



## سنتز سبز نانوبلورهای CdSe/ZnS و CdSe با استفاده از مواد بدون فسفین و بررسی خواص نوری آنها

ابوذر احسان بخش<sup>۱</sup>، ابوالقاسم نورمحمدی<sup>۲\*</sup>، سید محمدحسن فیض<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، فیزیک ماده چگال، گروه فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۷۴۶-۷۳۴۱۱

۲- استادیار، گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوری های نوین دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۷۴۶-۷۳۴۱۱

۳- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۷۴۶-۷۳۴۱۱

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۳/۲۰

### چکیده

نانوبلورهای CdSe (هسته) و CdSe/ZnS (هسته/پوسته)، با استفاده از روشی موسوم به روش سبز و بدون استفاده از پیش مواد حاوی فسفین تولید شد. خواص نوری نانوبلورهای تولید شده با استفاده از بیناب های جذب فرابنفش- مرئی و گسیل فوتولومینسانسی بررسی و اندازه میانگین نانوبلورهای CdSe به روش نوری، با استفاده از بیناب جذب، تخمین زده شد. همچنین اندازه و شکل نانوبلورها به کمک نمودار ویلیامسون- هال و تصاویر TEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که همخوانی مناسبی میان برآورد سه روش متفاوت ذکر شده وجود دارد. بر این مبنا اندازه نانوبلورها در محدوده ۵،۵-۸،۵ نانومتر اندازه گیری شد. به روش پراش پرتو X، مشخص شد که نانوبلورهای CdSe در ساختار بلند روی شکل گرفته اند. با افزایش زمان و کاهش دمای رشد نانوبلورها، جابه جایی قرمز لبه جذب و لبه گسیل مشاهده شد که نشان گر افزایش اندازه نانوبلورهاست. بعد از هسته/پوسته سازی، جابه جایی قرمز در حدود ۱۰ نانومتر و ۳۰-۴۰ نانومتر، به ترتیب در بیناب جذب و گسیل نانوبلورها مشاهده شد. بر اساس این روش، دستیابی به نانوبلورهای CdSe با گسیل سبزرنگ قابل تنظیم، بدون استفاده از اکتادکان، امکان پذیر است.

واژه های کلیدی: نیم رساناها، نانوبلورها، هسته/پوسته، روش سبز، ZnS، CdSe.

## CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Green Synthesis Using Phosphine- Free Materials and Investigation of Their Optical Properties

A. Ehsanbakhsh<sup>1</sup>, A. Nourmohammadi<sup>2\*</sup>, S. M. H. Feiz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan (UI), P.O. Box: 81746-73441, Isfahan, Iran

<sup>2</sup> Department of Nanotechnology, Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, P.O. Box: 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 21-05-2014

Accepted: 21-10-2014

Available online: 10-06-2015

### Abstract

CdSe (Core) and CdSe/ZnS (Core/Shell) nanocrystals were produced using a green synthesis method by using phosphine- free precursor materials. The optical properties of the produced nanocrystals were investigated using UV- Vis absorption and PL emission spectra, and the average size of the nanocrystals was estimated optically using the absorption data. Size and morphology of the nanocrystals were also investigated using Williamson- Hall analysis and the TEM images. Our results show good agreement among the mentioned three different methods. Thus, size of CdSe nanocrystals was estimated within the 5.5-8.5 nm range. It was shown by X-ray diffraction method that CdSe nanocrystals, with zinc-blende structure, are formed. With increasing the growth time and decreasing the temperature, a red-shift was observed in both absorption and emission edges, which indicates an increase in the size of the grown nanocrystals. After core/shelling the nanocrystals, red-shifts of ~ 10 nm and ~ 30-40 nm were observed in the absorption and emission spectra of the grown nanocrystals, respectively. Accordingly, in our method it was possible to obtain CdSe nanocrystals, with justified green emission, without using octadecene. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 45-51©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Semiconductors, Nanocrystals, Core/Shell, Green method.

## ۱- مقدمه

نقاط کوانتومی گروه II-VI، نانوبلورهای با خصوصیات نوری منحصر به فرد هستند که توانایی گسیل نور با رنگ‌های مختلف را دارا می‌باشند که رنگ به اندازه این نانوبلورها بستگی دارد [۱، ۲]. اندازه این نانوبلورها مشخصه اصلی آنها است که عمدتاً در محدوده ۲۰-۱ نانومتر می‌باشد. محدودیت کوانتومی حامل‌های بار، در این محدوده از ابعاد، باعث بروز خواص نوری و الکترونی متفاوتی در مقایسه با حالت حجیم این مواد می‌شود. در نتیجه این خواص الکترونیکی و نوری منحصر به فرد و قابل تنظیم با اندازه، این نانوبلورها کاربردهای فراوانی در لیزرها، دیودهای تابشی، سلول‌های خورشیدی، برچسب‌های زیستی و غیره دارند [۳، ۴]. برتری گسیل این نانوبلورها نسبت به رنگ‌های معمولی متداول که خاصیت فلورسانسی دارند، عبارتند از، گستره وسیع رنگ‌های گسیلی و پایداری بیش‌تر [۵]. روش معمول برای افزایش کیفیت تابش نور نانوبلورها، استفاده از سامانه‌های هسته/پوسته است. پوسته با جداکردن سطح فعال هسته از محیط پیرامون، مانع از اکسیدشدن هسته شده و همچنین با بهبود برخی از عیوب موجود در سطح هسته، مانع جذب حامل‌های بار در سطح شده و از پراکندگی نور در سطح هسته جلوگیری می‌کند. [۵، ۶].

سلناید کادمیم (CdSe)، از جمله نیم‌رساناهای گروه II-VI است که دارای گاف نواری در حدود ۱٫۷۴ الکترون ولت در حالت حجیم است. CdSe برای استفاده در دیودهای گسیلنده نور به عنوان ماده فعال در گسیل نور مرئی و لیزرهای دیودی کاربرد دارد [۶، ۷]. سولفید روی (ZnS)، یک ترکیب II-VI است که دارای گاف نواری برابر با ۳٫۷ eV در حالت حجیم است که در صفحه نمایش پرتو ایکس، لامپ‌های پرتو کاتدی در آشکارسازهای تابشی، حس‌گرهای نوری، برچسب‌های زیستی و لیزرها کاربرد دارد و همچنین به دلیل داشتن ساختار الکترونی مناسب و عدم انطباق شبکه‌ای کوچک با سایر نیم‌رساناهای گروه II-VI به عنوان پوسته جهت ساخت سیستم‌های هسته/پوسته نوع I نانوبلورهای این ترکیب‌ها به کار می‌رود. [۸].

تاکنون برای تولید نانوبلورها از مواد فعال سطحی مانند اولییک اسید و مواد فسفین‌دار مانند تری‌اکتیل فسفین، تری‌بوتیل فسفین و غیره استفاده می‌شده است [۹-۱۳]. اخیراً برای تولید نانوبلورها، از موادی مانند پارافین مایع به جای مواد فسفین‌دار که موادی سمی و خطرناک هستند، استفاده می‌شود که تحول مهمی در حذف اجزای سمی از مراحل سنتز نقاط کوانتومی به شمار می‌آید [۱۴، ۱۵]. اما کاربرد اکتادکان در این روش [۱۵]، که یک حلال غیر کوئوردینه شونده و گران‌قیمت می‌باشد سبب افزایش چشم‌گیر هزینه تولید در این روش می‌شود. در این پژوهش، ضمن استفاده از روش سبز، تلاش گردید با حذف ماده گران‌قیمت اکتادکان در مرحله سنتز هسته، مراحل تولید با هزینه به مراتب کم‌تری انجام گردد. برای اولین بار با استفاده از پیش مواد مربوط به سنتز با پایه پارافین اما بدون استفاده

از اکتادکان، نانوبلورهای CdSe به صورت هسته و هسته/پوسته با پوسته ZnS سنتز گردید و خواص ساختاری و نوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

موادی که در این پژوهش از آن‌ها استفاده شد، عبارتند از: پودر سلنیم دی اکسید (۹۹ درصد از شرکت مرک)، کادمیم اکسید (۹۹ درصد از شرکت مرک)، پارافین مایع (۹۹ درصد از شرکت مرک)، اولییک اسید (۹۹ درصد از شرکت سومچون<sup>۱</sup> کره جنوبی).

### ۲-۲- روش کار

برای سنتز نانوبلورهای CdSe، ابتدا محلول‌های استوک Cd و Se تهیه شد. برای تهیه محلول استوک ۰٫۱ مولار Cd، ابتدا مقدار ۰٫۱۲۸ گرم از پودر کادمیم اکسید به همراه ۱ میلی‌لیتر اولییک اسید و ۹ میلی‌لیتر از پارافین مایع، به درون یک بالن سه دهانه ریخته شد. سپس دمای مواد درون بالن تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد تا کادمیم اکسید به طور کامل حل شود. برای تهیه محلول استوک ۰٫۱ مولار Se، ابتدا مقدار ۰٫۲۲۱ گرم پودر سلنیم دی‌اکسید به همراه ۲۰ میلی‌لیتر پارافین مایع به درون بالن سه دهانه ریخته شد. پس از آن، دمای مواد درون بالن تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و این دما به مدت ۲۰ دقیقه ثابت نگاه داشته شد، سپس، دمای مواد درون بالن تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده و دما به مدت ۱۸۰ دقیقه حفظ گردید تا پودر سلنیم دی‌اکسید به طور کامل حل شود. برای سنتز نانوبلورهای CdSe، مقدار ۲ میلی‌لیتر از محلول استوک Cd به همراه ۴ میلی‌لیتر پارافین مایع به درون بالن سه دهانه ریخته شد و دمای محلول افزایش داده شد. زمانی که دما به ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد رسید، مقدار ۲ میلی‌لیتر از محلول استوک Se، به بالن اضافه گردید. بلافاصله پس از اضافه کردن محلول استوک Se، رنگ محلول درون بالن نارنجی شد و با گذشت زمان به رنگ نارنجی تیره و قرمز تبدیل گردید. پس از گذشت زمان ۱ دقیقه، عملیات گرمایی متوقف گردید و این فرآیند برای زمان‌های ۳ و ۵ دقیقه و همچنین دماهای ۲۶۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد تکرار شد.

برای پوشش‌دهی نانوبلورهای CdSe تک پراکنده شده<sup>۲</sup> با تک‌لایه‌ای از پوسته ZnS (ضخامت میانگین ۰٫۶ نانومتر [۱۴]) ۵ میلی‌لیتر از نانوبلورهای تک پراکنده شده CdSe (با اندازه ۸٫۵-۵٫۵ نانومتر) که در بخش گذشته تولید شده بود، جدا شد، مقداری متانل اضافه گردید تا نانوبلورها رسوب کنند. نانوبلورهای رسوب کرده در هگزان دوباره حل گردید. برای حذف کامل اجزای آلی نانوبلورها این عمل چندین بار تکرار

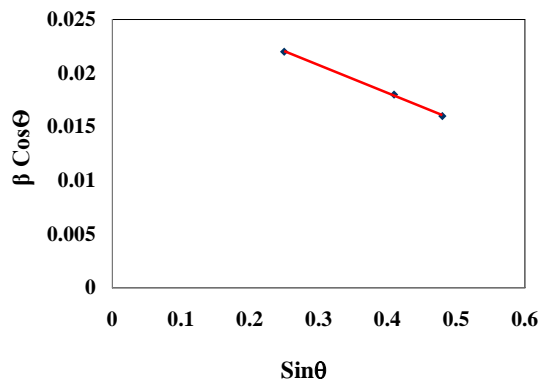
1- SUMCHUN  
2- Monodispersed

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (1)$$

که در این رابطه،  $D$  میانگین اندازه و  $\varepsilon$  میانگین کرنش نانوبلورکها،  $\lambda$  طول موج پرتوی ایکس به کار رفته و  $\beta$  پهنای خط پراش در نیم بیشینه شدت ( $FWHM$ ) در قله پراش  $2\theta$  می باشد [۷]. علی رغم این که سنتز نانوبلورها در محیط محلول انجام شده است، نانوذرات تولید شده ممکن است دارای کرنش درونی باشند که در اینجا (از روی شیب نمودار شکل ۲) برابر با  $0.026$  - محاسبه گردید. بررسی ما نشان داد که کاربرد نمودار ویلیامسون - هال سبب همخوانی محاسبات اندازه نانوبلورکها به روش پرتو ایکس (شکل ۲) با تصاویر TEM (شکل ۳) و برآورد نوری به کمک رابطه ۳ می گردد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوبلورهای CdSe تولید شده در پژوهش حاضر در شکل ۳ نشان داده شده است. گرچه اندازه نانوذرات در شکل مذکور یکسان نیست اما اندازه گیری ابعاد بر مبنای طول میله مقیاس شکل ۳ نشان می دهد که اندازه عمده نانوبلورهای CdSe که به مدت ۱ دقیقه در دمای  $280$  درجه سانتی گراد رشد کرده اند در محدوده  $5.5-8.5$  نانومتر می باشد که در توافق خوبی با نتایج نمودار ویلیامسون - هال نانوبلورها (شکل ۲) و داده های نوری (جدول ۱) است.

اندازه نانوذراتی که به کمک TEM به دست می آیند معمولا بزرگتر از میانگین اندازه نانوبلورکها است که به روش XRD نظیر رابطه شرر یا نمودار ویلیامسون - هال به دست می آید زیرا نانوذرات ممکن است بس بلورین یعنی متشکل از دو یا چند نانوبلورک باشند. اما تصاویر TEM نانوذرات تولید شده در این مقاله نشان داد که اندازه میانگین نانوبلورک که به کمک نمودار ویلیامسون - هال برآورد شد تقریبا همان اندازه نانوذرات در تصاویر TEM می باشد که نشان دهنده تک بلور بودن اکثر نانوذرات تولید شده در تحقیق حاضر است.



شکل ۲: نمودار ویلیامسون - هال برای نانوبلورهای CdSe.

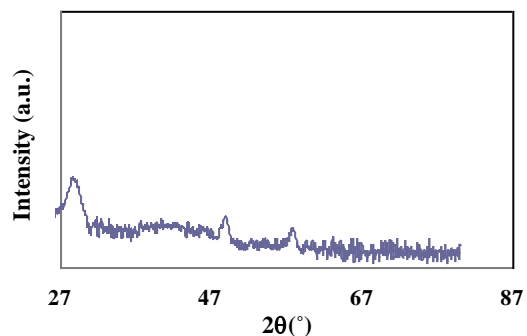
شد. سپس نانوبلورهای حل شده در هگزان به همراه  $3$  میلی لیتر اکتادکان و  $1$  میلی لیتر اولیک اسید، به درون بالن سه دهانه ریخته شد و طبق شرایط قبل، دمای محلول درون بالن را به  $100$  درجه سانتی گراد افزایش داده شد تا هگزان و سایر مواد غیر لازم موجود به همراه گاز نیتروژن از محلول خارج شود. بعد از گذشت  $30$  دقیقه، دمای محلول درون بالن به  $180$  درجه سانتی گراد رسانده و در این مرحله برای تشکیل پوسته ZnS مقدار  $1$  میلی لیتر از محلول های استوک  $0.1$  مولار از قبل تهیه شده Zn و S به درون بالن اضافه گردید و در مدت  $10$  دقیقه، برای رشد پوسته دما  $20$  درجه سانتی گراد افزایش یافت. برای انجام آنالیز XRD، نانوبلورهای CdSe به وسیله دستگاه سانتیفریوژ جداسازی شده و پس از چندین بار شست و شو با متانل، به مدت  $5$  ساعت در دمای  $60$  درجه سانتی گراد خشک گردید.

### ۲-۳- تجهیزات شناسایی

با استفاده از دستگاه های بیناب سنج پراش پرتو X (Bruker, D8 X ADVANCE)، ویژگی ساختاری نانوبلورها مورد بررسی قرار گرفت. گاف نوری و لبه جذب نانوبلورها با استفاده از دستگاه بیناب سنج جذب فرابنفش - مرئی (JASCO, V-670)، مورد بررسی قرار گرفت. طول موج برانگیختگی بهینه و لبه گسیل نانوبلورها با دستگاه بیناب سنج فوتولومینسانسی (Perkin Elmer, LS55) به دست آمد. برای بررسی اندازه و شکل نانوبلورهای سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (Zeiss, EM10C, 80 KV) استفاده شد.

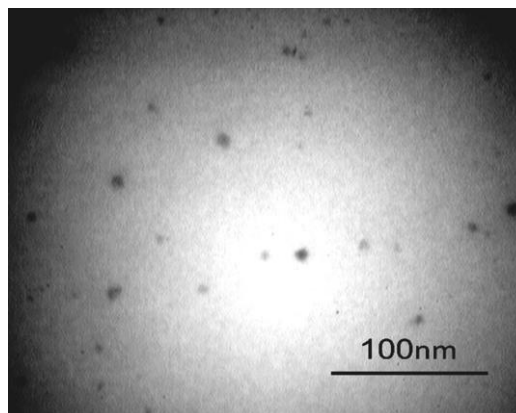
### ۳- نتایج و بحث

با استفاده از الگوهای پراش پرتوی X (شکل ۱) و مقایسه با کارت استاندارد JCPDS شماره  $191-19$ ،  $3$  قله متناظر با صفحات  $(111)$ ،  $(220)$  و  $(311)$  در ساختار آمیزه روی CdSe به دست آمد که بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانوبلورهای CdSe در فاز بلند روی بدون استفاده از اکتادکان است. به کمک نمودار ویلیامسون - هال و با استفاده از رابطه ۱، میانگین اندازه نانوبلورکها در حدود  $6.78$  نانومتر تعیین گردید.

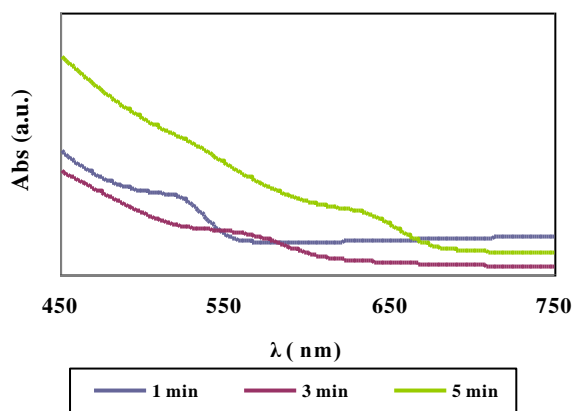


شکل ۱: الگوی پراش پرتوی X نانوبلورهای CdSe. ۳ قله متناظر با صفحات  $(111)$ ،  $(220)$  و  $(311)$  در ساختار بلند روی CdSe وجود دارند.

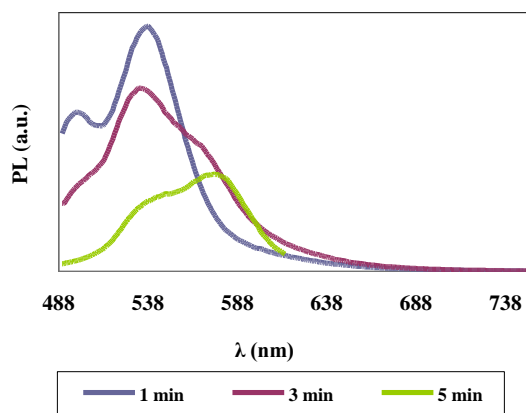
نواری در لبه گسیل نانوبلورها جابه‌جایی قرمز مشاهده می‌شود. در بیناب گسیل، دو قله برای هر نمونه وجود دارد که دلیل این امر را می‌توان به برخی از عیوب سطحی نسبت داد. طول موج برانگیختگی بهینه نانوبلورها که بیش‌ترین شدت گسیل را به دست می‌دهد برابر با ۴۷۷ نانومتر است. گسیل نانوبلورهای CdSe تولید شده در محدوده طول موج‌های ۴۹۸-۵۷۶ نانومتر، رنگ‌های سبز-زرد است. ذکر این نکته حایز اهمیت است که در بیناب گسیل، با توجه به کالیبره نبودن دستگاه آنالیز، مقدار مطلق شدت که توسط دستگاه اندازه‌گیری شده گزارش نشده و نمودارها نرمالیزه شده‌اند. بر این اساس صرفاً مکان قله‌ها استخراج و تحلیل شده است (جدول ۱).



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوبلورهای CdSe.



شکل ۴: بیناب جذب برای نانوبلورهای CdSe که به مدت ۱، ۳ و ۵ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد رشد کرده‌اند.



شکل ۵: بیناب گسیل برای نانوبلورهای CdSe که به مدت ۱، ۳ و ۵ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد رشد کرده‌اند.

شکل‌های ۴ و ۵ بیناب‌های جذب و گسیل نانوبلورهای CdSe که در زمان‌های ۱، ۳ و ۵ دقیقه رشد کرده‌اند را نشان می‌دهد. با افزایش زمان رشد نانوبلورها، لبه جذب جابه‌جایی قرمز پیدا می‌کند که بیان‌گر افزایش اندازه نانوبلورهاست. محاسبه گاف نواری نانوبلورهای CdSe با کمک لبه جذب و رابطه ۲ (که نتایج محاسبات آن در جدول ۱ آمده است) نشان می‌دهد که گاف نواری در حالت نانوبلوری بزرگ‌تر از گاف نواری در حالت حجیم ماده آن (۱،۷۴ eV) است. این نتیجه بیانگر اثر محدودیت کوانتومی را نشان می‌دهد که وقتی اندازه نانوبلورها قابل مقایسه با شعاع اکسیتون بوهر باشد اتفاق می‌افتد و با کاهش اندازه، چگالی حالت‌های انرژی دچار تغییر شده و گاف نواری پهن می‌شود.

$$E_g (eV) = \frac{hc (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)} \quad (2)$$

در این رابطه،  $E_g$  گاف نواری در حالت نانوبلور،  $h$  ثابت پلانک،  $c$  سرعت نور و  $\lambda$  طول موج لبه جذب است. با استفاده از تقریب جرم موثر (رابطه ۳) اندازه نانوبلورها را می‌توان به دست آورد [۱۷، ۱۶].

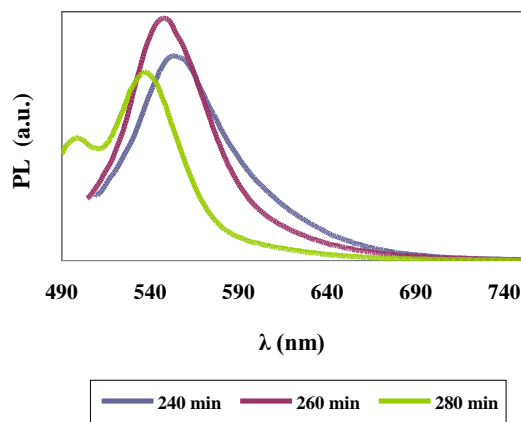
$$\Delta E_g = \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{h^2}{8\pi^2 R^2} - \frac{1.8e^2}{R\epsilon} \quad (3)$$

در این رابطه،  $\epsilon$  ثابت دی‌الکتریک ماده حجیم،  $\Delta E_g$  تفاوت انرژی حالت‌های نانوبلوری و حجیم،  $m_e^*$  و  $m_h^*$  جرم موثر الکترون و حفره،  $e$  بار الکترون و  $R$  شعاع نانوبلور است. برای ماده CdSe، جرم موثر حفره برابر با  $0.45 m_0$  و جرم موثر الکترون برابر با  $0.13 m_0$  است که  $m_0$  جرم الکترون آزاد می‌باشد. هم‌چنین ثابت دی‌الکتریک CdSe در حالت حجیم برابر با  $9.5 \epsilon_0$  گزارش شده است [۱۸].

شکل ۵، بیناب گسیل برای نانوبلورهای CdSe را نشان می‌دهد. با افزایش زمان رشد به دلیل افزایش اندازه نانوبلورها و کاهش گاف

جدول ۱: اطلاعات مربوط به تقریب جرم موثر و بیناب جذب نانوبلورهای CdSe با زمان و دمای رشد متفاوت و نانوبلورهای CdSe/ZnS.

گاف نواری هسته/پوسته (eV)	لبه جذب هسته/پوسته (nm)	اندازه تقریبی هسته (nm)	گاف نواری هسته (eV)	لبه جذب هسته (nm)	زمان رشد (min)	دمای رشد (°C)
-	-	۵,۶۴	۲,۳۷	۵۲۲	۱	۲۸۰
۲,۱۶	۵۷۴	۶,۵۹	۲,۲۰	۵۶۳	۳	۲۸۰
-	-	۸,۵۲	۱,۹۹	۶۲۳	۵	۲۸۰
-	-	۶,۰۴	۲,۳۲	۵۳۴	۱	۲۶۰
-	-	۶,۴۱	۲,۲۵	۵۵۰	۱	۲۴۰

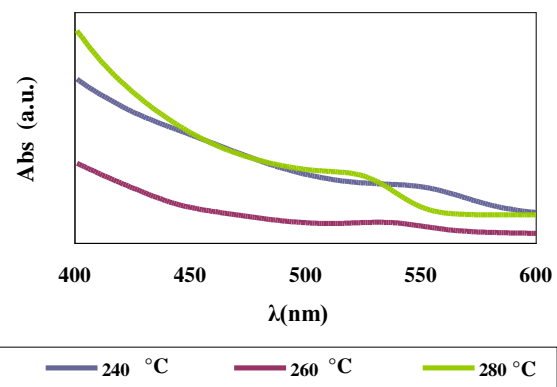


شکل ۷: بیناب گسیل برای نانوبلورهای CdSe که به مدت ۱ دقیقه اما در دماهای گوناگون رشد یافته‌اند.

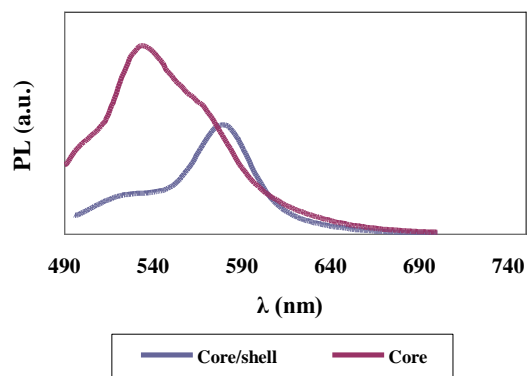
مزیت مهم نیم‌رساناهای II-VI شکاف انرژی مستقیم آن‌ها است. این مهم سبب شده که گسیلی با شدت بالا در این گروه از نیم‌رساناها مشاهده شود که کاربردهای نوری آن‌ها را گسترش داده است. از دیدگاه نظری در این گونه نیم‌رساناها (در بلور کامل) طیف گسیل می‌تواند تک طول موج (تک قله باریک) باشد زیرا صرفاً ناشی از شکاف انرژی اصلی ماده است. در حالی که در نیم‌رساناهای با شکاف غیرمستقیم گذار معمولاً از نقاط حبس بار اتفاق می‌افتد و در نتیجه اغلب چندقله‌ای و با قله‌های پهن است. اما معمولاً بلورهای سنتز شده کامل نیستند و دارای عیوب می‌باشند. عیب‌هایی نظیر تهی جاها و مرزخانه‌ها که در هنگام سنتز بلورها به وجود می‌آیند با به دام انداختن حامل‌های بار سبب بازترکیب ثانویه شده، سازوکارهای گسیل فرعی و گسیلی با طول موج متفاوت از گسیل اصلی ایجاد می‌کنند یا قله‌های گسیل را پهن می‌کنند. این عیوب همچنین سبب کاهش شدت لومینسانسی اصلی می‌شوند. این مسائل در شکل ۷c به خوبی مشاهده می‌شوند. در حالی که در شکل‌های ۷a و ۷b، کاهش دما سبب باریک‌تر شدن قله و حذف گسیل فرعی شده است که نشان‌دهنده کاهش حجم عیوب سطحی است. نتایج ما نامناسب بودن دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد را به خوبی نشان می‌دهد. از این‌رو حذف اکتادکان

شکل‌های ۶ و ۷ بیناب جذب و گسیل برای نانوبلورهای CdSe را نشان می‌دهد که جوانه‌زنی و رشد آن‌ها در دماهای متفاوتی اما در مدت ۱ دقیقه صورت گرفته است. مطابق شکل‌های ۶ و ۷ با کاهش دمای جوانه‌زنی و رشد، بیناب جذب و گسیل جابه‌جایی قرمز پیدا می‌کند. جابه‌جایی قرمز در بیناب جذب، نشان‌گر افزایش اندازه و کاهش اثر محدودیت کوانتومی است. تاثیر کاهش دمای رشد در افزایش سرعت رشد را می‌توان به افزایش پارامتر فوق تبرید نسبت داد که سبب افزایش سرعت رشد نانوذرات می‌شود. این اثر در کتاب‌های پایه مبحث رشد بلور به خوبی مورد بحث قرار گرفته است [۱۹].

با توجه به بیناب گسیل برای دماهای مختلف، مشاهده می‌شود که در دمای رشد ۲۶۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد، بیناب گسیل دارای یک قله بوده که بیان‌گر کاهش عیوب سطحی و یکنواخت‌تر بودن اندازه نانوبلورهاست و با توجه به شدت قله‌ها، به نظر می‌رسد که دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد دمای مناسب‌تری برای جوانه‌زنی و رشد نانوبلورهای CdSe است در حالی که در مراجع [۱۴، ۵]، نانوبلورهای CdSe دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شده‌اند.



شکل ۶: بیناب جذب برای نانوبلورهای CdSe که به مدت ۱ دقیقه اما در دماهای گوناگون رشد یافته‌اند.



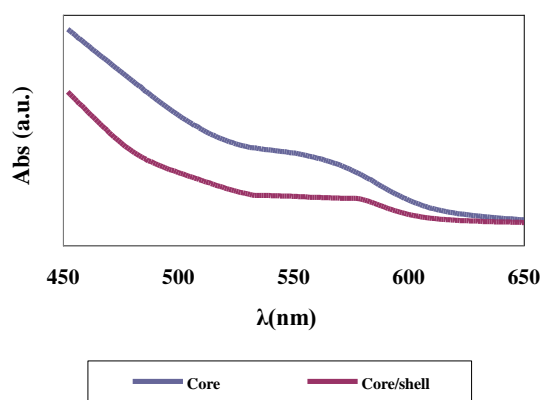
شکل ۹: بیناب گسیل نانوبلورهای CdSe و CdSe/ZnS. هسته‌های CdSe به مدت ۳ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد رشد یافته‌اند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از روش سبز و مواد بدون فسفین که موادی غیر سمی و ارزان قیمت هستند، نانوبلورهای CdSe به صورت‌های هسته و هسته/پوسته سنتز شد. نتایج به دست آمده نشان داد که اندازه نانوبلورهای CdSe تولید شده حدود ۵٫۵-۸٫۵ نانومتر می‌باشد. در بررسی اثر زمان بر رشد نانوبلورهای CdSe، مشخص شد که با افزایش زمان رشد، لبه جذب و گسیل جابه‌جایی قرمز پیدا می‌کند که بیان‌گر افزایش اندازه نانوبلورهاست. نانوبلورهای CdSe تولید شده در زمان‌ها و دماهای مختلف، در محدوده نور سبز و زرد گسیل می‌کنند. با کنترل اندازه نانوبلورها، می‌توان نور با طول موج و رنگ دلخواه را از نانوبلورها دریافت کرد. کاهش دمای رشد، سبب جابه‌جایی قرمز در لبه جذب و گسیل نانوبلورهای CdSe می‌شود. هسته/پوسته کردن نانوبلورهای CdSe با پوسته ZnS، سبب جابه‌جایی قرمز در لبه‌های جذب و گسیل و کاهش عیوب سطحی می‌شود. مزیت مهم پژوهش حاضر در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده، تولید نانوبلورهای CdSe در دمای پایین‌تر و عدم استفاده از حلال گران‌قیمت اکتادکان است. به این ترتیب نانوبلورهای CdSe با گسیل یکنواخت در محدوده طول موج‌های ۴۹۸-۵۷۶ نانومتر به دست می‌آید که برای استفاده در کاربردهایی نظیر تولید LEDها و سلول‌های خورشیدی مناسب می‌باشند. پس از حذف اکتادکان، دمای رشد بهینه نانوبلورهای CdSe در محدوده ۲۴۰-۲۶۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. از این رو حذف اکتادکان کاهش ۲۰-۴۰ درجه‌ای دمای سنتز نانوبلورهای CdSe را نیز به همراه دارد.

کاهش ۲۰-۴۰ درجه‌ای دمای سنتز نانوبلورهای CdSe را نیز به همراه دارد.

یک ایده مهم برای غیرفعال کردن سطح نانوبلورها، رشد یک پوسته از نیم‌رسانای دوم بر روی هسته نیم‌رسانای اول است که یک سامانه هسته/پوسته به وجود می‌آورد. بر مبنای لبه نوارهای ظرفیت و هدایت هر یک از نیم‌رساناهای اول یا دوم، چهار گروه سامانه‌های هسته پوسته وجود دارد. سامانه CdSe/ZnS یک سامانه نوع I است که در این نوع سامانه‌ها گاف نوری پوسته بزرگ‌تر از گاف نوری هسته است که سبب ایجاد یک محدودیت موثر برای زوج الکترون و حفره (اکسیتون) در هسته می‌شود [۶]. در این نوع سامانه‌ها از پوسته برای غیرفعال کردن هسته به منظور بهبود ویژگی‌های نوری آن‌ها استفاده می‌شود. پوسته نانوبلورها، سطح فعال نوری هسته را به طور فیزیکی از محیط پیرامون جدا می‌کند در نتیجه، حساسیت ویژگی‌های نوری به تغییرات موضعی سطح هسته کاهش می‌یابد و به علاوه برخی از عیوب در سطح هسته از بین می‌رود. شکل‌های ۸ و ۹ مقایسه بین بیناب‌های جذب و گسیل نانوبلورهای CdSe و CdSe/ZnS را نشان می‌دهد که هسته‌ها به مدت ۳ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد رشد کرده‌اند. با هسته پوسته‌سازی نانوبلورهای CdSe، یک جابه‌جایی قرمز در حدود ۱۱ نانومتر در بیناب جذب این نانوبلورها اتفاق می‌افتد و لبه جذب از ۵۶۳ نانومتر به ۵۷۴ نانومتر منتقل می‌شود (جدول ۱)، که این جابه‌جایی با نتایج دیگران هم‌خوانی دارد. این جابه‌جایی می‌تواند به دلیل نشت جزئی حامل‌های بار به درون پوسته باشد [۳، ۶]. بیناب گسیل در نانوبلورهای هسته دارای دو قله در طول موج‌های ۴۹۸ و ۵۳۷ نانومتر است که هسته/پوسته‌سازی، یک جابه‌جایی در حدود ۳۰-۴۰ نانومتر به سمت طول موج‌های بلندتر ایجاد می‌کند و به طول موج‌های ۵۲۱ و ۵۸۰ منتقل می‌شود. این نتایج با تابش طول موج برانگیختگی بهینه ۴۷۷ نانومتر برای نانوبلورهای CdSe و ۴۱۹ نانومتر برای نانوبلورهای هسته/پوسته CdSe/ZnS به دست آمده است.



شکل ۸: بیناب جذب نانوبلورهای CdSe و CdSe/ZnS. هسته‌های CdSe به مدت ۳ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد رشد یافته‌اند.

## ۵- مراجع

1. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*. 370(1994), 354-357.
2. C. W. Chan, Sh. Nie, Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Sci*. 281(1998), 2016-2018.
3. B. D. Dickerson, D. M. Irving, E. Herz, R. O. Claus, W. B. Spillman, K. E. Meissner, Synthesis kinetics of CdSe quantum dots in trioctylphosphine oxide and in stearic acid. *Appl. Phys. Lett.* 86. 171915 (2005).
4. O. S. Otiwatobi, A new approach to the synthesis of selenium based nanoparticles, M.Sc. thesis. University of Zululand, South Africa, 2008.
5. H. Shen, C. Zhou and L. S. Li, Phosphine-free synthesis of  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS$  Core/multishell structures with bright and stable blue-green photoluminescence. *Mater. Chem.* 21(2011), 6046-6054.
6. J. J. Angell, Synthesis and characterization of CdSe-ZnS core-shell quantum dots for increased quantum yield, M.Sc. thesis, California Polytechnic University, USA, 2011.
7. F. Ashrafi, Fabrication of ZnSe thin film and investigation the effect of layer thickness on its optical characteristics, M.Sc. thesis, Isfahan University, Iran. 2012.
8. Ch. Zhu, P. Wang, X. Wang, Y. Li, Facile phosphine-free synthesis of CdSe/ZnS core/shell nanocrystals without precursor injection. *Nanoscale Res Lett.* (2008), 213-220.
9. P. Reiss, M. Protie`re, L. Li, Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small*. 5(2009), 154-168.
10. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997), 9463-9475.
11. K. J. Klabunde, Nanoscale material in chemistry, Wiley, New Jersey. 2009, 240-246.
12. V. Priman, Model of nanocrystal formation in solution by burst nucleation and diffusional growth, Clarkson University, New York. 2007.
13. Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, S. A. Filonovich, M. J. M. Gomes, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmüller, Up-conversion luminescence via a below-gap state in CdSe/ZnS quantum dots. *Physica E*. 17(2003), 99-100.
14. L. Li, H. Shen, C. Zhou, Green synthesis of colloidal nanocrystals and their water-soluble preparation, US Pat. 20120205598, 2012.
15. Bullen, C. R.; Mulvaey, P. Nucleation and growth kinetics of cdse nanocrystals in octadecene. *Nano Lett.* 4(2004), 2303-2307.
16. P. Phukan, D. Saikia, Optical and structural investigation of CdSe quantum dots dispersed in PVA matrix and photovoltaic application. *Photoenergy*. 2013(2013), 1241-1247.
17. C. A. Neugebauer, Handbook of thin film technology, Mc Graw Hill Com., New York. 1970, 2-3.
18. N. A. Hamizi, M. R. Johan, Synthesis with different Se concentrations and optical studies of CdSe quantum dots via inverse micelle technique. *Electrochem. Sci.* 7(2012), 4727-4734.
19. S. K. Sadrnezhad, Kinetic processes in materials engineering and metallurgy, AmirKabir Publishing Corporation, Tehran, 1<sup>st</sup> Ed, 1993, 278.