



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



روش ساده برای ساخت نقاط کوانتومی CdSe و Gd:CdSe پخش شده در آب

شکیلا محمدی^۱، دکتر حکیمه زارع^۱ (استادیار)، دکتر زینب پورقبادی^۲ (استادیار)، دکتر مجتبی پنجه پور^۳ (دانشیار)، دکتر فاطمه استواری^۱ (استادیار)

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد (shakilamohammadi74@yahoo.com,)

^۲ H.Zare@yazd.ac.ir, ostovari@yazd.ac.ir. ^۳ دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد، خرم آباد

(zpourghobadi@gmail.com). ^۳ دانشکده بیوشیمی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان

(panjehpour@pharm.mui.ac.ir).

چکیده- در این مقاله روشی ساده و اقتصادی برای سنتز نقاط کوانتومی CdSe و Gd: CdSe محلول در آب گزارش شده است. خواص ساختاری، فلورسانس و نوری این کوانتوم دات‌ها با استفاده از پراش اشعه X، پراکندگی انرژی اشعه ایکس، جذب نوری و اندازه گیری طیف سنجی فلورسانس مورد بررسی قرار گرفت. XRD تأیید کرد که نقاط کوانتومی CdSe و Gd: CdSe دارای یک ساختار مکعبی با تبلور خوب است. تجزیه و تحلیل EDX وجود Gd^{3+} را در نقاط کوانتومی تأیید می‌کند. نقاط کوانتومی آماده شده ویژگی‌های فلورسانس خوبی دارد. حضور یونهای گادولینیوم در ساختار کریستالی نقاط کوانتومی شدت فلورسانس نقاط کوانتومی را کاهش می‌دهد. اما هنوز هم می‌توان از آن در تصویربرداری زیستی استفاده کرد.

کلیدواژه- خاصیت نوری، فلورسانس، گادولینیوم، نقاط کوانتومی کادمیوم سولناید

A simple method to synthesize water soluble CdSe and Gd: CdSe QDs

Shakila Mohammadi¹, Dr. Hakimeh Zare¹, Dr. Zeinab Pourghobadi², Dr. Fatemeh Ostovari¹, Dr. Mojtaba Panjehpour³

¹. Physics Department, Faculty of Science, Yazd University, Yazd. ². Department of Chemistry, Khorramabad Branch, Islamic Azad University, Khorramabad ³. Department of Clinical Biochemistry and Bioinformatics Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

Abstract- This paper reports the A simple and economical method to synthesize water soluble CdSe and CdSe: Gd QDs. The structural, luminescence and optical properties of these QDs were investigated by X-ray diffraction, Energy dispersive X-ray, optical absorption and photoluminescence spectroscopy measurements. XRD confirmed that CdSe and CdSe: Gd QDs had a cubic structure with good crystallinity. EDX analysis confirms the presence of Gd^{3+} in quantum dots. The as-prepared QDs exhibit good fluorescence properties. The presence of gadolinium ions in the crystal structure of quantum dots decrease the fluorescence Intensity of the quantum dots. But it can still be used in bio-imaging.

Keywords: CdSe, quantum dots, gadolinium, photoluminescence, optical property.

مقدمه

کادمیم سلناید نیمرسانای نوع n و دارای گاف انرژی مستقیم 1.74eV است که قابلیت استفاده در حوزه‌های مختلف پژوهشی مانند سلول‌های خورشیدی، تصویربرداری زیستی، دیودهای نورتاب، افزاره‌های الکترونیک نوری را داراست [۱]. در اکثر پژوهش‌های انجام شده، نقاط کوانتومی کادمیم سلناید، به روش آلی-فلزی ساخته شده است. اما به منظور استفاده از نقاط کوانتومی در کاربردهای زیست فناوری، بایستی نقاط کوانتومی در آب پخش شده باشند. بنابراین ساخت نقاط کوانتومی با کیفیت در محیط آبی اهمیت دارد. در سال‌های اخیر، ساخت نقاط کوانتومی با قابلیت تصویربرداری چندگانه مانند فلورسانس و تشدید مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های مختلفی مانند افزودن یون‌های مغناطیسی در ساختار نقاط کوانتومی، اتصال نقاط کوانتومی به نانوذرات اکسید آهن و ایجاد پوسته مغناطیسی بر روی سطح نقاط کوانتومی، به منظور مغناطیسی کردن نقاط کوانتومی وجود دارد [۲ و ۳]. از مزیت‌های روش آلایش نقاط کوانتومی با یون‌های مغناطیسی این است که اندازه نقاط کوانتومی تقریباً تغییر زیادی ندارد که در زیست فناوری اهمیت دارد [۴]. از جمله عناصر مغناطیسی که در تصویر برداری تشدید مغناطیسی استفاده می‌شود گادولینیوم است. یون گادولینیوم به صورت آزاد سمی است ولی می‌توان با قرار دادن یون در ساختار نقاط کوانتومی سمیت آن را به حداقل رساند. تاکنون مقالات بسیار کمی، ساخت نقاط کوانتومی کادمیم سلناید آلاییده به گادولینیوم را گزارش داده‌اند. در این مقاله، ساخت نقاط کوانتومی کادمیم سلناید و کادمیم سلناید آلاییده به گادولینیوم پخش شده در آب با روشی آسان شرح داده شده و اثر زمان رشد بر خواص نوری نقاط کوانتومی قبل و بعد از افزودن یون گادولینیوم بررسی می‌شود.

روش آزمایش

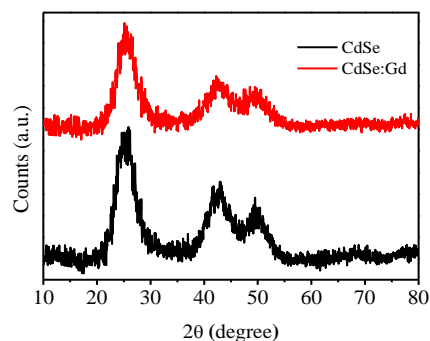
در این آزمایش نقاط کوانتومی کادمیوم سلناید ساخته شد. برای ساخت این نقاط کوانتومی از کادمیوم سولفات، سلنید و سدیم بوروهیدرید و تیوگلیکولیک اسید به عنوان لیگاند استفاده شد. $(3/7\text{mmol})$ بورو هیدرید به 7 میلی لیتر آب مقطر و (0.87mmol) پودر سلنید اضافه شد و تحت گاز آرگون قرار گرفت. بعد از 1 ساعت، محلول بی‌رنگ شد (محلول اول). به 16mM محلول کادمیوم سولفات، (3.92mmol) از TGA به عنوان عامل پوششی نقاط کوانتومی اضافه و با استفاده از محلول NaOH، pH آن تنظیم شد (محلول دوم). پس از طی این مراحل محلول اول به محلول دوم تزریق و حدود 8 ساعت تحت حرارت 100 درجه سانتی گراد قرار داده شد و در این مرحله هر یک ساعت از آن 8 نمونه برای بررسی خواص نوری برداشته شد. ساخت نقاط کوانتومی کادمیوم سلناید آلاییده به گادولینیوم نیز با همین روش انجام شده و گادولینیوم به مقدار 0.011 گرم به محلول دوم اضافه شد.

از این نمونه‌ها طیف پراش اشعه ایکس با دستگاه MPD Philips X'Pert Pro و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس با دستگاه RONTEC EDS و همچنین طیف‌های جذب و فلورسانس به ترتیب با دستگاه‌های طیف سنج نوری UVS-2500 و طیف سنج فلورسانس G9800A Agilent گرفته شد.

نتایج و بحث

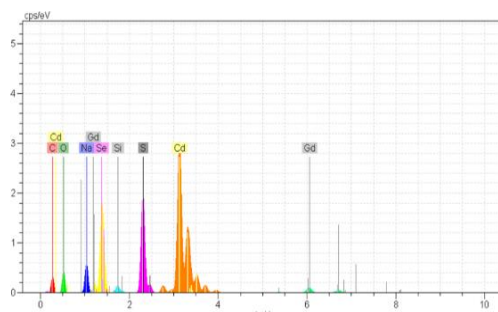
شکل ۱، الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کوانتومی کادمیم سلناید و کادمیم سلناید آلاییده به گادولینیوم را بعد از 8 ساعت حرارت‌دهی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ مشخص است هر دو نقاط کوانتومی در ساختار مکعبی متبلور شده‌اند. قله‌ی مجزایی از سلنیم و یا ترکیبات دیگر نیز در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده خالص

شدت نورتایی نقاط کوانتومی کادمیم سلناید بعد از ۲ ساعت به بیشترین مقدار می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. در حین رشد افزایش و کاهش‌هایی در شدت فلورسانس نقاط کوانتومی در طول فرایند رشد مشاهده می‌شود. افزایش نورتایی مربوط به بهبود سطح و کاهش نقص‌های سطحی است و کاهش نورتایی مربوط به ایجاد نقص‌های سطحی و کاهش کیفیت بلور نقاط کوانتومی است که هر دو عامل در حین رشد در رقابت هستند [۵]. همانطور که در طیف فوتولومینسانس مشاهده می‌شود، تغییر نورتایی به سمت طول موج‌های قرمز با زمان افزایش یافته که مربوط به اندازه ذرات می‌باشد که باند گپ نیز کاهش می‌یابد. پیک‌های بین ۵۰۰ و ۷۰۰ نانومتری متناظر با انتقالات باند به باندی و پیک‌های باریک بین ۴۲۰ تا ۴۷۰ نانومتری، پیک‌های گسیل نقاط کوانتومی CdSe می‌باشند. لومینسانس از سطح نقاط کوانتومی رخ می‌دهد و هنگامی که یک فوتون از یک الکترون تحریک می‌شود افزایش می‌یابد و الکترون پرش‌هایی از تراز انرژی ظرفیت به تراز انرژی بالاتر رفته و یک حفره در باند ظرفیت ایجاد می‌کند. این الکترون پرانرژی مقداری از انرژی جنبشی خود را آزاد کرده و در کمترین سطح انرژی خالی مستقر می‌شود. و در نهایت الکترون با یک حفره باز ترکیب شده و نور با انرژی معادل با اختلاف بین ترازهای انرژی در باند ظرفیت و رسانش تابش می‌کند [۶]. با ورود یون گادولینیوم در ساختار نقاط کوانتومی کاهشی در شدت فلورسانس نسبت به نقاط کوانتومی کادمیم سلناید مشاهده می‌شود که این ممکن است به دلیل تفاوت شعاع یونی گادولینیوم نسبت به کادمیم باشد. که می‌تواند به عنوان دام برای اکسایتون‌ها عمل کند. نتایج طیف فلورسانس نقاط کوانتومی آلاینده به گادولینیوم نشان می‌دهد که ابتدا تا زمان ۴ ساعت رشد، کاهش نورتایی مشاهده شده و سپس در ۵ ساعت، بازدهی نورتایی نقاط کوانتومی به بیشترین مقدار خود رسیده و سپس کاهش می‌یابد. همانطور که ذکر شد، افزایش زمان حرارت‌دهی

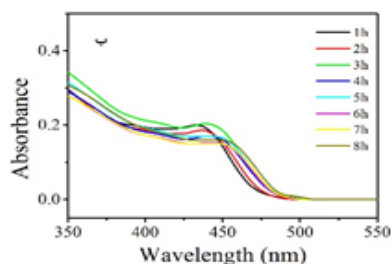


شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کوانتومی کادمیم سلناید و کادمیم سلناید آلاینده به گادولینیوم

بودن ماده است. قله‌های پراش واقع در زوایای ۲۵، ۴۱٫۷ و ۴۹٫۴ درجه مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است (J.CDS-2-330). از طرفی، ساختار بلوری نقاط کوانتومی کادمیم سلناید با ورود گادولینیوم حفظ شده است و قله جداگانه‌ای در الگوی پراش ایجاد نشده است. بر اساس رابطه دبای شرر، اندازه متوسط نقاط کوانتومی کادمیم سلناید و کادمیم سلناید آلاینده به گادولینیوم هر دو ۳ نانومتر است. شکل ۲: طیف پراش انرژی اشعه ایکس از نقاط کوانتومی (شکل ۲) حضور یون گادولینیوم را در ساختار نقاط کوانتومی آلاینده به گادولینیوم را تایید می‌کند. در شکل ۳: طیف‌های فلورسانس نقاط کوانتومی قبل و بعد از ورود یون گادولینیوم در طول زمان رشد (۸ ساعت) نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف پراش انرژی اشعه ایکس نقاط کوانتومی آلاینده به گادولینیوم



شکل ۴: طیف های جذب نقاط کوانتومی کادمیم سلناید (شکل الف) و کادمیم سلناید آلیپیده به گادولینیوم (شکل ب).

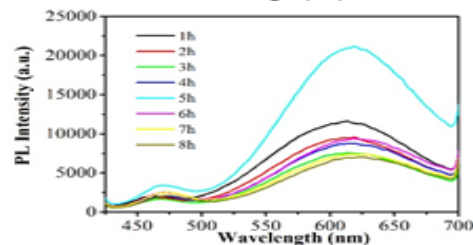
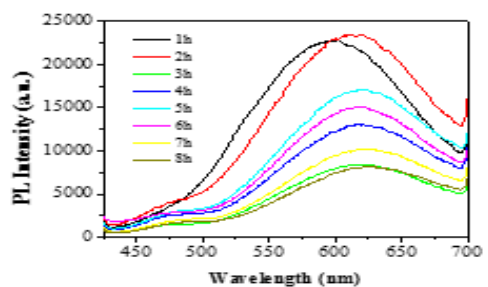
نتیجه گیری

در این مقاله روش سنتز نقاط کوانتومی CdSe و Gd:CdSe در محلول آبی ارائه شد و اثر زمان رشد خواص نوری در این نقاط بررسی شد. هم چنین حضور گادولینیوم در ساختار نقاط کوانتومی، تغییری در ساختار بلوری نقاط کوانتومی ندارد اما، کاهش شدت نورتابی را باعث شد. نقاط کوانتومی آلیپیده با گادولینیوم، به دلیل حضور یون های مغناطیسی و داشتن خاصیت فلورسانس، می توان از آنها در تصویربرداری فلورسانس و تشدید مغناطیسی در حوزه پزشکی استفاده کرد.

مرجع ها

- [1] D.V. Sridevi, E. Sundaravadivel, P. Kanagaraj, Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 101, 67-75
- [2] H. Mattoussi, G. Palui and H. B. Na, Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64, 138-166.
- [3] R. Koole, W. J. M. Mulder, M. M. van Schooneveld, G. J. Strijkers, A. Meijerink and K. Nicolay, Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2009, 1, 475-491.
- [4] A. P. Alivisatos, W. W. Gu and C. Larabell, Annual Review of Biomedical Engineering, 2005, 7, 55-76.
- [5] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, "Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion," Nano Lett., vol.2, pp. 781-784, 2002.
- [6] Surana, K., Singh, P. K., Rhee, H. W., & Bhattacharya, B. (2014). Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4188-4193.

می تواند باعث بازسازی سطح و بهبود ساختار بلوری شود و افزایش نورتابی را به همراه داشته باشد. در زمان های بیش از ۵ ساعت، احتمال ایجاد نقص های ساختاری و سطحی وجود دارد که می تواند کاهش نورتابی را به همراه داشته باشد. شکل ۴: طیف های جذب هر دو نقاط کوانتومی در هردو حالت خالص و آلیپیده به یون گادولینیوم نشان داده شده است. بر طبق شکل، در هر دو حالت با افزایش زمان رشد، قله های جذب به سمت طول موج های قرمز جابجا شده که نشان دهنده ی رشد نقاط کوانتومی با زمان است. از طرفی با بزرگ شدن اندازه ذرات، قله جذب پهن تر شده است که ممکن است مربوط به کاهش محدودیت کوانتوم باشد.



شکل ۳. طیف های فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم سلناید (شکل بالا) و کادمیم سلناید آلیپیده به گادولینیوم (شکل پایین).

