



جابجایی گسیل ۸۰ nm از هسته-ZnSe به هسته-CdS

مهسا محمدی^۱, محمدحسن یوسفی^۱, مهدی داودی^۱

^۱دانشکده 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(400-۵۵۰ nm) با پهنهای باند کم و تنظیم پذیردارند. با تغییر لیگاندهای تیول و ضخامت پوسته جابجایی طیف جذب و فلئورسان 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 Mohammadi¹, Mohammad Hasan Yousefi¹, Mahdi Davoudi¹,

¹Department 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^۳ یا کربوکسیلات روی^۴ سنتز شده‌اند [۸]. بدليل اينكه سنتز آبي در مقاييسه با روش‌های غير آبي، ساده‌تر، ارزان‌تر و دارای سمیت کمتر است می‌توان گفت که جايگزين نويid بخشی در آينده می‌باشد. نقاط کوانتمومی ZnSe محلول در آب که با تیول^۵‌های مختلف (مانند گلوتاتيون^۶ (GSH)، تیوگلیکولیک‌اسید^۷ (TGA) و تری-مرکپتوپروپیونیک‌اسید^۸ (MPA)) پوشانده شده‌اند معمولاً دارای گسیلهای پهن و بازده کوانتمومی کمی هستند. اخيراً، رن^۹ یک روش آبی جدید برای آماده سازی سریع نقاط کوانتمومی با کیفیت ZnSe با بازده کوانتمومی بالاتر از ۱۷٪ بواسطه استفاده از تابش مایکروویو ارائه داده است. یینگ^{۱۰} سنتز آبی از نقاط کوانتمومی ZnSe پوشیده شده با گلوتاتيون را با بازده کوانتمومی ۲۲٪ گزارش کرده است. اين روش آبی بعداً توسط موسکات^{۱۱} با معرفی هيدروزین^{۱۲} اصلاح شد که اجازه انجام واکنش تحت اتمسفر محصور را می‌دهد. نتایج نشان دهنده‌ی کیفیت نوری بهتری از QD های فلورسان ماوراء بنفش-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 اين پژوهش با روش TGA محلول در آب توانسته‌ایم از هسته ZnSe و هسته-پوسته ZnSe/CdS گسیلهای طول موج آبی و سیز را گرفته و آنالیز ساختاري و نوری آن را نيز بررسی و ثبت نمائیم.

نانوبلورهای نیمرسانای کلوئیدی (یا نقاط کوانتمومی^۱) توجه فوق العاده‌ای را در مطالعات اساسی و همچنین در کاربردهای فنی بعلت خواص منحصر بفرد وابسته به اندازه‌اشان جلب کرده‌اند که متمایز از مواد حجیم متناظرشان هستند [۱-۳]. گسیل درخشنان فوتولومینسانس (PL) و پایداری بالایش، پیش‌نیازی برای نقاط کوانتمومی در چندین کاربرد صنعتی شامل LEDs، لیزرها، آشکارسازها و ... هستند. چگونگی بدست آوردن نقاط کوانتمومی ای 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 CdSe است و تعداد زیادی از QDs با کیفیت مثل CdTe و نانوبلورهای آلیاژ شده به طور موفق بوسیله‌ی روش‌های آبی یا ارگانومتالیک سنتز شده‌اند، به هر حال گسیل‌ها بازده‌اشان اغلب در گستره‌ی طیفی سبز تا قرمز محدود شده اند [۴]، در حالی که، از نقاط کوانتمومی بسیار درخشنان گسیلنده در گستره‌ی طیفی ماوراء بنفش-آبی طول موج کوتاه (زیر ۴۵۰ nm) گزارشات چشمگیری وجود نداشت. به طور کلی، نانوموادی برپایه‌ی نقاط کوانتمومی CdS و ZnS با گاف نواری بلند (به ترتیب ۲/۵۰ eV و ۲/۵۸ eV) باید برای نانوبلورهای گسیلنده‌ی آبی- Maurae بنفش امیدوار کننده باشند و بنابراین به عنوان کاندید اولیه برای ساخت دیودهای گسیلنده‌ی نور آبی (LEDs) و دیودهای لیزری (LDs) در نظر گرفته شدند [۵]. یک نیمرسانای گروه II-VI است که کاربردهای فراوانی در تجهیزات اپتوالکترونیکی دارد. بدليل خواص اپتیکی، مانند جذب پایین در گستره‌ی وسیعی از طول موج و خاصیت پادبازتابی در ناحیه فروسرخ و داشتن ضریب بازتاب بالا برای سایر طول موج‌ها، در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶-۷]. سمیت کمتر ZnSe در مقایسه با CdS به تعیین موقعیت برتر آن به عنوان نانوبلورهای گسیلنده‌ی Maurae بنفش-آبی منجر می‌شود. یک دسته از نقاط کوانتمومی برپایه‌ی ZnSe در محیط آلی همراه با واکنش دهنده‌های ارگانومتالیک^۲

³Diethylzinc

⁴Zinc carboxylate

⁵Thiol

⁶Glutathione

⁷Thioglycolic acid

⁸3-mercaptopropionic acid

⁹Ren

¹⁰Ying

¹¹Muscat

¹²Hydrazine

¹³Surface passivation

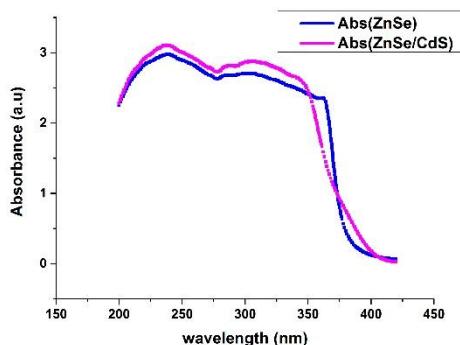
¹Quantum dots(QDs)

²Organometallic

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

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



شکل ۱: نمودارهای طیف جذبی نمونه‌ها

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

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

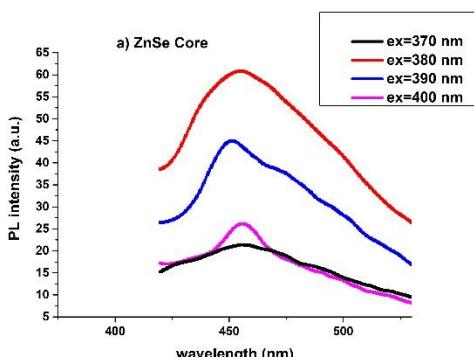
جدول ۱: انرژی گاف نواری برای نمونه‌ها

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 مجرزا از هم دارد. از مقایسه انرژی گاف نواری نانو بلورهای تولید شده با مقدار انرژی گاف نواری ZnSe در حالت حجمی که برابر با 2.82 eV است متوجه می‌شویم که نمونه‌های تهیه شده نانوساختار هستند.

بینابنامی 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.



۲-۲- سنتز نانو بلورهای هسته ZnSe پوشیده TGA با شده

نانو بلورهای هسته ZnSe پوشیده شده با TGA با استفاده از محلول استات روی ۱۰٪ مولار و آماده سازی پیش‌ماده‌ی 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 ۱۰٪ 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 گرمای و بررسی غلظت‌های مختلف مواد مورد آزمون قرار گرفتند و نتایج مربوط به تزریق همزمان برگزیده شد.

۳- سنجش و نتیجه‌گیری

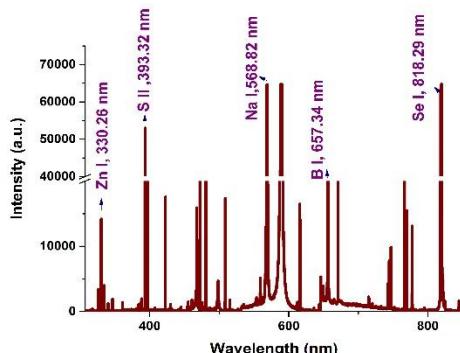
خصوصیات نوری و الکتریکی نیمرساناها با دستگاه‌های UV-Vis و PL اندازه گیری شدند.

طیف UV-Vis نمونه‌ها:

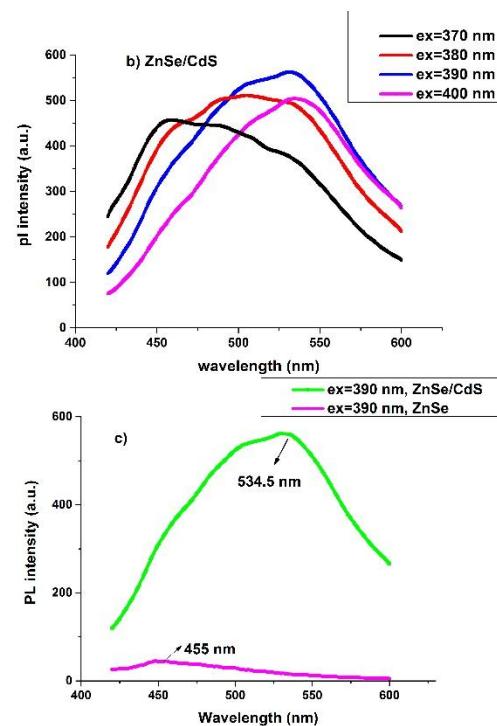
در شکل ۱ منحنی‌های جذب نمونه هسته تنها و هسته‌پوسته نمایش داده شده است.

انتظار می‌رود با رشد پوسته بر روی هسته، هیچ جا بجا ای 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.

متغیر ۱ تا ۲۰ هرتز است که ما در آزمایش از ۱ هرتز استفاده کردیم، گرفته شده است. همچنین اندازه لکه لیزر و بیشینه تابندگی لیزر بر روی سطح نمونه به ترتیب 1 mm^2 و 2 GW/cm^2 می‌باشند. همانطور که مشخص شده است عناصر اصلی نانو ساختار حاصل، شامل Se I و Zn I باشد کافی مشاهده می‌شوند.



شکل ۳: شناسایی عنصری به روش LIBS



شکل ۲: نمودارهای گسیل از نمونه‌ها (a) منحنی‌های گسیل از هسته (c). ZnSe (b). ZnSe منحنی‌های گسیل از هسته-پوسته (c). ZnSe 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

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

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 LIBScan100 مجهر به یک لیزر Q سوئیچ با طول موج 1046 nm ، انرژی خروجی 100 mJ ، پهنای تپ 77 ± 2 نانوثانیه، تاخیر زمانی 150 میکروثانیه و نرخ تکرار

- [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. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2014) 25:1880–1886
- [7] اشرفی، فاطمه، فیض، سید محمد حسن، فلاح، حمیدرضا، یوسفی، سید محمد حسن، شیوایی، محمد حسین، تولید تانژورات 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 thiolstabilized 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 PbSnanoctystals octahedral PbSnanoctystals colloid*, *Materials Letters* 62 (2008) 41–43