



سنتز آبی نقاط کوانتومی تلورید روی با استفاده از سدیم تلوریت

علیرضا سلیمانی^۱، ابوالقاسم نورمحمدی^{۲*}، محمدحسن یوسفی^۳

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵-۱۴۵۱۵
۲- استادیار، گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۷۳۴۱۱-۱۷۴۶
۳- دانشیار، مجتمع علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵-۱۱۵
تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۶/۲۰

چکیده

نقاط کوانتومی تلورید روی برای اولین بار با استفاده از سدیم تلوریت (Na_2TeO_3) به عنوان پیش ماده تلوریم، به روش هم‌رسوبی در محیط آبی سنتز گردید. با استفاده از سدیم تلوریت فرآیند تولید نقاط کوانتومی تلورید روی تسهیل شد و از انجام مراحل پیچیده تولید پیش ماده‌های $NaHTe$ و H_2Te اجتناب گردید. برای ارزیابی خواص فیزیکی و ریزساختار نقاط کوانتومی تولید شده از آزمون‌های پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و برای بررسی خواص نوری از آزمون‌های طیف‌سنجی جذب در ناحیه مرئی-فرابنفش ($UV-Vis$) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) استفاده شد. نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس، تشکیل فاز بلوری ورتزیت تلورید روی را تایید کرد. همچنین به کمک رابطه ویلیامسون-هال اندازه بلورک‌ها در حدود ۲ نانومتر تخمین زده شد. با برازش طیف جذب نانوذرات، گاف انرژی نوری آنها محاسبه و آثار محدودیت کوانتومی در نقاط کوانتومی تولید شده تایید گردید. با استفاده از داده‌های نوری و رابطه براس متوسط اندازه نانوبلورها ۲٫۱ نانومتر بدست آمده که به اندازه نانوبلورک‌ها (نتایج محاسبات ویلیامسون-هال) نزدیک است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که نقاط کوانتومی تلورید روی با ریزساختار نسبتاً یکنواخت و با شکل نزدیک به کره به دست آمده‌اند.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی، سنتز آبی، تلورید روی، پیش ماده، سدیم تلوریت

Aqueous Phase Synthesis of ZnTe Quantum Dots Using Sodium Tellurite

A. Soleymani¹, A. Nourmohammadi^{2*}, M. H. Yousefi³

¹ Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: , Tehran, Iran
² Department of Nanotechnology, Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, P. O. Box: , Isfahan, Iran
³ Department of Applied Sciences, Malek-Ashtar University of Technology, Shahinshahr, P. O. Box: , Isfahan, Iran
Received: 14-10-2015 Accepted: 13-02-2016 Available online: 10-09-2016

Abstract

ZnTe Quantum dots (QDs) were successfully synthesized via co-precipitation method in an aqueous medium by using sodium tellurite (Na_2TeO_3) as the tellurium precursor, for the first time. Using sodium tellurite caused avoiding the complicate processes associated with the preparation of $NaHTe$ and H_2Te precursor materials and facilitated the synthesis process. Phase and microstructure of the obtained QDs were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) methods, and their optical properties were studied by UV-Vis absorption and photoluminescence spectroscopy measurements. XRD analyses revealed formation of single phase wurtzite ZnTe nanocrystals. The average nanocrystallite size was estimated by the Williamson-Hall method, came out to be ~ 2 nm. Optical band gap of the produced QDs was determined through fitting the measured optical absorption spectra, which confirmed quantum confinement effects. The average size of nanocrystals was calculated based on the optical data, using the Brus equation, to be 2.1 nm, which is close to the Williamson-Hall calculations. TEM micrographs indicated that ZnTe QDs with rather spherical shape and uniform morphology are obtained. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 129-136©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Quantum dots, Aqueous phase synthesis, ZnTe, Precursors, Sodium tellurite.

۱- مقدمه

و پیش ماده‌های سمی و گران نیست. همچنین نانوذرات تولید شده آبدوست بوده و مولکول‌های لیگاند استفاده شده نیز در بیشتر موارد، توانایی خوبی در هماهنگ شدن و اتصال با گروه وسیعی از مولکول‌های زیستی را دارا می‌باشند. این ویژگی‌ها سبب می‌شود بتوان از برخی از نقاط کوانتومی که عاری از فلزات سنگین و غیرسمی می‌باشند، به عنوان نشانگر در تصویربرداری از بافت‌های زنده استفاده کرد [۱۲]. به دلیل این مزایا، سنتز نانوذرات کلئیدی در محلول‌های آبی به روشی محبوب برای تولید نانوذرات نیم‌رسانای گروه II-VI تبدیل شده است [۹]. بررسی پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر نشان می‌دهد، نقاط کوانتومی تلورید روی (با شعاع ۴ تا ۱۸ نانومتر) با استفاده از پیش ماده‌های مختلف در محلول‌های آلی-فلزی تولید و اثر عوامل مختلف در فرآیند ساخت این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷-۱۳]. سنتز نانوذرات آبدوست تلورید روی نیز توسط دو تیم تحقیقاتی گزارش شده و اثر عواملی چون نوع مهارکننده و pH محیط بر تولید این نانوذرات بررسی گردیده است [۱۹-۱۸]. روش سنتز نقاط کوانتومی تلورید روی در محیط آبی معمولاً شامل دو مرحله است، آماده‌سازی پیش ماده حاوی یون تلوریم و سپس سنتز نانوذرات که توسط فرآیند جوانه‌زنی و رشد صورت می‌پذیرد [۱۹]. برای تولید پیش ماده تلوریم اغلب از پودر تلوریم و آلومینیم تلوراید (Al_2Te_3) استفاده می‌شود [۲۰]. پودر تلوریم ابتدا باید توسط $(NaBH_4)$ احیا شود که منجر به تولید پیش ماده حاوی یون تلوریم ($NaHTe$) خواهد شد. آلومینیم تلوراید نیز بعد از واکنش با اسید سولفوریک، گاز H_2Te (گازی بسیار سمی و قابل اشتعال) که حاوی یون تلوریم است را آزاد می‌کند [۲۰]. این پیش‌ماده‌ها به شدت به اکسیژن حساس بوده و بسیار ناپایدارند، که این موضوع استفاده از آنها را دشوار می‌نماید [۲۱]. هدف از تحقیق حاضر تسهیل فرآیند تولید نقاط کوانتومی تلورید روی با استفاده از پیش ماده‌ای است که مقاوم در مقابل اکسایش باشد. به این منظور در اینجا از سدیم تلوریت (Na_2TeO_3) به عنوان پیش‌ماده تامین کننده یون تلوریم استفاده شده است که انتظار می‌رود بتوان از آن بطور مستقیم در تولید نقاط کوانتومی تلورید روی استفاده و فرآیند تولید نقاط کوانتومی را تسهیل نمود. آنگونه که ما اطلاع داریم در این پژوهش برای اولین بار نقاط کوانتومی تلورید روی با استفاده از پیش ماده سدیم تلوریت به روش آبی در حضور عامل مهار کننده تیوگلیکولیک اسید و در یک مرحله سنتز شده و خواص نوری و ریزساختاری آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

موادی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: کلرید روی $ZnCl_2$ (شرکت مرک، ۹۹٪)، سدیم تلوریت Na_2TeO_3 (شرکت آلدریچ، ۹۹٪)، سدیم بوروهیدرید $NaBH_4$ (شرکت مرک،

طبق تعریف موادی که حداقل یکی از ابعاد آنها در مقیاس ۱ الی ۱۰۰ نانومتر باشد، نانومواد خوانده می‌شوند که با توجه به شکل و ابعاد، می‌توان آنها را به سه دسته صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی تقسیم‌بندی نمود. نقاط کوانتومی نانوبلورهای نیم‌رسانای صفر بعدی بوده که اندازه آنها در تمام ابعاد قابل مقایسه و یا کوچک‌تر از شعاع اکسایتون بور ماده نیم‌رسانا می‌باشد [۱]. خصوصیات نوری-فیزیکی نقاط کوانتومی که ناشی از اندازه ذره کوچک آنها است، باعث می‌شود تارفتاری کاملاً متفاوت با مواد نیم‌رسانا در حالت توده‌ای از خود نشان دهند. نکته قابل توجه این است که خصوصیات نوری نقاط کوانتومی با اندازه ذرات، تغییر می‌کند، لذا کنترل اندازه ذرات در این مواد بسیار حائز اهمیت است، چرا که با کاهش اندازه نانوذرات، شکاف انرژی افزایش یافته و طول موج گسیل کاهش می‌یابد. در نتیجه با تغییر اندازه این نانوذرات، می‌توان نشر رنگ در طول موج‌های مختلف را مشاهده کرد [۲]. نقاط کوانتومی می‌توانند ترکیبی از عناصر گروه‌های I-VI، III-V، IV-VI جدول تناوبی باشند. در این میان ترکیبات حاصل از عناصر گروه‌های II و VI به دلیل پتانسیل بالای کاربرد آنها در زمینه ساخت ابزارهای نوری و الکترونیکی مانند سلول‌های خورشیدی [۳]، دیوده‌های نور دهنده [۴]، ترانزیستورهای لایه نازک [۵]، کاتالیزورهای نوری [۶] و نشانگرهای زیستی [۷] بسیار مورد توجه می‌باشند. در این گروه تلورید روی، دارای شکاف انرژی مستقیم با پهنای 2.26 الکترون-ولت و شعاع اکسیتون بور 6.2 نانومتر می‌باشد که این ویژگی، قابلیت نشر در محدوده گسترده‌ای از طیف مرئی (از آبی تا سبز) را برای نانوذرات تلورید روی به ارمغان آورده است [۸]. سنتز کلئیدی نانوذرات نیم‌رسانا را می‌توان به دو دسته کلی آلی-فلزی و آبی تقسیم‌بندی نمود، که معمولاً جهت تولید نقاط کوانتومی از آنها استفاده می‌شود [۹]. بسته به روش سنتز، نانوذرات به دست آمده از نظر شکل، ترکیب و اندازه متفاوت هستند. در روش آلی-فلزی، نقاط کوانتومی از طریق تجزیه حرارتی پیش ماده‌های آلی-فلزی در یک حلال داغ حاصل می‌شوند. نقاط کوانتومی به دست آمده از این روش آب‌گریز بوده، خواص نوری مناسب و توزیع اندازه ذرات باریک دارند. نظر به این که در این روش دما بسیار بالاست ($300-250$ °C)، درجه بلورینگی نقاط کوانتومی بالا خواهد بود [۱۰]. در روش آبی که از آن در انجام این پژوهش استفاده شده است، از آب به عنوان حلال و از مولکول‌های تیول و مرکپتو با گروه‌های عمل‌گر مختلف به عنوان لیگاند یا عامل مهارکننده استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به تیوگلیکولیک اسید (TGA) و ۳-مرکاپتوپروپیونیک اسید (MPA) اشاره کرد [۹]. این مولکول‌ها بر روی سطح نانوذرات نیم‌رسانا قرار می‌گیرند و از بهم چسبیدن و رشد آنها جلوگیری می‌کنند [۱۱]. در مقایسه با سنتز در محلول‌های آلی-فلزی، تولید نقاط کوانتومی در محیط آبی بسیار کم‌هزینه بوده و نتایج آن از تکرارپذیری قابل قبولی برخوردار می‌باشد و در آن نیازی به دماهای بالا

در محدوده 60°C – 200°C انجام شد. بررسی ریخت‌شناسی و اندازه ذرات نمونه تولید شده نیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM-200 FEG صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سازوکار تشکیل نقاط کوانتومی تلورید روی

سنتر نقاط کوانتومی آب‌دوست اغلب بر پایه فرآیند رشد استوالد^۱ استوار بوده و تشکیل نقاط کوانتومی در محلول‌های آبی شامل دو مرحله اصلی جوانه‌زنی و رشد می‌باشد [۲۲]. سازوکار تشکیل نقاط کوانتومی تلورید روی نیز از طریق هسته‌زایی و کنترل رشد هسته‌ها به کمک یک عامل مهارکننده می‌باشد که در اینجا به بررسی آن می‌پردازیم. در ابتدا مخلوطی از مولکول‌های تیول و یون Zn^{2+} در محلول تشکیل می‌شود (واکنش ۱). هنگامی که TeO_3^{2-} را به محتویات بالن سه دهانه اضافه می‌کنیم، TeO_3^{2-} توسط NaBH_4 احیا شده و یون Te^{2-} مورد نیاز برای تولید نقاط کوانتومی تلورید روی آزاد می‌گردد (واکنش ۲). سپس یون تلوریم با یون روی که توسط لایه‌ای از مهارکننده پوشانیده شده، واکنش داده و جوانه‌های تلورید روی را تشکیل می‌دهند (واکنش ۳). در آخر هم با رشد تدریجی هسته‌ها نقاط کوانتومی تلورید روی تشکیل می‌شوند (واکنش ۴).



با استفاده از این سازوکار نقاط کوانتومی تلورید روی بصورت درجا^۲ و بدون هیچگونه مراحل آماده‌سازی قبلی طی یک مرحله تولید شد. نقاط کوانتومی تلورید روی معمولاً در دو مرحله تولید می‌شوند [۱۹، ۲۳]. ابتدا پیش ماده حاوی یون تلوریم از طریق احیا فلز تلوریم و یا ترکیبات آن تولید شده و سپس این پیش‌ماده که بسیار ناپایدار بوده و به سرعت اکسید می‌شود به محلول حاوی یون روی تزریق می‌گردد و سپس از طریق فرآیند جوانه‌زنی و رشد نقاط کوانتومی تلورید روی تولید می‌شود. در مقایسه با روش‌های معمول سنتر نقاط کوانتومی آب‌دوست تلورید روی، روش استفاده شده در این مقاله، با حذف مراحل طولانی و پیچیده تولید پیش ماده حاوی یون تلوریم، به طور چشمگیری فرآیند سنتر این ماده را تسهیل نموده است.

1- Ostwald ripening

2- In-situ

۰.۹۸٪)، سدیم هیدروکسید NaOH (شرکت مرک، ۹۹٪) و تیوگلیکولیک اسید (شرکت مرک، ۹۹٪) با علامت اختصاری (TGA) که به عنوان عامل مهارکننده مورد استفاده قرار گرفت. همچنین در تمام مراحل آزمایش از آب مقطر دوبار تقطیر یون‌زدایی شده برای محلول‌سازی استفاده شده است.

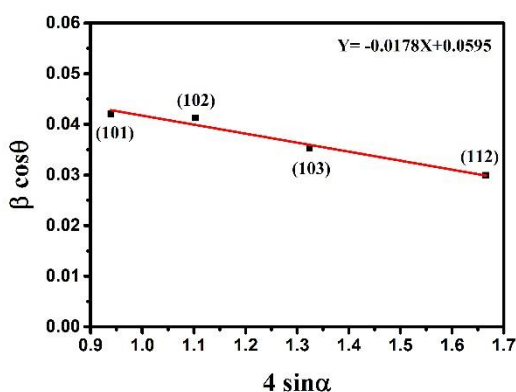
۳-۲- روش کار

برای شروع آزمایش درون یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱ میلی‌مول کلرید روی به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر یون‌زدایی شده اضافه گردید. پس از انحلال کامل مقدار ۰.۱۶ میلی‌لیتر از مهارکننده تیوگلیکولیک اسید در حین هم‌زدن، به محلول کلرید روی اضافه شد. در ادامه با استفاده از محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید، pH محلول در عدد ۶ تنظیم گردید، زیرا بررسی‌ها نشان می‌دهد نقاط کوانتومی تلورید روی پوشانیده شده با تیوگلیکولیک اسید را می‌توان در محیطی با pH بالاتر از ۱۰ و یا در محدوده ۵.۹ تا ۷.۱ تولید کرد [۱۹]. در مرحله بعد محلول واکنش با استفاده از امواج فراصوت و عبور گاز نیتروژن از آن گاززدایی گردید. سپس مقداری اضافی (۰.۱ گرم) از سدیم بوروهیدرید به ظرف واکنش اضافه شد. بعد از برقراری جریان گاز نیتروژن در بالن که به منظور کاستن از اثرات اکسایش انجام می‌گیرد، ۰.۲ میلی‌مول سدیم تلوریت در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و قطره قطره از طریق دکانتر به محلول واکنش اضافه گردید. در این آزمایش نسبت مولی $\text{Zn}^{2+}:\text{TGA}:\text{Te}^{2-}$ به ترتیب در اعداد ۰.۲:۲.۴:۱ تنظیم گردید، زیرا نتایج مطالعات حاکی از آن است که این نسبت مولی برای سنتر نقاط کوانتومی تلورید روی مناسب می‌باشد [۱۹]. بعد از افزودن محلول سدیم تلوریت فام محلول واکنش از حالت بی‌رنگ و شفاف به نارنجی و قهوه‌ای کدر تغییر پیدا کرد. با اضافه‌شدن محلول سدیم تلوریت، به تدریج رسوب قهوه‌ای رنگی در ته ظرف به وجود می‌آید. در مرحله بعد رسوب حاصل توسط سانتریفیوژ جدا شده و بعد از محلول‌سازی مجدد، از آن برای انجام آزمایش‌های نوری و الکتریکی استفاده شد. بخش دیگری از رسوب تولیدی در دمای 80°C خشک شده و سپس از آن برای انجام آزمون پراش پرتو ایکس استفاده گردید.

۳-۲- تجهیزات شناسایی

بررسی خواص نوری نانوذرات تلورید روی مستقیماً پس از سنتر و بدون هیچگونه عملیات اضافی، توسط دستگاه طیف‌سنجی جذب در ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Perkin Elmer UV-Vis و Lambda 20 و دستگاه طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مدل Perkin Elmer LS-55 انجام شد. مطالعه ساختاری نانوذرات سنتر شده به منظور شناسایی فازها و تعیین اندازه بلورک‌ها، توسط دستگاه پراش پرتوی ایکس X'pert Pro-Philips و با استفاده از تابش CuK α

$\sin \theta$ ، $\cos \theta$ و داشتن λ و $A=1$ نمودار ویلیامسون- هال بصورت زیر بدست آمد. بر اساس این نمودار میانگین اندازه بلورکها در حدود ۲ نانومتر محاسبه گردید. با وجود اینکه سنتز نانوبلورها در محیط محلول انجام شده است، نانوذرات تولید شده ممکن است دارای کرنش درونی باشند [۲۵]، در اینجا با توجه به شیب نمودار مقدار میانگین کرنش درونی 0.0089 - به دست می آید. همانگونه که در مراجع معتبر به آن اشاره شده، شیب منفی نمودار نشان می دهد که پهن شدگی ناشی از کرنش شبکه ای بسیار کوچک است [۲۴].



شکل ۲: نمودار ویلیامسون - هال نانوذرات تلورید روی.

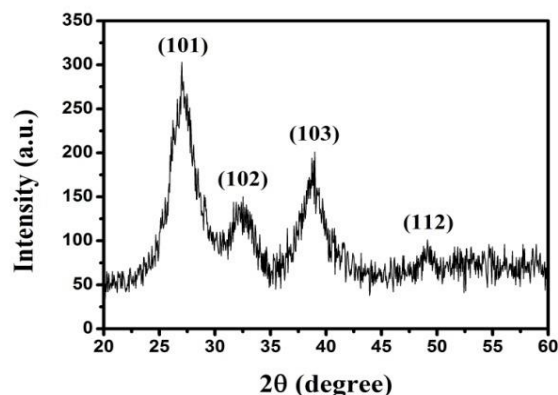
۳-۳-۲- خواص نوری

۳-۳-۱- آزمون طیف سنجی جذب مرئی - فرابنفش

شکل ۳ نمودار جذب نانوذرات تلورید روی را نشان می دهد. مطالعه جذب نور جهت بررسی رفتار نانوبلورکهای نیم رساناها بسیار حائز اهمیت است. مشخصه اصلی نیم رساناها پهنای شکاف انرژی آنهاست که برای محاسبه آن دو روش موجود است. در روش اول می توان با استفاده از طول موج لبه جذب، پهنای شکاف انرژی را محاسبه کرد. از آنجایی که پهنای شکاف انرژی، حداقل فاصله ای است که یک الکترون بعد از برانگیختگی، برای رسیدن به نوار هدایت طی خواهد کرد و حداقل فاصله به معنی کمترین انرژی جذب شده می باشد. پس برای محاسبه پهنای شکاف انرژی، باید کم انرژی ترین قله جذب را جستجو کرد [۲۶]. برای این منظور به کمک نرم افزار اوریجین^۲ به بررسی نمودار جذب نانوذرات تلورید روی پرداخته و اصطلاحاً قله های موجود در نمودار جذب را برازش^۳ می کنیم. به کمک این روش می توان موقعیت دقیق تمامی قله های موجود در نمودار جذب را مشاهده و طول موج لبه جذب شکاف انرژی را بدست آورد. رابطه میان طول موج لبه جذب و پهنای شکاف انرژی مواد نیم رسانا به صورت زیر است [۲۱].

۳-۲- آنالیز فازی

الگوی پراش پرتوی ایکس نانوبلورکهای تلورید روی در حضور عامل مهارکننده در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی پراش نمونه تولید شده صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳) و (۱۱۲) به وضوح مشاهده می گردند و با توجه به تطابق این الگو با کارت استاندارد به شماره ۰۹۶۷-۸۳ از مجموعه اطلاعات JCPDS و تطابق آن با الگوهای شناسایی شده در مراجع معتبر [۲۳، ۱۹]، تشکیل ساختار شش وجهی (ورتزیت) تلورید روی تایید می شود.



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات تلورید روی.

اندازه بلورکها را می توان با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس تخمین زد. برای محاسبه اندازه بلورک باید از روشی استفاده نمود که تاثیر تنش و در نتیجه کرنش شبکه را نیز در محاسبه اندازه بلورک در نظر بگیرد. به همین دلیل به منظور محاسبه اندازه بلورک در نانوذرات فوق از روش ویلیامسون- هال (رابطه ۵) استفاده شد [۲۴].

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4A\epsilon \sin \theta \quad (5)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس (معمولاً لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ می باشد)، D میانگین اندازه نانوبلورکها، A ثابت (معمولاً $A=1$)، ϵ میانگین کرنش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادیان) و θ زاویه براگ می باشد. همان طور که از نوع رابطه مشخص است اگر داده های مربوط به $\beta \cos \theta$ برحسب $4 \sin \theta$ برای تمامی پیکها در الگوی پراش پرتو ایکس در زوایای مختلف، رسم شود باید بر روی یک خط راست واقع شوند که از روی شیب آن می توان کرنش و از روی عرض از مبدا آن می توان اندازه بلورکها را تعیین نمود. چنین خطی به نمودار ویلیامسون- هال موسوم است. به منظور بالا بردن دقت و کاهش خطا در اندازه گیری پهنای قله ها، از نرم افزار زیگما پلات^۱ که یک نرم افزار پیشرفته برای رسم نمودار و برازش منحنی است، استفاده شد. سپس با محاسبه β و همچنین θ .

2- Origin

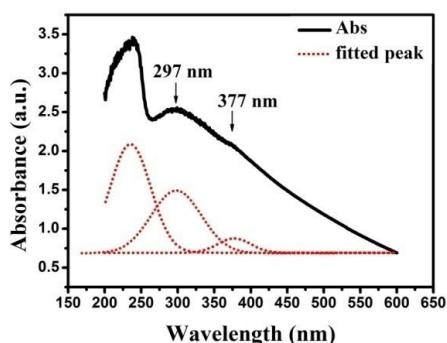
3- Fit

1- Sigma Plot

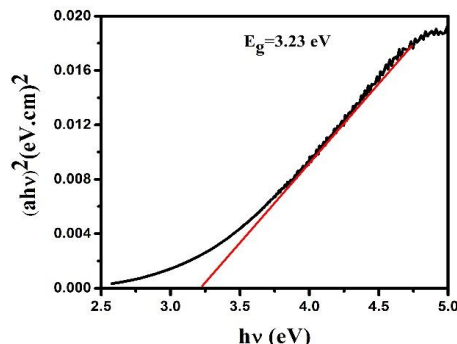
$m_h = 0,116 m_0$ می‌باشد (m_0 جرم سکون الکترون می‌باشد) [۲۸]. در اینجا اندازه ذرات تلورید روی با استفاده از رابطه براس در حدود ۲,۱ نانومتر محاسبه گردید که به نتیجه حاصل از نمودار ویلیامسون-هال بسیار نزدیک بوده و آن را تایید می‌نماید.

۳-۲-۳-۲-۳ آزمون طیف‌سنجی فوتولومینسانس

شکل ۵ طیف فوتولومینسانس نانوذرات تلورید روی را پس از تحریک در طول موج‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نمودار جذب و موقعیت قله‌های جذب، می‌توان حدود طول موج مناسب برای تحریک در طیف‌سنجی فوتولومینسانس را تخمین زد. در اینجا با توجه به موقعیت قله اصلی جذب در ۲۹۷ نانومتر، نمونه توسط سه طول موج نزدیک به آن شامل ۲۵۰، ۲۸۰ و ۳۱۰ نانومتر تحریک گردید. همانطور که مشاهده می‌شود قله‌های نشر بوجود آمده در اثر تحریک با هر سه طول موج، بر هم منطبق بوده و در ۴۰۱ نانومتر قرار دارند که معرف فام بنفش می‌باشد. بیشترین شدت نشر نیز پس از تحریک در طول موج ۲۸۰ نانومتر مشاهده شد که نشان می‌دهد این طول موج مناسب ترین طول موج برای تحریک نانوذرات تلورید روی می‌باشد.



شکل ۳: نمودار جذبی نانوذرات تلورید روی پس از برازش قله های جذب.



شکل ۴: نمودار $(ahv)^2$ برحسب hv برای تعیین پهنای گاف نواری نانوذرات تلورید روی.

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

با توجه به شکل ۳ و قرار دادن $\lambda = 377 \text{ nm}$ (موقعیت لبه جذب) در رابطه (۶) پهنای شکاف انرژی نانوذرات تولیدی $3/28 \text{ eV}$ محاسبه شد. همانطور که مشاهده می‌شود طول موج لبه جذب نانوذرات تولید شده (377 nm) نسبت به تلورید روی در حالت توده (548 nm) به سمت آبی انتقال یافته است که به آن جابجایی آبی^۱ می‌گویند. روش دوم برای محاسبه پهنای شکاف انرژی، استفاده از رابطه معروف تاک^۲ می‌باشد که به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۷]:

$$(ahv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (7)$$

در این رابطه A ثابت، α ضریب جذب، E_g پهنای شکاف انرژی و hv انرژی فوتون فرودی با توجه طیف جذبی نانوذرات تولیدی می‌باشد. همچنین n برای تلورید روی با گاف نواری مستقیم و مجاز برابر با ۱/۲ است. مطابق شکل ۴ پهنای شکاف انرژی نانوذرات تلورید روی را می‌توان از طریق رسم $(ahv)^2$ برحسب hv و برون‌یابی قسمت خطی آن محاسبه کرد.

شکل ۴ نشان می‌دهد، نتایج حاصل از دو روش فوق، تقریباً با هم برابرند و پهنای شکاف انرژی برای نانوذرات تلورید روی در حدود $3,23 \text{ eV}$ به دست آمد. مشاهده می‌شود با کاهش اندازه نانوذرات، پهنای شکاف انرژی از $2,26$ (ماده حجیم) به حدود $3,2$ الکترون ولت (نانوذره) افزایش یافته است که بخوبی اثر اندازه ذرات و محدودیت کوانتومی^۳ را نشان می‌دهد. به دلیل اثر محدودیت کوانتومی با کاهش اندازه نانوذرات، طول موج لبه جذب کاهش و پهنای شکاف انرژی افزایش می‌یابد که خود دلالت بر فاصله یافتن ترازهای انرژی از یکدیگر دارد و همانند آن است که ذره در جعبه کوچک تری محبوس شده باشد. با توجه به ارتباط بین اندازه نانوذرات و پهنای شکاف انرژی آنها، می‌توان با استفاده از داده‌های نوری جذب، حدود اندازه نانوذرات را تخمین زد. برای این منظور از رابطه براس^۴ (رابطه ۸)، استفاده می‌شود [۲۵].

$$\Delta E_g = E_g^{\text{nano}} - E_g^{\text{bulk}} = \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (8)$$

در این رابطه E_g^{nano} شکاف انرژی نانوذره، E_g^{bulk} شکاف انرژی ماده در حالت توده‌ای، h ثابت پلانک، R شعاع نانوذره و m_e^* جرم موثر الکترون و m_h^* جرم موثر حفره می‌باشد. جرم موثر الکترون و حفره در بلور تلورید روی به ترتیب $m_e = 0,801 m_0$ و

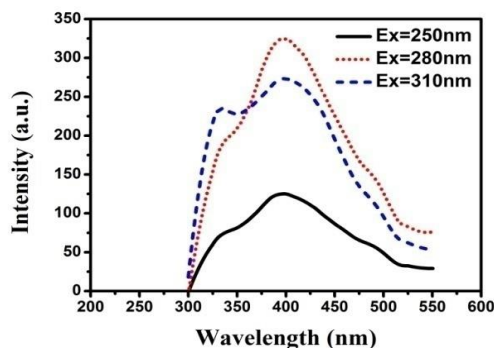
- 1- Blue shift
- 2- Tuac equation
- 3- Quantum confinement effect
- 4- Brus equation

خورشیدی گنجانده. این امر منجر به کاهش لایه‌های تشکیل دهنده سلول خورشیدی شده و در نتیجه باعث کاهش ضخامت، کاهش قیمت و افزایش بازده آنها می‌شود [۳۰].

۳-۴- میکروسکوپ الکترونی عبوری

جهت تعیین اندازه و بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات تلورید روی از آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد که نتایج آن در شکل ۶ نمایش داده شده است. این آزمون نشان می‌دهد که شکل نانوذرات تهیه شده در حضور عامل مهارکننده تیوگلیکولیک اسید، تقریباً کروی بوده و ریزساختار نسبتاً یکنواختی دارند. با دقت بیشتر در تصاویر به منظور تخمین اندازه نانوذرات تلورید روی مشخص شد برخی از نانوذرات نشان داده شده در تصاویر میکروسکوپی، در حقیقت توده‌هایی متشکل از چندین ذره می‌باشند که دستگاه قادر به تفکیک ذرات اولیه تشکیل دهنده آنها نبوده است. بعنوان مثال می‌توان به توده ذراتی که درون مستطیل کوچک بزرگ‌نمایی شده اشاره کرد. همانگونه که مشاهده می‌شود توده درون مستطیل در حقیقت متشکل از ذرات اولیه با ابعادی در حدود ۲٫۶ تا ۳٫۲ نانومتر می‌باشد (شکل ۶ چپ). با بررسی نقاط مختلف تصویر میکروسکوپی، اندازه نانوذرات تلورید روی در محدوده ۲٫۶-۹ نانومتر بدست می‌آید که نشان‌دهنده عملکرد مناسب عامل مهارکننده در کنترل هسته‌زایی و رشد ذرات می‌باشد. در این توزیع اندازه نه چندان وسیع، وجود ذراتی با ابعاد ۲٫۶ نانومتر، بخوبی نتایج حاصل از نمودار ویلیامسون-هال و همچنین رابطه براس را تایید می‌کند. از طرفی به دلیل بس بلورین بودن بعضی نانوذرات همواره انتظار می‌رود متوسط اندازه آنها در تصاویر میکروسکوپی از متوسط اندازه نانوبلورک‌ها که با استفاده از نتایج پراش پرتوی ایکس به دست می‌آید بزرگ‌تر باشد که این امر وجود ذراتی تا ۹ نانومتر در تصاویر میکروسکوپی را توجیه می‌نماید.

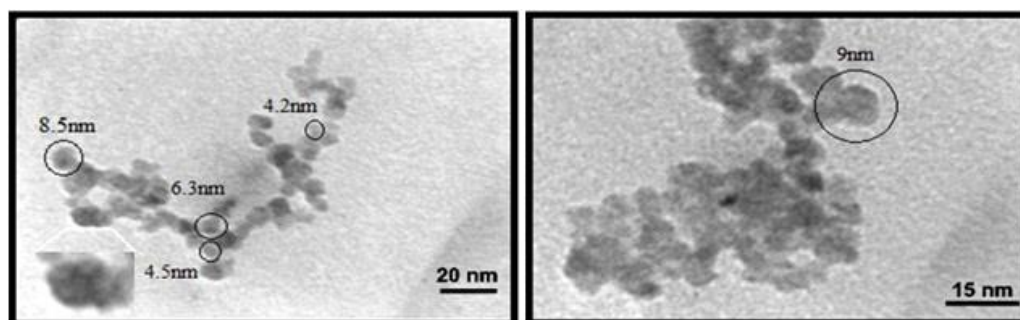
1- Stokes shift



شکل ۵: طیف نشر نانوذرات تلورید روی.

از آنجایی که طول موج نشر بوجود آمده (۴۰۱ nm) به طول موج لبه جذب شکاف انرژی (۳۷۷nm) بسیار نزدیک می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که قله نشر بوجود آمده ناشی از بازگشت الکترون‌ها به نوار ظرفیت و عبور آنها از شکاف انرژی (تابش لبه باند) می‌باشد. طول موج نشر در بیشتر مواقع بزرگتر از طول موج لبه جذب می‌باشد. زیرا بخشی از بازترکیب الکترون و حفره‌ها بصورت غیرتابشی و از طریق تابش گرمایی اتفاق می‌افتد. در اینجا نیز طول موج نشر نسبت به طول موج لبه جذب به میزان ۲۴ نانومتر افزایش یافته است که به خوبی انرژی شیفته استوکس^۱ نانوذرات تلورید روی را نشان می‌دهد [۲۹].

طول موج نشر نقاط کوانتومی نیم‌رسانا به سادگی با تغییر اندازه آنها قابل تغییر بوده و می‌توانند فام‌های متنوعی را تولید کنند. از اینرو این نانوذرات جایگزین مواد نیم‌رسانای میکروساختار شده‌اند که تنها یک طول موج خاص را نشر می‌کنند و دسته جدیدی از دیوده‌های نوتاب مبتنی بر نقاط کوانتومی نیم‌رسانا (QD-LEDs) را شکل داده‌اند [۳۰]. در اینجا نیز مشاهده می‌شود که طول موج نشر نقاط کوانتومی تلورید روی نسبت به حالت توده‌ای بطور چشمگیری کاهش پیدا کرده است، که این امر توانایی این ماده برای نشر فام‌های مختلف از سبز تا بنفش را نشان می‌دهد. همچنین با استفاده از این ویژگی نقاط کوانتومی، می‌توان ذراتی با شکاف انرژی متفاوت را درون یک سلول



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات تلورید روی.

۴- نتیجه گیری

انتقال یافته است که به خوبی اثر محدودیت کوانتومی را نشان می‌دهد. نتایج آزمون طیف‌سنجی جذبی حاکی از آن است که نقاط کوانتومی تولید شده در دمای اتاق دارای شکاف انرژی به پهنای ۳,۲ الکترون ولت بوده که نسبت به شکاف انرژی توده تلورید روی افزایش یافته است. همچنین میانگین اندازه نانوذرات توسط رابطه براس در حدود ۲,۱ نانومتر تخمین زده شد که به نتایج حاصل از رابطه ویلیامسون حال بسیار نزدیک می‌باشد. نتایج آزمون طیف‌سنجی فوتولومینسانس نشان‌دهنده نشر نور با طول موج ۴۰۱ نانومتر توسط نمونه است که به ناحیه بنفش تعلق دارد، از این رو می‌توان از نقاط کوانتومی تلورید روی تولید شده در کاربردهایی مانند مانند LED ها و سلول‌های خورشیدی استفاده کرد. آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز نشان داد که شکل نقاط کوانتومی سنتر شده تا حدودی کروی بوده و اندازه ذرات آنها در محدوده ۹-۲,۶ نانومتر است که بیانگر توانایی عامل مهارکننده در کنترل رشد ذرات و جلوگیری از ایجاد تجمع آنها می‌باشد.

در این تحقیق، نقاط کوانتومی تلورید روی به روش آبی، در حضور عامل مهارکننده تیوگلیکولیک اسید و برای اولین بار با استفاده از سدیم تلوریت به عنوان منبع تامین‌کننده یون تلوریم، به صورت درجا و در یک مرحله سنتر شد و خواص نوری و ریزساختار نانوبلورک‌های نهایی مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از سدیم تلوریت به عنوان پیش ماده، منجر به حذف مراحل معمول و پیچیده تولید پیش‌ماده حاوی یون تلوریم و در نتیجه تسهیل فرآیند تولید نقاط کوانتومی تلورید روی گردید. بررسی فازی نمونه تولید شده، سنتر موفق نانوبلورهای تلورید روی با ساختار ورتزیت را تایید نمود و با استفاده از رابطه ویلیامسون- حال میانگین اندازه بلورک‌ها در حدود ۲ نانومتر تخمین زده شد. شیب منفی نمودار ویلیامسون- حال نیز میزان بسیار ناچیز کرنش شبکه‌ای را بیان می‌کند. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی نوری نشان داد که با کوچک شدن اندازه ذرات به حدود چند نانومتر، لبه جذب نانوذرات نسبت به حالت توده تلورید روی به سمت آبی

۵- مراجع

1. W. A. Goddard, D. Brenner, S. E. Lyshevski, G. J. Iafrate, Handbook of nanoscience, engineering, and technology, third edition, CRC Press, 2012, 378.
2. C. C. Yang, Y. W. Mai, size dependent absorption of CdX (X=S, Se, Te) quantum dots. *Chem. Phys. Lett.* 535(2012), 91-93.
3. J. Wang, I. Mora-Sero, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong, J. Bisquert, Core/shell colloidal quantum dot exciplex states for the development of highly efficient quantum dot sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 135(2013), 15913-15922.
4. C. Zhou, J. Song, L. Zhou, L. Zhong, J. Liu, Y. Qi, Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn²⁺-doped ZnS quantum dots. *J. Lumin.* 158(2015), 176-180.
5. M. S. Kang, A. Sahu, D. J. Norris, C. D. Frisbie, Size dependent electron transport in cdse nanocrystal. *Thin Film.* 10(2010), 3727-3732.
6. K. K. Haldar, G. Sinha, J. Lahtinen, A. Patra, Hybrid colloidal Au-CdSe pentapod heterostructures synthesis and their photocatalytic properties. *ACS Appl. Mater. Interf.* 4(2012), 6266-6272.
7. J. Luo, H. Bai, P. Yang, J. Cai, One-pot aqueous synthesis of germanium-doped cadmium sulfide quantum dots as fluorescent probes for cell imaging. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 34(2015), 1-7.
8. J. Zhang, K. Sun, A. Kumbhar, J. Fang, Shape control of znte nanocrystal growth in organic solution. *J. Phys. Chem. C*, 112(2008), 5454-5458.
9. V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmuller, Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. *Chem. Soc. Rev.* 42(2013), 2905-2929.
10. A. Merkoci, Biosensing using nanomaterials. Wiley, New Jersey, 2009.
11. D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev.* 110(2010), 389-458.
12. S. Ghaderi, Development of fluorescent nanoparticles quantum dots for biomedical application, Ph.D thesis, University College London, 2012.
13. J. Bang, J. Park, J. H. Lee, N. Won, J. Nam, J. Lim, B. Y. Chang, H. J. Lee, B. Chon, J. Shin, J. B. Park, J. H. Choi, K. Cho, S. M. Park, T. Joo, S. Kim, ZnTe/ZnSe (Core/Shell) Type II quantum dots: Their optical and photovoltaic properties. *Chem. Mater.* 22(2010), 233-240.
14. E. Groeneveld, S. van Berkum, A. Meijerink, C. de Mello Doneg'a, Growth and stability of ZnTe magic size nanocrystals. *Small.* 7(2011), 1247-1256.
15. S. M. Fairclough, E. J. Tyrrell, D. M. Graham, P. J. B. Lunt, S. J. O. Hardman, A. Pietzsch, F. Hennies, J. Moghal, W. R. Flavell, A. A. R. Watt, J. M. Smith, Growth and characterization of strained and alloyed type II ZnTe/ZnSe Core-Shell nanocrystals. *J. Phys. Chem. C.* 116(2012), 26898-26907.
16. R. Mahadevu, A. R. Yelameli, B. Panigrahy, A. Pandey, controlling light absorption in charge-separating Core/Shell semiconductor nanocrystals. *ACS Nano.* 7(2013), 11055-11063.
17. Ch. Lincheneau, M. Amelia, M. Oszajca, A. Boccia, F. D'Orazi, M. Madrigale, R. Zanoni, R. Mazzaro, L. Ortolani, V. Morandi, S. Silvi, K. Szaciłowski, A. Credi, Synthesis and properties of ZnTe and ZnTe/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals. *J. Mater. Chem. C.* 2(2014), 2886.
18. D. K. Dwivedi, D. Shankar, M. Dubey, Synthesis, characterization and electrical properties of znte nanoparticlles. *J. Ovonic Res.* 5(2009), 35-41.
19. S. Xu, C. Wang, Q. Xu, H. Zhang, R. Li, H. Shao, W. Lei,

- Y. Cui, Key roles of solution pH and ligands in the synthesis of aqueous ZnTe nanoparticles. *J. Chem. Mater.* 22(2010), 5838-5844.
20. M. Q. Dai, W. Zheng, Z. Huang, L. Y. Yung, Aqueous phase synthesis of widely tunable photoluminescence emission CdTe/CdS core/shell quantum dots under a totally ambient atmosphere. *J. Mater. Chem.* 22(2012), 16336-16345.
21. J. Duan, L. Song, J. Zhan, One pot synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by microwave irradiation reduction and their Hg²⁺-sensitive properties. *Nano Res.* 2(2009), 61-68.
22. P. M. Allen, Semiconductor nanocrystals: Synthesis, mechanisms of formation, and applications in Biology, Ph.D thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
23. S. Ghosh, D. Ghosh, P. K. Bag, S. C. Bhattacharya A. Saha, Aqueous synthesis of ZnTe/dendrimer nanocomposites and their antimicrobial activity: implications in therapeutics. *Nanoscale.* 3(2011), 1139-1148.
24. C. P. Shah, M. Rath, M. Kumar, P. N. Bajaj, Precursor concentration and temperature controlled formation of polyvinyl alcohol-capped CdSe-quantum dots. *Beilstein J. Nanotechnol.* 1(2010), 119-127.
25. A. Ehsanbakhsh, A. Nourmohammadi, S. M. H. Feiz, CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals green synthesis using phosphine-free materials and investigation of their optical properties. *J. Color. Sci. Tech.* 9(2015), 45-51.
26. S. A. Kane, Spectroscopy & quantum dots, Haverford College, 2011, 4.
27. F. Ashrafi, M. H. Feiz, H. R. Fallah, M. H. Yousefi, M. H. Shivaee, Physical investigation of ZnSe QDs synthesized by polyol method at 200 C. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 4(2014), 1880-1886.
28. A. Rubio-Ponce, D. Olguín, I. Hernández-Calderón, Calculation of the effective masses of II-VI semiconductor compounds. *Superficies y Vacío.* 16(2003), 26-28.
29. K. D. Sattler, Handbook of nanophysics: Nanoparticles and quantum dots, Taylor & Francis Group, 2011, 7-16.
30. Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P.H. Holloway, L. Qian, High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures. *Nat. Photonics.* 9(2015), 259-266.