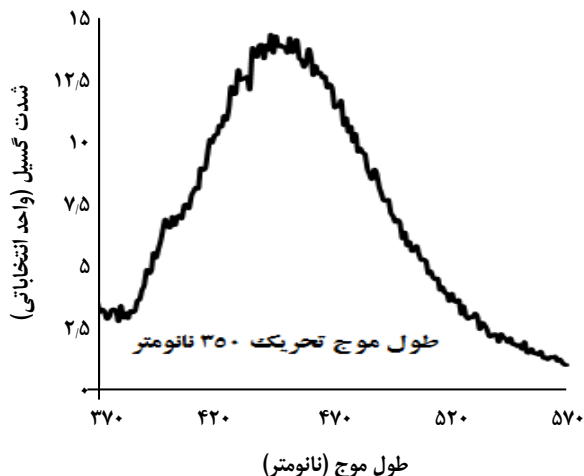


شکل ۳- نمای شمایی از فرایند تشکیل و واکنش‌های شیمیایی منجر به تولید نانوذره‌های ژرمانیم.



شکل ۴- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز ذره‌های کلوتیدی ژرمانیم.

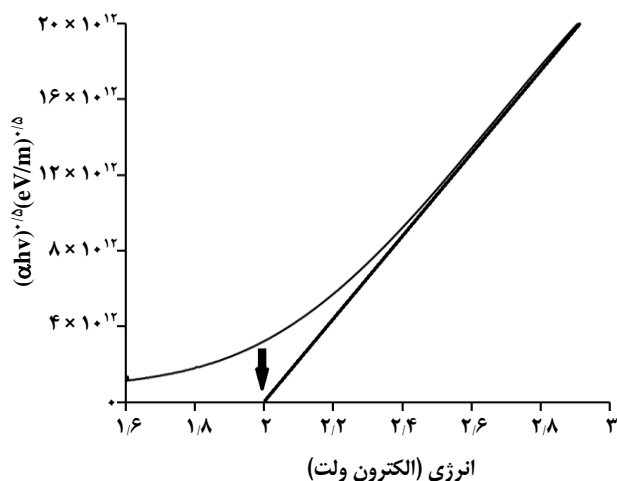
از دستگاه پرتو سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نوع Jasco, 410, Japan استفاده شد. به منظور تعیین ویژگی‌های نوری نمونه تهیه شده پرتو جذبی نمونه در بازه‌ی مرئی تا فرابنفش ثبت شد. تعیین میزان جذب نور در نمونه با استفاده از دستگاه مدل Perkin-Elmer Lambda 750 Spectrometer صورت گرفت که در شکل ۵ نشان داده شده است. پرتو نشری نمونه توسط دستگاه ثبت شده و در شکل ۵ نشان داده شده است. برای این منظور از طول موج تحریک 350 نانو متر استفاده شد.



شکل ۵ - طیف جذبی (سمت راست) و طیف نشری (سمت چپ) نمونه های کلئیدی نانوذره‌های ژرمانیوم.

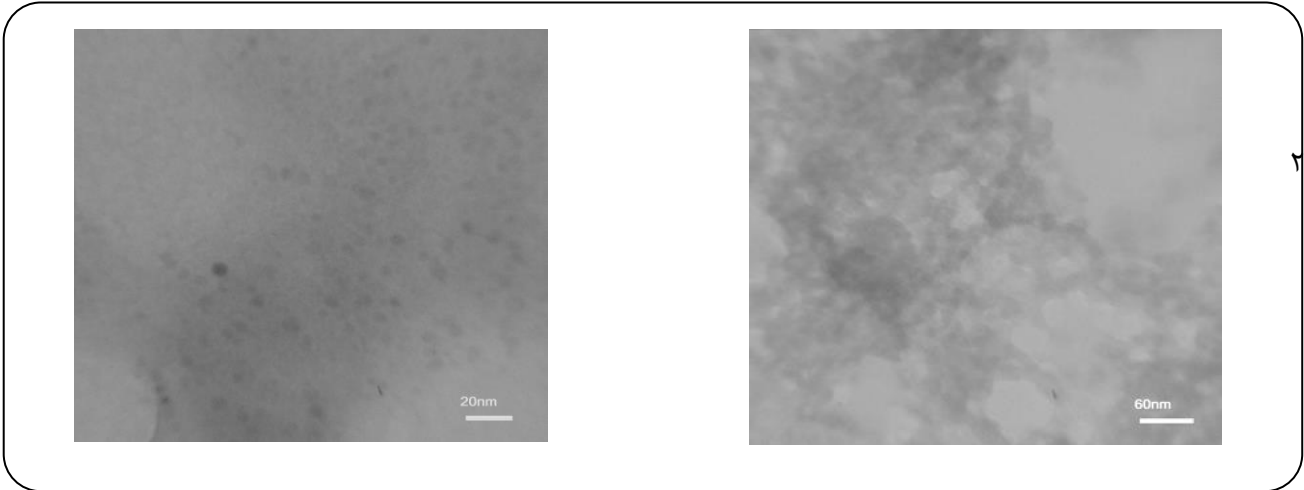
شروع جذب در انرژی‌های پایین اولین شکاف غیر مستقیم جذب پهن Γ -L وجود دارد و به دنبال آن اولین شکاف مستقیم Γ - Γ_{25} قرار گرفته است. جذب در 0.8 الکترون ولت، که یک دنباله غیر مستقیم طولانی و شانه در 2.4 الکترون ولت آن را همراهی می‌کند، ناشی از اولین انتقال مستقیم در منطقه L بریلوئن است. دو قله نوک تیز در انرژی‌های $4/3$ و 6 الکترون ولت نیز وجود دارد که اعتقاد بر این است که با انتقال مستقیم در منطقه X بریلوئن در ارتباط باشد.

براین اساس می‌توان انتظار داشت که با تغییر اندازه بلور ژرمانیم جذب در انرژی‌هایی تاحدی متفاوت با حالت توده ای آن اتفاق بیفتد. به نظر می‌رسد لبه جذب در طول موج 580 نانومتر مربوط به انتقال نواری مستقیم در منطقه L بریلوئن است. همچنین جذب در طول موج 266 نانومتر که معادل $4/66$ الکترون ولت است که می‌توان آن را در ارتباط با انتقال مستقیم در منطقه X بریلوئن فرض کرد. پرتو جذبی در 350 نانومتر که معادل $3/54$ الکترون ولت است یک شانه جذب دارد که می‌تواند به عنوان اشاره ظریفی برای انتقال مستقیم Γ_{15} - Γ_{25} در نظر گرفته شود و دربردارنده دلیل روشنی برای تأثیر پدیده محدود کنندگی کوانتومی می‌باشد. همچنین این طیف دارای قله بسیار شدیدی از جذب در طول موج 256 نانومتر است که می‌توان حدس زد که این ویژگی مربوط به انتقال مستقیم الکترون از باند ظرفیت در Γ_{25} به بالاترین نوار تفکیک شده باند رسانش واقع در Γ_{15} می‌باشد. اندازه گاف انرژی این ذره‌ها را می‌توان از معادله (۳) به دست آورد که برابر است با:

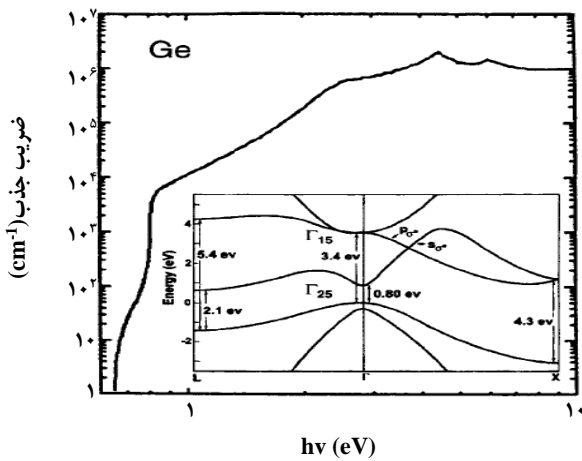


شکل ۶ - نمودار $(ahv)^{0.5}$ را برحسب انرژی hv نانوذره‌های ژرمانیم.

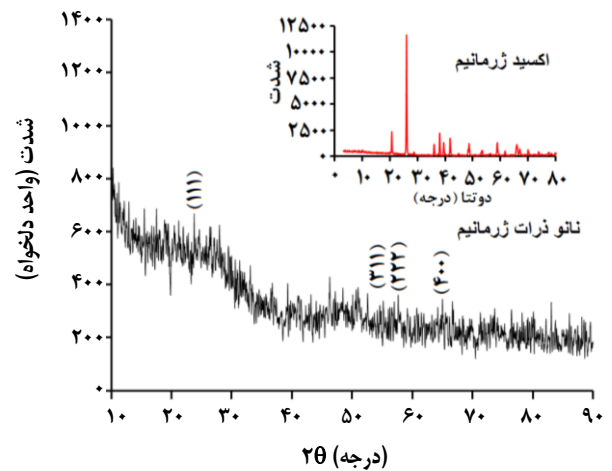
که منجر به داشتن شعاع اکسایتون بزرگ بوهر به میزان $11/5$ نانومتر خواهد شد [۲۱]. این به معنی این است که اثرهای محدود کنندگی کوانتومی به خوبی برای نانوبلورهایی با اندازه کمتر از این مقدار قابل دیدن است. در این صورت می‌توان شاهد تغییراتی در ساختار الکترونی نانوذره‌های ژرمانیم بود. بنابراین منطقی به نظر می‌رسد که رفتار جذبی نانو ذره‌های ژرمانیم تابع اندازه آن‌ها باشد که این موضوع در مرجع [۲۱] به صورت مفصل مورد بررسی قرار گرفته است. براساس آنچه که در مرجع [۲۱] بیان شده و در شکل ۹ نشان داده شده است، عنصر ژرمانیم دارای ضریب‌های جذبی است که تابع انرژی موج می‌باشند. این جذب نشان دهنده انواع انتقال در سراسر منطقه بریلوئن می‌باشد که در شکل ۹ قابل دیدن است.



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذره‌های کلونیدی ژرمانیم تهیه شده.



شکل ۹ - ضریب‌های جذب اندازه‌گیری شده در نزدیکی و بالای لبه جذب ژرمانیم و ساختار الکترونی آن [۲۱].



شکل ۸ - طیف پراش پرتو ایکس نانوذره‌های ژرمانیوم.

مؤثر الکترون بوده که برای ژرمانیم برابر 0.41 جرم الکترون می‌باشد. با در نظر گرفتن تبدیل واحدها و مقدار ضریب پلانک که برابر $6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}$ می‌باشد می‌توان مقدار شعاع ذره‌ها را تعیین نمود. اندازه شعاع به دست آمده برابر با $2/46$ نانومتر است که قطر ذره‌ها برابر $4/92$ نانومتر تعیین می‌شود. به منظور تعیین درستی این محاسبه‌ها نمودار $Tauc$ رسم شد که در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشخص است، گاف انرژی به دست آمده برای این نانوذره‌ها در حدود 2 الکترون ولت بوده که با مقدار به دست آمده از معادله (۱) همخوانی فراوانی دارد. از این رو مقدار شعاع به دست آمده از معادله دوم

$$E_g^{\text{nano}} = \frac{h\nu}{\lambda_{\text{onset}}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}} \quad (3)$$

در این معادله λ طول موج قله جذبی در نظر گرفته می‌شود. در نتیجه گاف انرژی آن‌ها برابر $2/1$ الکترون ولت خواهد بود. براساس نظریه هذلولی نواری اندازه ذره‌ها را می‌توان از معادله زیر تخمین زد:

$$E_g^{\text{nano}} = \left[E_g^{\text{v}} + \frac{2\hbar^2 \pi^2 E_g^{\text{v}}}{m^* r^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

که در این معادله E_g^{v} گاف انرژی ژرمانیم در حالت توده‌ای بوده و برابر $1.0735 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ است. m^* نیز معرف جرم

پیش ماده ژرمانیم اکسید حضور ندارد. هرچند به‌علت کوچکی بیش از اندازه ذره‌های قله‌های شدیدی از ماده ژرمانیم دیده نمی‌شود که تاحدودی می‌تواند ناشی از شبه بی‌شکل بودن آن‌ها دانست.

نتیجه‌گیری

از آنچه که بیان شد و بر اساس نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده می‌توان فهمید که نانو ذره‌های ژرمانیم با یک روش به نسبت ساده تهیه شده‌اند. قله‌های جذبی در نمودار پرتو سنجی فروسرخ تبدیل فوریه گویای نبود ژرمانیم اکسید بوده که تأیید کننده تهیه ذره‌های ژرمانیم خالص هستند. گاف انرژی آنها برابر $2/1$ الکترون ولت می‌باشد که با نمودار *Tauc* همخوانی خیلی خوبی دارد. همچنین بین مقدارهای محاسباتی و نتیجه عملی اندازه ذره‌ها نیز همخوانی چشمگیری وجود دارد که گویای موفقیت روش ارائه شده می‌باشد. طیف نشری نانوذره‌های تهیه شده دارای قله‌ای در 445 نانومتر است که ناشی از اثرهای محبوس شدن کوانتومی حامل‌های بار می‌باشد.

قدردانی

بدین وسیله از همکاران پژوهشکده لیزر به‌خاطر همکاری در انجام این پژوهش کمال تشکر را داریم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۲/۱۳

قابل اعتماد است. به منظور اطمینان از این مقدار اندازه ذره‌ها و شکلواره آن‌ها با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. با وجود نبود کیفیت دلخواه تصویر که ناشی از مشکل‌های دستگاه میکروسکوپ بود، از آنچه که در شکل ۴ نشان داده شده است می‌توان فهمید که ذره‌ها دارای شکل کروی می‌باشند و اندازه قطر ذره‌های آنها در بازه‌ی ۳ تا ۵ نانومتر بوده که با نتیجه‌های نظری همخوانی خوبی دارد. این تصویر نشان می‌دهد که روش مورد نظر می‌تواند یک توزیع اندازه ذره‌های مناسبی را به ارمغان بیاورد. پرتو نشری نانوذره‌های تهیه شده دارای قله‌ای در 445 نانومتر است. در نتیجه از آن‌ها می‌توان به عنوان منبع نور آبی استفاده کرد. همان‌گونه که در مقدمه گفته شد، ویژگی‌های جذبی و تابشی نانوذره‌های ژرمانیم به عامل‌های بازترکیب از ترازهای مربوط به باندهای سطحی نانو ذره‌ها و نیز اثر محبوس شدن کوانتومی حامل‌های بار در هسته نانوذره‌ها نسبت داده می‌شود. نتیجه سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد که نانوذره‌های ژرمانیم با اندازه‌های کمتر از به تقریب $11/5$ نانومتر (شعاع اکسایتون بوهر)، ناشی از اثرهای محبوس شدن کوانتومی حامل‌های بار، ویژگی‌های گسیل نوری با بازدهی مناسب در ناحیه پرتو مرئی و همچنین میزان جذب بالا در ناحیه فرابنفش از خود نشان می‌دهند [۲۱، ۱۹، ۱۸]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه تهیه شده در این پژوهش نیز در اثر همین پدیده‌ها قابلیت انتشار نور آبی را داراست. مطالعه‌های ساختار بلوری و اندازه دانه‌های ذره‌های ژرمانیوم نمونه کلئیدی خشک شده که بر اساس پرتو پراش اشعه ایکس صورت گرفت نشان می‌دهد که در ذره‌های تولید شده

مراجع

- [1] Ghosh B., Sakka Y., Shirahata N., *Efficient Green-Luminescent Germanium Nanocrystals*, *Journal of Materials Chemistry*, **A1**: 3747-7751 (2013).
- [2] Shirahata N., Hirakawa D., Masuda Y., Sakka Y., *Size-Dependent Color Tuning of Efficiently Luminescent Germanium Nanoparticles*, *Langmuir*, **29**: 7401-7410 (2012).
- [3] Ray S., Maikap S., Banerjee W., Das S., *Nanocrystals for Silicon-Based Light-Emitting and Memory Devices*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 153001-153031 (2013).
- [4] Vaughn Ii D.D., Schaak R.E., *Synthesis, Properties and Applications of Colloidal Germanium and Germanium-Based Nanomaterials*, *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 2861-2879 (2013).
- [5] Holman Z.C., Kortshagen U.R., *Absolute Absorption Cross Sections of Ligand-Free Colloidal Germanium Nanocrystals*, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 133108 (2012).

- [6] Wu J., Sun Y., Zou R., Song G., Chen Z., Wang C., Hu J., [One-Step Aqueous Solution Synthesis of Ge Nanocrystals from GeO₂ Powders](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **13**: 3674-3677 (2011).
- [7] Taylor B.R., Fox G.A., Hope-Weeks L.J., Maxwell R.S., Kauzlarich S.M., Lee H.W.H., [Solution Preparation of Ge Nanoparticles with Chemically Tailored Surfaces](#), *Mater. Sci. and Eng. B*, **96**: 90-93 (2002)
- [8] Seo M.A., Kim D.S., Kim H.S., Choi D.S., Jeoung S.C., [Formation of Photoluminescent Germanium Nanostructures by Femtosecond Laser Processing on Bulk Germanium: Role of Ambient Gases](#), *Opt. Express*, **14** (11): 4908-4914 (2006).
- [9] Thomas F. Fassle, "[Zintl Phases: Principles and Recent Developments](#)", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011).
- [10] Chou N.H., Oyler K.D., Motl N.E., Schaak R.E., [Colloidal Synthesis of Germanium Nanocrystals Using Room-Temperature Bench Top Chemistry](#), *Chem. Mater.* **21**(18): 4105-4107 (2009).
- [11] Hellstrom P., Holmgren A., Oberg S., [An Ab Initio Study of Ethyl Xanthate Adsorbed on Ge\(111\) Surfaces](#), *J. Phys. Chem. C*, **111**: 16920-16926 (2007).
- [12] Chang J., Waclawik E.R., [Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Controlled Synthesis and Surface Chemistry in Organic Media](#), *RSC Adv.*, **4**: 23505-23527 (2014).
- [13] Rimer J.D., Roth D.D., Vlachos D.G., Lobo R.F., [Self-Assembly and Phase Behavior of Germanium Oxide Nanoparticles in Basic Aqueous Solutions](#), *Langmuir*, **23**: 2784-2791 (2007).
- [14] Pokrovski G.S., Schott J., [Thermodynamic Properties of Aqueous Ge\(IV\) Hydroxide Complexes from 25 to 350°C: Implications for Behavior of Germanium and the Ge/Si Ratio in Hydrothermal Fluids](#), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 1631-1642 (1998).
- [15] Jing C., Zang X., Bai W., Chu J., Liu A., [Aqueous Germanate Ion Solution Promoted Synthesis of Worm-Like Crystallized Ge Nanostructures under Ambient Conditions](#), *Nanotechnology*, **20**: 505607 (2009).
- [16] Hund Z.M., Nihill K.J., Campi D., Wong K.T., Lewis N.S., Bernasconi M., Benedek G., Sibener S.J., [Atomic Surface Structure of CH₃-Ge\(111\) Characterized by Helium Atom Diffraction and Density Functional Theory](#), *J. Phys. Chem. C*, **119**: 18458-18466 (2015).
- [17] Gazicki M., Szymanowski H., Tyczkowski J., Malinovsky L., Schalko J., Fallmann W., [Chemical Bonding in Thin Ge/C Films Deposited from Tetraethylgermanium in an r.f. Glow Discharge-An FT-IR Study](#), *Thin Solid Films*, **256**: 31-38 (1995).
- [18] Henderson E.J., Seino M., Puzzo D.P., Ozin G.A., [Colloidally Stable Germanium Nanocrystals for Photonic Applications](#), *ACS Nano*, **4**(12): 7683-7691 (2010).
- [19] Lee D.C., Pietryga J.M., Robel I., Werder D.J., Schaller R.D., Klimov V.I., [Colloidal Synthesis of Infrared-Emitting Germanium Nanocrystals](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(10): 3436-3437 (2009).
- [20] Carolan D., Doyle H., [Size and Emission Color Tuning in the Solution Phase Synthesis of Highly Luminescent Germanium Nanocrystals](#), *J. Mater. Chem. C*, **2**: 3562-3568 (2014).
- [21] Wilcoxon J.P., Provencio P.P., Samara G.A., [Synthesis and Optical Properties of Colloidal Germanium Nanocrystals](#), *Phys. Rev. B*, **64**: 035417 (2001).