بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه سیستان و بلوچستان،
زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹

کد مقاله : ۱-۲۵۱۸-۱۰-A

اعتبارسنجی اپتیکی نقاط کوانتومی گرافنی تولیدشده با روشی نوین و مقایسه با روش‌های متداول

فاطمه کلانتری[۱]، مینا امیرمزلقانی[۱و*]

۱-آزمایشگاه نانوالکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه شهید رجایی، لویزان، تهران

چکیده -در این پژوهش نقاط کوانتومی گرافنی با دو روش تولید شده و خواص اپتیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است. در روش اول که روش متداولی است نقاط کوانتومی گرافنی با استفاده از حرارت‌دهی به اسید و سپس خنثی‌سازی محلول تولید شده‌است. در روش دوم که روش نوینی است، نقاط کوانتومی گرافنی با استفاده از اسید سیتریک و ماده اتیلن‌دی‌آمین تولید شده و خواص نوری آن با روش اول مقایسه شده‌است. از محلول تصویرTEMگرفته و سایز ذرات مشخص شده‌است. طیف FTIR وجود گروه‌های عاملی کروموفور در محلول‌ها را نشان می‌دهد که عامل لومینسانس محلول‌ها هستند. طیف UV-Visنیز دو پیک در ناحیه فرابنفش را نشان داده‌است که ناشی از گذارهای الکترونی مربوط به این ناحیه است. هم‌چنین شکاف انرژی دو محلول ۳/۹۸ و ۴/۰۴ الکترون ولت به‌دست آمده‌است.

کلیدواژه- روش حرارت دهی، طیف سنجی، لومینسانس نوری، نقاط کوانتومی گرافنی

Optical validation of graphene quantum dots produced by a new method and comparison with conventional methods

Fatemeh Kalantari, Mina Amirmazlaghani*

fatemeh_kalantari@hotmail.com , * amirmazlaghani@gmail.com

Abstract - In this research, graphene quantum dots have been produced by two methods and their optical properties have been investigated. In the first method, which is the common method, graphene quantum dots are produced by pyrolyzing acid and then neutralizing the solution. In the second method, which is an almost new method, the graphene quantum dots are produced using citric acid and ethylenediamine, and its optical properties are compared with the first method. The TEM image is taken from the solution and the particle size is specified. The FTIR spectrum indicates the presence of chromophore functional groups in the solutions that cause the luminescence of the solutions. The UV-Vis spectrum also shows two peaks in the ultraviolet region due to electron transitions in this region. Also, the energy gap of two solutions were obtainedas 3.98 and 4.04 eV.

Keywords:Graphene Quantum Dots, Photoluminescence, pyrolyzing, spectroscopy

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.

۱-مقدمه

نقاط کوانتومی(QDs) ذرات نیمه‌هادی کروی شکلی با ابعاد چند نانومتر هستند که دارای خاصیت لومینسانس می‌باشند و در صورتی که تحریک شوند از خود نور ساطع می‌کنند. طول موج و شدت این نور بسته به نوع ماده تغییر می‌کند. یکی از معروف‌ترین انواع این نقاط، نقاط کوانتومی گرافنی(GQDs) است که در طی سال‌های اخیر توجه بسیاری به خود جلب کرده‌است. نقاط کوانتومی گرافنی که به‌عنوان مواد کربنی نزدیک صفر بعدی(near-0-dimensional) تعریف می‌شوند شامل صفحات گرافنی با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر و معمولا کمتر از ۵ نانومتر می‌باشند، این نقاط دارای مشخصات نوری عالی هستند و پایداری بالایی دارند[1]. صفحه‌های گرافن با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر محدودیت کوانتومی را از خود نشان می‌دهندکه برخلاف ویژگی شناخته شده شکاف باند صفر درصفحه‌های گرافن با اندازه‌های بسیار بزرگ‌تر، باعث ایجاد شکاف باند در ساختارهای باند الکترونیکی این ماده می‌شود[2].باتوجه بهویژگی‌های جالبGQD ها، این مواد در انواع کاربردهای پیشرفته مانند ترانزیستور تک الکترون، اسپینترونیک، تبدیل انرژی، حافظه، الکترونیک نوری، سنجش و تصویربرداری زیستی از پتانسیل بالایی برخوردار هستند[2].

روش‌های ساخت نقاط کوانتومی گرافنی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: روش‌های بالا به پایین، و روش‌های پایین به بالا[3-1].روش‌های بالا به پایین شامل برش یا تکه‌تکه-شدن صفحه‌های بزرگ‌تر گرافن به نقاط کوانتومی گرافنی هستند[4-1]. این روش‌ها معمولاً روش‌های محکمی هستند اما کنترل کمتری روی اندازه و پراکندگی نقاط حاصل دارند[1].در مقابل روش‌های پایین به بالا شامل روش‌های جدید ساخت نقاط کوانتومی گرافنی از مواد اولیه مولکولی غیرگرافنی هستند، این استراتژی امکان تهیه ذراتی با اندازه مشخص و پراکندگی کم را فراهم می-کند[4-1].

در این پژوهش، دو روش کم‌هزینه و قابل بازتولید آسان برای ساخت نقاط کوانتومی گرافنی بررسی شده‌است. در ابتدا این ماده با استفاده از روش گرمایی ذکرشده در مراجع ساخته شده‌است، سپس روشی تقریبا جدید و با استفاده از ماده‌ای متفاوت از روش اول ساخته شده‌است و دو محلول از نظر خاصیت لومینسانس و اندازه شکاف انرژی و طیف سنجی‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته-اند.

۲-فعالیت‌های تجربی

۲-۱- ساخت نمونه اول نقاط کوانتومی گرافنی

نقاط کوانتومی گرافنی با تجزیه حرارتی ماده اولیه کربنی تهیه می‌شود[5-3-1]. ابتدا یک گرم از اسید سیتریک در بشر شیشه‌ای ریخته شده و تحت حرارت در دمای ۲۰۰درجه سانتی‌گراد روی هات پلیت قرار داده می‌شود. بعد از حدود پنج دقیقه، اسید به حالت مایع در می‌آید و رنگ آن به زرد کمرنگ تغییر می‌کند. با ادامه دادن فرایند گرمادهی رنگ اسید از زرد کمرنگ به نارنجی تغییر می-یابد که نشان‌دهنده تولید نقاط کوانتومی گرافنی می‌باشد. پس از مشاهده محلول نارنجی رنگ و زمانی که دمای آن به دمای محیط می‌رسد، به این محلول قطره قطره ۱۲ میلی لیتر از محلول یک مولار سود سوزآور(۱۰۰میلی لیتر از ۱۰ NaOHmg/mL) تحت هم‌زدن اضافه می‌شود تا PHمحلول به ۷ رسیده و خنثی شود. محلول آبی نقاط کوانتومی گرافنی آماده است.

۲-۲- ساخت نمونه دوم نقاط کوانتومی گرافنی

مانند حالت قبل، یک گرم از اسید سیتریک در بشر ریخته و حرارت داده می‌شود تا به‌حالت مایع در آید. در این لحظه بشر از روی هات پلیت برداشته می‌شود و به آن نیم میلی‌لیتر(حدود ۱۱ قطره) اتیلن‌دی‌آمین قطره قطره اضافه می‌شود. در گام بعد به اندازه ۲۰-۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مواد اضافه می‌شود و پس از آن به مدت حدود ۵ دقیقه

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.

در گرما قرار داده می‌شود. محلول آبی نقاط کوانتومی گرافنی‌آماده است.

۳-نتایج و بحث

با استفاده از روش گرمادهی دو محلول مختلف از نقاط کوانتومی گرافنی ساخته شد. شکل۱ مربوط به تصویر TEMمحلول نمونه دوم است. با توجه به تصویر، اندازه حدودی ذره‌های نقاط کوانتومی گرافنی تولید شده در نمونه دو به‌طور میانگین در حدود ۶ نانومتر است.TEMهای مختلفی نیز از روش اول که متداول است در مقاله‌ها گزارش شده‌است و اندازه نانوذرات در این روش در حدود ۱۵نانومتر است[3].طیف سنجی FTIRبرای تعیین گروه‌های عاملی موجود در محلول نقاط کوانتومی گرافنی انجام شد. همانطور که از شکل ۲ مشخص است محلول‌ها ارتعاشهای کششی مربوط به گروههای عاملی کربونیل و هیدروکسیل را از خود نشان می‌دهند. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نیز در هردو محلولحضور دارند. در طیف محلول نمونه دوم نیز پیک‌های مربوط به تغییرات ناشی از گروه عاملی آمین(NH_2) مشخص است.

با ساخت نقاط کوانتومی از گرافن شکاف انرژی از صفر افزایش می‌یابد. با تابش نور فرابنفش به آن‌ها، الکترونی برانگیخته شده و هنگام برگشت انرژی خود را به‌صورت نور آزاد می‌کند. با توجه به شکاف انرژی ایجاد شده در ساختار، این گسیل نور دارای رنگ‌های متفاوتی خواهد بود. نقاط کوانتومی با ابعاد بزرگتر طول موج‌های بلندتر با رنگ‌هایی چون قرمز و نارنجی و نقاط کوانتومی با ابعاد کوچکتر طول موج‌های کوتاه‌تر با رنگ‌هایی چون سبز و آبی از خود گسیل می‌کنند. هرچه اندازه نقاط کوانتومی کوچک‌تر باشد نور بیشتری از خود ساطع می‌کنند.شکل ۳ محلول‌های نمونه اول و دوم را تحت تابش نور فرابنفش(۳۶۵نانومتر) نشان می‌دهد. هر دو نمونه نور آبی(طول موج ۴۶۰نانومتر) از خود گسیل می‌کنند. با توجه به ابعاد به‌دست آمده از تصویر TEMاندازه ذرات در نمونه دوم کوچکتر بوده و نور ساطع شده از آن اندکی بیشتر است.

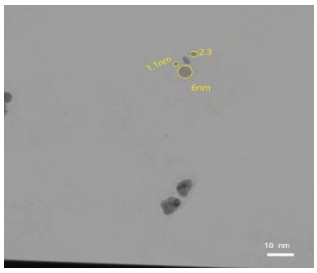
طیف سنجی مرئی-فرابنفش(UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت و پس از آن شکاف انرژی محلول‌ها محاسبه شد. شکل۴ نتایج حاصل از طیف سنجی محلول‌ها را نشان می‌دهد. هردو محلول دارای دو پیک در ناحیه فرابنفش هستند. محلول اول دارای پیک در طول موج‌های ۲۴۳ و ۳۳۸ نانومتر و محلول دوم دارای پیک در طول موج‌های ۲۵۶ و ۳۵۲ نانومتر است. پیک اول مربوط به گذار الکترونی $\pi\rightarrow\pi^*$ در پیوند C=Cاست که بیانگر حضور گروه‌های کروموفور در ساختار ماده است که مرتبط با گسیل نور ماده است. جذب در طول موج‌های پس از ۳۰۰ نانومتر در ناحیه UVکاهش چشم‌گیری دارد. پیک دوم مربوط به انتقال $n\rightarrow\pi^*$است که مرتبط با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار موجود در ساختار محلول می‌باشد. در نهایت نیز نمودار دارای امتدادی در ناحیه مرئی است. نمودارهای موجود در گوشه تصویر نمودار تاک (Tauc Plot) مربوط به محاسبه شکاف انرژی ماده است. این نمودار رابطه میان $(\alpha h\nu)^{1/n}$ و $h\nu$را نشان می‌دهد.همان‌طور که اعداد به‌دست آمده نشان می‌دهد شکاف انرژی در نمونه اول برابر۳/۹۱ eV و در نمونه دوم برابر ۴/۰ eVاست. میزان شکاف انرژی در محلول نمونه دوم بیشتر از محلول نمونه اول است. این اختلاف در شکاف انرژی در کنار سایز کوچک‌تر منجر شده تا نمونه دوم خاصیت لومینسانس قوی‌تری نسبت به نمونه اول داشته باشد.

نتیجه‌گیری

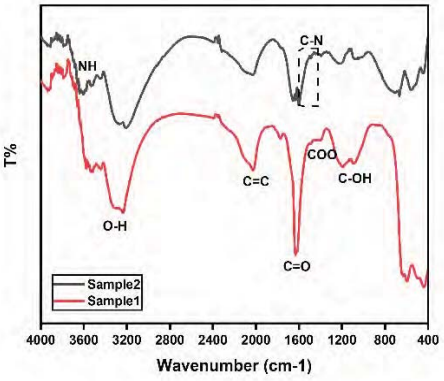
دو نمونه محلول نقاط کوانتومی گرافنی با استفاده از روش‌های آسان و کم‌هزینه در گروه روش‌های پایین به بالا ساخته شد. محول‌ها توسط تصویر برداریTEM، طیف سنجی FTIRو طیف سنجی UV-Visمورد بررسی قرار گرفتند. نتایج طیف سنجی‌ها بیانگر حضور گروه‌های تولید کننده نور(کروموفور) در ساختار محلول‌ها بود. شکاف انرژی محلول‌ها با نمودار تاک محاسبه شد و درمورد تاثیر اختلاف در شکاف انرژی دو محلول در اثر فوتولومینسانس بحث شد.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.

تصاویر

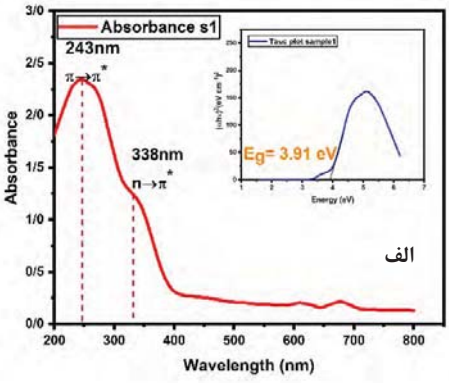


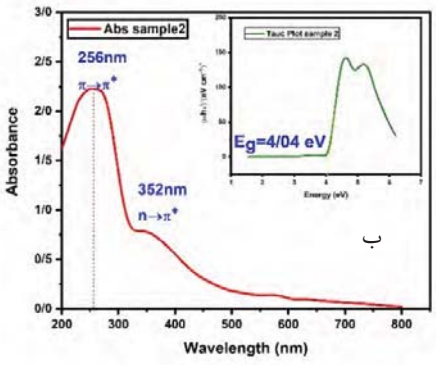
شکل۱- تصویر TEMمحلول نقاط کوانتومی گرافنی مربوط به نمونه دوم



شکل۲-طیف FTIRمحلول‌ها.نمودار قرمز نمونه اول و مشکی نمونه دوم

شکل۳- خاصیت لومینسانس الف) نمونه اول و ب)نمونه دوم تحت تابش نور فرابنفش. پ) محلول در نور مرئی





شکل۴-طیف UV-Vis الف)نمونه اول و ب)نمونه دوم

مرجع‌ها

[1] Faezeh Askari, Abbas Rahdar, Mohadeseh Dashti, John F. Trant, "Detecting Mercury (II) and Thiocyanate Using "Turn-on" Fluorescence of Graphene Quantum Dots", J. Fluoresc., Vol. 30, pp. 1181-1187, 2020.

[2] Shujun Wang, Zhi-Gang Chen, Ivan Cloe, Qin Li, "Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence", Carbon, Vol. 82, pp. 304-313, 2015.

[3] Yongqiang Dong, Jingwei Shao, Congqiang Chen, Hao Li, Ruixue Wang, Yuwu Chi, Xiaomei Lin, Guonan Chen, "Blue luminescent graphene quantum dots oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid", Carbon, Vol. 50, No. 12, pp.4738-4743, 2012.

[4] Mahesh P. More, Pravinkumar H. Lohar, Ashwini G. Patil, Pravin O. Patil, Prashant K. Deshmukh, "Controlled synthesis of blue luminescent graphene quantum dots from carbonized citric acid: Assessment of methodology, stability, and fluorescence in an aqueous environment", Mater. **Chem**. Phys., Vol. 220, pp. 11-22, 2018.

[5] Faezeh Askari, Abbas Rahdar, John F. Trant, "L-tryptophan adsorption differentially changes the optical behavior of pseudo-enantiomeric cysteine-functionalized quantum dots: Towards chiral fluorescent biosensors", Sens Bio-sens Res., Vol. 22, 100251, 2019.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترس باشد.