

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

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

^۱ دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

^۲ پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کرج

چکیده - نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید پایداری شده با تیوگلیکولیک اسید در محلول آبی ساخته شد. پایداری نوری نقاط کوانتومی هسته پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید تحت تابش مایورای بنفش بررسی شد. طیف‌های فلورسانس و جذب نمونه‌ها با گذشت 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 کلوخه شدند اما نقاط کوانتومی هسته -پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید همچنان پایداری 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

² Radiation 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

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش در راستای ساخت و کاربرد نقاط کوانتومی بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. تاکنون از آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند سلول‌های خورشیدی، دیودهای نورگسیل، زیست‌فناوری و حسگرها استفاده شده است [۱]. اثر محدودیت کوانتومی در نقاط کوانتومی باعث ایجاد خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد شده است. این اثر، زمانی بروز می‌کند که اندازه‌ی نقاط کوانتومی از شعاع اکسایتون بوهر کمتر باشد. در این حالت ویژگی‌های نانوذرات با خواص آن در حالت توده متفاوت است. نقاط کوانتومی برخلاف فلوروفورهای آلی که پس از چند دقیقه قرارگیری در برابر نور خاموش می‌شوند، بسیار پایدار بوده و می‌توانند تحت تابش نور با شدت بالا قرار بگیرند. این ویژگی در کاربردهای زیست‌فناوری اهمیت دارد به خصوص زمانی که از نقاط کوانتومی به عنوان نشان‌گر استفاده می‌شود لازم هست ردیابی فلورئورسانس نقاط کوانتومی برای مدت زمان طولانی فراهم شود. می‌توان با افزودن پسته ماده معدنی بر روی سطح نقاط کوانتومی، میزان پایداری نوری را افزایش داد. پسته در پایداری سازی نانوذرات نقش مهمی دارد. نانو ذراتی که فاقد پسته و ماده پوششی هستند به دو دلیل غیرقابل استفاده هستند. دلیل اول اینکه نقاط کوانتومی 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 کوانتومی از طریق فرایند فوتوشیمیایی تجزیه شوند [۲]. بنابراین، رشد پسته‌ی ماده‌ی معدنی بر روی سطح ذرات، می‌توان علاوه بر اینکه ویژگی‌های نوری و پایداری ذرات را ارتقا داد، سمیت هسته را نیز کاهش داد [۳و۴].

از محدودیت‌های نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، ناپایداری شیمیایی آن‌هاست که به دلیل اکسید شدن تلوریوم است [۵و۶]. اگر نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به مدت چندین ساعت در مجاورت هوا نگه‌داشته شوند، علاوه بر جابجایی

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

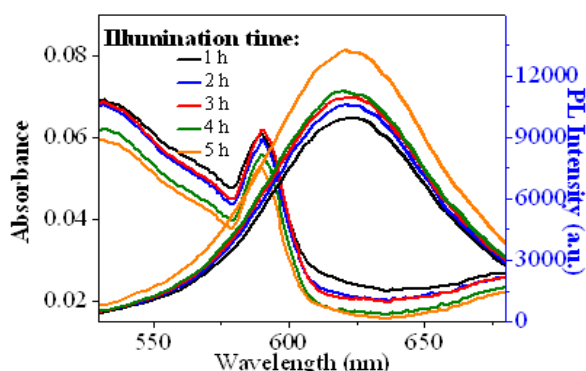
۲- آزمایش

برای ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید ابتدا، به ۷ ml آب مقطر، سدیم بروهیدرید (۳/۷ mmol)، پودر تلوریوم (۸۷ mmol) اضافه و به مدت ۳ ساعت به شدت هم‌زده شد. بعد از انجام آزمایش، محلول فیلتر شد تا محلول NaHTe از رسوب جدا شود. در مرحله بعد، ۹۲/۳ mmol از تیوگلیکولیک اسید به ۱۶ mM 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 کوانتومی حاصل با استفاده از استون شسته و در آب پخش شدند.

برای تهیه‌ی ساختار هسته/پسته‌ی 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 کوانتومی 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 کوانتومی استفاده شد. طیف نشری از محلول نقاط کوانتومی با استفاده از طیف‌سنج فلورئورسانس Varian Cary Eclipse انجام شد.

۳- نتایج و بحث



شکل ۲، طیف‌های فلوئورسانس و جذب نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید برحسب زمان نوردهی

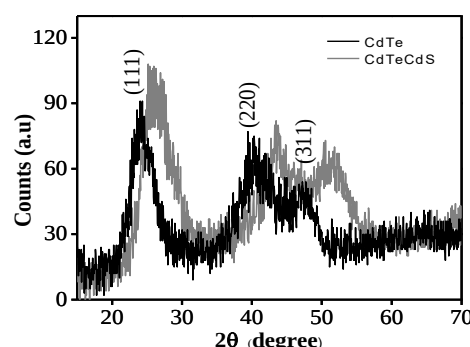
کل شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی بازمان نوردهی در حال افزایش است. در مجموع در طول زمان نوردهی دو پدیده رخ می‌دهد. پدیده اول مربوط به حکاکی فتوشیمیایی و خارج شدن تلوریم از روی سطح نقاط کوانتومی که باعث جمع شدن سطح ذرات و در نتیجه باعث جابجایی‌های آبی محل قله‌های نشر نقاط کوانتومی (زمان‌های ۲ ساعت و ۵ ساعت) می‌شود که معمولاً برای ذرات با بازدهی کم اتفاق می‌افتد [۷ و ۸]؛ پدیده دوم، باعث جابجایی قرمز در محل قله‌های نشر نقاط کوانتومی می‌شود مربوط به رشد پوسته کادمیم سولفید در طول زمان نوردهی است به عبارتی بر اثر تجزیه فتوشیمیایی 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 کوانتومی 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 نشری از نقاط کوانتومی در محدوده طول‌موج نور سبز و بعد از قرارگیری پوسته بر روی سطح آن دارای نورتابی قرمز

شکل ۱، الگوی پراش پرتوایکس نقاط کوانتومی 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 کوانتومی، به سمت زوایای بلندتر جابجا شده است. این نشان می‌دهد با رشد پوسته کادمیم سولفید، محل قله‌های پراش به سمت قله‌های اصلی ساختار مکعبی کادمیم سولفید جابجا شده و ساختار هسته/پوسته شکل گرفته است.

در شکل ۲، طیف‌های فلوئورسانس و جذب نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید را برحسب زمان نوردهی نشان می‌دهد. با افزایش زمان نوردهی شدت قله‌ی فلوئورسانس از نقاط کوانتومی افزایش یافته است و در کل محل قله نشر نقاط کوانتومی از ۶۲۳ نانومتر بعد از ۵ ساعت نوردهی به ۶۲۰/۴ نانومتر جابجا شده است.

در شکل ۳، محل قله و شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی هسته پوسته را برحسب 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

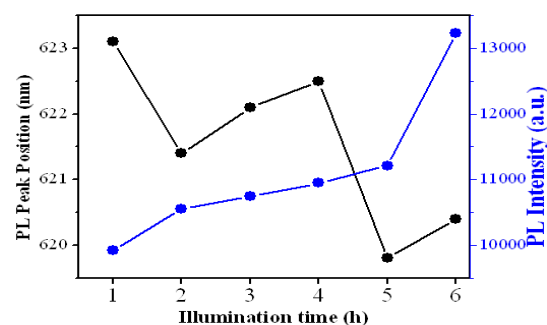


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید و هسته/پوسته کادمیم تلوراید/کادمیم سولفید.

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

مراجع

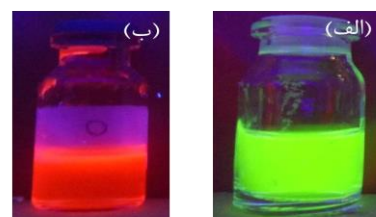
1. Papagiannaros A, Upponi J, Hartner W, Mongayt D, Levchenko T, Torchilin V. Quantum dot loaded immunomicelles for tumor imaging. BMC medical imaging. 2010, 18, 10, 22.
2. Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian A. M. Biomaterials 28 (2007) 4717-4732.
3. X.H. Geng, Y.L. Feng, 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, "formation 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.



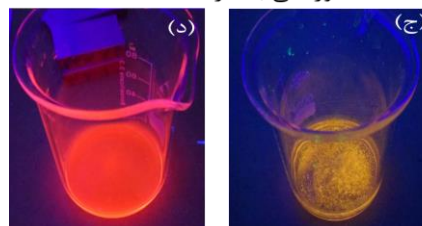
شکل ۳- محل قله و شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید

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

بدون نوردهی



نوردهی بعد از ۱۸ ساعت



شکل ۴، تصاویر نمونه‌های نقاط کوانتومی 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 کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید با کیفیت بالا ساخته و تحت نوردهی ماواری بنفش قرار داده شد و با زمان طیف‌های فلوئورسانس و جذب