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-پوسته‌ی ZnSe/CdS

مهسا محمدی[۱]،محمدحسن یوسفی[۱]،مهدی داودی[۱]

[۱] *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 تنظیم‌پذیردارند. با تغییر لیگاندهای تیول و ضخامت پوسته جابجایی طیف جذب و فلوئورسان را مشاهده کردیم. بنابراین اثر متغیرهای تجربی مثل نوع لیگاند تیول و مقدار آن، دمای واکنش و مقدار *pH* برروی سنتز و ویژگی‌های 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 می‌شود(شیفت قرمز) که به علت رشد و پوسته *CdS* پیرامون هستهٔ *ZnSe* می‌باشد.

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[1], Mohammad Hasan Yousefi[1], Mahdi Davoudi[1],

[1]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, photoluminesance, core-shell nanocrystals

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

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

۱- مقدمه

نانوبلورهای نیم‌رسانای کلوئیدی (یا نقاط کوانتومی[۱]) توجه فوق العاده‌ای را در مطالعات اساسی و همچنین در کاربردهای فنی بعلت خواص منحصر بفرد وابسته به اندازه‌اشان جلب کرده‌اندکه 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 گسیلPL قویتر و پایداری بهتر یکی از اهداف اصلی در حیطه‌ی مطالعات QDs است. به همین علت، پیشرفت‌های بزرگی در آماده‌سازیQDs بدست آمده است و تعداد زیادی از QDsهای با کیفیت مثل CdSe، CdTe و نانوبلورهای آلیاژشده به طور موفق بوسیله‌ی روش‌های آبی یا ارگانومتالیک سنتز شده‌اند، به هرحال گسیل‌ها بازده‌اشان اغلب در گستره‌ی طیفی سبز تا قرمز محدود شده اند [۴]، در حالی‌که، از نقاط‌کوانتومی بسیار درخشان گسیلنده در گستره‌ی طیفی ماوراء بنفش-آبی طول موج کوتاه (زیر nm ۴۵۰) گزارشات چشمگیری وجود نداشت. به طور کلی، نانومواد‌ی برپایه‌ی نقاط کوانتومیCdS و ZnS با گاف نواری بلند (به ترتیب ۲/۵۰eVو ۲/۵۸) 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 گرفته‌شدند[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 طول‌موج و خاصیت پادبازتابی در ناحیه فروسرخ و داشتن ضریب بازتاب بالا برای سایر طول‌موج‌ها، در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد[۶و۷]. سمیت کمتر ZnSe در مقایسه با CdS به تعیین موقعیت برتر آن به‌عنوان نانوبلورهای گسیلنده‌ی ماوراءبنفش- آبی منجر می‌شود. یک دسته از نقاط کوانتومی برپایه‌یZnSe در محیط آلی همراه با واکنش دهنده‌های ارگانومتالیک[۲] دی اتیل روی[۳] یا کربوکسیلات روی[۴] 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. نقاط‌کوانتومی ZnSe محلول در آب که با تیول[۵]های مختلف (مانند گلوتاتیون[۶](GSH) ، تیوگلیکولیک‌اسید[۷](TGA) و تری-مرکپتوپروپیونیک‌اسید[۸](MPA))پوشانده شده‌اند معمولاً دارای گسیل‌های پهن و بازده کوانتومی کمی هستند. اخیراً، رن[۹] یک روش آبی جدید برای آماده سازی سریع نقاط کوانتومی با کیفیت ZnSe با بازده کوانتومی بالاتر از ۱۷% بواسطهٔ استفاده از تابش مایکروویو ارائه داده است. ینگ[۱۰] سنتز آبی از نقاط کوانتومی ZnSe پوشیده شده با گلوتاتیون را با بازده کوانتومی ۲۲٪ گزارش کرده است. این روش آبی بعداً توسط موسکات[۱۱] با معرفی هیدروزین[۱۲] اصلاح شد که اجازه انجام واکنش تحت اتمسفر محصور را می‌دهد. نتایج نشان دهنده‌ی کیفیت نوری بهتری از QD های فلوئورسان ماوراءبنفش-آبی در محیط آبی بودند.اثبات شده است که اثر ناپذیری سطحی[۱۳] نانوساختارها 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-پوسته‌ی ZnSe/CdSگسیل‌های طول‌موج آبی و سبز را گرفته و آنالیز ساختاری و نوری آن را نیز بررسی و ثبت نمائیم.

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

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

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 هستهٔ 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 پیش‌ماده‌ی سلنیوم ساخته شدند[۱۰].

نسبت مولی Zn:TGA:Se به‌صورت 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 برروی هسته‌ی ZnSe ، محلول‌های ۰/۰۱مولار 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 به‌صورت 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.

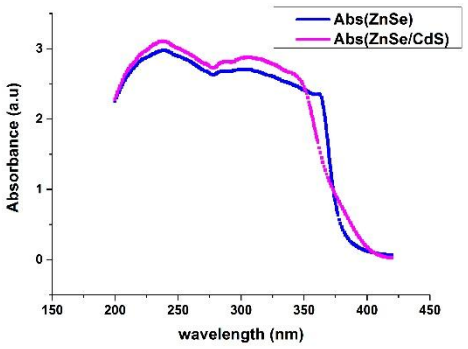
۳- سنجش و نتیجه‌گیری

خصوصیات نوری و الکتریکی نیم‌رساناها با دستگاه‌های UV-Visو 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 برروی هسته، هیچ جابجایی در شانه جذب مشاهده نشود و بدون تغییر مکان طول‌موج، 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 طول‌موج جذب و انرژی گاف نواری ماده‌ی نیم‌رسانا را می‌توان به‌صورت زیر نوشت[۱۱]:

$$E_{gap}(eV) = \frac{1240}{\lambda_{max}(nm)} \qquad (۱)$$

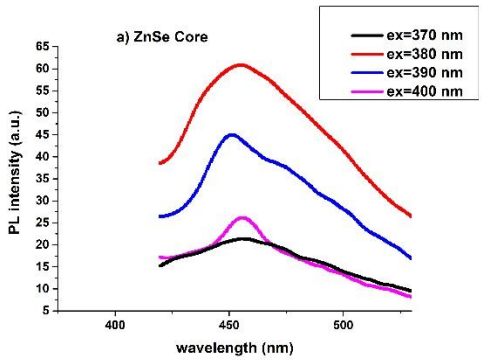
جدول۱: انرژی گاف نواری برای نمونه‌ها

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

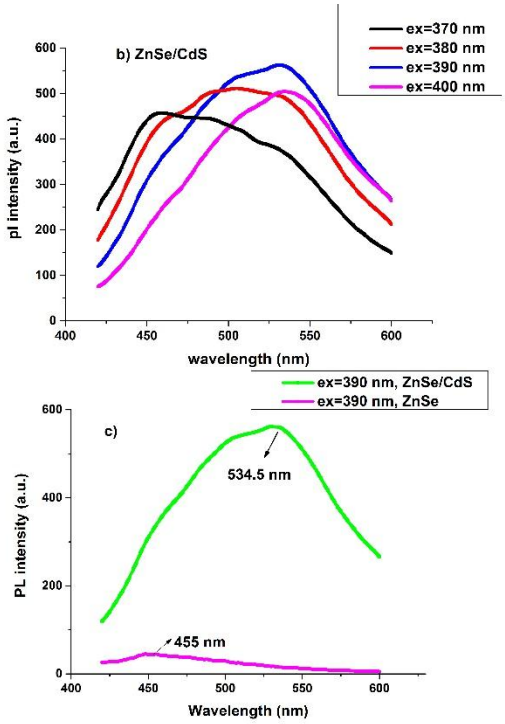
با کاهش طول‌موج لبه جذب، انرژی گاف افزایش یافته که دلالت بر فاصله گرفتن ترازهای مجزا از هم دارد. از مقایسه انرژی گاف نواری نانو بلورهای تولید شده با مقدار انرژی گاف نواری ZnSe در حالت حجیم که برابر با ۲/۸۲eV است متوجه می‌شویم که نمونه‌های تهیه شده نانوساختار هستند.

بیناب‌نمایی گسیل:

گسیل از نمونه‌های هسته(ZnSe) و هسته-پوسته(ZnSe/CdS) تحت طول‌موج‌های تحریک ۳۷۰، ۳۸۰، ۳۹۰ و ۴۰۰nm در شکل۲a و b ۲ دیده می‌شود.



[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]



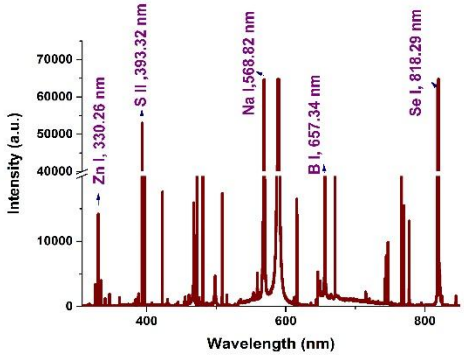
شکل ۲: نمودارهای گسیل از نمونه‌هاa) منحنی های گسیل از هسته ZnSe . b) منحنی‌های گسیل از هسته-پوسته ZnSe/CdS . c) مقایسه‌ای بین گسیل حاصل از هسته و هسته-پوسته در طی تحریک با طول موج ۳۹۰ nm.

جدول۲: 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 پوسته‌یCdS علاوه بر اینکه شدت گسیل از نمونه‌ها بالاتر رفته است، طول‌موج گسیل هم به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابجا گشته است(شیفت قرمز)، بنابراین می‌توان گفت که هدف ما که افزایش شدت گسیل ZnSe بود با تغییر ۸۰nm 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 LIBScan100، مجهز به یک لیزر Nd:YAG سوئیچ Q با طول‌موج۱۰۴۶nm ، انرژی خروجی۱۰۰ mJ ، پهنای تپ ۲±۷نانوثانیه، تاخیرزمانی ۱۵۰میکروثانیه و نرخ تکرار متغیر۱ تا ۲۰ هرتز است که ما در آزمایش از ۱هرتز استفاده کردیم، گرفته شده است. همچنین اندازه لکه لیزر و بیشینه تابندگی لیزر بر روی سطح نمونه به ترتیب $1mm^2$ و $2\ GW/cm^2$ 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℃*, **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 directthermal treatment*,**Physicochem**. Eng. Aspects 375 (2011) 109–116.

[10] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, *Efficient UV–bluephotoluminescing thiolstabilizedwater-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 PbSnanocrystals octahedral PbSnanocrystals colloid*,***Materials Letters*62** (2008) 41–43

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]