

## رشد و خواص نوری نقاط کوانتومی هسته پوسته با هسته کادمیم تلوراید

حکیمه زارع<sup>۱</sup>، محمود برهانی<sup>۱</sup>، نجمه زارع<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده - در این مقاله، ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید و کادمیم تلوراید-روی سولفید با بازدهی بالا در محلول آبی بیان شده است. اندازه گیری های طیف جذب و فلورسانس نشان می دهد با افزایش زمان حرارت دهی ضخامت پوسته کادمیم سولفید و روی سولفید تغییر می کند. جابجایی قرمز در بیشینه طول موج گسیل در طیف فلورسانس مشاهده می شود که نشان دهنده رشد نقاط کوانتومی و تشکیل پوسته کادمیم سولفید و روی سولفید می باشد. نتایج نشان می دهد تشکیل پوسته کادمیم سولفید، شدت نورتابی تا  $2/8$  برابر افزایش می یابد. در ضمن میزان افت شدت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-روی سولفید نسبت به کادمیم تلوراید-روی سولفید بیشتر می باشد. نقاط کوانتومی تهیه شده در کاربردهای مختلف تحقیقاتی مانند حسگرهای فلورسانس و زیست فناوری قابل استفاده است.

کلید واژه- خواص نوری، کادمیم تلوراید-روی سولفید، کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید، نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید.

## Growth and optical properties of core/shell quantum dots with CdTe cores

Hakimeh Zare<sup>1</sup>, Mahmoud Borhani<sup>1</sup>, Najmeh Zare<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, University of Yazd, Yazd

This paper describes the syntheses of high luminescence CdTe, core-shell CdTe-CdS and CdTe-ZnS quantum dots (QDs) in aqueous solution. The UV-vis spectra and the fluorescence spectra measurements reveal that the shell thickness of CdS and ZnS change during the heating time for the growth. Red shift of a maximum emission wavelength was observed via fluorescence spectra, which inferred the growth of QDs and formation of CdS and ZnS shells. The PL intensity is significantly enhanced to 2.8 times of the bare core by growing CdS shell on CdTe core. The results demonstrate that the rate of PL intensity reduction of CdTe/ZnS is much faster than that of plain CdTe/CdS samples. The obtained QDs will have great potential application in biological researches and biosensing system.

Keywords: CdTe-CdS, CdTe quantum dots, CdTe-ZnS, optical properties.

## ۱- مقدمه

نقاط کوانتومی در تحقیقات کاربردی و بنیادی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نقاط کوانتومی خصوصیات منحصر به فردی مانند تغییر طول موج نورتایی، کنترل اندازه ذرات، بازدهی نورتایی بالا، پایداری نوری، جذب پهن و گسیل نورتایی باریک دارند [۱ و ۲]. از جمله نقاط کوانتومی نورتاب، نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید می باشد. کادمیم تلوراید دارای شکاف انرژی مستقیم ۱/۴۴ الکترون ولت است. تاکنون در زمینه های مختلف مانند برچسب گذاری سلولی، آشکارسازی مولکول زیستی [۳ و ۴]، دیوهای نورتاب [۵]، حسگرهای فلورسانس [۶] و سلول های فتوولتایی [۷] مورد استفاده قرار گرفته است.

به طور کلی، نقاط کوانتومی به دو روش آبی و آلی ساخته شده اند. روش آبی دارای مزیت سمیت کمتر، ارزان بودن، قابلیت تولید بالا نسبت به روش آلی می باشد. تشکیل پوسته بر روی سطح نقاط کوانتومی باعث افزایش بازدهی نورتایی آنها می شود. تاکنون نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید و کادمیم تلوراید-روی سولفید به صورت مجزا گزارش شده است [۸ و ۹]. در این مقاله ساخت هر دو نوع ساختار انجام گرفته و اثر تشکیل ضخامت این دو نوع پوسته و خواص نوری نقاط کوانتومی برای هر دو ساختار مقایسه و بررسی شده است. در این گزارش، شدت و جابجایی قله فلورسانس با کنترل ضخامت پوسته کادمیم سولفید و روی سولفید مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- روش آزمایش

### ۱-۲ ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به روش آبی ساخته شد. در این آزمایش، سدیم هیدروژن تلورید به صورت جدید تهیه و به بخش محلول کادمیم تزریق شد. به منظور تهیه سدیم هیدروژن تلورید، سدیم بروهیدرید و پودر تلوریم به ۷ میلی لیتر آب بدون یون اضافه می شود. بعد از گذشت حدود ۳ ساعت رسوب سفید رنگ سدیم تتراپورات تشکیل می شود. در بخش کادمیم، ۰/۳۶ میلی لیتر از تیوگلیکولیک اسید به محلول آبی سولفات کادمیم اضافه شد. pH محلول حدود ۸ تنظیم شد. تحت گاز آرگون،

بخش سدیم هیدروکسید تلوراید را به بخش کادمیم تزریق کرده و در نهایت، محلول تهیه شده به مدت ۳۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دهی می شود.

### ۲-۲ ساخت نقاط کوانتومی هسته-پوسته

#### کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید

برای تهیه نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید، ۱۵ میلی لیتر از محلول نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید تهیه شده در بالا را به محلول آبی شامل ۲/۹۶ مول کادمیم سولفات و ۸/۹ مول تیوگلیکولیک اسید که با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید به pH=۱۰ رسیده، اضافه می شود. سپس به محلول تهیه شده ۰/۱۰۰۲ مول تیواوره اضافه می شود. محلول حاصل تحت گاز آرگون در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد حرارت دهی می شود و در زمان های مختلف به طور متناوب برای کنترل ضخامت پوسته کادمیم سولفید نمونه برداری می شود. از نمونه ها به منظور بررسی خواص نوری اشان، طیف فوتولومینسانس و جذب گرفته می شود.

### ۳-۲ ساخت نقاط کوانتومی هسته-پوسته

#### کادمیم تلوراید-روی سولفید

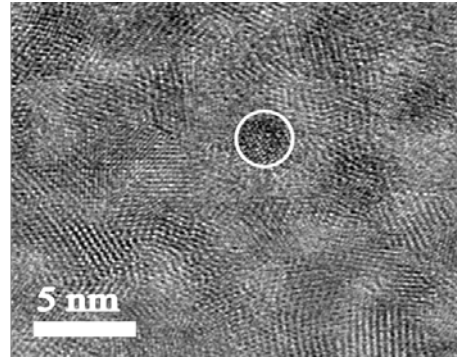
به منظور تهیه نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-روی سولفید، ابتدا محلول آبی متشکل از ۲/۹۶ مول روی نیترات و ۸/۹ مول تیوگلیکولیک اسید و ۰/۱۰۰۲ مول تیواوره تهیه شد و pH محلول با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید بر روی ۱۰ تنظیم شد. سپس به این محلول ۱۵ میلی لیتر از محلول نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید اضافه کرده و محلول حاصل را تحت گاز آرگون، در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار داده و در زمان های مختلف نمونه برداری شد و از نمونه ها طیف فوتولومینسانس و جذب گرفته شد. طیف جذبی از طیف سنج نوری Analytik Jena AG مدل 250 استفاده شد. طیف های فلورسانس با استفاده از طیف سنج نوری SCINCO مدل FS-2 گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به روش آبی تهیه شدند. در شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا از

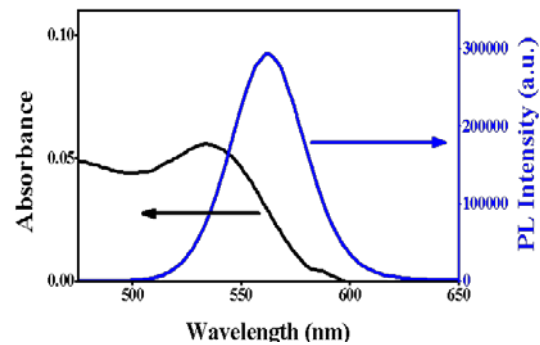
$$D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - 194.84(\text{nm}) \quad (1)$$

در رابطه (۱)،  $D$  اندازه متوسط نقاط کوانتومی،  $\lambda$  طول موج قله جذب اکسایتون نقاط کوانتومی است. اندازه متوسط ذرات حدود ۳ نانومتر محاسبه می‌شود. قله فلورسانس نقاط کوانتومی در ۵۶۱ نانومتر قرار دارد. تطابق خوبی که بین لبه جذب و قله فلورسانس وجود دارد نشان‌دهنده گسیل لبه نواری برای نقاط کوانتومی است. به منظور بررسی اثر پوسته‌های مختلف بر روی خواص نورتایی نقاط کوانتومی، از دو نوع ساختار هسته پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید و کادمیم تلوراید-روی سولفید استفاده شد. شکل ۳ الف، طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید نشان می‌دهد. با گذشت زمان طیف فلورسانس و جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا می‌شوند. جابجایی قله فلورسانس به سمت طول موج‌های بلندتر به اندازه ۲۲ نانومتر (از ۵۶۵ تا ۵۸۷ نانومتر) با گذشت ۷ ساعت حرارت دهی مشاهده شد (شکل ۴ ب). در ۴ ساعت اولیه شدت فلورسانس کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید ۲/۸ برابر نسبت به نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید افزایش یافته است (شکل ۴ الف). وجود پوسته کادمیم سولفید بر روی سطح هسته کادمیم تلوراید باعث کاهش پیوندهای آزاد و نقص‌های سطحی شده که موجب افزایش بازدهی نورتایی شده است. در شکل ۴ الف نشان داده شده، با افزایش ضخامت کادمیم سولفید از ساعت پنجم به بعد شدت فلورسانس کم شده و در نتیجه بازدهی آن کاهش یافته است. با افزایش ضخامت پوسته، امکان ایجاد نقص در پوسته وجود دارد که باعث کاهش شدت شده و علاوه بر این با افزایش ضخامت پوسته عدم



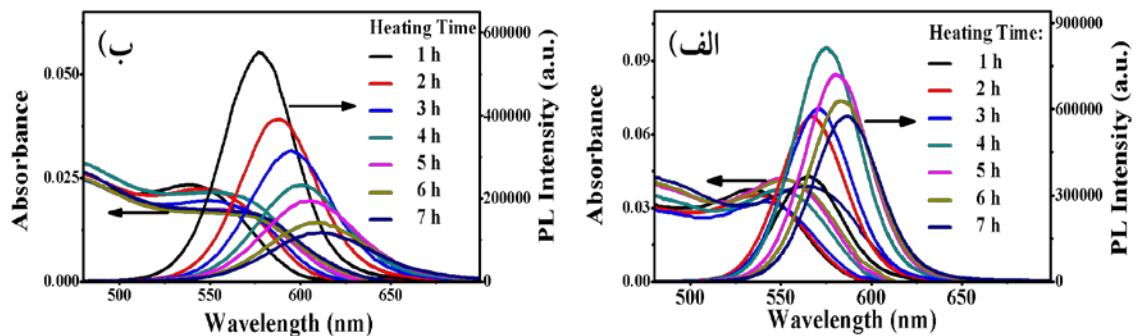
شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید نشان داده شده است. نقاط کوانتومی با اندازه متوسط حدود ۳ نانومتر و با کیفیت مناسب ساخته شده‌اند. شکل ۲ طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید نشان داده شده است. بر طبق نتایج، لبه جذب نمونه در ۵۳۴ نانومتر قرار دارد.

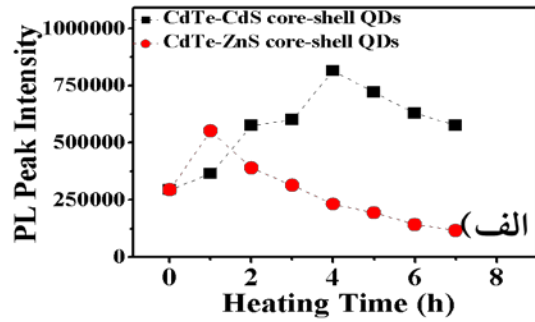
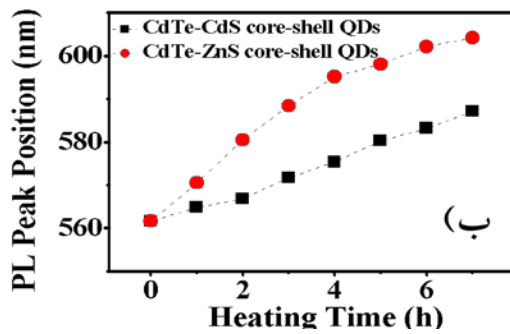


شکل ۲: طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید.

اندازه نقاط کوانتومی را می‌توان به روش نوری با استفاده از روش محاسبه‌ی طیف جذب محاسبه کرد. اندازه‌های ذرات با استفاده از رابطه زیر تخمین زد [۱۰]:



شکل ۳: الف) طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید ب) کادمیم تلوراید-روی سولفید.



شکل ۴: الف) تغییرات شدت فلورسانس (ب) تغییرات محل قله فلورسانس در طول زمان حرارت دهی نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید- کادمیم سولفید و کادمیم تلوراید-روی سولفید

شدن ضخامت پوسته روی سولفید احتمال افزایش تنش در ساختار پوسته و ایجاد نقض سطحی در آن وجود دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید با اندازه متوسط ۳ نانومتر ساخته شد. دو نوع ساختار نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید و کادمیم تلوراید-روی سولفید بررسی شد. در طیف فلورسانس جابجایی قرمز در بیشینه طول موج گسیل برای تشکیل پوسته کادمیم سولفید ۲۲ نانومتر و برای پوسته روی سولفید ۳۴ نانومتر مشاهده شد. در ساعات اولیه در هر دو ساختار، شدت فلورسانس افزایش یافت در زمان‌های بعد از افزایش، میزان افت شدت فلورسانس در ساختار کادمیم تلوراید-روی سولفید بیشتر از کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید دیده شد.

#### مراجع

- [1] X. Gao, J. Wu, X. Wei, C. He, X. Wang, G. Guob, Q. Pu, journal of materials chemistry, Vol. 22, pp. 6367-6373, 2012.
- [2] L. Li et al. Journal of Luminescence, Vol. 116, pp. 59-66, 2006.
- [3] B. Dubertret, P. Skourides, D.J. Norris, V. Noireaux, H.B. Ali, A. Libchaber, Science, Vol. 298, pp. 1759, 2002.
- [4] N. Charvet, P. Reiss, A. Roget, A. Dupuis, D. Gruenwald, S. Carayon, F. Chandezon, T. Livache, journal of materials chemistry, Vol. 14, pp. 2638, 2004.
- [5] P. T. Chin, J. W. Stouwdam, S. S. van Bavel, R. A. Janssen, Nanotechnology, Vol. 19, pp. 205602, 2008.
- [6] R. Liang, R. Tian, W. Shi, Z. Liu, D. Yan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Chemical Communications, Vol. 49, pp. 969-971, 2013.
- [7] U.H. Wendy, J.D. Janke, A.P. Alivisatos, Science, Vol. 295, pp. 2425, 2002.
- [8] S. Rawalekar, S. Kaniyankandy, S. Verma, H. N. Ghosh, journal of physical chemistry. C, Vol. 114, pp. 1460-1466, 2010.
- [9] Y. F. Liu, J.-S. Yu, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 351, pp. 1-9, 2010.
- [10] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Chemistry of materials, Vol. 15, pp. 2854-2860, 2003.

تطابق ثابت شبکه پوسته و هسته به طور بارز مشخص می‌شود. در نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید پهنای قله در نصف ارتفاع تغییر محسوسی نکرده که این نشان دهنده رشد یکنواخت پوسته کادمیم سولفید است (شکل ۳ الف). جابجایی قرمز در طیف فلورسانس و افزایش بازدهی نقاط کوانتومی، گواهی بر تشکیل پوسته کادمیم سولفید بر روی سطح نقاط کوانتومی می‌باشد. وجود پوسته کادمیم سولفید بر سطح ذرات، امکان انتقال الکترون از نوار رسانش کادمیم تلوراید به نوار رسانش کادمیم سولفید وجود دارد. بنابراین باز ترکیب الکترون از نوار رسانش پوسته با حفره در نوار ظرفیت هسته صورت می‌گیرد. طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-روی سولفید به سمت طول موج-های بالاتر با گذشت زمان جابجا می‌شوند (شکل ۳ ب). جابجایی قله فلورسانس به اندازه ۳۴ نانومتر (از ۵۷۰ تا ۶۰۴ نانومتر) بعد از ۷ ساعت حرارت دهی مشاهده شد (شکل ۴ ب). جابجایی قرمز در طیف فلورسانس، گواهی بر تشکیل پوسته روی سولفید بر روی سطح نقاط کوانتومی می‌باشد. میزان جابجایی قرمز پیک فلورسانس ناشی از پوسته روی سولفید بیشتر از پوسته کادمیم سولفید است.

در شکل ۳ ب، در ساعت‌های اول رشد نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-روی سولفید، شدت فلورسانس نقاط کوانتومی افزایش یافته که به دلیل کاهش نقص‌های سطحی می‌باشد. اما با گذشت زمان میزان کاهش شدت فلورسانس کادمیم تلوراید-روی سولفید نسبت به کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید قابل توجه است (شکل ۴ الف). این تفاوت به دلیل بزرگتر بودن ثابت شبکه روی سولفید به کادمیم تلوراید نسبت به کادمیم سولفید به کادمیم تلوراید است. بنابراین با بزرگتر