



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## جابجایی گسیل ۸۰ nm از هسته ZnSe به هسته - پوسته ZnSe/CdS

مهسا محمدی<sup>۱</sup>، محمدحسن یوسفی<sup>۱</sup>، مهدی داودی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده علوم کاربردی، گروه نانوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، شاهین شهر

چکیده - در این پژوهش از روش TGA محلول در آب برای آماده سازی نانو بلورهای هسته-پوسته ZnSe/CdS استفاده شده است. نانو بلورهای هسته-پوسته ZnSe/CdS گسیل فوتولومینسانس (۴۰۰-۵۵۰ nm) با پهنای باند کم و تنظیم پذیر دارند. با تغییر لیگاندهای تیول و ضخامت پوسته جابجایی طیف جذب و فلورئوسان را مشاهده کردیم. بنابراین اثر متغیرهای تجربی مثل نوع لیگاند تیول و مقدار آن، دمای واکنش و مقدار pH بر روی سنتز و ویژگی های نوری نانو بلورهای هسته-پوسته بررسی شدند. همچنین شدت گسیل PL از نانوساختارهای هسته-پوسته ZnSe/CdS به طور عمده در مقایسه با نانو بلورهای ZnSe بهبود یافته است و در طول موج گسیل به اندازه ۸۰ نانومتر جابجایی مشاهده می شود (شیفت قرمز) که به علت رشد و پوسته CdS پیرامون هسته ZnSe می باشد.

کلید واژه - ZnSe/CdS، فوتولومینسانس، نانو بلورهای هسته-پوسته

## 80 nm of the Photoluminescence displacement of ZnSe core to ZnSe/CdS Core-Shell

Mahsa Mohammadi<sup>1</sup>, Mohammad Hasan Yousefi<sup>1</sup>, Mahdi Davoudi<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Department of Nanophysics, MalekAshtar University of Technology, Esfahan, ShahinShahr

Abstract- In this essay an aqueous-based TGA route has been demonstrated for the preparation of ZnSe/CdS core/shell nanocrystals. The obtained ZnSe/CdS core/shell nanostructures have tunable and narrow photoluminescence emission (400-550 nm). Changing the shell thickness and thiol ligands result in displacing of both the absorption and fluorescent spectra. Thus, the effect of experimental variables such as the type and amount of thiol ligands, the reaction temperature, and the amount of pH on the synthesis and optical properties of the obtained core-shell nanocrystals were investigated. Also the PL intensity of the core-shell ZnSe/CdS nanostructures significantly compared with ZnSe nanocrystals improved the size of 80nm and the emission wavelength shift is observed (red shift) due to the growth and CdS shell focuses on the core ZnSe.

Keywords: ZnSe/CdS, photoluminescence, core-shell nanocrystals

## ۱- مقدمه

دی اتیل روی<sup>۳</sup> یا کربوکسیلات روی<sup>۴</sup> سنتز شده‌اند [۸]. بدلیل اینکه سنتز آبی در مقایسه با روش‌های غیر آبی، ساده‌تر، ارزان‌تر و دارای سمیت کمتر است می‌توان گفت که جایگزین نوید بخشی در آینده می‌باشد. نقاط کوانتومی ZnSe محلول در آب که با تیول<sup>۵</sup>های مختلف (مانند گلوتاتیون<sup>۶</sup> (GSH)، تیوگلیکولیک‌اسید<sup>۷</sup> (TGA) و تری-مرکتیوپروپیونیک‌اسید<sup>۸</sup> (MPA)) پوشانده شده‌اند معمولاً دارای گسیل‌های پهن و بازده کوانتومی کمی هستند. اخیراً، رن<sup>۹</sup> یک روش آبی جدید برای آماده سازی سریع نقاط کوانتومی با کیفیت ZnSe با بازده کوانتومی بالاتر از ۱۷% بواسطه استفاده از تابش مایکروویو ارائه داده است. یینگ<sup>۱۰</sup> سنتز آبی از نقاط کوانتومی ZnSe پوشیده شده با گلوتاتیون را با بازده کوانتومی ۲۲٪ گزارش کرده است. این روش آبی بعداً توسط موسکات<sup>۱۱</sup> با معرفی هیدروژین<sup>۱۲</sup> اصلاح شد که اجازه انجام واکنش تحت اتمسفر محصور را می‌دهد. نتایج نشان دهنده کیفیت نوری بهتری از QD های فلئورسان ماوراءبنفش-آبی در محیط آبی بودند. اثبات شده است که اثر ناپذیری سطحی<sup>۱۳</sup> نانو ساختارها با مواد غیر آلی با گاف نواری مناسب، کلیدی برای بهبود بازدهی PL و پایداری نانوبلور-ها است [۹].

در این پژوهش با روش TGA محلول در آب توانسته‌ایم از هسته ZnSe و هسته-پوسته ZnSe/CdS گسیل‌های طول موج آبی و سبز را گرفته و آنالیز ساختاری و نوری آن را نیز بررسی و ثبت نمائیم.

نانوبلورهای نیم‌رسانای کلوئیدی (یا نقاط کوانتومی<sup>۱</sup>) توجه فوق العاده‌ای را در مطالعات اساسی و همچنین در کاربردهای فنی بعلاوه خواص منحصر بفرد وابسته به اندازه‌شان جلب کرده‌اند که متمایز از مواد حجیم متناظرشان هستند [۱-۳]. گسیل درخشان فوتولومینسانس (PL) و پایداری بالایش، پیش‌نیازی برای نقاط کوانتومی در چندین کاربرد صنعتی شامل LEDs، لیزرها، آشکارسازها و... هستند. چگونگی بدست آوردن نقاط کوانتومی‌ای با گسیل PL قویتر و پایداری بهتر یکی از اهداف اصلی در حیطه‌ی مطالعات QDs است. به همین علت، پیشرفت‌های بزرگی در آماده‌سازی QDs بدست آمده است و تعداد زیادی از QDs های با کیفیت مثل CdSe، CdTe و نانوبلورهای آلیاژ شده به طور موفق بوسیله‌ی روش‌های آبی یا ارگانومتالیک سنتز شده‌اند، به هر حال گسیل‌ها بازده‌شان اغلب در گستره‌ی طیفی سبز تا قرمز محدود شده اند [۴]، در حالی که، از نقاط کوانتومی بسیار درخشان گسیلنده در گستره‌ی طیفی ماوراء بنفش-آبی طول موج کوتاه (زیر ۴۵۰ nm) گزارشات چشمگیری وجود نداشت. به طور کلی، نانومواد پرپایه‌ی نقاط کوانتومی CdS و ZnS با گاف نواری بلند (به ترتیب ۲/۵۰ eV و ۲/۵۸ eV) باید برای نانو بلورهای گسیلنده‌ی آبی-ماوراء بنفش امیدوار کننده باشند و بنابراین به‌عنوان کاندید اولیه برای ساخت دیودهای گسیلنده‌ی نور آبی (LEDs) و دیودهای لی‌زری (LDs) در نظر گرفته شدند [۵]. ZnSe یک نیم‌رسانای گروه II-VI است که کاربردهای فراوانی در تجهیزات اپتوالکترونیکی دارد. بدلیل خواص اپتیکی، مانند جذب پایین در گستره‌ی وسیعی از طول موج و خاصیت پادبازتابی در ناحیه فرورسرخ و داشتن ضریب بازتاب بالا برای سایر طول‌موج‌ها، در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶ و ۷]. سمیت کمتر ZnSe در مقایسه با CdS به تعیین موقعیت برتر آن به‌عنوان نانوبلورهای گسیلنده‌ی ماوراءبنفش-آبی منجر می‌شود. یک دسته از نقاط کوانتومی پرپایه‌ی ZnSe در محیط آلی همراه با واکنش دهنده‌های ارگانومتالیک<sup>۲</sup>

<sup>3</sup>Diethylzinc<sup>4</sup>Zinc carboxylate<sup>5</sup>Thiol<sup>6</sup>Glutathione<sup>7</sup>Thioglycolic acid<sup>8</sup>3-mercaptopropionic acid<sup>9</sup>Ren<sup>10</sup>Ying<sup>11</sup>Muscat<sup>12</sup>Hydrazine<sup>13</sup>Surface passivation<sup>1</sup>Quantum dots (QDs)<sup>2</sup>Organometallic

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

استات روی ( $Zn(OAc)_2$ , 90%)، سدیم بور هیدرید ( $NaBH_4$ , 98%)، پودر سلنیوم، تیوگلیکولیک اسید ( $TGA > 98\%$ ).

### ۲-۲- سنتز نانو بلورهای هسته ZnSe پوشیده

#### شده با TGA

نانو بلورهای هسته ZnSe پوشیده شده با TGA با استفاده از محلول استات روی ۰/۱ مولار و آماده سازی پیش‌ماده-ی سلنیوم ساخته شدند [۱۰]. نسبت مولی Zn:TGA:Se به صورت ۲:۱۲:۵ بود. دمای رشد هسته ۹۰ درجه سلسیوس انتخاب شد و pH محلول با افزودن تدریجی NaOH یک مولار بر روی ۱۱/۵ تنظیم شد [۹].

### ۲-۳- رشد نقاط کوانتومی هسته-پوسته

#### ZnSe/CdS

جهت ساخت پوسته‌ی CdS بر روی هسته‌ی ZnSe، محلول‌های ۰/۱ مولار کلرید کادمیم و سدیم سولفید به طور همزمان به بالن حاوی هسته‌ی ZnSe تزریق شد. برای رشد پوسته روش‌های تزریق همزمان مواد اولیه و تزریق به صورت متوالی و همچنین تاثیر رشد در حضور گرما و بررسی غلظت‌های مختلف مواد مورد آزمون قرار گرفتند و نتایج مربوط به تزریق همزمان برگزیده شد.

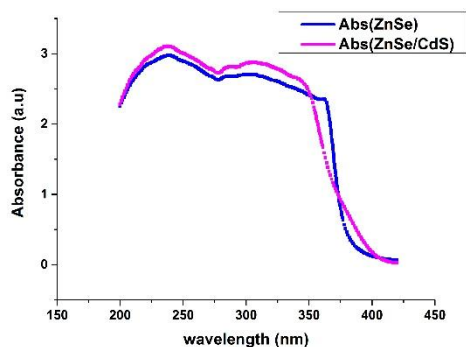
### ۳- سنجش و نتیجه‌گیری

خصوصیات نوری و الکتریکی نیم‌رساناها با دستگاه‌های UV-Vis و PL اندازه‌گیری شدند.

#### طیف UV-Vis نمونه‌ها:

در شکل ۱ منحنی‌های جذب نمونه هسته تنها و هسته-پوسته نمایش داده شده است.

انتظار می‌رود با رشد پوسته بر روی هسته، هیچ جابجایی در شانه جذب مشاهده نشود و بدون تغییر مکان طول موج، شدت جذب افزایش یابد که بر طبق آنچه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود بعد از رشد پوسته، شدت جذب افزایش یافته است.



شکل ۱: نمودارهای طیف جذبی نمونه‌ها

رابطه‌ی بین طول موج جذب و انرژی گاف نواری ماده‌ی نیم‌رسانا را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۱]:

$$E_{gap}(eV) = \frac{1240}{\lambda_{max}(nm)} \quad (1)$$

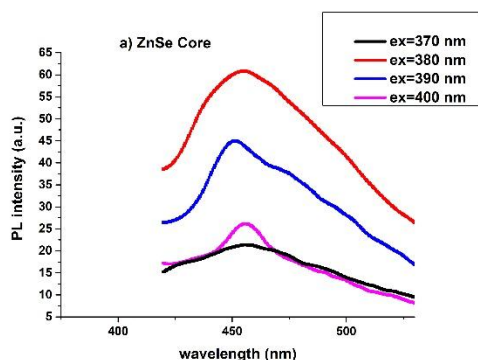
جدول ۱: انرژی گاف نواری برای نمونه‌ها

نمونه	$\lambda_{max}(nm)$	$E_{gap}(eV)$
ZnSe	۳۶۰	۳/۴۴
ZnSe/CdS	۳۴۱	۳/۶۳

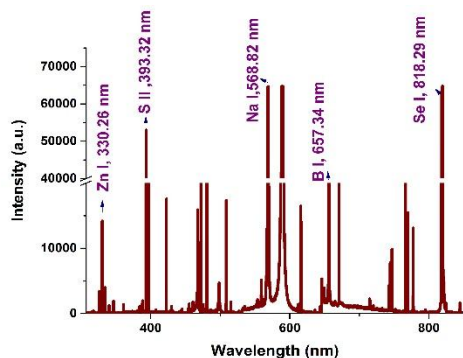
با کاهش طول موج لبه جذب، انرژی گاف افزایش یافته که دلالت بر فاصله گرفتن ترازهای مجزا از هم دارد. از مقایسه انرژی گاف نواری نانو بلورهای تولید شده با مقدار انرژی گاف نواری ZnSe در حالت حجیم که برابر با ۲/۸۲ eV است متوجه می‌شویم که نمونه‌های تهیه شده نانو ساختار هستند.

#### بیناب‌نمایی گسیل:

گسیل از نمونه‌های هسته (ZnSe) و هسته-پوسته (ZnSe/CdS) تحت طول موج‌های تحریک ۳۷۰، ۳۸۰، ۳۹۰ و ۴۰۰ nm در شکل ۲a و ۲b دیده می‌شود.



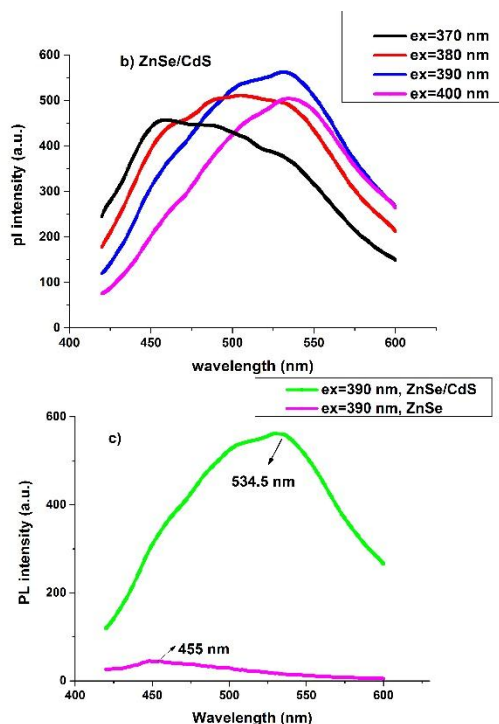
متغیراً تا ۲۰ هرتز است که ما در آزمایش از اهرتز استفاده کردیم، گرفته شده است. همچنین اندازه لکه لیزر و بیشینه تابندگی لیزر بر روی سطح نمونه به ترتیب  $1\text{ mm}^2$  و  $2\text{ GW/cm}^2$  می‌باشند. همانطور که مشخص شده است عناصر اصلی نانو ساختار حاصل، شامل Zn I و Se I با شدت کافی مشاهده می‌شوند.



شکل ۳: شناسایی عنصری به روش LIBS

### مراجع

- [1] A.L. Rogach, N. Gaponik, J.M. Lupton, C. Bertoni, D.E. Gallardo, S. Dunn, N.L. Pira, M. Paderi, P. Repetto, S.G. Romanov, C. O'Dwyer, C.M.S. Torres, A. Eychmuller, *Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 6538–6549.
- [2] R.C. Somers, M.G. Bawendi, D.G. Nocera, *CdSe nanocrystal based chem/biosensors*, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 579–591.
- [3] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, *Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics*, *Science* 307 (2005) 538–544.
- [4] L. Zou, Z.Y. Gu, N. Zhang, Y.L. Zhang, Z. Fang, W.H. Zhu, X.H. Zhong, *Ultrafast synthesis of highly luminescent green- to near infrared-emitting CdTe nanocrystals in aqueous phase*, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2807–2815.
- [5] D.A. Gaul, W.S. Rees Jr., *True blue inorganic optoelectronic devices*, *Adv. Mater.* 12 (2000) 935–946.
- [6] F. Ashrafi, S.M.H. Feiz, H.R. Fallah, M.H. Yousefi, M.H. Shivaee, *Physical investigation of ZnSe QDs synthesized by polyol method at 200 °C*, *J. Master Sci: Master Electron* (2014) 25:1880-1886
- [7] اشرفی، فاطمه، فیض، سید محمد حسن، فلاح، حمیدرضا، یوسفی، سید محمد حسن، شیوایی، محمد حسین، تولید نانوذرات ZnSe و تاثیر پارامترهای واکنش بر خواص ساختاری و نوری آن، مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۰.
- [8] L.S. Li, N. Pradhan, Y.J. Wang, X.G. Peng, *High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors*, *Nano Lett.* 4 (2005) 2261–2264.
- [9] Ping Wu, Zheng Fang, Xinhua Zhong, Yong-Ji Yangb, *Depositing ZnS shell around ZnSe core nanocrystals in aqueous media via direct thermal treatment*, *Physicochem. Eng. Aspects* 375 (2011) 109–116.
- [10] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, *Efficient UV-blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed ZnSe(S) nanocrystals*, *J. Phys. Chem.* 108(2004) 5905–5908.
- [11] S. Jing, S. Xing and C. Zhao, *Direct synthesis of PbS/polypyrrole core-shell nanocomposites based on octahedral PbS nanocrystals octahedral PbS nanocrystals colloid*, *Materials Letters* 62 (2008) 41–43



شکل ۲: نمودارهای گسیل از نمونه‌ها (منحنی‌های گسیل از هسته ZnSe (b) منحنی‌های گسیل از هسته-پوسته ZnSe/CdS (c) مقایسه‌ای بین گسیل حاصل از هسته و هسته-پوسته در طی تحریک با طول موج ۳۹۰ nm.

جدول ۲: اطلاعات مربوط به منحنی‌های شکل ۲

نمونه	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$
ZnSe	۳۹۰	۴۵۵ (آبی)
ZnSe/CdS	۳۹۰	۵۳۴/۵ (سبز)

مشاهده می‌شود که با رشد پوسته‌ی CdS علاوه بر اینکه شدت گسیل از نمونه‌ها بالاتر رفته است، طول موج گسیل هم به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا گشته است (شیفت قرمز)، بنابراین می‌توان گفت که هدف ما که افزایش شدت گسیل ZnSe بود با تغییر ۸۰ nm در طول موج گسیل محقق شده است، البته می‌توان این مقدار شیفت قرمز را به بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی نانوبلور بعد از رشد پوسته نسبت داد.

در شکل ۳ طیف شناسایی عنصری ماده ZnSe حاصل، مشاهده می‌شود. این طیف توسط سیستم LIBS Scan 100، مجهز به یک لیزر Q سوئیچ Nd:YAG با طول موج ۱۰۴۶ nm، انرژی خروجی ۱۰۰ mJ، پهنای تپ  $7 \pm 2$  نانوثانیه، تاخیر زمانی ۱۵۰ میکروثانیه و نرخ تکرار