

سنتز نقاط کوانتومی هسته - پوسته CdTe/ZnS و ZnSe, CdS, CdSe به روش هم‌رسوبی

حسین شیرزاده درابی^۱، مهدی شفیعی آفرانی^{۲*}، امیرمسعود اعرابی^۳، داود محبی کلهری^۴

۱- کارشناس ارشد، پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۸۴۵

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۸۴۵

۳- استادیار، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۸۴۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۸/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۶/۴

چکیده

در این پژوهش، سنتز نقاط کوانتومی CdTe و نقاط کوانتومی هسته CdTe و پوسته ZnS, CdS, CdSe و ZnSe به روش هم‌رسوبی انجام شد. در این راستا ابتدا هسته CdTe سنتز و اثر زمان تقطیر برگشتی یک تا هفت ساعت بر خواص نورتایی، گاف نواری، ساختار و ریزساختار آن بررسی گردید. نتایج نشان داد که زمان تقطیر برگشتی به مدت یک ساعت به تشکیل هسته CdTe با میانگین اندازه ذرات چهار نانومتر، نشر با طول موج ۵۵۵ نانومتر و گاف نواری ۲,۲۵ الکترون ولت منجر می‌شود. همچنین، افزایش زمان تقطیر برگشتی به بزرگ شدن ذرات، جابجایی نشر به سمت طول موج‌های بلندتر و کاهش گاف نواری منجر می‌گردد. سپس پوسته‌های گوناگون سولفید روی، سلنید روی، سولفید کادمیم و سلنید کادمیم به طور جداگانه روی هسته CdTe به صورت درجا سنتز شد. تشکیل پوسته سبب جابجایی نشر به سوی نشر قرمز با طول موج ۵۹۱ نانومتر و کاهش گاف نواری تا ۲,۱۵ الکترون ولت شد.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی، ساختار پوسته هسته، نورتایی، تلورید کادمیم.

Co-precipitation Synthesis of CdTe/ ZnS, ZnSe, CdS and CdSe Core-Shell Quantum Dots

H. Shirzadeh Derabi¹, M. Shafiee Afarani^{2*}, A. M. Arabi³, D. Mohebbi-Kalhari⁴

1- Institute of Nanotechnology, University of Sistan and Baluchestan, P. O. Box: 9816745845, Zahedan, Iran

2- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, P. O. Box: 9816745845, Zahedan, Iran

3- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

4- Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, P. O. Box: 9816745845, Zahedan, Iran

Received: 19-11-2018

Accepted: 05-01-2019

Available online: 26-08-2019

Abstract

In the present work CdTe/ ZnS, ZnSe, CdS, CdSe core-shell quantum dots were synthesized via co-precipitation route. The effect of reflux intervals from 1 to 7 hours, on the CdTe cores' characteristics such as: photoluminescence properties, band gap, structure, and microstructure were studied. Results showed that synthesis with the reflux time of 1 hour led to proper CdTe core with the size of about 4nm, emission wavelength of 555 nm, and band gap of 2.25 eV. More reflux time caused to particle size enlargement, emission shift to higher wavelength values, and band gap decrease. Moreover, ZnS, ZnSe, CdS, and CdSe shells were in-situ synthesized on the CdTe cores. Formation of these shells led to emission red shift with the wavelength up to 591 nm and band gap decrease to 2.15 eV. J. Color Sci. Tech. 13(2019), 89-98©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Quantum dots, Core-shell, Photoluminescence, CdTe.

۱- مقدمه

فوتولومینسنس کمتر از ۴٪ دارند. بازده کوانتومی بالاتر برای نقاط کوانتومی نوع دوم را می‌توان با یک پوسته نازک‌تر برای روی هم افتادن حامل‌های تابع موج به دست آورد [۱۹].

هدف اصلی پژوهش حاضر، سنتز نقاط کوانتومی CdTe به عنوان هسته با روش هم‌رسوبی و بررسی خواص نورتایی، گاف نواری، ساختار و ریزساختار آن می‌باشد. همچنین، امکان‌پذیری سنتز پوسته‌های CdS، ZnSe، ZnS و CdSe به طور جداگانه روی این هسته انجام و خواص نورتایی هسته پوسته‌های به دست آمده، بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه‌ای که در این پژوهش به کار رفت عبارتند از: کلرید کادمیم آبدار ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)، کلرید روی (ZnCl_2 , Merck)، دی اکسید تلوریم (TeO_2 , Merck)، دی اکسید سلنیم (SeO_2 , Merck)، سولفید سدیم آبدار ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Acros)، بوروهیدرید سدیم (NaBH_4 , Merck)، اسید ۲-مرکاپتوپروپوئینیک ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$, Merck) و هیدروکسید سدیم (NaOH , دکتر مجلی).

۲-۲- روش کار

۲-۱-۲- سنتز هسته نقطه کوانتومی کادمیم تلورید

به منظور سنتز نقاط کوانتومی تلورید کادمیم، از روش هم‌رسوبی استفاده شد. ابتدا دو محلول حاوی یون‌های کادمیم و تلوریم تهیه گردید: برای تهیه محلول (الف) مقدار ۰,۲۲۸۴ گرم کلرید کادمیم در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه درون بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری حل شد. جهت کنترل اندازه ذرات، ۰,۱۵ میلی‌لیتر اسید ۲-مرکاپتوپروپوئینیک به عنوان اصلاح کننده سطحی به محلول به دست آمده اضافه شد و با افزودن تدریجی محلول هیدروکسید سدیم pH محلول تا ۱۱,۳ تنظیم گردیده و به مدت ۹۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن هم‌زده شد. جهت تهیه محلول (ب) مقدار ۰,۱۵۹ گرم دی‌اکسید تلوریم به ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه درون بشر ۱۰ میلی‌لیتری اضافه شد. سپس به منظور احیا دی‌اکسید تلوریم و بررسی اثر نوع احیاکننده، به مقدار ۰,۱ گرم، یکی از احیاکننده‌های بوروهیدرید سدیم، اسید اسکوربیک و یا سترات سدیم به آن افزوده شد و تحت هم‌زدن قرار گرفت. در نهایت، محلول شماره ۲ به صورت ناگهانی با محلول اول درون بالن سه دهانه تحت هم‌زدن، مخلوط گردید و تحت تقطیر برگشتی در زمان‌های مختلف و دمای 100°C نگهداری شد تا یک سوسپانسیون کلوییدی زرد رنگی به دست آید. از سوسپانسیون کلوییدی تشکیل شده جهت ارزیابی شدت و طول موج نشر، جذب و گاف نوار نمونه‌ها استفاده شد. به منظور تهیه نمونه برای بررسی‌های ساختاری و ریزساختاری، سوسپانسیون مذکور با استن و

اخیرا نانوذرات نیمه‌هادی مانند CdSe و ZnO ، TiO_2 جهت دکوره کردن نانوتیوب کربنی یا نانوصفحات گرافن استفاده شده‌اند تا نانومواد پایه کربنی با خواص نوری و فوتولتاییک مطلوب به دست آیند [۲، ۱۰]. سلنید کادمیم از خانواده نیمه‌هادی‌هایی است که مقادیرگاف نواری توده و نقطه کوانتومی آن به ترتیب ۱,۷ و ۲,۹ الکترون ولت گزارش شده است. هنگامی که این ماده در معرض تابشی با طول موج کمتر یا برابر ۷۳۰ نانومتر قرار می‌گیرد، الکترون‌های نوار ظرفیت آن به راحتی به نوار هدایت منتقل می‌گردند. همچنین، رفتار فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهد. این امر از تولید سریع جفت‌های الکترون-حفره در اثر تهییج نوری و پتانسیل کاهنده منفی شدید الکترون‌های تهییج شده ناشی می‌شود [۴، ۳].

کوچک بودن قطر ذرات نقاط کوانتومی سبب می‌شود نسبت اتم‌های سطح به اتم‌های محدود شده داخل هسته زیاد باشد. این امر باعث تسلط یافتن خواص اتم‌های سطح بر خواص کل ذره می‌شود. اتم‌های سطحی دارای ویژگی شیمیایی متفاوتی از اتم‌های هسته هستند که ناشی از پایان یافتن شبکه نیمه‌هادی در سطح نقاط کوانتومی است. اتم‌های سطح نقاط کوانتومی که غیرفعال نشده‌اند، دارای پیوندهای شکسته هستند و باعث جذب یا واکنش با مولکول‌های آلی، اکسیژن و لایه‌های نیمه‌هادی می‌شوند. این امر اثرات خاصی بر خواص نوری نقاط کوانتومی با اتصال به این محل‌های آزاد در پی دارد. اتم‌های سطحی را می‌توان توسط پوسته‌های معدنی مانند CdSe ، ZnS و مانند آن کاملاً غیرفعال نمود [۵]. نقاط کوانتومی هسته/پوسته خواص جذاب و جدیدی را از هر دو منظر تئوری و تجربی ایجاد می‌کنند. پوشش دادن نانوبلورها توسط مواد معدنی با گاف نوار بزرگ‌تر، سبب بهبود بازده کوانتومی فوتولومینسانس، با جلوگیری از بازترکیبی محل‌های غیر تابشی، توسط سطح غیرفعال (اثرناپذیر) می‌شود. ذرات غیرفعال شده با ساختار پوسته معدنی، پایدارتر از نقاط غیرفعال شده آلی هستند [۶].

در مورد سنتز نقاط کوانتومی CdTe پژوهش‌های متعددی گزارش شده است [۱۸-۱۷]. نقاط کوانتومی CdTe زمانی اثر حبس کوانتومی را تجربه می‌کنند که قطر ذرات آنها کمتر از ۷,۳ nm باشد [۵]. مشابه سایر نقاط کوانتومی، بازده کوانتومی نقاط کوانتومی با هسته CdTe ممکن است توسط یک پوسته با گاف پهن‌تر، مانند CdS و ZnTe افزایش یابد [۱۹]. در نقاط کوانتومی CdTe/CdSe، حفره در نزدیکی مرکز CdTe تشکیل می‌شود، در حالی که الکترون به سمت پوسته CdSe منتقل شده است. این موضوع در کاربردهایی مانند سلول‌های فوتولتاییک و ترانزیستورهای نوری بسیار با اهمیت است [۱۹]. نقاط کوانتومی نوع دوم CdTe/CdSe بازده کوانتومی

Elmer مدل Spectrum One جهت بررسی پیوندهای شیمیایی استفاده گردید. بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت LEO مدل 1445VP و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شرکت Philips مدل CM30 با ولتاژ شتاب‌دهی ۱۵۰ kV صورت گرفت. توپوگرافی سطح با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت شرکت آرا پژوهش مدل Advance 0101/A بررسی گردید. بررسی توزیع اندازه ذرات به روش تفرق نور پویا با استفاده از دستگاه DLS مدل Nano ZEN 3600 (red badge) ساخت شرکت Malvern انجام شد. طیف نشری نمونه‌ها توسط دستگاه فوتولومینسانس (PL) مدل LS 55 ساخت شرکت PerkinElmer تحت تابش تهییج ۳۶۰ nm به دست آمد. دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV-vis) ساخت شرکت PerkinElmer مدل Lambda 25 جهت طیف‌سنجی جذبی به کار رفت. گاف نواری ذرات بر اساس روش تایوک^۱ و همکارانش با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب hv محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتر هسته CdTe

مشاهدات تجربی نشان داد که هسته‌های سنتر شده با زمان‌های تقطیر برگشتی یک تا هفت ساعت از خود، تابش سبز تا نارنجی نشر می‌دهند. شکل ۱ تصاویر سوسپانسیون کلوتیدی الف) هسته‌های CdTe زیر نور مرئی، ب) و ج) به ترتیب هسته‌های سنتر شده با زمان‌های تقطیر برگشتی یک و هفت ساعت تحت تابش فرابنفش را نشان می‌دهد. طیف‌های فوتولومینسانس این هسته‌ها در شکل ۲ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد با افزایش زمان تقطیر برگشتی، جابجایی قله‌های نشر از ۵۵۵ به ۶۰۸ نانومتر رخ داده است. این امر به بزرگ شدن ذرات نسبت داده می‌شود.

1- Tauc

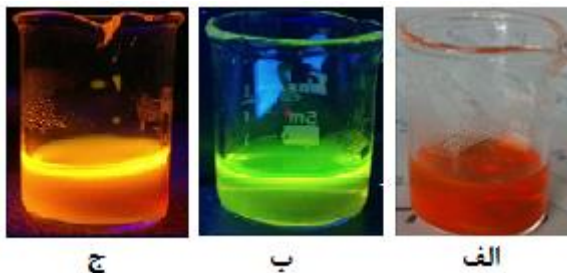
آب شستشو داده شده و رسوب به دست آمده در خشک‌کن الکتریکی در دمای ۷۰ °C به مدت یک ساعت خشک شد.

۲-۲- سنتر پوسته‌های نقاط کوانتومی

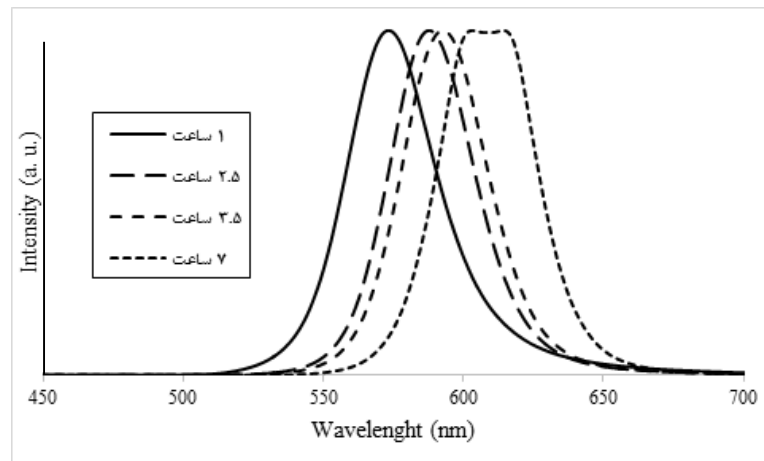
جهت سنتر در جای پوسته‌های مختلف بر هسته‌ی CdTe دو نوع محلول حاوی کاتیون‌های Zn^{2+}/Cd^{2+} و آنیون‌های S^{2-}/Se^{2-} تهیه گردید. ابتدا محلول حاوی کاتیون‌های روی یا کادمیم که محلول (ج) یا (د) نامیده می‌شود، تهیه گردید. بدین منظور در یک بالن سه دهانه، ۰٫۰۶۸۱ گرم روی کلراید برای محلول (ج) (یا ۰٫۱۱۴۲ کلراید کادمیم برای محلول (د)) در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۰٫۱۵ میلی‌لیتر اسید ۲-مرکاپتوپروپیونیک به عنوان اصلاح‌کننده سطحی به محلول به دست آمده اضافه شد و با افزودن تدریجی محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) pH محلول تا ۶ تنظیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن هم‌زده شد. برای تهیه محلول‌های شفاف حاوی آنیون‌های گوگرد یا سلنیم S^{2-}/Se^{2-} که محلول (ه) یا (و) نامیده می‌شود، نیز ۰٫۰۳۹۰ گرم سولفید سدیم برای محلول (ه) (یا ۰٫۰۵۵۵ گرم اکسید سلنیم برای محلول (و)) در ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه درون بشر ۱۰ میلی‌لیتری حل شد. در تهیه محلول (و) ۰٫۱ گرم احیاکننده بوروهیدرید سدیم به محلول اضافه و هم‌زده شد. در پایان، محلول‌های (ج) و (ه) برای تشکیل لایه ZnS، محلول‌های (ج) و (و) برای تشکیل لایه ZnSe، محلول‌های (د) و (ه) برای تشکیل لایه CdS و محلول‌های (د) و (و) برای تشکیل لایه CdSe درون یک بالن سه دهانه حاوی ۵۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون کلوتیدی هسته CdTe ریخته شد و تحت شرایط تقطیر برگشتی در دمای ۱۰۰ °C به مدت یک ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد.

۳-۲- روش دستگاهی

بررسی‌های ساختاری با استفاده از دستگاه پراش پرتو X (XRD) ساخت شرکت Bruker مدل Advance D8 انجام شد. از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیرقرمز (FT-IR) ساخت شرکت Perkin-



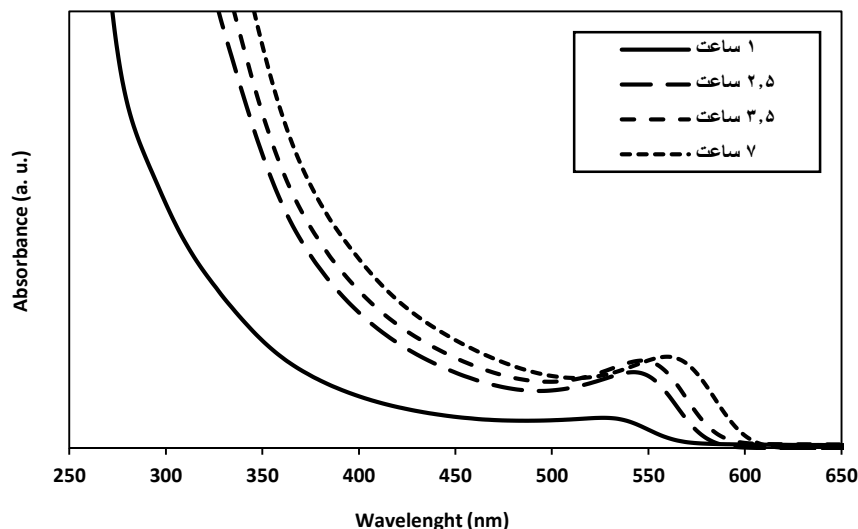
شکل ۱: تصاویر سوسپانسیون کلوتیدی الف) هسته‌های CdTe زیر نور مرئی، ب) و ج) به ترتیب هسته‌های سنتر شده با زمان‌های تقطیر برگشتی یک و هفت ساعت تحت تابش فرابنفش.



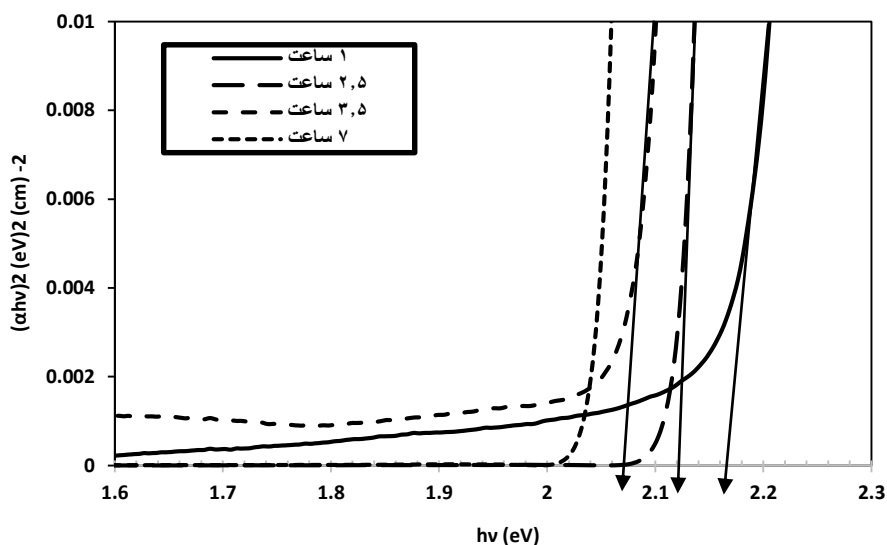
شکل ۲: نمودارهای نشر فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان‌های تقطیر برگشتی ۱، ۲،۵، ۳،۵ و ۷ ساعت.

هسته‌های سنتز شده بدون کلسینه‌کردن و نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۲۰۰ °C و ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه سنتز شده و بدون کلسینه‌کردن (شکل ۵ الف) و نیز نمونه کلسینه‌شده در دمای ۲۰۰ °C (شکل ۵ ب) هیچ فاز بلوری تشکیل نشده است؛ اما افزایش دمای کلسینه‌کردن تا ۵۰۰ °C باعث ظهور فاز CdTe (کارت استاندارد شماره ۰۹۴۱-۰۴۱-۰۰) شده است (شکل ۵ ج). پهن بودن قله‌ها بر تشکیل بلورک‌های بسیار ریز با میانگین اندازه ۱۴ نانومتر دارد که کمی از محدوده کوانتومی خارج شده است. به عبارت دیگر، ذرات اولیه بسیار ریز بوده است که عملیات حرارتی در این دمای پایین، منجر به رشد آن‌ها به مقادیر بالای ده نانومتری شده است.

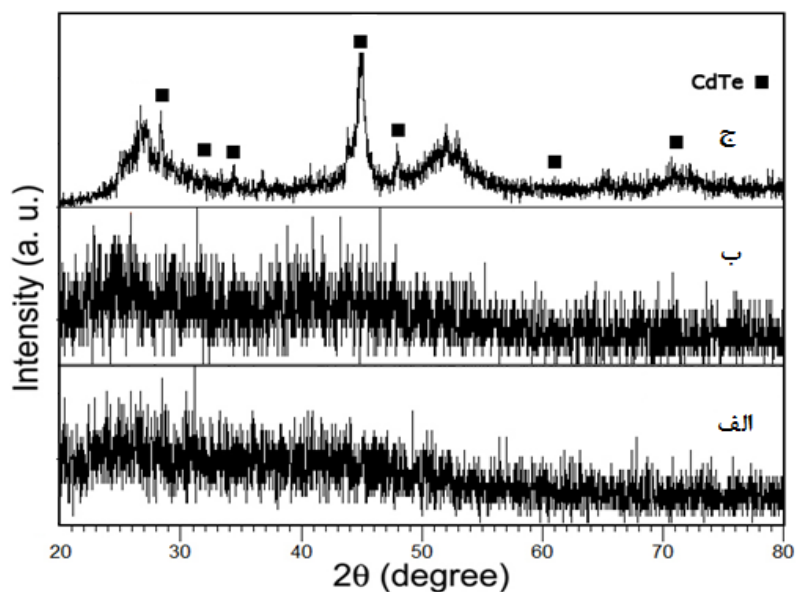
شکل ۳ طیف‌های مرئی-فرابنفش (UV-Vis) هسته‌های سنتز شده با زمان‌های تقطیر برگشتی یک تا هفت ساعت را نشان می‌دهد. براساس داده‌های این طیف‌ها و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ (شکل ۴) گاف نواری نمونه‌های سنتز شده با زمان‌های تقطیر برگشتی ۱، ۲،۵، ۳،۵ و ۷ ساعت به ترتیب برابر ۲،۰۷، ۲،۱۲، ۲،۲۵ و ۲،۰۳ الکترون ولت به دست آمد. مقایسه این داده‌ها با گاف نواری نمونه CdTe توده (۱،۴۴ الکترون ولت) بیانگر آن است که کاهش زمان تقطیر برگشتی به شکافت نوار کمتر، گاف نواری بیشتر و تشکیل ذرات در مقیاس نقطه کوانتومی منجر شده است. از این‌رو زمان تقطیر برگشتی یک ساعت به عنوان زمان مناسب انتخاب و سایر آزمایش‌ها روی هسته‌های سنتز شده با این زمان تقطیر برگشتی انجام شد. شکل ۵ الف تا ج به ترتیب الگوهای پراش پرتو X



شکل ۳: نمودار طیف‌سنجی جذبی نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان‌های تقطیر برگشتی ۱، ۲،۵، ۳،۵ و ۷ ساعت.



شکل ۴: نمودار گاف نوار نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان‌های تقطیر برگشتی ۱، ۲٫۵، ۳٫۵ و ۷ ساعت.



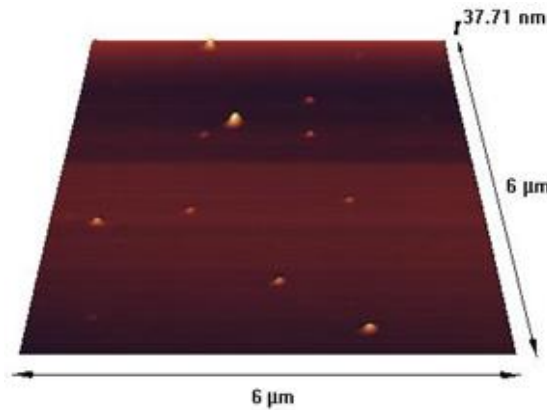
شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت (الف) بدون کلسینه‌کردن، کلسینه‌شده در دماهای (ب) ۲۰۰°C و (ج) ۵۰۰°C.

ریز و فعال به شدت کلوخه‌ای، متراکم و کروی شکل هستند. این توده‌ها از نقاط کوانتومی CdTe تشکیل شده‌اند. با توجه به کوچک بودن ابعاد نقاط کوانتومی، تصویر مناسبی توسط میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، جهت نمایش نقاط کوانتومی CdTe حاصل نمی‌شود. بنابراین برای درک بهتر ماهیت نقاط کوانتومی سنتز شده، توسط میکروسکوپ الکترون عبوری بررسی شدند. شکل ۸ تصویر

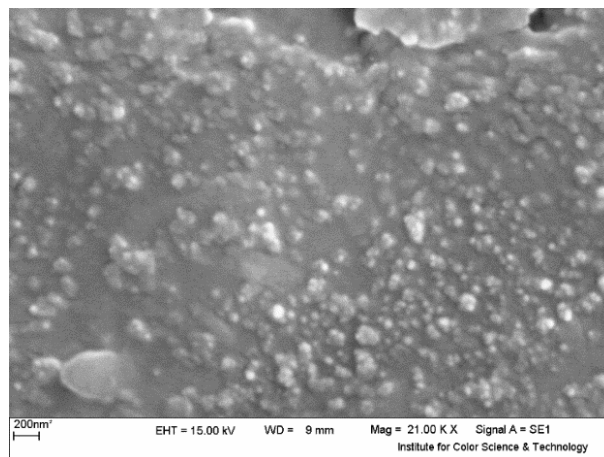
شکل ۶ تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) هسته‌های CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، ذرات با ارتفاع کمتر از ۳۸ نانومتر تشکیل شده است. تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانو ذرات بسیار

پراش پرتو ایکس، بدون فرآیند کلسینه کردن قابل تشخیص نیستند. جهت بررسی توزیع اندازه هیدرودینامیکی نقاط کوانتومی، تجزیه و تحلیل تفرق نور پویا (DLS) انجام شد. شکل ۹ نمودار توزیع اندازه ذرات نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت به صورت سوسپانسیون کلوتیدی پایه آب را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد، بیشینه پیک نمودار توزیع اندازه هیدرودینامیکی ذرات در ۴,۰۱۶ نانومتر واقع شده است و پهنای نصف ارتفاع پیک به عرض ۰,۵۳۷۷ نانومتر می‌باشد. این نشان‌دهنده توزیع اندازه ذرات بسیار باریک در محدوده کوچک‌تر از شعاع بوهر تلورید کادمیم است و نقطه کوانتومی بودن نانوذرات سنتز شده را تایید می‌کند. نتایج آنالیز DLS، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری را تایید می‌کند.

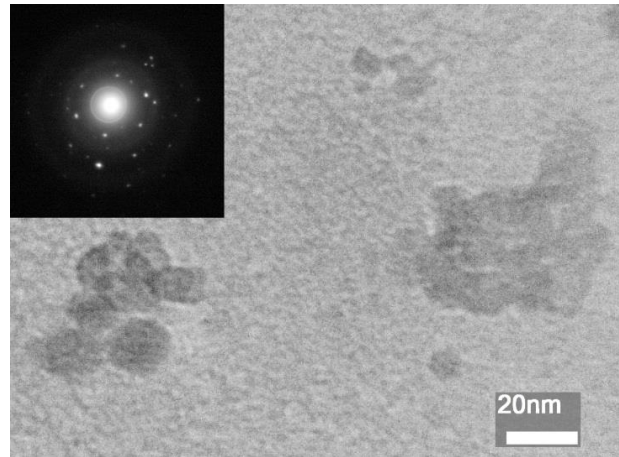
میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نقاط کوانتومی CdTe با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت همراه با الگوی پراش منطقه‌ای الکترون را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود، در نمونه سنتز شده با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت، نقاط کوانتومی CdTe به صورت کروی و با اندازه کمتر از ۵ نانومتر به دست آمده است. این تصویر به خوبی تایید می‌کند که برخی نانو ذرات CdTe در محدوده کوانتومی با موفقیت سنتز شده‌اند. در شکل مذکور ذرات با اندازه بزرگ‌تر نیز قابل مشاهده هستند که به رشد و یا کلوخه‌ای شدن این ذرات نسبت داده می‌شود. الگوی پراش منطقه‌های الکترون نقاط کوانتومی CdTe نشان می‌دهد که این ذرات به صورت مخلوط بلورین و بی شکل سنتز شده‌اند. بلوری بودن از شاخصه‌های اصلی نقاط کوانتومی به شمار می‌رود، اما این نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها، در الگوی



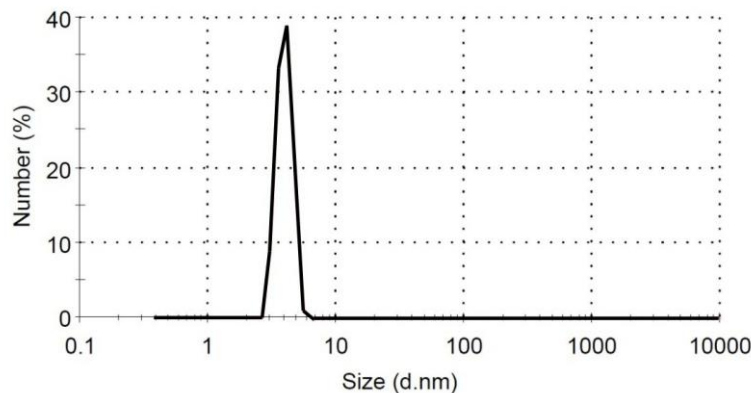
شکل ۶: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت.



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت همراه با الگوی پراش منطقه‌ای الکترون.



شکل ۹: نمودار توزیع اندازه ذرات نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی ۱ ساعت.

CdTe (CH₃CH(SH)COOH) گوگرد وجود دارد، در سطح هسته‌های CdTe سنتز شده، تشکیل لایه بسیار نازکی از CdS نیز می‌دهد. به عبارت دیگر فرآیند سنتز پوسته CdS، به افزایش ضخامت پوسته منجر می‌گردد. از این رو آزمایش‌های دیگر روی هسته-پوسته CdTe/CdS انجام نشد. شکل ۱۲ نمودار طیف‌سنجی جذبی UV-Vis نقاط کوانتومی CdTe قبل و بعد از سنتز پوسته‌های ZnS، ZnSe و CdSe با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از سنتز، ZnSe، ZnS و CdSe پس از گذشت یک ساعت زمان تقطیر برگشتی، لبه جذب نمونه‌ها به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. این جابجایی قرمز بستگی به نوع پوسته اعمال شده آن دارد. بر اساس داده‌های این طیف‌ها و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (شکل ۱۳) گاف نواری پوسته‌های سنتز شده به دست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، گاف نوار نقاط کوانتومی CdTe برابر (eV) ۲٫۲۵، CdTe/ZnSe برابر ۲٫۱۷، CdTe/ZnS برابر ۲٫۱۶ و نقاط کوانتومی CdTe/CdS به میزان (eV) ۲٫۱۵ به دست آمده است. گاف نوار نقاط کوانتومی هسته/پوسته با

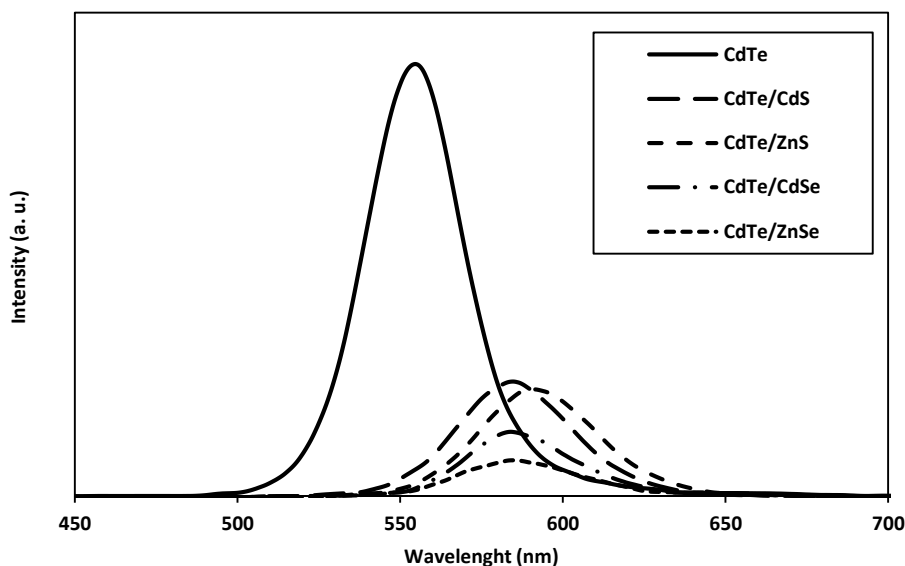
۲-۲-۳- سنتز در جای پوسته‌های مختلف روی هسته CdTe
شکل ۱۰ تصاویر سوسپانسیون کلونیدی نقاط کوانتومی CdTe قبل و بعد از افزودن محلول‌های حاوی پیش‌سازهای پوسته‌های ZnS، ZnSe، CdS و CdSe با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت تحت تابش فرابنفش را نشان می‌دهد. شکل ۱۱ نمودار فوتولومینسانس این نقاط کوانتومی، برانگیخته شده با طول موج ۳۶۰ نانومتر و فیلتر پنجره یک درصد را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از افزودن محلول‌های حاوی پیش‌سازهای پوسته‌های مذکور پس از طی یک ساعت زمان تقطیر برگشتی، سنتز رخ داده و در تمام نمونه‌ها نمودار نشر نقاط کوانتومی نسبت به بیشینه طول موج نشر (۵۵۵ نانومتر)، یک جابجایی نشر قرمز به ترتیب برابر ۵۸۴، ۵۸۵، ۵۹۱ و ۵۸۵ همراه با کاهش شدت نشر رخ داده است. مطابق نمودار، بیشترین کاهش شدت نشر مربوط به نمونه نقاط کوانتومی CdTe/ZnSe است و به ترتیب نمونه‌های با پوسته‌های CdSe، ZnS و CdS در مرتبه‌های بعدی قرار دارند. از آنجایی که در ترکیب شیمیایی اصلاح‌کننده سطحی اسید ۲- مرکاپتوپروپیونیک

شماره ۳۴۱۴-۰۰۱-۰۰ (۰۰-۰۰۱-۳۴۱۴) ظاهر می‌گردند. شکل ۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) هسته/پوسته‌های CdTe/ZnS سنتز شده با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، ذرات هسته/پوسته CdTe/ZnS آگلومره شده و به شکل کروی هستند که از به هم پیوستن ذرات چند نانومتری تشکیل شده‌اند. با توجه به این که هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی خواص نوری نمونه‌ها بود، بررسی‌های ساختاری و ریزساختاری سایر نقاط کوانتومی هسته/پوسته جهت تخلص گزارش نگردید.

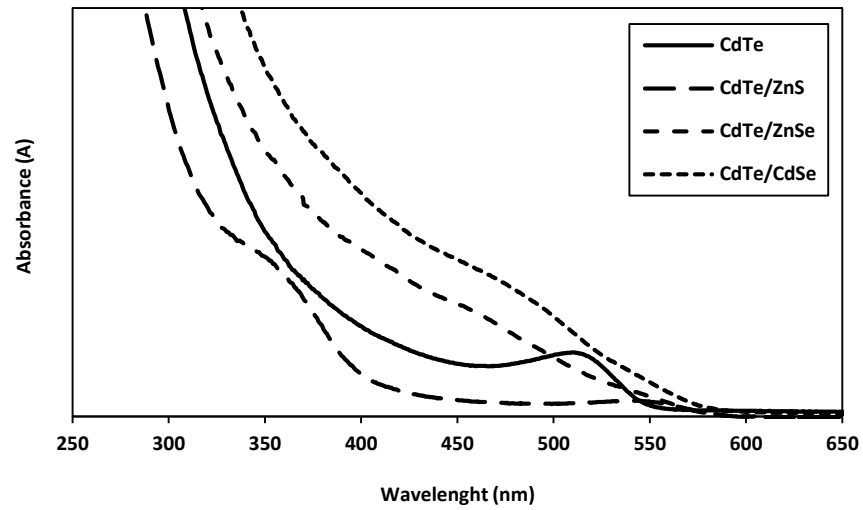
هسته CdTe بستگی به اندازه هسته، نوع پوسته اعمال شده دارد. شکل‌های ۱۴ الف و ب به ترتیب الگوهای پراش پرتو X هسته - پوسته‌های CdTe/ZnS سنتز شده و کلسینه شده در دماهای ۲۰۰ °C و ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، برای نمونه کلسینه‌شده در دمای ۲۰۰ °C شدیدترین قله‌های مربوط به دو فاز CdTe و ZnS قابل مشاهده‌اند. با افزایش دمای کلسینه‌کردن تا دمای ۵۰۰ °C، فازهای CdTe (کارت استاندارد ۰۳-۰۶۵-۱۰۴۷)، CdZnS (کارت استاندارد ۰۰-۰۴۰-۰۸۳۴) و CdS (کارت استاندارد



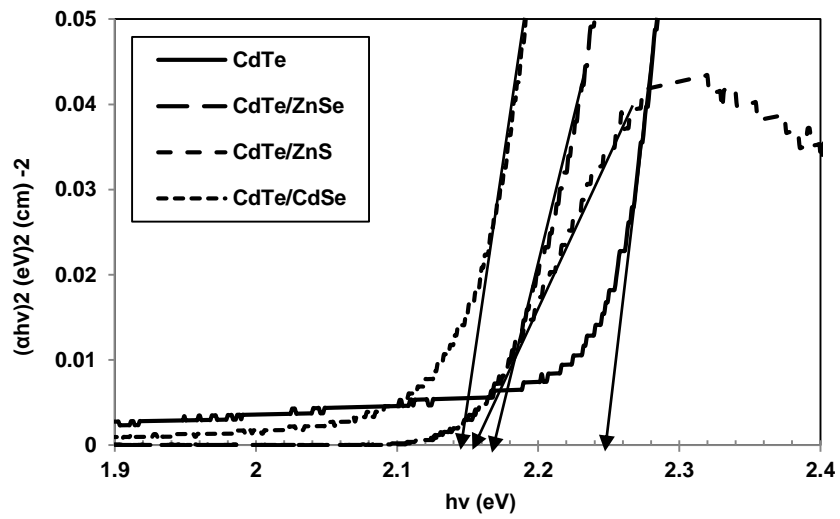
شکل ۱۰: تصاویر سوسپانسیون کلئیدی نقاط کوانتومی CdTe قبل و بعد لایه نشانی پوسته‌های ZnS, CdSe, ZnSe و CdS با زمان تقطیر برگشتی یک ساعت تحت تابش فرابنفش.



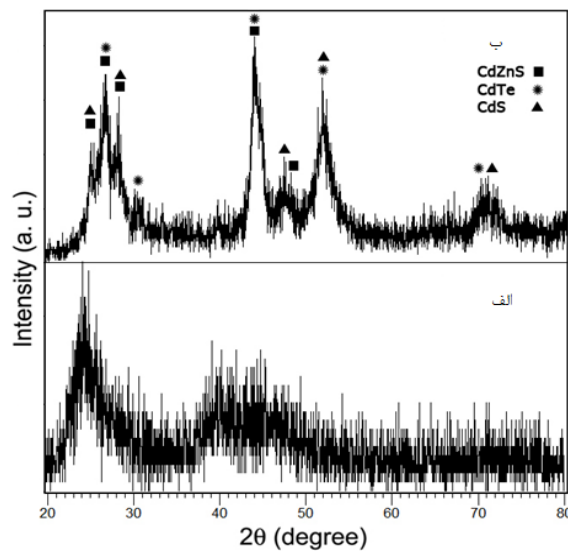
شکل ۱۱: نمودارهای نشر فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان‌های تقطیر برگشتی ۱، ۲، ۵، ۳، ۷ ساعت.



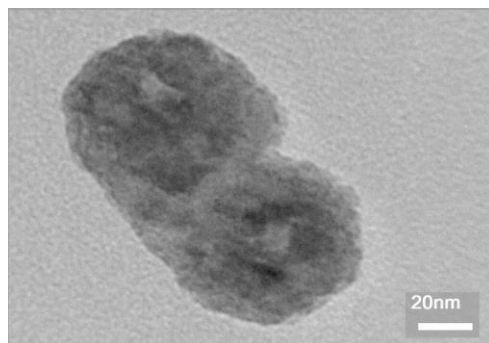
شکل ۱۲: نمودار طیف‌سنجی جذبی نقاط کوانتومی CdTe قبل و پس از اعمال پوسته‌های ZnS, ZnSe و CdS.



شکل ۱۳: نمودار گراف نوار نقاط کوانتومی CdTe قبل و پس از اعمال پوسته‌های ZnS, ZnSe و CdS.



شکل ۱۴: الگوی پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی CdTe/ZnS پس از کلسینه کردن در دماهای الف) ۲۰۰°C و ب) ۵۰۰°C.



شکل ۱۵: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نقاط کوانتومی هسته/پوسته CdTe/ZnS سنتز شده در زمان تقطیر برگشتی یک ساعت.

نانومتر و گاف نواری ۲٫۲۵ الکترون ولت منجر می‌گردد. سپس پوسته‌های گوناگون سولفید روی، سلنید روی، سولفید کادمیم و سلنید کادمیم به طور جداگانه روی هسته CdTe سنتز شد. تشکیل پوسته‌های گوناگون سبب جابجایی نشر به سوی نشر قرمز با طول موج ۵۹۱ نانومتر و کاهش گاف نواری تا ۲٫۱۵ الکترون ولت شد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، امکان‌پذیری سنتز نقاط کوانتومی هسته - پوسته CdTe/ ZnS, ZnSe, CdS & CdSe به روش هم‌رسوبی بررسی گردید. نتایج نشان داد که نقاط کوانتومی هسته CdTe به خوبی سنتز می‌شوند و زمان تقطیر برگشتی به مدت یک ساعت به تشکیل هسته CdTe با میانگین اندازه ذرات چهار نانومتر، نشر با طول موج ۵۵۵

۵- مراجع

1. A. Qu, H. Xie, X. Xu, Y. Zhang, S. Wen, Y. Cui, High quantum yield graphene quantum dots decorated TiO₂ nanotubes for enhancing photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 375(2016), 230–241.
 2. J. J. L. Hmar, T. Majumder, S. Dhar, S. P. Mondal, Sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dot decorated ZnO nanorod/polymer hybrid flexible device for photosensing applications. *Thin Solid Films.* 612(2016), 274–283.
 3. M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Sci.* 281(1998), 2013–2016.
 4. H. Chen, Z. Zhen, T. Todd, P. K. Chu, J. Xie, Nanoparticles for improving cancer diagnosis. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 74(2013) 35–69.
 5. D. A. Hines, P. V. Kamat, Recent advances in quantum dot surface chemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(2014), 3041–3057.
 6. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez, 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.
 7. J. Lim, W. K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, K. Char, Perspective on synthesis, device structures, and printing processes for quantum dot displays. *Opt. Mater. Express.* 2(2012), 594–628.
 8. Y. Kuo, Q. Wang, C. Ruengruglikit, H. Yu, Q. Huang, Y. Kuo, Q. Wang, C. Ruengruglikit, H. Yu, Q. Huang, Antibody-conjugated cdte quantum dots for escherichia coli detection. *J. Phys. Chem. C* 112(2008), 4818–4824.
 9. J. Wang, H. Han, Hydrothermal synthesis of high-quality type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence. *J. Colloid Interface Sci.* 351(2010), 83–87.
 10. C. H. Hwang, J. Park, M. Song, J. H. Lee, I. W. Shim, Syntheses of CdTe quantum dots and nanoparticles through simple sonochemical method under multibubble sonoluminescence conditions. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32(2011), 2207–2211.
 11. T. T. Gan, Y. J. Zhang, N. J. Zhao, X. Xiao, G. F. Yin, S. H. Yu, H. B. Wang, J. B. Duan, C. Y. Shi, W. Q. Liu, Hydrothermal synthetic mercaptopropionic acid stabled CdTe quantum dots as fluorescent probes for detection of Ag⁺, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 99(2012), 62–68.
 12. Y. L. Wang, S. Y. Liu, L. Y. Zhou, An alternative aqueous synthetic route to preparing CdTe quantum dots with tunable photoluminescence. *Chinese Chem. Lett.* 23(2012), 359–362.
 13. L. Li, S. Yang, W. Jing, Z. Jiang, F. Han, Enhanced photocurrent gain by CdTe quantum dot modified ZnO nanowire. *Sensors Actuators. A Phys.* 232(2015), 292–298.
 14. S. Ebrahim, M. Reda, A. Hussien, D. Zayed, CdTe quantum dots as a novel biosensor for *Serratia marcescens* and Lipopolysaccharide. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 150(2015), 212–219.
۱۵. م. روشنی، م. مأوانی، سنتز، شناسایی ساختاری و ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe با فعال‌سازی به وسیله نور مرئی برای تخریب و رنگ‌زدایی کاتالیزور نوری آلاینده‌های آلی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۰(۱۳۹۵)، ۱۲۷–۱۱۷.
16. B. Zhou, F. Yang, X. Zhang, W. Cheng, W. Luo, L. Wang, and W. Jiang, One-pot aqueous phase synthesis of CdTe and CdTe/ZnS core/shell quantum dots. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16(2016), 5755–5760.
 17. S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, and M. Bawendi, Type-II quantum dots: CdTe/CdSe (core/shell) and CdSe/ZnTe (core/shell) heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003), 11466–11467.
۱۸. م. طاهریان، ع. صباغ الوانی، ف. طباطبایی حسینی، ر. سلیمی، ش. موسی‌خانی، نقاط کوانتومی: از ساخت تا کاربرد، نشریه علمی ترویجی مطالعات در نیای رنگ. ۲(۱۳۹۱)، ۱۶–۹.
19. A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, Wiley, (2008), 1–18.