

پایداری نوری نقاط کوانتومی هسته/پوسته‌ی کادمیم تلوراید/کادمیم سولفاید

شکوفه کریمی^۱، حکیمه زارع^۱، یوسف فضائلی^۲

^۱دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

^۲پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کرج

چکیده - نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید پایدار شده با تیوگلیکولیک اسید در محلول آبی ساخته شد. پایداری نوری نقاط کوانتومی هسته پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید تحت تابش ماورای بنفس برسی شد. طیفهای فلوئورسانس و جذب نمونه‌ها باگذشت زمان تحت نوردهی اندازه‌گیری شد. بر طبق نتایج، نوردهی نقاط کوانتومی باعث بهبود بازدهی آن‌ها می‌شود. بعد از ۱۸ ساعت نوردهی، محلول نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید کلخه شدند اما نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید همچنان پایدار بودند. بنابراین وجود پوسته کادمیم سولفید بر روی سطح نقاط کوانتومی باعث افزایش پایداری نوری آن‌ها شده است. پایداری بالای نقاط کوانتومی در کاربردهای زیست‌فناوری مهم است.

کلیدواژه- نقاط کوانتومی، کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید، ساختار هسته-پوسته، ساخت آبی، پایداری نوری.

Photostability of CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots

Shokufeh karimi¹, Hakimeh Zare¹, Yousef Fazaeli²

¹ Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

²Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Karaj, Iran.

Abstract- Thioglycolic acid stabilized CdTe/CdS core/shell quantum dots were synthesized in an aqueous solution. The photostability of the CdTe/CdS core/shell quantum dots to UV irradiation is investigated. The optical spectra were measured after different intervals of irradiation time. The irradiation led to an improvement of the quantum yield of quantum dots. With extending of the irradiation time (18 h), the CdTe quantum dots aggregated, but CdTe/CdS core/shell quantum dots were stable. Therefore, the presence of CdS shell on the surface of quantum dots increases their photostability. The high photostability of QDs is important in biology applications.

Keywords: Quantum dots, CdTe/CdS; Core/shell structure; Aqueous synthesis; Photostability

قرمز در طیف گسیلشان، کاهش بازدهی نورتابی را نیز به همراه دارد [۶]. بنابراین برای استفاده از این ذرات در کاربردهای زیستفناوری، لازم هست با ایجاد پوسته‌ی معدنی بر روی سطح آن‌ها، پایداری نوری‌شان را ارتقا داد. در این پژوهش، نقاط کوانتمومی هسته-پوسته‌ی کادمیم تلوراید/کادمیم سولفید ساخته شده در معرض پرتو ماوراء بنفش قرار داده شد و تأثیر نوردهی بر ویژگی‌های نوری آن‌ها بررسی شد.

۲- آزمایش

برای ساخت نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید ابتدا، به ۷ ml آب‌مقطّر، سدیم بروهیدرید (۳/۷ mmol)، پودر تلوریوم (۸۷ mmol) اضافه و به مدت ۳ ساعت به شدت هم‌زدھ شد. بعد از انجام آزمایش، محلول فیلتر شد تا محلول ۹۲/۳ mmol از رسوب جدا شود. در مرحله بعد، ۱۶ mM NaHTe از تیوگلیکولیک اسید به محلول سولفات کادمیم اضافه شد سپس با استفاده از سدیم هیدروکسید، pH محلول تنظیم شد. سپس محلول NaHTe ساخته شده به محلول کادمیم اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C حرارت داده شد. نقاط کوانتمومی حاصل با استفاده از استون شسته و در آب پختن شدند.

برای تهیی ساختار هسته/پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید، ابتدا کادمیم سولفات (۲۵۲ mg) و تیوگلیکولیک اسید (۲۷۵ mg) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب حل شد و pH آن به ۹ رسید؛ سپس تیواستامید (۰/۱ g) به محلول کادمیم اضافه شد. محلول نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید به محلول کادمیم اضافه و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C حرارت داده شد.

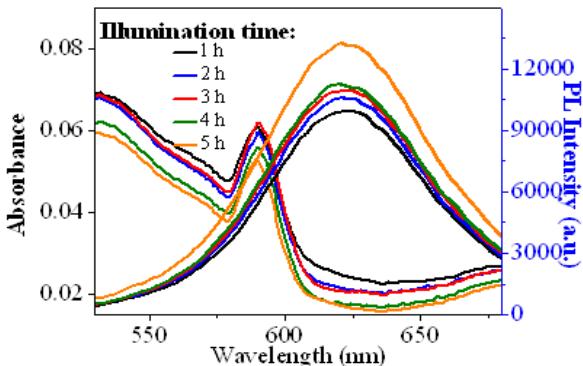
از پراش پرتوی ایکس (MPD Philips X'Pert Pro) برای بررسی ساختار بلوری نقاط کوانتمومی استفاده شد. طیف نشري از محلول نقاط کوانتمومی با استفاده از طیفسنج فلوئورسانس Varian Cary Eclipse انجام شد.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش در راستای ساخت و کاربرد نقاط کوانتمومی بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. تاکنون از آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند سولولهای خورشیدی، دیودهای نورگسیل، زیستفناوری و حسگرهای استفاده شده است [۱]. اثر محدودیت کوانتمومی در نقاط کوانتمومی باعث ایجاد خواص الکتریکی و نوری منحصر به‌فرد شده است. این اثر، زمانی بروز می‌کند که اندازه‌ی نقاط کوانتمومی از شعاع اکسایتون بoyer کمتر باشد. در این حالت ویژگی‌های نانوذرات با خواص آن در حالت توده متفاوت است. نقاط کوانتمومی برخلاف فلوروفورهای آلی که پس از چند دقیقه قرار گیری در برابر نور خاموش می‌شوند، بسیار پایدار بوده و می‌توانند تحت تابش نور باشدت بالا قرار بگیرند. این ویژگی در کاربردهای زیستفناوری اهمیت دارد به‌خصوص زمانی که از نقاط کوانتمومی به عنوان نشانگر استفاده می‌شود لازم است ریدیابی فلوئورسانس نقاط کوانتمومی برای مدت‌زمان طولانی فراهم شود. می‌توان با افزودن پوسته ماده معدنی بر روی سطح نقاط کوانتمومی، میزان پایداری نوری را افزایش داد. پوسته در پایدارسازی نانوذرات نقش مهمی دارد. نانوذراتی که فاقد پوسته و ماده پوششی هستند به دو دلیل غیرقابل استفاده هستند. دلیل اول اینکه نقاط کوانتمومی بدون پوشش به مرور زمان دچار نقص‌های بلوری شده که باعث اختلالات در نشر مثل پدیده چشمک زنی می‌شود. دلیل دوم اینکه هسته‌ها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، بسیار واکنش‌پذیر هستند و ممکن هست نقاط کوانتمومی از طریق فرایند فوتوشیمیایی تجزیه شوند [۲]. بنابراین، رشد پوسته‌ی ماده‌ی معدنی بر روی سطح ذرات، می‌توان علاوه بر اینکه ویژگی‌های نوری و پایداری ذرات را ارتقا داد، سمیت هسته را نیز کاهش داد [۳ و ۴].

از محدودیت‌های نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید، ناپایداری شیمیایی آن‌هاست که به دلیل اکسید شدن تلوریوم است [۵ و ۶]. اگر نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید به مدت چندین ساعت در مجاورت هوا نگه‌داشته شوند، علاوه بر جابجایی

۳- نتایج و بحث



شکل ۲، طیف‌های فلورسانس و جذب نقاط کوانتمومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید بر حسب زمان نوردهی

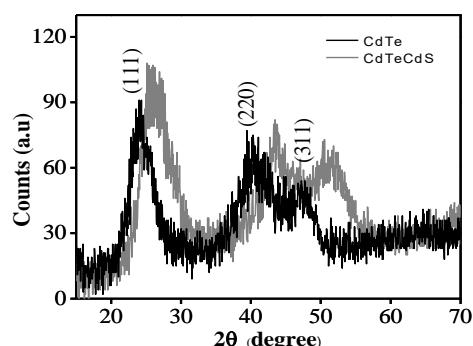
کل شدت فلورسانس نقاط کوانتمومی بازمان نوردهی در حال افزایش است. در مجموع در طول زمان نوردهی دو پدیده رخ می‌دهد. پدیده اول مربوط به حکاکی فتوشیمیابی و خارج شدن تلویریم از روی سطح نقاط کوانتمومی که باعث جمع شدن سطح ذرات و درنتیجه باعث جابجایی‌های آبی محل قله‌های نشر نقاط کوانتمومی (زمان‌های ۲ ساعت و ۵ ساعت) می‌شود که معمولاً برای ذرات با بازدهی کم اتفاق می‌افتد [۷ و ۸]؛ پدیده دوم، باعث جابجایی قرمز در محل فله‌های نشر نقاط کوانتمومی می‌شود مربوط به رشد پوسته کادمیم سولفید در طول زمان نوردهی است به عبارتی براثر تجزیه فتوشیمیابی ذرات با بازدهی کم، پیش ماده‌های یون‌های کادمیم و سولفید در محیط آزاد می‌شوند که با افزایش زمان نوردهی این پیش ماده‌ها با کسب انرژی از نور ماورای بنفش می‌توانند باعث رشد پوسته و ضخیم‌تر شدن پوسته کادمیم سولفید بر روی سطح ذرات شوند.

شکل ۴، تصاویر محلول‌های حاوی نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید و هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید قبل و بعد از نوردهی به مدت ۱۸ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است نور نشري از نقاط کوانتمومی در محدوده طول موج نور سبز و بعد از قرارگیری پوسته بر روی سطح آن دارای نورتابی قرمز

شکل ۱، الگوی پراش پرتوایکس نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید و هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید را نشان می‌دهد. نقاط کادمیم تلوراید در ساختار بلند روی تبلور یافته است. بر طبق شکل، قله‌ی مجزایی از کادمیم سولفید ایجاد نشده است. سه قله اصلی نقاط کوانتمومی، به سمت زوایای بلندتر جایجا شده است. این نشان می‌دهد با رشد پوسته کادمیم سولفاید، محل قله‌های پراش به سمت قله‌های اصلی ساختار مکعبی کادمیم سولفاید جایجا شده و ساختار هسته/پوسته شکل‌گرفته است.

در شکل ۲، طیف‌های فلورسانس و جذب نقاط کوانتمومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید را بر حسب زمان نوردهی نشان می‌دهد. با افزایش زمان نوردهی شدت قله‌ی فلورسانس از نقاط کوانتمومی افزایش یافته است و در کل محل نشر نقاط کوانتمومی از ۶۲۳ نانومتر بعد از ۵ ساعت نوردهی به $620\text{ }\frac{4}{4}$ نانومتر جایجا شده است.

در شکل ۳، محل قله و شدت فلورسانس نقاط کوانتمومی هسته پوسته را بر حسب زمان نشان می‌دهد همان‌طور که از شکل مشخص است با نوردهی محل قله در زمان‌های مختلف نوردهی دارای جابجایی آبی و قرمز است. ولی در

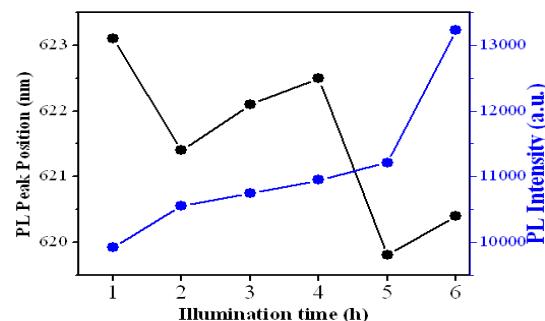


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید و هسته/پوسته کادمیم تلوراید/کادمیم سولفید.

نقاط کوانتمومی اندازه‌گیری شد نتایج نشان می‌دهی با نوردهی، نقص‌های سطحی نقاط کوانتمومی بهبود یافته و شدت فلورسانس نقاط کوانتمومی افزایش یافته است. نوردهی تا ۱۸ ساعت ادامه یافت مشاهده شد بعد از ۱۸ ساعت نوردهی نقاط کوانتمومی هسته/پوسته‌ی پایدار و نورتاب هستند اما نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید رسوب کرده‌اند؛ بنابراین وجود پوسته‌ی کادمیم سولفید باعث پایداری نوری نقاط کوانتمومی شده است که می‌تواند در کاربردهای پزشکی استفاده شود.

مراجع

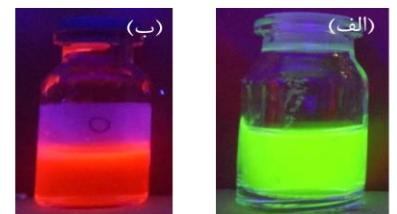
1. Papagiannaros A, Upponi J, Hartner W, Mongayt D, Levchenko T, Torchilin V. Quantum dot loaded immunomicelles for tumor imaging. *BMC medical imaging*. 2010; 18, 10, 22.
2. Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian A. M. *Biomaterials* 28 (2007) 4717-4732.
3. X.H. Geng, Y.L. Feng, and Y.Z. Lan, "A new helical coordination polymer constructed on flexible dicarboxylate ligand and Cd^{II} center Structure and luminescence," *Inorganic Chemistry Communications* vol. 12, pp. 447-449 2009.
4. D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, et al. "Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 8861-8871, 2001.
5. D.v.talapin, S.haubold, a.l.rogach, a.kornowski, m.haase, and h.weller, "a novel organometallic synthesis of highly luminescent cdte nanocrystals" j.phys. chem. B.vol. 105,pp. 2260-2263, 2001.
6. W.w.yu, y.a.wang, and x.peng,"fomation and stability of size, shape and structure-controlled cdte nano crystals: ligand effects on monomers and nanocrystals," chem.mater. vol. 15,pp. 4300-4308.2003.
7. D. V Talapin, A. L. Rogach, E. V Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, "Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency," *J. Am. Chem. Soc.* vol. 124, 5782-5790, 2002.
8. N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller, "Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to organometallic synthetic routes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, 7177-7185, 2002.



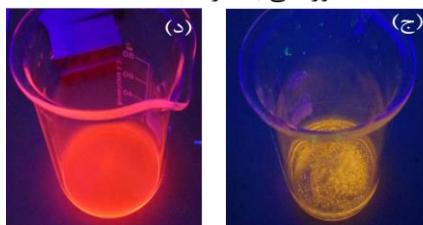
شکل ۳- محل قله و شدت فلورسانس نقاط کوانتمومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید

است. بعد از ۱۸ ساعت نوردهی نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید کلوخه شده و نورتابی بهشت افت کرده است ولی وجود پوسته‌ی کادمیم سولفید بر روی سطح نقاط کوانتمومی باعث پایداری آنها شده به طوری که بعد از گذشت ۱۸ ساعت کیفیت نقاط کوانتمومی هنوز حفظ شده و دارای نورتابی قرمز هستند.

بدون نوردهی



نوردهی بعد از ۱۸ ساعت



شکل ۴، تصاویر نمونه‌های نقاط کوانتمومی کادمیم تلوراید (الف و ج)، هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید (ب و د) قبل از نوردهی و بعد از نوردهی به مدت ۱۸ ساعت.

۴- نتیجه‌گیری

نقاط کوانتمومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید با کیفیت بالا ساخته و تحت نوردهی مواری بنشش قرار داده شد و با زمان طیف‌های فلورسانس و جذب