Raziskovalna naloga s področja tehnike ali tehnologije

UČINKI DOPIRANJA S PREHODNIMI KOVINAMI NA INTERAKCIJE CINKOVEGA SULFIDA S SVETLOBO

Kako različna masna razmerja bakrovega in manganovega dopanta v cinkovem sulfidu vplivajo na njegove optoelektronske lastnosti?

Avtor: Tadej Fritz

Mentor: Prof. Dr. Rok Rudež

POVZETEK

V sledeči raziskavi sem preiskoval vpliv različnih molarnih odstotkov manganovega in bakrovega dopanta v cinkovem sulfidu na njegove lastnosti v povezavi z absorpcijo svetlobe. Spojine, ki so bile dopirane z bakrom in/ali manganom, so bile pripravljene z mokro kemijsko metodo, njihove lastnosti pa so bile raziskane z UV/VIS DR spektroskopijo ter PL spektroskopijo. Del spojin je bil pripravljen z uporabo modificirane metode, pri kateri je bil dodan trietanolamin, ki deluje kot kompleksirno sredstvo pri nastajanju kristalne strukture. Rezultati spojin, nastalih iz obeh metod, so bili primerjani med seboj z namenom določitve optimalne metode.

Ključne besede: cinkov sulfid, polprevodnik, dopant, prehodne kovine, elektronska pasovna vrzel, UV/VIS, spektroskopija

Contents

1.	UVOD
1.1.	TEORETIČNO OZADJE
1.2.	CIUI
1.3.	HIPOTEZE
2.	METODOLOGIJA
2.1.	MATERIALI
2.2.	POSTOPEK7
2.3.	SPREMENLJIVKE
2.4.	VARNOST IN OKOLJSKI VPLIVI
3.	REZULTATI9
3.1.	UV/VIS DR
3.2.	PL spektroskopija14
4.	RAZPRAVA
5.	EVALVACIJA
6.	ZAHVALE
7.	VIRI

1. UVOD

V 21. stoletju se je na številnih področjih in panogah povečalo povpraševanje po zmogljivih in cenovno dostopnih polprevodnikih. Da bi jih lahko čim učinkoviteje uporabljali, je pomembno razumeti, kako jih lahko modificiramo, da dosežemo najbolj zaželene lastnosti. Cinkov sulfid se med drugim uporablja zaradi svojih fotokemičnih lastnosti, kot sta absorpcija svetlobe in fotoluminiscenca, v FLIR (Forward-looking Infrared) kamerah in diodah, pa tudi kot fotokatalizator. S to študijo sem želel raziskati, kako na te lastnosti vpliva dodajanje različnih količin bakra in mangana cinkovemu sulfidu.

1.1. TEORETIČNO OZADJE

Cinkov sulfid ima običajno eno od dveh kristalnih struktur: kubično ZB ali heksagonalno WZ. Ti dve obliki se razlikujeta glede na orientacijo cinka in žvepla v kristalni mreži. Kubična oblika obstaja pri nizkih temperaturah, medtem ko se heksagonalni polimorf oblikuje pri približno 1296 K. (Fang et al., 2011) Ker sem v tem poskusu delal pri temperaturah, ki niso presegale 330 K, je smiselno domnevati, da ima cinkov sulfid v tej študiji kubično strukturo ZB (glej sliko 1). Če v kristalno mrežo ZnS vnesemo dopant prehodne kovine, se kristalna struktura spremeni (Dong et al., 2017). Slika 2, natančneje modeli, označeni z (b), (c) in (d), prikazuje, kako lahko ioni prehodnih kovin spremenijo strukturo. To povzroči spremembe v elektronski pasovni vrzeli in posledično v interakciji spojine s svetlobo.



Opomba. Slika je prevzeta iz ZnS nanostructures: From synthesis to applications, Fang et al. (2011).

Slika 1 Modela kubične ZB in heksagonalne Wurtzitove kristalne strukture cinkovega sulfida





Opomba. Rumene kroglice predstavljajo žveplo, modre cink in oranžne baker (prehodne kovine). Slika je prevzeta iz First-principles investigation of Cu-doped ZnS with enhanced photocatalytic hydrogen production activity, Dong et al. (2017).

Baker in mangan sta prehodni kovini, njuni 2+ ioni pa imajo zaradi svoje valenčne strukture nasprotne lastnosti interakcije s svetlobo. Cu²⁺ ioni absorbirajo svetlobo v IR in vidnem delu spektra, medtem ko Mn²⁺ ioni absorbirajo svetlobo v UV in modrem območju. Podobno kot Mn²⁺ tudi cinkov sulfid absorbira UV in modro svetlobo. Te lastnosti se zelo očitno kažejo v spojinah ZnS, dopiranih z eno od obeh ionskih vrst, natančneje v njihovi fotoluminiscenci: ZnS, dopiran z bakrom, se sveti zeleno do modro, medtem ko ZnS, dopiran z manganom, sveti rdeče do rdeče oranžno. Glavna načina preiskave v tej študiji sta bila UV-VIS DR ali ultravijolično-vidna razpršena odbojna spektroskopija in UV-VIS fotoluminiscenčna spektrofotometrija.

Ultravijolično-vidna razpršena odbojna spektroskopija ali na kratko UV-VIS DR je vrsta spektroskopije, ki analizira interakcijo snovi z elektromagnetnim sevanjem v UV in vidnem spektru. To pomeni, da UV-VIS uporablja fotone kot sondirne delce, ki interagirajo z elektroni zunanje lupine, zaradi česar je metoda nedestruktivna in se preučevani vzorec lahko ponovno uporabi. Rezultate lahko opišemo kot funkcijo absorpcije svetlobe glede na valovno dolžino svetlobe. (Förster, 2004)

Spektrofotometrija kvantitativno meri interakcijo materiala z ultravijolično, vidno in infrardečo svetlobo. Glede na lastnosti preučevanega materiala lahko ta svetlobo odbija, absorbira, prepušča, razpršuje ali oddaja. (Germer et al., 2014) Metoda je nedestruktivna, grafi pa so funkcija intenzitete PL v odvisnosti od valovne dolžine. Kadar je emisija svetlobe (fotona) posledica predhodne absorpcije fotona, ki vzbudi elektron, ta pa ga po vrnitvi v osnovno stanje ponovno odda, govorimo o fotoluminiscenci (PL – photoluminiscence).

Vsi materiali v tej študiji so bili pripravljeni z metodo kemičnega obarjanja. Natančna metoda, ki sem jo uporabil, je bila modificirana različica tiste, ki so jo uporabili Ummartyotin et al., 2012. Poleg tega so bili po en vzorec nedopiranega ZnS, 0,5%, 1,0% in 2,0% z bakrom dopiranega ter 0,5% in 2,0% z manganom dopiranega ZnS pripravljeni z isto metodo kemičnega soobarjanja, vendar z dodatkom trietanolamina (TEA), ki deluje kot kompleksirno sredstvo. To je bilo storjeno z namenom, da bi primerjali učinkovitost različnih metod v zvezi z lastnostmi sintetiziranih materialov. Uporaba trietanolamina je temeljila na študiji s Cu dopiranega ZnS, ki so jo opravili Pegallapati et al. (2023). Z

običajno metodo sem poleg tega pripravil tri ločene vzorce nedopiranega ZnS z namenom določanja napake metode z uporabo standardne deviacije rezultatov teh treh vzorcev (glej poglavje *Rezultati*)

1.2. CILJI

S to študijo sem želel raziskati, kako povečanje molskega deleža dveh dopantov ionov prehodnih kovin (bakra in mangana) vpliva na absorpcijo svetlobe v IR, vidnem in UV območju. S spreminjanjem molske količine dopanta lahko spremenimo področje absorpcije. Prav tako sem želel raziskati, kako povečanje molskega odstotka dopanta vpliva na spektre oddajanja svetlobe. S spreminjanjem teh dveh lastnosti lahko produkt sinteze prilagodimo predvideni uporabi, na primer pri svetlobnih senzorjih, kjer se uporablja dopirani ZnS, regije absorpcije določajo, katere valovne dolžine svetlobe zazna, intenzivnost nastale emisije pa vpliva na izhodni signal. Poleg tega sem poskušal primerjati, ali dodatek trietanolamina med sintezo kakor koli pomembno vpliva na zgoraj omenjene lastnosti testiranih spojin ZnS. To bi lahko bilo pomembno pri izbiri optimalne metode za sintezo.

1.3. HIPOTEZE

- S povečanjem vsebnosti bakrovega dopanta se bo povečala absorpcija svetlobe v vidnem in IR delu preučevanega spektra, saj Cu²⁺ absorbira svetlobo v tem območju (zato je baker v mnogih raztopinah svojih spojin videti moder), medtem ko se bo absorpcija svetlobe v UV območju za ZnS, dopiran z Mn²⁺, povečala, saj mangan absorbira svetlobo v tem delu spektra.

- Povečanje količine dopanta bo povečalo svetlobno sevanje pri meritvah s PL spektrometrom zaradi več aktivnih mest v kristalni strukturi.

- Trietanolamin bo pomagal z vključitvijo dopantnih primesi v mrežo cinkovega sulfida in s tem okrepil zgoraj predvidene trende.

2. METODOLOGIJA

2.1. MATERIALI

Tabela 1			
Materiali in oprema			
Kemikalije	Elektronska oprema	Ostalo	
$ZnSO_4 \times 7H_2O$ (Sigma-Aldrich)	Metter Toledo XP105 analitska tehtnica	100mL čaše	
$CuSO_4 \times 5H_2O$ (Sigma-Aldrich)	Perkin Elmer AD6 ultramicrobalance	5mL or 10mL Brand Transferpette S pipete	
$MnSO_4 \times 1H_2O^1$ (Sigma-Aldrich)	Hettich Universal 32R centrifuge	Epruvete za čiščenje	
Na ₂ S	Binder sušilna peč	Terilnica iz žada	
Trietanolamin	Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS Spektrofotometer	/	
Metanol in destilirana voda	Perkin Elmer PL/FL LS55 Spektrofotometer (emisijski sken)	/	

¹ Odslej se bodo vsi hidrati kovinskih sulfatov navajali brez njim pripadajočih hidratov

/	Magnetno mešalo	/

2.2. POSTOPEK

Tabela 2 Količine kemikalij potrebne za sintezo vsakega od produktov

Dopant mol% in tip	Količina ZnSO ₄	Količina CuSO ₄	Količina MnSO ₄
Čisti ZnS	1176.1 mg	/	/
0.5% Cu	11761 mg	5.24 mg	/
1.0% Cu	1176.1 mg	10.23 mg	/
2.0% Cu	1176.1 mg	20.72 mg	/
0.5% Mn	1176.1 mg	/	3.55 mg
1.0% Mn	1176.1 mg	/	6.93 mg
2.0% Mn	1176.1 mg	/	14.03 mg
0.6%,1.4% Cu,Mn	1176.1 mg	6.24 mg	9.80 mg
1.4%,0.6% Cu,Mn	1176.1 mg	14.48 mg	4.23 mg

Produkti so bili pripravljeni z metodo kemičnega obarjanja, modificirano različico metode, ki so jo uporabili Ummartyotin et al. (2012). Koncentracije dopantov so bile izbrane na podlagi Peng et al. (2006) ter zato, ker se takšne količine običajno uporabljajo v proizvodih. V vsako čašo je bila dodana destilirana voda, vsebina pa je bila mešana, dokler se ni popolnoma raztopila. Poleg tega je bilo v 11 ml vode raztopljenih 3,52 g Na₂S. Ko so bile kemikalije v vseh čašah popolnoma raztopljene, sem v vsako čašo dodal 1,7 mL raztopine Na₂S in pustil mešati eno uro (Na₂S je bil v presežku, da se zagotovi obarjanje vsega cinka in dopantov). Nato sem nastale oborine prenesel v epruvete, da bi jih očistil. Vsak produkt je bil deležen dveh deset-minutnih ciklov čiščenja z destilirano vodo ter šestih desetminutnih ciklov z metanolom. Izdelke sem nato pustil v sušilniku pri 60°C čez noč. Naslednji dan sem nastale kristale zmlel v droben prah. Postopek s trietanolaminom je bil sicer enak, le da sem vsaki raztopini 10 minut pred raztopino Na₂S kapljično dodal 1 ml trietanolamina.

2.3. SPREMENLJIVKE

	Tabela 3	
	Neodvisne spremenljivke	
Spremenljivke	Vrednosti	Obrazložitev
Količina bakrovega in/ali	0.5%, 1.0%, 2.0% (enojno	Kovinski dopanti so bili izbrani
manganovega dopanta	dopiran)	na podlagi Ummartyotin et al.
	1.4%, 0.6%/0.6%, 1.4%	(2012), količine so bile izbrane
	(kodopiran)	na podlagi Peng et al. (2006)
Uporaba trietanolamina	/	Uporaba trietanolamina izbrana
		na podlagi Pegallapati et al.
		(2023)

Spremenljivke	Obrazložitev
Absorpcija svetlobe	Omogoča vpogled v količino absorbirane svetlobe glede na valovno dolžino ekscitacijske svetlobe, kar omogoča vpogled v področja vidne in bližnje vidne svetlobe, ki jih snov absorbira
Intenziteta svetlobnih emisij	Omogoča vpogled v intenzivnost oddane svetlobe glede na valovno dolžino vzbujalne svetlobe, kar omogoča vpogled v to, koliko svetlobe in pri kateri valovni dolžini vzbujanja oddaja snov
т.	
Idi	oeld 5 spromonlijvko
	spremenijivke
Spremenlijvke	()brazlozitov
	Oblaziozitev
Vir reaktantov	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko
Vir reaktantov	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse
Vir reaktantov	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz
Vir reaktantov	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira
Vir reaktantov Količina Na ₂ S	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem
Vir reaktantov Količina Na ₂ S	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem raztopil 3,52 g Na ₂ S v 11 ml vode. V vsako čašo sem dodal 1.7 ml raztopine Na ₂ S, ta količina je
Vir reaktantov Količina Na ₂ S	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem raztopil 3,52 g Na ₂ S v 11 ml vode. V vsako čašo sem dodal 1,7 ml raztopine Na ₂ S, ta količina je bila računsko določena z namenom, da bo v
Vir reaktantov Količina Na ₂ S	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem raztopil 3,52 g Na ₂ S v 11 ml vode. V vsako čašo sem dodal 1,7 ml raztopine Na ₂ S, ta količina je bila računsko določena z namenom, da bo v presežku pri obarjanju
Vir reaktantov Količina Na₂S Količina ZnSO₄	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem raztopil 3,52 g Na ₂ S v 11 ml vode. V vsako čašo sem dodal 1,7 ml raztopine Na ₂ S, ta količina je bila računsko določena z namenom, da bo v presežku pri obarjanju Masa ZnSO ₄ , uporabljena za pripravo vsakega
Vir reaktantov Količina Na₂S Količina ZnSO₄	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem raztopil 3,52 g Na ₂ S v 11 ml vode. V vsako čašo sem dodal 1,7 ml raztopine Na ₂ S, ta količina je bila računsko določena z namenom, da bo v presežku pri obarjanju Masa ZnSO ₄ , uporabljena za pripravo vsakega vzorca, je bila enaka, molarni odstotki dopanta
Vir reaktantov Količina Na₂S Količina ZnSO₄	Kemikalije različnih blagovnih znamk se lahko razlikujejo po čistosti in sestavi, zato so vse uporabljene reaktante pri poskusu izvirale iz istega vira Raztopino Na ₂ S sem vedno pripravil tako, da sem raztopil 3,52 g Na ₂ S v 11 ml vode. V vsako čašo sem dodal 1,7 ml raztopine Na ₂ S, ta količina je bila računsko določena z namenom, da bo v presežku pri obarjanju Masa ZnSO ₄ , uporabljena za pripravo vsakega vzorca, je bila enaka, molarni odstotki dopanta pa so bili doseženi z dodajanjem različnih mas

Tabela 4 Odvisne spremenljivke

Volumen sintezne raztopine

Mešanje po dodatku Na₂S

Temperatura med sintezo

Cikel čiščenja produktov

pri 400 vrtljajih na minuto Vsi vzorci so bili pripravljeni pri sobni temperaturi in posušeni pri 60 °C. To je bilo pomembno saj lahko temperatura vpliva na kristalno strukturo ZnS

Da bi ohranil standardiziran postopek in da bi reakcija potekala pravilno, sem vse raztopine pripravil s 6 ml destilirane vode

Enourno mešanje je zagotovilo, da sta se ves cink in dopant oborila v homogeno zmes. To trajanje je bilo izbrano glede na optimalni čas za obarjanje in dnevni čas v laboratoriju, ki sem ga imel na voljo. Hitrost mešanja je bila konstantna

Enoten postopek čiščenja zagotavlja, da so vsi sintetizirani vzorci podobne čistosti, kar preprečuje, da bi to vplivalo na končne rezultate

ZnS spojine lahko sčasoma razpadejo, zato sem meritve UV/VIS DR in PL spektroskopije vedno opravil dan po pripravi vzorcev, da bi zagotovil čim manjšo razgradnjo

8

Zaporedje meritev

2.4. VARNOST IN OKOLJSKI VPLIVI

Številne kemikalije, s katerimi sem delal v tem poskusu, so potencialno škodljive za okolje. Trietanolamin in težke kovine ter njihove sulfidne in sulfatne raztopine so strupene, zato sem pri ravnanju z njimi nosil rokavice in laboratorijski plašč. Vse neuporabljene kemikalije in stranske produkte postopka čiščenja sem odvrgel v za to namenjene zabojnike. Končni produkti so na splošno nevarni le, če jih zaužijemo, zato poleg zgoraj omenjenih se nisem posluževal nobenih dodatnih previdnostnih ukrepov.

3. REZULTATI

Slika 3 prikazuje absorpcijo svetlobe nedopiranega ZnS. Kot je značilno za to snov, absorbira svetlobo le v valovnih dolžinah pod približno 400nm. Na podlagi tega se bo pri vseh grafih absorpcije svetlobe območje 400nm-900nm (vidna in IR svetloba) imenovalo območje 1, območje 200nm-400nm (UV in skoraj UV svetloba) pa območje 2.



Slika 3

Tabela 6 prikazuje absorpcijo svetlobe treh nedopiranih vzorcev ZnS pri 300 nm in 600 nm. Ti valovni dolžini sta bili izbrani, ker sta na sredini svojih območij. Vrednosti absorbance pri 600 nm so blizu 0 in celo padejo pod njo, kar pomeni, da so šum ozadja in jih lahko zanemarimo. Vrednosti pri 300 nm so v povprečju 1,3914, kar pomeni, da je to območje, v katerem ZnS absorbira svetlobo.

Podatki svetlobne absorpcije primerljivih vzorcev ZnS pri izbranih valovnih dol		ori izbranih valovnih dolžinah
Absorpcija pri 300nm Absorpcija pri 6		Absorpcija pri 600nm
ZnS 1	1,3910	-0,0009
ZnS 2	1,3913	-0,0083
ZnS 3	1,3917	0,0102
Povprečje	1,3914	0,0003
Standardna deviacija	0,0003	0,0093
Odstotkovna	0,0002	31
standardna deviacija		

Tabela 6

Povprečna vrednost standardne daviacije je bila izračunana iz treh sintetiziranih in izmerjenih vzorcev. Standardna deviacija, izračunana na podlagi rezultatov, je zelo majhna in znaša 0,0003, zato lahko sklepamo, da sta sinteza in merilna tehnika ponovljivi. Standardni odklon za vse druge vzorce, izmerjene z UV-VIS, je bil v istem območju, zato bo rezultat izražen z enakim številom števk.

Na sliki 4 so prikazane meritve PL spektrometrije za nedopiran ZnS. Iz grafa je razvidna izmerjena emisija svetlobe od 310 nm do 620 nm vzbujalne svetlobe in PL intenziteta od 100 do 600 (brez enote). Višja kot je vrednost, več svetlobe se izseva pri določeni valovni dolžini vzbujanja.



Slika 4 PL intenziteta nedopiranega ZnS v odvisnosti od valovne dolžine vzbujevalne svetlobe

Tabela 7 vsebuje podatke o izmerjeni PL intenziteti, ki nam povedo količino svetlobe, ki jo oddaja ZnS pri 420nm vzbujevalne svetlobe. Vrh pri 420nm sem izbral zato, ker je najintenzivnejši posamezni vrh, ki je viden pri vseh analiziranih vzorcih.

Tabela 7	
Podatki PL intenzitete vzorcev nedopiranega ZnS pri valovni dolžini 420nm	
PL intenziteta pri 420nm	
ZnS 1 522,5232	
ZnS 2 522,7435	
ZnS 3 522,8927	
Povprečje 522,7198	
Standardna deviacija 0,1518	
Odstotkovna standardna deviacija 0,0003	

Povprečna vrednost standardnega odklona je spet na štiri decimalna mesta, zato bodo tudi vse vrednosti PL spektroskopije podane na štiri decimalna mesta.

Preglednici 8 in 9 vsebujeta kvantitativne podatke za absorpcijo svetlobe in PL intenziteto preučevanih spojin pri enakih valovnih dolžinah kot pri nedopiranem ZnS. Na te podatke se bom skliceval v poglavjih o rezultatih in analizi. Trendi pri povečanju količine bakrovih ali manganovih dopantov iz preglednice 8 so povečanje absorbance pri 600nm za baker in zmanjšanje absorbance pri 300nm za mangan. Rezultati za vsako dopirno snov v nasprotnem območju ne predstavljajo nobenega trenda in jih lahko zanemarimo, kar je pričakovano, saj baker absorbira svetlobo v območju 1, mangan pa v območju 2. Rezultati v preglednici 9 kažejo, da se pri povečanju količine bakrovega dopanta PL intenziteta zmanjša, pri manganu pa se zdi, da količina dopanta nima vpliva.

	Tabela 8	
Podatki absorpcije preu	ıčevanih spojin pri izbranih	valovnih dolžinah svetlobe
Vsebnost dopanta	Absorpcija pri 300nm	Absorpcija pri 600nm
0.5% Cu	1,3569	0,2524
1.0% Cu	1,4481	0,4379
2.0% Cu	1,3957	0,5345
0.5% Mn	1,3320	0,0074
1.0% Mn	1,2847	0,0117
2.0% Mn	1,0766	-0,0130
0.6%,1.4% Cu,Mn	1,2575	0,2654
1.4%,0.6% Cu,Mn	1,3144	0,5012

Tabela 9

Podatki PL intenzitete preučevanih spojin pri valovni dolžini 420nm

Vsebnost dopanta	PL intenziteta pri 420nm
0,5% Cu	242,9386
1,0% Cu	183,8919
2,0% Cu	140,6535
0,5% Mn	430,5089
1,0% Mn	421,5004
2,0% Mn	441,6137
0,6%,1,4% Cu,Mn	243,8560
1,4%,0,6% Cu,Mn	190,3423

3.1.UV/VIS DR

Na spodnjih grafih je prikazana absorpcija svetlobe preučevanih spojin glede na valovno dolžino svetlobe v območju od 200nm do 900nm (UV do IR). Sliki 5 in 6 prikazujeta rezultate za cinkove sulfide, dopirane s kovinami, in ZnS, ki ni dopiran. Slika 7 prikazuje rezultate spojin, sintetiziranih s postopkom, ki vključuje trietanolamin. Vsi grafi vključujejo tudi referenčni material Spectralon, ki služi kot izhodiščna vrednost (brez absorpcije svetlobe).

Slika 5

Absorpcija svetlobe ZnS dopiranega z različnimi količinami bakra v odvisnosti od valovne dolžine svetlobe



Iz grafa je razvidno, da je absorpcija svetlobe spojin, dopiranih samo z bakrom, v območju 2 razmeroma enaka absorpciji nedopiranega ZnS. Vendar je absorpcija v območju 1 največja za 2,0% dopiranega ZnS:Cu (vijolična črta, 0,5345 pri 600nm), sledita 1,0% dopiranega ZnS:Cu (temno modra črta, 0,4379 pri 600nm) in 0,5% dopiranega ZnS:Cu (temno zelena črta, 0,2524 pri 600nm). V območju 1 so absorbance kodopiranih spojin podobne spojinam z najbolj podobnim molskim deležem bakra. 0,5% dopirani ZnS:Cu in 0,6% dopirani ZnS:Cu,Mn (svetlo zelena črta, 0,2654 pri 600nm) se v regiji 1 skoraj brezhibno prekrivata. 1,4% dopirani ZnS:Cu,Mn (svetlo modra črta, 0,5012 pri 600nm) poteka približno med 1,0% in 2,0% dopiranim ZnS:Cu.

Slika 6

Absorpcija svetlobe ZnS dopiranega z različnimi količinami mangana v odvisnosti od valovne dolžine svetlobe



Zgornji graf prikazuje, da ima nedopirani ZnS (oranžna črta, 1,3914 pri 300nm) najvišjo absorbanco v območju 2, sledi mu 0,5-odstotno dopirani ZnS:Mn (svetlo zelena črta, 1,3320 pri 300nm). Manjša od teh dveh je absorbcija 1,0% dopiranega ZnS:Mn (temno modra črta, 1,2847 pri 300nm), medtem ko je najmanjša za 2,0% dopirani ZnS:Mn (roza črta, 1,0766 pri 300nm). Kodopirana spojina ponovno absorbira podobno kot spojina z najbolj podobnim molskim odstotkom mangana. ZnS:Cu,Mn, dopiran z 0,6% mangana (svetlo modra črta), absorbira podobno kot ZnS:Mn, dopiran z 0,5% mangana. 1,4% z manganom dopiran ZnS:Cu,Mn absorbira manj kot 1,0% dopiranega ZnS:Mn, vendar več kot 2,0% ZnS:Mn.

Slika 7 Absorpcija svetlobe spojin ZnS pripravljenih z dodatkom TEA v odvisnostio od valovne dolžine svetlobe



Tabela 10

Podatki absorpcije svetlobe pripravljenih s trietanolaminom pri izbranih valovnih dolžinah

Spojina	Absorpcija pri 300nm	Absorpcija pri 600nm
ZnS TEA	1,3727	0,0542
0.5% Cu TEA	1,2286	0,0277
1.0% Cu TEA	1,4230	0,0147
2.0% Cu TEA	1,3504	-0,0383
0.5% Mn TEA	1,1668	-0,0069
2.0% Mn TEA	1,1989	-0,0092

Če zgornji graf primerjamo s prejšnjima dvema grafoma, je absorpcija svetlobe v območju 1 z bakrom dopiranih spojin ZnS v primerjavi z njihovimi ustrezniki brez trietanolamina močno okrnjena, saj le 2,0% dopiranega ZnS:Cu (temno zelena črta) dejansko absorbira svetlobo preko 500nm. Na podoben način z manganom dopirane ZnS spojine absorbirajo več svetlobe v območju 2 v primerjavi z njihovimi primerki.

3.2. PL spektroskopija

Grafi v tem razdelku prikazujejo intenzivnost PL emisije preučevanih spojin glede na valovno dolžino vzbujalne svetlobe v razponu od 310nm do 620nm. Tako kot zgoraj tudi tu grafi za posamezne dopante vsebujejo rezultate vseh dopiranih vzorcev ter nedopiranega ZnS in obeh kodopiranih vzorcev. Slika 11 vsebuje vse rezultate, vključno z vzorci, pripravljenimi s TEA.

Slika 8 PL intenziteta spojin ZnS dopiranih z različnimi količinami bakra v odvisnosti od valovne dolžine vzbujevalne svetlobe



Intenzivnost fotoluminiscence je najmanjša za 2,0% dopiran ZnS:Cu (vijolična črta, 140,6535 pri 420nm) in največja za nedopiran cinkov sulfid (rumena črta, 522,7198 pri 420nm). Kodopiran ZnS se obnaša najbolj podobno spojini z najbližjim molskim odstotkom bakrovega dopanta. 1,0% dopirani ZnS:Cu (rdeča črta, 242,9386 pri 420nm) in z 1,4% bakra dopirani ZnS:Cu,Mn (zelena črta, 190,3423 pri 420nm) imata večjo intenzivnost PL kot 2,0% dopirani ZnS:Cu. Medtem je PL intenziteta 0,5% dopiranega ZnS:Cu in z 0,6% bakra dopiranega ZnS:Cu,Mn (roza črta, 243,8560 pri 420nm) večja od vseh drugih dopiranih vzorcev.

Slika 9 PL intenziteta spojin ZnS dopiranih z različnimi količinami mangana v odvisnosti od valovne dolžine vzbujevalne svetlobe



Slika 10 ZnS:Mn pod UV lučjo



Iz zgornjega grafa je razvidno, da je intenzivnost PL 0,5% dopiranega ZnS:Mn (temno zelena črta, 430,5089 pri 420nm), 1,0% dopiranega ZnS:Mn (vijolična črta, 421,5004 pri 420nm) in 2,0% dopiranega ZnS:Mn (modra črta, 441,6137 pri 420nm) skoraj enaka v celotnem spektru in je nekoliko nižja kot pri nedopiranem ZnS ter višja od obeh kodopiranih vzorcev. Na sliki 10 je kvalitativni prikaz

najvišjega vrha na grafu PL intenzitete pri približno 370nm - mangan absorbira UV-svetlobo, le-ta se ponovno izseva z rdeče-oranžnim sijem.



Slika 11 PL intenziteta različnih spojin ZnS v odvisnosti od valovne dolžine vzbujevalne svetlobe

Tabela 11 Podatki PL intenzitete za spojine pripravljene s TEA pri valovni dolžini 420 nm

Spojina	PL intenziteta pri 420 nm
ZnS TEA	680,5550
0.5% Cu TEA	501,2658
1.0% Cu TEA	426,1570
2.0% Cu TEA	374,9299
0.5% Mn TEA	558,8869
2.0% Mn TEA	541,4822

Zgornji graf prikazuje vse spojine, pripravljene po običajni metodi, in spojine, pripravljene z uporabo trietanolamina. PL intenziteta je največja pri nedopiranem ZnS, pripravljenem s TEA (rumena črta), sledi 0,5% dopiran ZnS:Cu, pripravljen s TEA (temno vijolična črta), 2,0% dopiran ZnS:Mn, pripravljen s TEA (vijolična črta), 0,5% dopiran ZnS:Mn, pripravljen s TEA (pastelno modra črta), in nedopiran ZnS (oranžna črta). Skupek na grafu neposredno pod njimi vsebuje 0,5% dopiranega ZnS:Mn (temno zelena črta), 1,0% dopiranega ZnS:Mn (rjava črta) in 2,0% dopiranega ZnS:Mn (modra črta). Podobno intenzivnost PL ima tudi 1,0% dopiran ZnS:Cu, pripravljen s TEA (svetlo modra črta), pod njim pa 2,0% dopiran ZnS:Cu, pripravljen s TEA (svetlo zelena črta). Vzorci z najmanjšo PL intenziteto so 0,5%, 1,0% in 2,0% ZnS:Cu (temno oranžna, rdeča in vijolična črta) ter obe kodopirani spojini ZnS (zelena in rožnata črta).

4. RAZPRAVA

Rezultati UV/VIS DR in PL spektroskopije prikazujejo zanimive trende, od katerih so bili nekateri pričakovani, drugi pa ne. V tem poglavju bom poskušal interpretirati te rezultate in njihovo povezavo z mojimi izhodiščnimi hipotezami.

Absorpcija svetlobe, pridobljena z UV/VIS DR za cinkov sulfid, dopiran z različnimi količinami bakra, se zdi skladna z mojo začetno hipotezo - povečanje količine bakrovega dopanta poveča absorpcijo svetlobe v območju 1, medtem ko nima vpliva na absorpcijo v UV in modrem območju spektra. Podobne rezultate so dobili tudi Peng in drugi (2006). Cu²⁺ najbolje absorbira svetlobo v IR in bližnjem IR območju, s padcem okoli 550nm, kar je značilno za to prehodno kovino. Moja prvotna hipoteza o bakru je torej potrjena.

Rezultati za vzorce ZnS, dopirane z različnimi molskimi odstotki mangana, kažejo na učinek, ki je ravno nasproten od tistega, ki sem ga predvideval v začetni hipotezi. Z večanjem količine manganovega dopanta se je svetlobna absorpcija dopiranega cinkovega sulfida v območju 2 zmanjšala. Do tega bi lahko prišlo, ker so Mn²⁺ ioni večji od Zn²⁺ ionov, kar povzroči rekonfiguracijo v kristalni strukturi.

Vzorci kodopiranega cinkovega sulfida so imeli lastnosti obeh dopantov, pri čemer je povečanje količine bakra povečalo absorpcijo v IR- in večjem delu vidnega spektra, medtem ko je povečanje količine manganovega dopanta zmanjšalo absorpcijo v UV in modrem delu spektra. Na splošno rezultati dopiranja na absorpcijo svetlobe s cinkovim sulfidom kažejo, da uporaba bakra kot dopanta razširi spekter, v katerem ZnS absorbira svetlobo, zaradi česar je bolj učinkovit fotokatalizator za vidno svetlobo. Po drugi strani pa je dopiranje z manganom navidezno zmanjšalo absorpcijo v UV- in modrem območju, kar ni zaželeno pri fotokatalizatorjih, ki bi morali idealno absorbirati čim več svetlobe, vendar bi se lahko izkazalo za koristno za druge aplikacije, kot so luči LED in optični filtri. Poleg tega je bilo pri obeh kovinah dokazano, da je spreminjanje količine dopanta spremenilo tudi intenzivnost absorpcije, kar pomeni, da je mogoče z uporabo različnih količin dopiranega cinkovega sulfida natančno prilagoditi absorpcijo na želeni način in v želeni količini.

Rezultati PL spektroskopije z bakrom dopiranih cink sulfidnih spojin so pokazali, da se z večanjem molskega deleža bakrovega dopanta PL intenziteta spojine zmanjšuje. Možna razlaga je, da so večje količine bakrovega dopanta pomenile, da je v mreži nastalo več posameznih bakrovih skupkov, kar je povzročilo pogostejše pojavljanje neradiacijskih relaksacij, kot je ekscitonska-ekscitonska anihilacija (Sortino et al., 2023). Z drugimi besedami, več bakra v mreži vodi do več območij, kjer se absorbira svetloba in vzbudijo elektroni, vendar se znotraj teh območij vzbujeni elektroni vrnejo v osnovno stanje, ne da bi ponovno izsevali absorbirane fotone, zato je manj svetlobnih emisij.

PL spektri treh spojin cinkovega sulfida, dopiranih z manganom, so skoraj enaki, hkrati pa so nekoliko nižji od spektrov nedopiranega cinkovega sulfida. Omeniti velja, da je bilo pri obsevanju teh vzorcev z UV-svetlobo opaziti rdeče-oranžno žarenje, ki je značilno za mangan (glej sliko 10). V prejšnjem razdelku je bilo dokazano, da mangan zmanjšuje absorpcijo UV- in modre svetlobe, zato je možno, da je zmanjšanje intenzivnosti PL v primerjavi z nedopiranim ZnS posledica tega, da ZnS, dopiran z manganom, absorbira manj svetlobe. Glede podobnosti spektrov PL je mogoče, da je prišlo do nasičenja dopanta, pri čemer se meja intenzivnosti PL doseže pri nižji koncentraciji dopanta.

Primerjava vzorcev ZnS:Cu, pripravljenih s TEA, in običajnih vzorcev ZnS:Cu je pokazala, da imajo vzorci, pripravljeni s TEA, izjemno nižjo absorpcijo. Le 2,0% dopirani ZnS:Cu, izdelan s TEA, kaže absorpcijo nad pri valovnih dolžinah nad 500nm. Vzorci, dopirani z manganom in pripravljeni s pomočjo TEA, so absorbirali manj svetlobe v območju 2 v primerjavi z nedopiranim ZnS, vendar več kot vzorci brez TEA. PL spektri vzorcev ZnS:Cu, izdelanih s TEA, so pokazali zmanjšano PL intenziteto s

povečano koncentracijo dopanta, vendar večjo kot pri primerljivih običajnih vzorcih. Vzorci ZnS, dopirani z manganom in izdelani s TEA, so pokazali med seboj podobne PL spektre, vendar bistveno večjo intenzivnost. Presenetljivo je vzorec nedopiranega ZnS, narejen s TEA, pokazal največjo PL intenziteto, kar je v nasprotju s prvotno hipotezo o vlogi TEA. Sprememba barve TEA iz brezbarvne v bledo rumeno do rjavo pod vplivom svetlobe, kot opisuje US National Institute of Health, kaže na kemično razgradnjo, ki lahko vpliva na njegovo delovanje kot kompleksirno sredstvo in povzroča neskladja med napovedmi in eksperimentalnimi podatki.

5. EVALVACIJA

S svojim poskusom mi je uspelo ugotoviti, kako spreminjanje količine dopanta v ZnS spremeni njegovo absorpcijo in emisijo svetlobe. To je uporabno za številne komercialne aplikacije, predvsem za svetlobne senzorje, kjer lahko te spojine zaznajo svetlobo v različnih regijah in nato sprožijo signal prek nastale svetlobne emisije. Pred končno uporabo bi bilo treba spojine, ki sem jih sintetiziral, najprej dodatno obdelati, da bi jih spremenili v končne izdelke. Ti postopki bi lahko bili prihodnja smer raziskav. Poleg tega sem uporabil zelo omejen razpon količin dopantov, zato bi z razširitvijo tega razpona razširil ugotovitve te študije. Prav tako bi lahko razširil obseg dopantnih kovin in primerjal, kako vplivajo na lastnosti ZnS. Zanimiv rezultat moje študije je bila PL intenziteta ZnS:Mn, ki je bila neodvisna od količine dopanta. Prihodnje raziskave bi se lahko osredotočile na raziskovanje, zakaj se je to zgodilo. Rezultate izdelkov iz te študije bi lahko primerjal tudi z rezultati, ki bi jih dobil danes, saj se spojine ZnS sčasoma razgradijo. Ta smer raziskav bi se lahko povezala s poskusi podaljšanja življenjske dobe izdelka. Druga tema bi lahko bilo testiranje fotokatalitskih in prevodnih lastnosti vzorcev. Poleg tega se zdi, da je na rezultate primerjave metod vplival pokvarjen trietanolamin, zato bi lahko poskus ponovili s kemikalijami ustrezne kakovosti. Poleg tega obstaja več različnih različic kemijske metode, uporabljene v tem poskusu, ki večinoma vključujejo različno toplotno obdelavo reagentov. V prihodnosti bi lahko izvedli raziskavo, v kateri bi primerjali več različnih metod glede njihovih učinkov na lastnosti ZnS.

6. ZAHVALE

Zahvaljujem se profesorju doktorju Roku Rudežu za svetovanje pri tej raziskovalni nalogi. Prav tako se zahvaljujem Kemijskemu inštitutu ter Oddelku za anorgansko kemijo in kemijsko tehnologijo, za omogočenje uporabe raziskovalnih prostorov ter materialov in instrumentov, brez katerih ta študija ne bi bila mogoča. Posebno zahvalo želim izraziti dr. Albinu Pintarju za njegovo vodenje in svetovanje v času mojega dela na inštitutu.

7. VIRI

- Dong, M., Zhou, P., Jiang, C., Cheng, B., Yu, J. (2017). First-principles investigation of Cu-doped ZnS with enhanced photocatalytic hydrogen production activity, Chemical Physics Letters, 668, 1-6. <u>https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.12.008</u>.
- Förster, H. (2004). UV/VIS Spectroscopy. Characterization 1, 337–426. https://doi.org/10.1007/b94239.
- Fang, X., Zhai, T., Gautam, U. K., Li, L., Wu, L., Bando, Y., Golberg, D. (2011). ZnS nanostructures: From synthesis to applications, Progress in Materials Science, 56(2), 175-287. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001</u>.
- Germer, T. A., Zwinkels, J. C., Tsai, B. K. (2014). Spectrophotometry, Chapter 1 Introduction, Experimental Methods in the Physical Sciences, 46, 1-9. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386022-4.00001-7</u>.
- Pegallapati, P., Reddivari, M., Pejjai, B., Kummara, T., Kotte, T. R. R. (2023). Synthesis of Cudoped ZnS nano-powder by chemical co-precipitation process, Materials Today: Proceedings. <u>https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.419</u>.
- Peng, W.Q., Cong, G.W., Qu, S.C., Wang, Z.G. (2006). Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles, Optical Materials, 29(2), 313-317. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.003.
- Sortino, L., Gülmüs, M., Tilmann, B., de S. Menezes, L., Maier, S. A. (2023). Radiative suppression of exciton–exciton annihilation in a two-dimensional semiconductor. Light: Science & Application, 12, 1-10. <u>https://doi.org/10.1038/s41377-023-01249-5</u>.
- Ummartyotin, S., Bunnak, N., Juntaro, J., Sain, M., Manuspiya, H. (2012). Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder, Solid State Sciences, 14(3), 299-304. <u>https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.12.005</u>.