

# مشخصه‌یابی نوری، الکتريکی و ساختاری نانوساختارهای کمپلکس آلی-فلزی ( $MQ_x$ ) ساخته شده با ستیل تری متیل آمونیم برومید

عبدالوارث صدیقی<sup>۱</sup> / حکیمه زارع<sup>۱</sup> / زهرا شاهدهی<sup>۱</sup> / محمدعلی حداد<sup>۱،۲</sup>

۱- دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، یزد

۲- گروه پژوهشی فوتونیک، آزمایشگاه تحقیقاتی بیناب‌نگاری لیزری، دانشگاه یزد، یزد

**چکیده:** در این پژوهش، نانوساختارهای آلی-فلزی روی، کادمیم و کلسیم به عنوان مواد نورتاب برای کاربرد در دیودهای نورگسیل آلی ساخته شدند. نانوساختارهای آلی-فلزی  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  با نورتابی بالا با استفاده از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین به روش هم‌رسوبی و با استفاده از ماده فعال در سطح کاتیونی ستیل تری متیل آمونیم برومید (CTAB) و نمک‌های روی، کادمیم و کلسیم ساخته شدند. ماهیت ساختار بلوری و بی شکل نانوساختارهای آلی-فلزی  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  توسط پراش پرتو ایکس (XRD) تأیید شد. نانوساختارهای کمپلکس‌های آلی-فلزی با استفاده از طیف‌سنجی فرورسرخ (FTIR) برای تعیین گروه‌های عاملی و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. خواص نوری کمپلکس‌ها، با طیف‌سنجی جذبی (UV-Vis) و فوتولومینسانس (PL) تجزیه و تحلیل شدند. پیشینه قله فوتولومینسانس سبز-آبی نانوساختارهای کمپلکس‌های روی، کادمیم و کلسیم در ۴۹۸، ۴۸۸ و ۴۹۴ نانومتر مشاهده شد. بررسی‌های نوری و الکترونیکی نمونه‌ها نشان داد که نانوساختارهای ساخته شده می‌توانند در دیودهای نورگسیل و نمایشگرهای کریستال‌های مایع به عنوان لایه‌های نورگسیل و انتقال‌دهنده‌ی الکترون استفاده شوند.

**واژگان کلیدی:** نانوساختارهای آلی-فلزی، ۸-هیدروکسی کینولین، ماده فعال در سطح کاتیونی ستیل تری متیل آمونیم برومید و فوتولومینسانس.

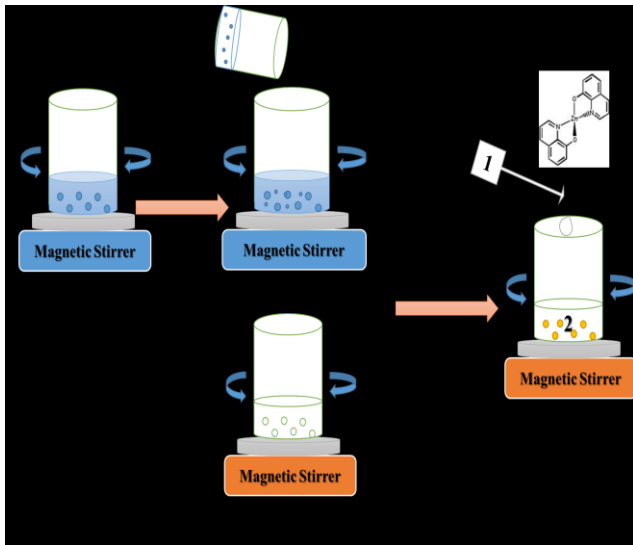
\*[hzare@yazd.ac.ir](mailto:hzare@yazd.ac.ir)

گرفته است [۳-۷]. بسیاری از مواد متفاوت دیگر در نانوفازاره‌های الکترومولومینسانس با اهداف متفاوت استفاده می‌شوند، اگر چه کمپلکس آلی-فلزی  $AlQ_3$  به عنوان اصلی‌ترین انتخاب در تحقیقات کاربردی استفاده می‌شود. اما نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد سایر نانوساختارهای آلی-فلزی مانند  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$ ، قابلیت کاربرد در دیودهای نورگسیل را دارند.  $CaQ_2$  دارای مزایایی از جمله بازدهی نورتابی بالا در مقایسه با  $AlQ_3$  و  $ZnQ_2$  است [۶-۸]. بسیاری از نانوساختارهای ۸-هیدروکسی کینولین مانند  $AlQ_3$ ،  $MgQ_2$ ،  $ZnQ_2$  و  $BeQ_2$  به طور گسترده به عنوان فرستنده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۶-۸]. در نانوساختارهای آلی-فلزی، ماهیت یون فلزی مرکزی، بر شدت

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای بر ساخت و توصیف ترکیبات آلی ساطع‌کننده نور متمرکز شده‌است. این پژوهش‌ها برای دسترسی به ساخت نانوفازاره‌های الکترومولومینسانس با کارایی بسیار عالی است [۱-۵]. فلزات ۸-هیدروکسی کینولین ( $MQ_n$ ) (در این معادله n با حالت اکسیداسیون M برابر است) به طور گسترده‌ای در شیمی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در اکثر پژوهش‌ها تمرکز بر ساختارهای الکترونیکی و هندسی ترکیبات پلیمری حاوی گروه‌های کینولات مانند  $AlQ_3$  و  $ZnQ_2$  صورت

## ۲-۲- ساخت مواد ۲-۲-۱- ساخت نانوساختار $ZnQ_2$



شکل ۱. طرح‌واره ای از مراحل ساخت  $ZnQ_2$

نانوساختار  $ZnQ_2$  به روش هم‌رسوبی با استفاده از روی نیترات ۶ آبه، لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و CTAB به نسبت مولی ۱:۲:۱ ساخته شد. ابتدا روی نیترات ۶ آبه در آب بدون یون حل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس محلول CTAB آماده شده به این محلول افزوده شد، این محلول به نام محلول (۱) نامگذاری شد. بعدی به طور جداگانه با حل کردن لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین با آب بدون یون به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل و به نام محلول (۲) نامگذاری شد. محلول (۱) به صورت قطره قطره به محلول (۲) افزوده و بلافاصله رسوب زرد رنگی تشکیل شد. رسوب زرد رنگ تشکیل شده چندین بار با آب مقطر شسته و به مدت ۶ ساعت در خشک کن خلاء خشک شد (شکل ۱: طرح‌واره ای از مراحل ساخت  $ZnQ_2$ ).

## ۲-۲-۲ ساخت نانوساختار $CdQ_2$

نانوساختار  $CdQ_2$  به روش هم‌رسوبی با استفاده از کادمیم کلراید ( $CdCl_2$ )، ۸-هیدروکسی کینولین و CTAB به نسبت مولی ۱:۲:۱ ساخته شد. ابتدا کادمیم کلراید در آب بدون یون حل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس، محلول CTAB آماده شده به این محلول

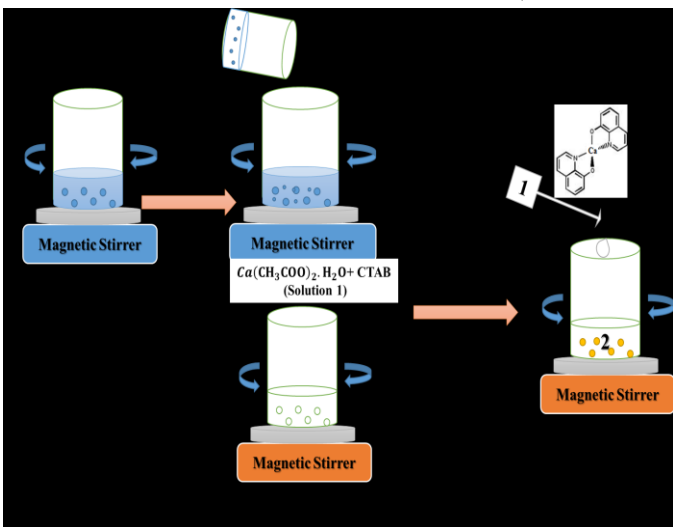
نورتابی، طول موج گسیل، کارایی، پایداری و تبخیر مشتقات تاثیر می‌گذارد. تغییر یون‌های فلزی مرکزی مانند Al، Ca و Cd بر موقعیت قله تابش نور از مشتقات فلزی کینولین تاثیر گذار است [۶-۱۰]. بین این مواد کمپلکس آلی فلزی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین به عنوان ماده منتقل کننده الکترون در دیودهای ساطع کننده به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است.  $ZnQ_2$  به دلیل داشتن ویژگی عالی نقل و انتقالات الکترونی، به عنوان ماده انتقال‌دهنده الکترونی قابل استفاده است که نسبت به دیگر مشتقات بر همپوشانی اوربیتال مولکولی  $\pi - \pi$  بهتری دارد [۱۱-۱۵]. تاکنون مطالعات زیادی بر ساخت کمپلکس‌های آلی-فلزی انجام شده ولی بر روی نانوساختارهای این کمپلکس‌ها و تغییر نورتابی و الکترونی آن‌ها بحثی صورت نگرفته است. در این مقاله، تحقیق نظام مندی بر روی ساخت نانوساختارهای آلی-فلزی  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  با روشی ساده (روش هم‌رسوبی) و بر پایه حلال آب انجام شده است. این مطالعه به صورت مقایسه‌ای به ارزیابی ساختار، ویژگی نوری و الکترونیکی نانوساختارهای  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  می‌پردازد. اصلاح سطح کمپلکس‌ها برای دست‌یافتن به نانوساختارهای آلی-فلزی با استفاده از سورفکتانت یونی ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) انجام شده است. سپس با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM و FTIR ویژگی ساختاری، مورفولوژی و گروه‌های عاملی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. همچنین ویژگی نوری و الکترونیکی این نانوساختارها با آنالیزهای UV-Vis و PL برای کاربرد در دیودهای نورگسیل آلی به عنوان لایه‌های انتقال دهنده الکترون و گسیلنده‌ی نور بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

روی نیترات ۶ آبه ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )، کادمیم کلراید ( $CdCl_2$ )، کلسیم استات یک آبه ( $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ )، ۸-هیدروکسی کینولین و ستیل تری متیل بروماید (CTAB) از شرکت سیگما آلدریج و آب بدون یون و آمونیاک از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ گونه خالص سازی استفاده شدند.

خشک کن خلاء خشک شد (شکل ۳: طرحواره‌ای از مراحل ساخت  $CaQ_2$ ).



شکل ۳. طرحواره ای از مراحل ساخت نانوساختار  $CaQ_2$

## ۳-۲- شناسایی

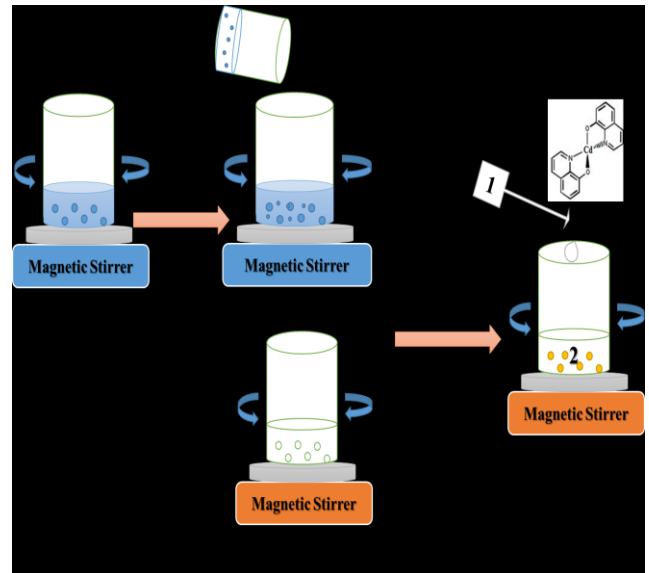
ویژگی‌های نانوساختارهای ساخته شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج نوری جذب مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، طیف سنج مادون قرمز-تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنج فوتولومینسانس (PL) اندازه گیری شد.

ساختار بلوری نانوساختارها با استفاده از پراش پرتو ایکس (پراش سنج Philip X'Pert X-ray با تابش مس دارای طول موج  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) تعیین شد. طیف فروسرخ در گستره‌ی  $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  با دستگاه Shimadzu 470 FT-IR با استفاده از قرص KBr ثبت شد. طیف جذبی نانوساختارها با استفاده از طیف سنج نوری مرئی-فرابنفش JASCO V-530 در گستره طول موج ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر ثبت شد. طیف PL با استفاده از دستگاه HR4000، تحت شرایط محیط اندازه‌گیری شد و تصاویر SEM نانوساختارها با دستگاه مدل SEM HV:15kV و همچنین تصاویر میکروسکوپ نوری (SOM) با میکروسکوپ Multi-Functional digital microscope 3d camera analyzer گرفته شد.

## ۳-۲-۱- بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختارهای  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  ساخته شده در دمای اتاق و در زوایای  $2\theta$  بین ۵ تا ۱۰۰ درجه در شکل ۴ نمایش داده شده است. قله‌های پراش تیز و

افزوده شد، این محلول به نام محلول (۱) نامگذاری شد. محلول بعدی به طور جداگانه با حل کردن ۸-هیدروکسی کینولین با آب بدون یون به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد و به نام محلول (۲) نامگذاری شد. محلول (۱) به



شکل ۲. طرحواره ای از مراحل ساخت نانوساختار  $CdQ_2$

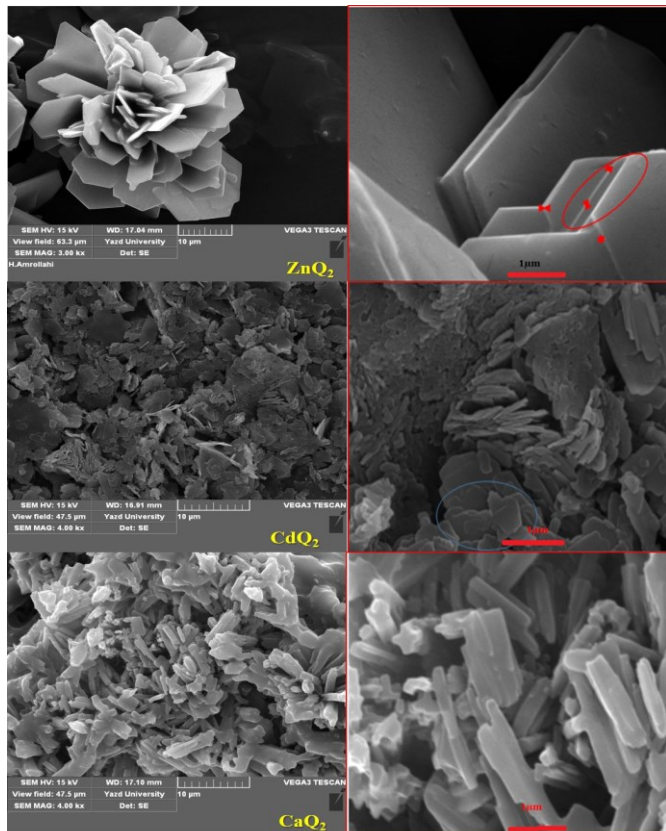
صورت قطره قطره به محلول (۲) افزوده و بلافاصله رسوب زرد رنگی تشکیل شد. رسوب زرد رنگ تشکیل شده چندین بار با آب مقطر شسته شده و به مدت ۶ ساعت در خشک کن خلاء خشک شد (شکل ۲: طرحواره ای از مراحل ساخت  $CdQ_2$ ).

## ۳-۲-۲ ساخت نانوساختار $CaQ_2$

نانوساختار  $CaQ_2$  به روش هم‌رسوبی با استفاده از کلسیم استات یک آبه، لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و CTAB به نسبت ۱:۲:۱ ساخته شد. ابتدا کلسیم استات یک آبه در آب بدون یون حل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم‌زده و سپس، محلول CTAB آماده شده به این محلول افزوده شد. این محلول به نام محلول (۱) نامگذاری شد. محلول بعدی به طور جداگانه با حل کردن لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین با آب بدون یون به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل و به نام محلول (۲) نامگذاری شد. محلول (۱) به صورت قطره قطره به محلول لیگاند (۲) افزوده و بلافاصله رسوب زرد رنگی تشکیل شد. رسوب زرد رنگ تشکیل شده چندین بار با آب مقطر شسته شد و به مدت ۶ ساعت در

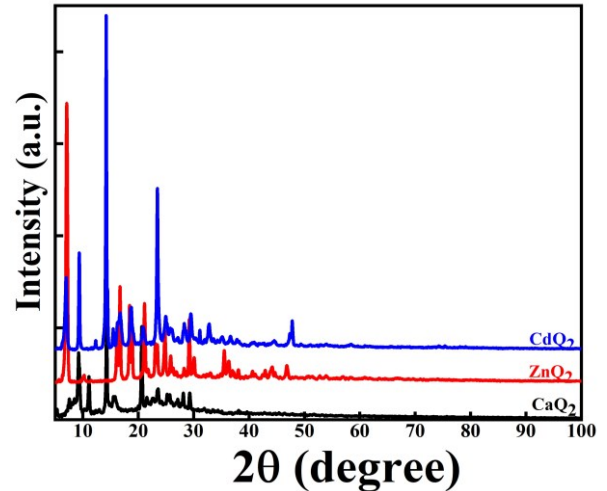
## ۲-۳-۲ بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با دو بزرگنمایی از نانوساختارهای  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  در شکل ۵ نمایش داده شده است. ساختار  $ZnQ_2$  به شکل نانوصفحه‌های گل مانند در مقیاس ۱۰ میکرومتر و با حداکثر ضخامت نانوصفحه‌ها ۵۰ nm تشکیل شده است. لایه‌های نانوصفحات چند ضلعی با حداکثر ضخامت ۴۰ نانومتری برای  $CdQ_2$  و برای کمپلکس  $CaQ_2$  تصاویر نانولوله مانند شبیه مرجان دریایی با حداکثر قطر ۱۰۸ نانومتر بدست آمد. کاهش ضخامت صفحات و نانوساختار شدن کمپلکس‌ها با کمپلکس‌های بدست آمده در پژوهش‌های پیشین بدون استفاده از ماده فعال در سطح متاثر از CTAB است که ممکن است روی روند هسته‌زایی و رشد بلوری در طول ساخت تاثیر گذاشته باشد.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوساختارهای  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$ .

قوی که برای این کمپلکس‌ها نمایش داده شده است، ماهیت فازی بلوری خوب نمونه را تأیید می‌کند. قله‌های پراش برای نانوساختار

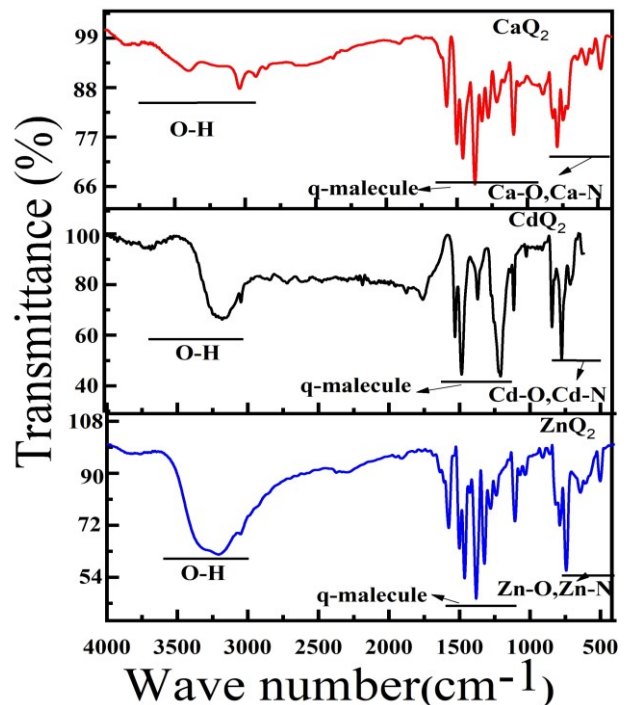


شکل ۴. الگوهای پراش پرتو ایکس برای کمپلکس‌های  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$ .

$ZnQ_2$  در زوایای  $2\theta$  ۲۹٫۲۵ و ۲۳٫۳۵، ۲۱٫۱، ۱۸٫۸۹، ۱۶٫۸، ۶٫۹۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۲)، (۰۲۲) و (۳۲۲) است. برای نانوساختار  $CdQ_2$  قله‌های پراش اصلی به ترتیب مربوط به صفحات (۲۰۱)، (۱۱۱)، (۱۱۲)، (۳۰۲)، (۴۰۲)، (۲۰۳)، (۴۱۳) و (۳۲۴) و برای کمپلکس  $CaQ_2$  قله‌های پراش اصلی در دسته صفحات (۱۱۱)، (۱۰۴)، (۱۱۶) و (۲۰۲) هستند [۱۵]. تمام قله‌های اصلی از الگوی پراش کمپلکس‌های ساخته شده با پژوهش‌هایی که پیشتر گزارش داده‌اند، مطابقت دارند [۱۶-۱۹]. اندازه متوسط بلورک‌ها بر اساس رابطه‌ی دبای شرر برای کمپلکس‌های  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  به ترتیب ۳۵٫۹، ۳۲٫۷ و ۳۹٫۸ نانومتر محاسبه شد. همچنین، همانطور که از الگوی پراش پرتو ایکس مشخص است چند قله پراش بر یک قله پهن قرار دارد که در نانوساختار  $CaQ_2$  واضح تر است. نشان می‌دهد ماده‌های ساخته شده مخلوطی از فاز بلوری و بی شکل است که این به دلیل تعامل مولکول و اتم اکسیژن در CTAB است [۲۰]. بنابراین، مقدار فاز بی شکل در نانوساختار  $CaQ_2$  بیشتر است.

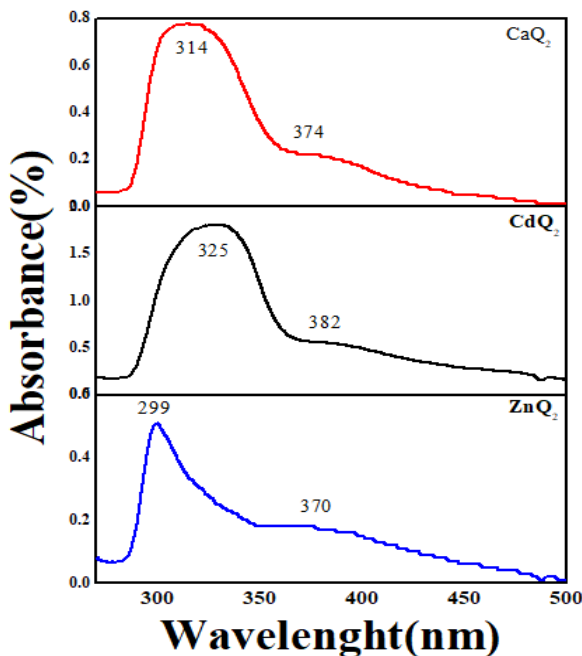
۳-۳-۲ بررسی طیف های FTIR

برای تعیین گروه عاملی این کمپلکس‌ها، طیف FT-IR در گستره‌ی  $300$  تا  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  و با استفاده از قرص KBr گرفته شد. طیف FT-IR از نانوساختارهای  $\text{CaQ}_2$ ،  $\text{CdQ}_2$  و  $\text{ZnQ}_2$  در شکل ۶ نشان داده شده است. برای  $\text{ZnQ}_2$  ارتعاشات در گستره بین  $1300$  تا  $1600$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه کینولین است. باندهای اتصالی ارتعاشی در  $1490$   $\text{cm}^{-1}$  و  $1460$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به هردو گروه پریدیل و فیل و قله‌ها در گستره‌ی



شکل ۶. طیف‌های FTIR نانوساختارهای  $\text{CaQ}_2$ ،  $\text{CdQ}_2$ ،  $\text{ZnQ}_2$  و  $\text{CaQ}_2$

$1200$   $\text{cm}^{-1}$  است. ارتعاشات در گستره  $1340$  تا  $1750$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه کینولین است. قله‌های جذبی در  $3165$   $\text{cm}^{-1}$  و  $3700$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور مدهای ارتعاشی گروه متیل است که تأییدی بر حضور CTAB در نانوساختار  $\text{CdQ}_2$  است. برای  $\text{CaQ}_2$  ارتعاشات در گستره بین  $750$  تا  $1575$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه کینولین است. قله‌ها در  $740$   $\text{cm}^{-1}$  و  $640$   $\text{cm}^{-1}$  به از بین رفتن حلقه‌های بین صفحه‌ای و نوار ارتعاشی در گستره بین  $450$  تا  $640$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند فلزی با اکسیژن و قله‌های جذبی در  $3216$   $\text{cm}^{-1}$  و  $3800$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور مدهای ارتعاشی گروه متیل است که تأییدی بر وجود CTAB در نانوساختار  $\text{CaQ}_2$  است [۲۱ و ۲۴ و ۲۵].



شکل ۷. طیف‌های جذب UV-Vis از نانوساختارهای  $\text{ZnQ}_2$ ،  $\text{CaQ}_2$  و  $\text{CdQ}_2$

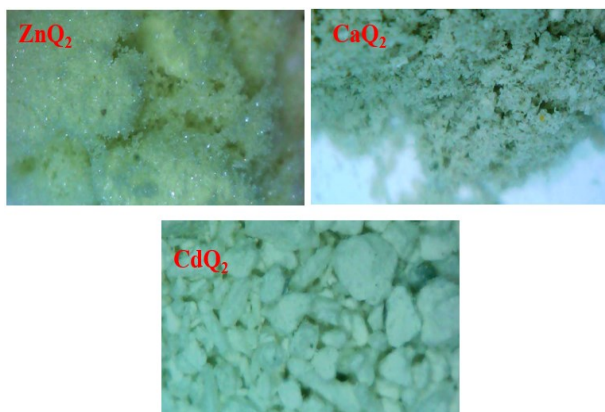
۴-۳-۲ بررسی طیف‌های جذب UV-Vis

طیف‌های جذب UV-Vis نانوساختارهای  $\text{CaQ}_2$ ،  $\text{CdQ}_2$  و  $\text{ZnQ}_2$  در شکل ۷ نشان داده شده است. بیشینه قله جذب برای نانوساختارهای  $\text{CaQ}_2$  و  $\text{CdQ}_2$ ،  $\text{ZnQ}_2$  به ترتیب  $325$ ،  $314$  و  $299$  نانومتر است. این قله‌ها مربوط به انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده (HOMO) از الکترون در حلقه فنوکساید به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) در حلقه پریدن ناشی از پیوندهای  $\pi - \pi^*$  از واحد هیدروکسی کینولین از کمپلکس‌های کلسیم، کادمیم و روی است [۲۶-۲۸]. نتایج طیف جذب نشان می‌دهد بیشینه قله در نانوساختار

$740$   $\text{cm}^{-1}$  و  $640$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به از بین رفتن حلقه‌های بین صفحه‌ای و باندهای اتصالی ارتعاشی در گستره بین  $300$  تا  $600$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند فلزی با اکسیژن و نیتروژن است [۶-۸].

قله‌های جذبی در  $2850$   $\text{cm}^{-1}$  و  $2930$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور مدهای ارتعاشی گروه متیل است که تأییدی بر حضور CTAB در نانوساختار  $\text{ZnQ}_2$  است [۲۰-۲۳]. برای نانوساختار  $\text{CdQ}_2$  قله‌ها در  $678$ ،  $750$  و  $830$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات تشدیدی C-H است. ارتعاشات کششی C-O مربوط به قله‌های  $1085$  و

جدول تناوبی قرار دارند شدت نورتایی نانوساختارهای  $ZnQ_2$  در مقابل  $CdQ_2$  افزایش یافته است. این نتیجه‌ی کاهش عدد اتمی یون فلزی مرکزی معروف به اثر اتم سنگین است، بدین صورت که هر چه عدد اتمی یون فلزی مرکزی کاهش یابد شدت فلورسانس ماده افزایش می‌یابد. همچنین، جابجایی به سمت طول موج‌های آبی را مشاهده خواهیم نمود. اما نانوساختار  $CaQ_2$  با اینکه دارای عدد اتمی کمتر است دارای کمترین شدت فلورسانس در مقایسه با نانوساختارهای  $ZnQ_2$  و  $CdQ_2$  است.



شکل ۹: تصاویر پودرهای بدست آمده از نانوساختارهای آلی-فلزی با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر با استفاده از میکروسکوپ نوری.

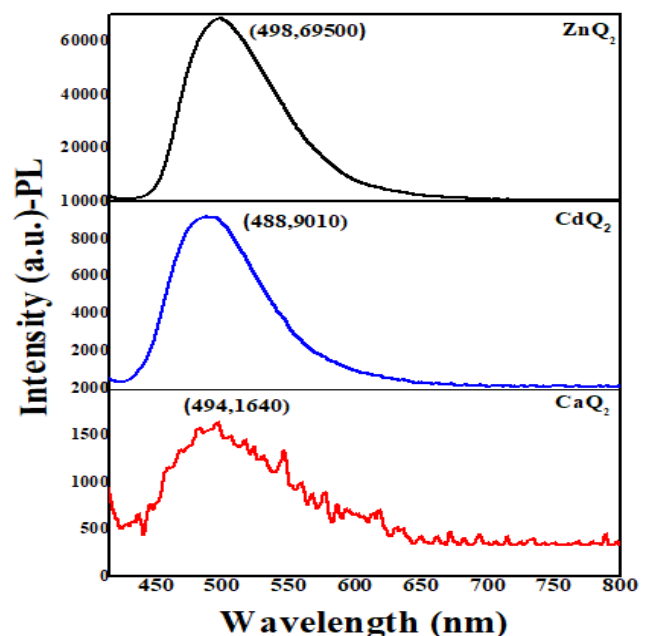
این می‌تواند ناشی از وجود ناخالصی در کمپلکس کلسیم یا به دلیل ریز شدن ساختار باشد [۲۹].

در شکل ۹ تصاویر پودرهای بدست آمده از نانوساختارهای آلی-فلزی با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر توسط دستگاه میکروسکوپ نوری نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشاهده می‌شود، هر کدام از کمپلکس‌ها تصاویری خاصی از ریخت‌شناسی تشکیل ماده بصورت تجمعی را نشان می‌دهند و با تصاویر SEM تشکیل ریخت‌شناسی ماده بهتر دیده می‌شود.

### ۳- نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش هم‌رسوبی برای ساخت نانوساختارهای آلی-فلزی خالص  $CdQ_2$ ،  $ZnQ_2$  و  $CaQ_2$  ارائه شد. ویژگی‌های نانوساختارهای آلی-فلزی توسط آنالیزهای FTIR، XRD، SEM، UV-Vis و PL بررسی شد. تحلیل‌های SEM نشان‌داد اندازه متوسط توزیع ضخامت صفحات، قطر میله‌ها برای

کمپلکس کادمیم به طور قابل توجهی بزرگ‌تر از نمونه‌های کمپلکس روی و کلسیم است. قوی‌تر بودن پیوند  $\pi - \pi^*$  کمپلکس روی، مسیر موثر بیشتری برای انتقال الکترون در مقایسه با بقیه نمونه‌ها را فراهم می‌کند. همچنین برای نانوساختارهای  $CdQ_2$ ،  $ZnQ_2$  و  $CaQ_2$  قله‌های کوچک دیگری در ۳۷۰، ۳۸۲ و ۳۷۴ نانومتری مربوط به پیوند  $\pi - \pi^*$  به ترتیب مشاهده می‌شود [۲۶، ۲۸-۳۲]. همچنین در همه نمونه‌ها پهن شدگی در طیف‌ها مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از حضور CTAB در نانوساختارها باشد [۲۰].



شکل ۸: طیف‌های فوتولومینسانس نانوساختارهای  $CdQ_2$ ،  $ZnQ_2$  و  $CaQ_2$

### ۲-۳-۵ بررسی طیف‌های فوتولومینسانس

طیف‌های فوتولومینسانس از نانوساختارهای  $CdQ_2$ ،  $ZnQ_2$  و  $CaQ_2$  با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر در شکل ۸ نشان داده شده است. همانگونه که از طیف فوتولومینسانس مشخص است، بیشینه شدت فوتولومینسانس برای نانوساختارهای  $ZnQ_2$ ،  $CdQ_2$  و  $CaQ_2$  به ترتیب ۴۹۸، ۴۸۷ و ۴۹۴ نانومتر در گستره نور آبی مایل به سبز است که برای ساخت دیود نورگسیل آلی برای نمایشگرهای فلورسنت کریستال مایع و برنامه‌های کاربردی نور پردازشی حالت جامد مناسب است [۳۲]. در مقایسه با مقالات قله فوتولومینسانس تمام نانوساختارها به اندازه ۵۰ نانومتر یا بیشتر به سمت طول موج آبی جابجا شده است [۳۲]. همچنین مشاهده می‌شود که عناصر فلزی روی و کادمیم که در یک گروه

Zumbulyadis, N. and Young, R.H. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq<sub>3</sub>, tris (quinolin-8-olato) aluminum (III), an electroluminescent material in OLED technology. *Polyhedron*, 28(4), 835-843, 2009.

[6] Nishal, V., Kumar, A., Kadyan, P.S., Singh, D., Srivastava, R., Singh, I., & Kamalasanan, M. N. Synthesis, characterization, and electroluminescent characteristics of mixed-ligand zinc (II) complexes. *Journal of electronic materials*, 42(6), 973-978, 2013.

[7] Sui, Y. L., & Yan, B. Fabrication and photoluminescence of molecular hybrid films based on the complexes of 8-hydroxyquinoline with different metal ions via sol-gel process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(1), 1-6, 2006.

[8] Cölle, M., & Brütting, W. Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq<sub>3</sub>. *physica status solidi (a)*, 201(6), 1095-1115, 2004.

[9] Shahedi, Z. and Jafari, M.R., Synthesis Al complex and investigating effect of doped ZnO nanoparticles in the electrical and optical efficiency of OLEDs. *Applied Physics A*, 123(1).98-110, 2017.

[10] Chen, C. H., & Shi, J. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. *Coordination chemistry reviews*, 171, 161-174, 1998.

[11] Sheats, J.R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D. and Stocking, A. Organic electroluminescent devices. *science*, 273(5277), 884-888, 1996.

[12] Ballardini, R., Varani, G., Indelli, M. T., & Scandola, F. Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior. *Inorganic Chemistry*, 25(22), 3858-3865, 1986.

[13] Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, 51(12), 913-915, 1987.

نانوساختارهای  $CaQ_2$  و  $CdQ_2, ZnQ_2$  به ترتیب ۵۰، ۴۰ و ۱۰۸ نانومتر است. حضور CTAB باعث نانوساختار شدن کمپلکس‌ها شده است. نتایج FTIR، تشکیل حلقه کینولین و حضور سازنده‌های کینولین در کمپلکس‌های فلزی را تأیید کرد. نتایج نورتایی نشان‌داد شدت نورتایی نانوساختارهای  $ZnQ_2$  و  $CdQ_2$ ، با کاهش عدد اتمی یون فلزی مرکزی افزایش می‌یابد و جابجایی آبی در محل قله نشر مشاهده می‌شود. اما نانوساختار  $CaQ_2$  دارای کمترین شدت نورتایی است که ممکن است به دلیل حضور ناخالصی و یا اثر ریزساختار باشد. قله‌های انتشار نانوساختارهای  $CdQ_2, ZnQ_2$  و  $CaQ_2$  به ترتیب ۴۹۵، ۴۸۹ و ۴۹۸ نانومتر است که به وضوح نور سبز مایل به آبی مشاهده شد. نتایج نشان داد کمپلکس‌های آلی-فلزی  $CdQ_2, ZnQ_2$  و  $CaQ_2$  از نظر ویژگی نوری عالی بوده که نه تنها برای کاربردهای دیودهای نورگسیل آلی، همچنین، برای نمایشگرهای نیز قابل استفاده هستند.

## مراجع

[1] Vivas-Reyes, R., Núñez-Zarur, F., & Martí, E. Electronic structure and reactivity analysis for a set of Zn-chelates with substituted 8-hydroxyquinoline ligands and their application in OLED. *Organic electronics*, 9(5), 625-634, 2008.

[2] Tang, C. W., VanSlyke, S. A., & Chen, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. *Journal of applied physics*, 65(9), 3610-3616, 1989

[3] Hoanh, T. D., Im, Y. H., Kim, D. E., Kwon, Y. S., & Lee, B. J. Synthesis and Electroluminescent Properties of Bis (3H-1, 2, 3-triazolo-[4, 5-b] pyridine-3-ol) zinc Zn (TAP) 2. *Journal of Nanomaterials*, 2012.

[4] Sornalatha, D. J., & Murugakoothan, P. Room temperature synthesis of ZnO nanostructures using CTAB assisted sol-gel method for application in solar cells. *International journal of emerging technology and advanced engineering*, 3(9), 21-29, 2013.

[5] Rajeswaran, M., Blanton, T.N., Tang, C.W., Lenhart, W.C., Switalski, S.C., Giesen, D.J., Antalek, B.J., Pawlik, T.D., Kondakov, D.Y.,

on electronic states and device performance”, *J Am Chem. Soc* 124:6119–6125, 2002.

[22] Hopkins T.A, Meerholz K, Shaheen S, Anderson M. L, Schmidt A, Kippelen B, Padias A. B, Hall J. H. K, Peyghambarian N, Armstrong N. R (1996), “Substituted aluminum and zinc quinolate with blue shifted absorbance/luminescence bands: synthesis and spectroscopic, photoluminescence, and electroluminescence characterization,” *Chem Mater* 8:344–351.

[23] E. I-Nahass M. M, Farid A. M, Atta A.A “Structural and optical properties of Tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III)(Alq<sub>3</sub>) thermal evaporated thin films”, *J Alloys and Comps* 507:112–119, 2010.

[24] Baldo, M. A., & Forrest, S. R. (2001). Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. *Physical Review B*, 64(8), 085201.

[25] Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A., & Jenekhe, S. A. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chemistry of materials*, 16(23), 4556-4573, 2004.

[26] Braun, M., Gmeiner, J., Tzolov, M., Coelle, M., Meyer, F.D., Milius, W., Hillebrecht, H., Wendland, O., Von Schütz, J.U. and Brütting, W. (2001). A new crystalline phase of the electroluminescent material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence. *The Journal of Chemical Physics*, 114(21), 9625-9632.

[27] Han, Y. K., & Lee, S. U. Molecular orbital study on the ground and excited states of methyl substituted tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III). *Chemical physics letters*, 366(1-2), 9-16, 2002.

[28] Curioni, A., & Andreoni, W. Computer simulations for organic light-emitting diodes. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1), 101-113, 2001.

[29] Wang, X., Shao, M., & Liu, L. Photoconductivity of a bundle of Bis (8-hydroxyquinoline) cadmium nanoribbons. *Journal*

[14] Hamada, Y., Sano, T., Fujita, M., Fujii, T., Nishio, Y., & Shibata, K. Organic electroluminescent devices with 8-hydroxyquinoline derivative-metal complexes as an emitter. *Japanese journal of applied physics*, 32(4A), L514, 1983.

[15] Bing-she Xu, Hao Yu-ying, Wang H, Zhou He-feng, Liu Xuguang, Chen Ming-wei “The effects of crystal structure on optical absorption/photoluminescence of bis (8-hydroxyquinoline) zinc”, *Solid State Commun* 136:318–322, 2005.

[16] Singh, K., Srivastava, R., & Kamlasanan, M. N. Synthesis and electroluminescence characterization of cadmium complex. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 3(1), 514-520, 2010.

[17] Kai, Y., Morita, M., Yasuoka, N., & Kasai, N. The crystal and molecular structure of anhydrous zinc 8-quinolinolate complex, [Zn (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58(6), 1631-1635, 1985.

[18] Gavrillko, T., Fedorovich, R., Dovbeshko, G., Marchenko, A., Naumovets, A., Nechytaylo, V., Puchkovska, G., Viduta, L., Baran, J. and Ratajczak, H. (2004). FTIR spectroscopic and STM studies of vacuum deposited aluminium (III) 8-hydroxyquinoline thin films. *Journal of molecular structure*, 704(1-3), 163-168.

[19] Chen, X.B., Gong, Z., Zhou, B.C., Hu, X.W., Mao, C.J., Song, J.M., Niu, H.L. and Zhang, S.Y. (2012). Synthesis of 8-hydroxyquinoline cadmium (Cdq<sub>2</sub>) nanobelts with enhanced electrogenerated chemiluminescence properties. *Materials Letters*, 75, 155-157.

[20] Nagpure, I. M., Duvenhage, M.M., Pitale, S. S., Ntwaeaborwa, O. M., Terblans, J. J., & Swart, H. C. (2012). Synthesis, thermal and spectroscopic characterization of Caq<sub>2</sub> (calcium 8-hydroxyquinoline) organic phosphor. *Journal of fluorescence*, 22(5), 1271-1279.

[21] Sapochak L.S, Benincasa FE, Schofield RS, Baker JL, Riccio KKC, Fogarty D, Kohlmann H, Ferris KF, Burrows PE “Electroluminescent zinc(II) bis(8-hydroxyquinoline): Structural effects



of Materials Science: Materials in Electronics, 22(2), 120-123, 2011.

[30] Ahmida, M. M., & Eichhorn, S. H. Measurements and prediction of electronic properties of discotic liquid crystalline triphenylenes and phthalocyanines. ECS Transactions, 25(26), 1-10, 2010.

[31] Cölle, M., Gmeiner, J., Milius, W., Hillebrecht, H., & Brütting, W. Preparation and characterization of blue- luminescent tris (8- hydroxyquinoline) - aluminum ( $Alq_3$ ). Advanced Functional Materials, 13(2), 108-112, 2003.

[32] Shahedi, Z., Jafari, M. R., & Zolanvari, A. A. Synthesis of  $ZnQ_2$ ,  $CaQ_2$ , and  $CdQ_2$  for application in OLED: optical, thermal, and electrical characterizations. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(10), 7313-7319, 2017.



# Optical, Electrical and Structural Characterization of Synthesized Organic-Metal Complex Nanostructures (MQ<sub>x</sub>) with Acetyl Trimethyl Ammonium Bromide

Abdulwares Sediqy<sup>1</sup>, Hakimeh Zare<sup>\*1</sup>, Zahra Shahedi<sup>1</sup>, Mohammad Ali Haddad<sup>1,2</sup>

1. Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

2. Department of Physics, Photonic Research Group, Laser Spectroscopy Research Laboratory, Yazd University

**Abstract:** In this research, zinc, calcium and cadmium organometallic nanostructures were synthesized as fluorescent materials for the application in organic light-emitting diodes (OLEDs). High luminescent ZnQ<sub>2</sub>, CaQ<sub>2</sub>, and CdQ<sub>2</sub> organometallic nanostructures were synthesized by the simple precipitation method using 8-hydroxyquinoline ligand (8-hydroxyquinoline), cationic surfactant of trimethyl ammonium bromide (CTAB) and zinc, cadmium and cadmium salts. The crystalline and amorphous nature of ZnQ<sub>2</sub>, CdQ<sub>2</sub> and CaQ<sub>2</sub> organic-metal nanostructures was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The synthesized organic-metal complex nanostructures were characterized using Fourier transform infrared (FT-IR) To determine functional groups and scanning electron microscope (SEM). Optical and luminescence properties of the complexes were analyzed by visible and ultraviolet (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The maximum Green-blue emission peaks were observed from ZnQ<sub>2</sub>, CdQ<sub>2</sub>, and CaQ<sub>2</sub> nanostructures at 498, 488, and 494 nm, respectively. The optical and electronic studies of the samples show that the synthesized nanostructures can be used in liquid crystals displays (LCDs) as well as in light-emitting diodes as an emission and electron transport layers.

**Keywords:** Organic-Metal Nanostructures, 8-Hydroxyquinoline, Cationic Surfactant of Trimethyl Ammonium Bromide, Photoluminescence.