

بررسی اثر سرعت رشد پوسته کادمیم سولفید بر روی خواص نوری نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید

محمود برهانی زرنندی* | نجمه زارع | حکیمه زارع

دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده

وسیع‌تری از طول موج‌های گسیل تنها با تغییر اندازه ذرات، بازدهی نورتابی بالا، پایداری نوری، جذب پهن و گسیل نورتابی باریک [۳ و ۴] بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. بنابراین به منظور کاربرد آنها در زمینه‌های تحقیقاتی بنیادی و کاربردی نیاز است نقاط کوانتومی با کیفیت بالا تهیه شوند. در میان نقاط کوانتومی، نقاط کوانتومی بر پایه کادمیم مانند کادمیم تلوراید، کادمیم سولفید و کادمیم سلناید به دلیل داشتن بازدهی نورتابی و پایداری بالا در مقابل خاموشی نوری^۱ از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. معمولاً، نقاط کوانتومی به دو روش آبی^۲ و آلی-فلزی^۳ ساخته می‌شوند. روش آبی نسبت به روش آلی-فلزی دارای مزایایی از جمله سمیت کمتر، ارزان بودن، قابلیت تولید بالا و تکرار پذیری است بالاترین بازدهی نورتابی از نقاط کوانتومی ساخته شده به روش آبی گزارش شده مربوط به نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید است [۵]. تاکنون این نقاط کوانتومی، در زمینه‌های مختلف مانند برچسب‌گذاری سلولی، آشکار سازی مولکول زیستی [۶ و ۷]، دیودهای نورتاب [۸]، حسگرهای فلورسانس [۹] و سلول‌های فتوولتایی [۱۰] مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

نقاط کوانتومی نسبت سطح به حجم بالایی دارند. بنابراین سطح، نقش مهمی را در خصوصیات نوری به خصوص بازدهی نورتابی آنها دارد. وجود پیوندهای آزاد بر روی سطح و نقص‌های سطحی باعث به دام انداختن نور تحریکی می‌شود و در نتیجه کاهش بازدهی را به همراه دارد [۱۱]. به منظور افزایش بازدهی نورتابی و پایداری لازم است بر روی سطح نقاط کوانتومی پوسته‌ای از ماده معدنی تشکیل شود. انتخاب ماده معدنی در پایداری و افزایش بازدهی نورتابی نقاط کوانتومی هسته-پوسته از اهمیت زیادی برخوردار است. از مهمترین متغیرها، نزدیک

ساخت آسان و زیست سازگار نقاط کوانتومی با بازدهی بالا، بسیار اهمیت دارد و تاکنون به طور کامل اجرا نشده است. اصلاح سطح نقاط کوانتومی نقش کلیدی در بهبود بازدهی‌شان دارد. در این تحقیق، نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید و هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید در محیط آبی ساخته شدند. بازدهی نورتابی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به سرعت رشد پوسته کادمیم سولفید بسیار وابسته است. بنابراین، متغیرهای مختلف موثر بر سرعت رشد پوسته کادمیم سولفید، مانند زمان واکنش، pH محلول، دمای رشد، نسبت مولی کادمیم به سولفور و منبع سولفور به صورت سیستمی بررسی شد. از طیف سنج فلورسانس، جذب، پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور مشخصه‌یابی آنها استفاده شد. نقاط کوانتومی هسته-پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید با بازدهی نورتابی بالا و با گسیل قابل تنظیم در گستره‌ی ۵۵۷ تا ۶۰۷ نانومتر ساخته شدند. با رشد پوسته‌ی کادمیم سولفید بر روی سطح نقاط کوانتومی، بازدهی نورتابی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. بنابراین نقاط کوانتومی ساخته شده، قابلیت تجاری شدن را دارند.

واژگان کلیدی: نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، روش ترموشیمیایی، نقاط کوانتومی هسته-پوسته، کادمیم تلوراید-کادمیم سولفید، بازدهی نورتابی.

۱ مقدمه

نانو بلورهای نیم‌رسانای نورتاب به دلیل اثرات اندازه کوانتومی، به نقاط کوانتومی معروفند [۲۰ و ۲۱]. آنها به دلیل ویژگی‌های نوری منحصر به فردشان مانند بدست آوردن گستره

1.Photo bleaching
 2.Aqueouse phase
 3.Organometallic

می‌شود. 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 100°C تحت آرگون حرارت دهی می‌شود.

ساخت نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-

کادمیم سولفاید

برای تهیه‌ی نقاط کوانتومی هسته-پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید، ۱۵ میلی لیتر از محلول نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید تهیه شده در مرحله قبل را به محلول آبی شامل $2/96$ مول کادمیم سولفات و $8/9$ مول تیوگلیکولیک اسید اضافه می‌شود. سپس با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید pH محلول تنظیم و نمک‌های مختلف به عنوان منبع سولفور به محلول تهیه شده اضافه شد. محلول حاصل تحت گاز آرگون حرارت دهی و در زمان‌های مختلف به طور متناوب برای کنترل ضخامت پوسته کادمیم سولفاید نمونه برداری شد. از نمونه‌ها، به منظور بررسی خواص نوری‌شان، طیف فلورسانس و جذب گرفته شد. بررسی خواص نوری نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید، اثر متغیرهای مختلف مانند اثر زمان رشد به مدت ۷ ساعت، اثر pH های مختلف ۱-۸، زمان رشد پوسته (۷۵، ۸۰، ۸۵، ۹۵)، نسبت‌های مولی مختلف کادمیم به تیواوره به عنوان منبع سولفور (۱:۱، ۱:۵، ۱:۲۵) و منابع مختلف سولفور (تیواوره، تیواستامید، سدیم سولفاید) بررسی شد.

۳ نتایج و بحث

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به روش آبی، با استفاده از پیش ماده‌های هیدروکسید تلوریم و کادمیم سولفات ساخته شد. به منظور بهبود نورتایی نقاط کوانتومی و رشد آنها، به مدت ۳۳۰ دقیقه حرارت دهی انجام شد. شکل ۱ الف) سمت چپ، تصویری از محلول رقیق شده‌ی نقاط کوانتومی، در سل کوارتز نشان داده شده است در شکل ۱ الف) سمت راست، تصویر محلول در زیر نور ماورای بنفش (طول موج تحریک 360 نانومتر) را نشان می‌دهد. نور سبز گسیل مربوط به نورتایی نقاط کوانتومی است. شکل ۱ ب) طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید با عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید را نمایش می‌دهد. قله فلورسانس نقاط کوانتومی در 557 نانومتر قرار دارد. پهنای قله در نصف ارتفاع طیف فلورسانس، نشان دهنده‌ی توزیع اندازه‌ی ذرات نقاط کوانتومی است. در اینجا پهنای قله در نصف ارتفاع طیف فلورسانس 44 نانومتر است، این نشان دهنده‌ی توزیع باریک

بودن اندازه ثابت شبکه بین ماده هسته و پوسته است. در میان ترکیبات، کادمیم سولفاید کمترین عدم تطابق ثابت شبکه نسبت به کادمیم تلوراید در مقایسه با دیگر مواد دارد [۱۴-۱۲]. بنابراین کادمیم سولفاید ماده‌ای مناسب برای پوشش سطح نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید است.

در این مقاله نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به روش ترموشیمیایی ساخته شد و سرعت تشکیل بلور پوسته کادمیم سولفاید بر روی سطح هسته کادمیم تلوراید، با در نظر گرفتن اثر متغیرهای مختلف رشد مانند زمان رشد، اثر pH محلول، دما، غلظت یون سولفور و منابع مختلف سولفور بر روی خواص نوری نقاط کوانتومی بررسی شد. شرایط بهینه به منظور دستیابی به مناسب‌ترین بلور کادمیم سولفاید بر روی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

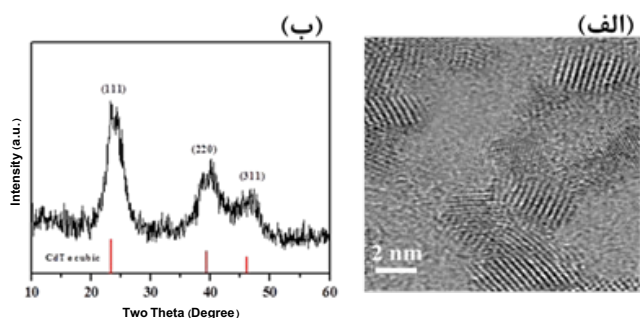
مواد و تجهیزات

در فرایند ساخت نقاط کوانتومی از کادمیم سولفات، سدیم بوروهیدرید، سدیم هیدروکسید، تیواستامید و تیوگلیکولیک اسید از شرکت مرک آلمان، پودر تلوریم، سدیم سولفید و تیواوره از آلدریچ خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. جذب محلول نقاط کوانتومی با استفاده از طیف سنج ماورای بنفش-مرئی Perkin Elmer Lamda 35 اندازه‌گیری شد. طیف‌های فلورسانس با استفاده از طیف سنج Cary Eclipse Varia با طول موج تحریک 360 نانومتر ثبت شد. نمودارهای پراش اشعه ایکس با استفاده از سیستم Philips X Pert.Pro MPD اندازه‌گیری شد. برای گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، از میکروسکوپ FEI Tecnai G2F30 استفاده شد.

روش آزمایش

ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به روش آبی ساخته شد. در این آزمایش، سدیم هیدروژن تلورید تهیه و به بخش محلول کادمیم تزریق شد. به منظور تهیه‌ی سدیم هیدروژن تلورید، سدیم بوروهیدرید و پودر تلوریم به 7 میلی لیتر آب بدون یون اضافه می‌شود و به مدت ۳ ساعت تحت همزدن قرار می‌گیرد. در بخش کادمیم، $0/36$ میلی لیتر از تیوگلیکولیک اسید به محلول آبی سولفات کادمیم اضافه شد. سپس pH محلول ۸ تنظیم

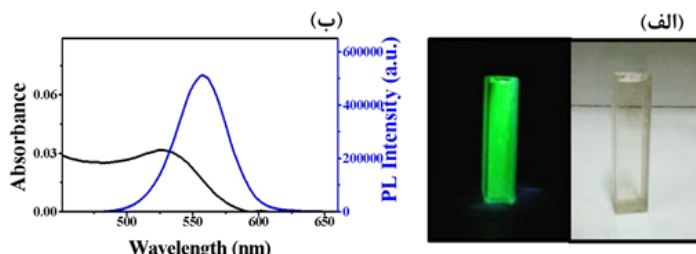


شکل ۲ الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری وضوح بالا، ب) الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید.

۱-۳ بررسی اثر زمان بر روی رشد پوسته‌ی کادمیم سولفاید

به منظور رشد پوسته‌ی کادمیم سولفاید بر روی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، از تیواوره به عنوان منبع سولفور و از کادمیم سولفات به عنوان منبع کادمیم استفاده شد. تیواوره در طی زمان رشد ۷ ساعت در دمای 80°C به صورت آهسته و تدریجی تجزیه می‌شود. با آزاد سازی پایدار یون سولفاید توسط تیواوره و واکنش آن با کادمیم بر روی سطح نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، پوسته‌ی کادمیم سولفاید در اطراف هسته کادمیم تلوراید تشکیل می‌شود. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید به عنوان ساختار هسته-پوسته‌ی نوع II به شمار می‌آید. در نیمرسانای توده، تراز انرژی نواری رسانش در کادمیم تلوراید 0.1 الکترون ولت بالاتر از پوسته‌ی کادمیم سولفاید است. با تونل زنی الکترون به پوسته، اثر محدودیت کوانتومی ضعیف‌تر می‌شود و محل قله فلورسانس به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا می‌شود [۱۳]. شکل ۳ سیر تکامل زمانی طیف‌های گسیل فلورسانس و جذب ماورای بنفش-مرئی حاصل از نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید را نشان می‌دهد. در طول زمان رشد، رنگ گسیل محلول به تدریج از سبز تا نارنجی تغییر می‌کند و قله جذب اکسایتونی در طیف جذب و قله گسیل در طیف فلورسانس به طور سیستمی به طول موج بلندتر جابجا می‌شود. از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید به عنوان نمونه‌ی شاهد، بدون اضافه کردن نمک‌های کادمیم و تیواوره (دمای 80°C به مدت ۷ ساعت حرارت‌دهی) استفاده شد. مشاهده شد قله گسیل و جذب نمونه‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید به طول موج‌های بلندتر جابجا می‌شود. در حالی که نمونه‌ی کادمیم تلوراید جابجایی محسوسی مشاهده نمی‌شود.

اندازه نقاط کوانتومی است. اندازه نقاط کوانتومی را می‌توان به روش نوری با استفاده از طیف جذب محاسبه کرد. برای این منظور اندازه‌ی ذرات نقاط کوانتومی با رابطه زیر تخمین زده می‌شود [۱۵ و ۱۶].



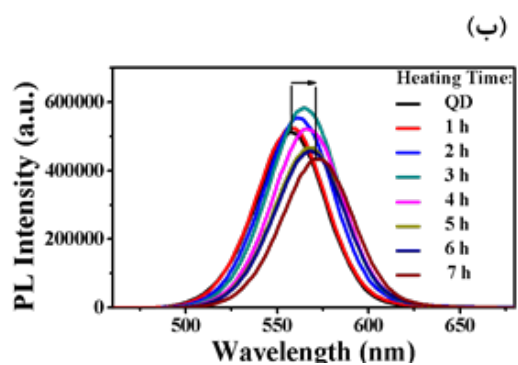
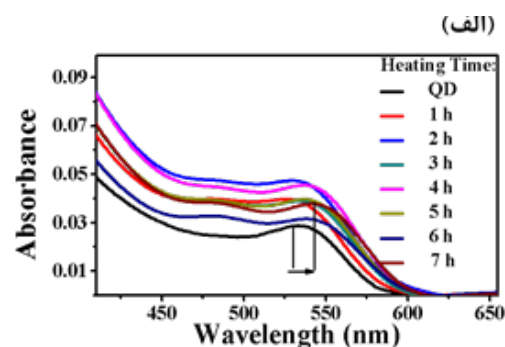
شکل ۱ الف) سمت راست: تصویر محلول رقیق شده نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید در تحت نور محیط. سمت چپ: تصویر محلول نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید تحت نور ماورای بنفش. ب) طیف جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید.

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

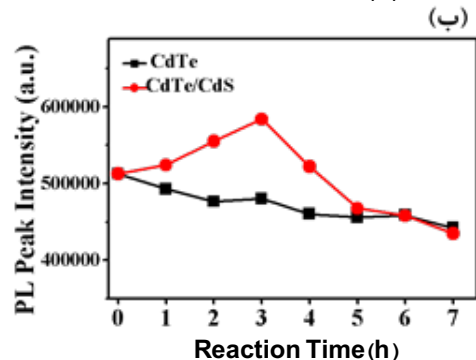
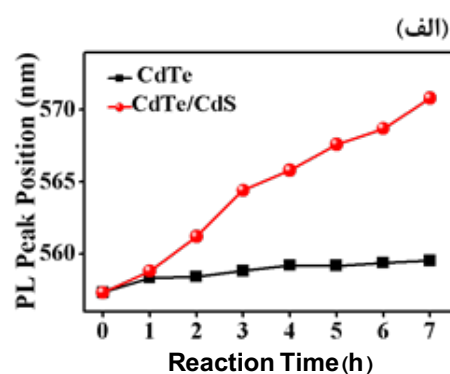
در این رابطه D اندازه متوسط نقاط کوانتومی، λ طول موج قله جذب اکسایتون نقاط کوانتومی است. در این تحقیق طول موج قله جذب 524 نانومتر است که با جاگذاری در رابطه فوق اندازه متوسط نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید $2/9$ نانومتر محاسبه می‌شود. تطابق بین لبه جذب و قله فلورسانس، نشان دهنده‌ی گسیل لبه نواری برای نقاط کوانتومی است. بازدهی نقاط کوانتومی در مقایسه با اورانین (به عنوان رنگ استاندارد) 37 درصد محاسبه شد. برای بررسی خواص ساختاری نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید مشخصه‌یابی‌های تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش اشعه ایکس و از نمونه گرفته شد. در شکل ۲-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید را نشان می‌دهد. همانطور که از تصویر مشخص است نقاط کوانتومی تک کریستال با اندازه متوسط حدود 3 نانومتر و با کیفیت خوب ساخته شده‌اند. شکل ۲-ب) الگوی پراش اشعه‌ی ایکس از صفحات نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید را نشان می‌دهد. پهن بودن قله‌ها در این الگو مشخصه‌ی نانوذرات است. از طرفی پراش اشعه‌ی ایکس ساختار بلند روی مکعبی از پودر کادمیم تلوراید را نشان می‌دهد. این صفحات بلند روی 111 ، 220 ، 311 در زوایای 2θ ، $23/9$ ، $39/6$ ، $46/5$ ، درجه قرار گرفته‌اند (JCPDS file NO. 150770). اندازه‌ی متوسط نقاط کوانتومی با استفاده از رابطه شرر، $2/9$ نانومتر محاسبه شد [۱۷].

کادمیم سولفاید نشان داده شده است. واضح است جابجایی محل قله فلورسانس کادمیم تلوراید در مقابل نمونه‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید قابل نظر است. این نشان دهنده‌ی تشکیل پوسته‌ی کادمیم سولفاید در اطراف هسته کادمیم تلوراید است. جابجایی قرمز در طیف فلورسانس، احتمال تشکیل ساختار امتزاجی کادمیم-تلوراید سولفاید ($CdTe_xS_{1-x}$) را رد می‌کند. اگر نقاط کوانتومی امتزاجی کادمیم تلوراید سولفاید در محلول تشکیل شده بود، به دلیل بزرگتر بودن شکاف انرژی نقاط کوانتومی امتزاجی کادمیم تلوراید سولفاید نسبت به کادمیم تلوراید، جابجایی آبی^۴ در طیف فلورسانس مشاهده می‌شد [۱۸]. علاوه بر این در طیف جذب و فلورسانس تشکیل هسته‌ی مجزا از نقاط کوانتومی کادمیم سولفاید را رد می‌کند. اگر نقاط کوانتومی کادمیم سولفاید به صورت مجزا تشکیل شده بود، می‌بایست طیف جذب ذرات کادمیم سولفاید در طیف جذب نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید ظاهر می‌شد. با تشکیل پوسته‌ی کادمیم سولفاید، شدت فلورسانس کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید در زمان‌های اولیه‌ی رشد، افزایش می‌یابد (شکل ۴ ب). بیشترین شدت زمانی است که طول موج گسیل به ۵۶۴ نانومتر رسیده است. بعد از ۳ ساعت با افزایش رشد پوسته کادمیم سولفاید شدت فلورسانس به تدریج کاهش می‌یابد. در حالی که شدت فلورسانس نمونه‌ی شاهد کادمیم تلوراید با گذشت زمان تغییر چندانی نکرده است. اما در زمان‌های پایانی دارای شیب کاهشی ملایم است. با تشکیل پوسته کادمیم سولفاید در زمان‌های اولیه، نقص‌های سطحی و پیوندهای آزاد (مراکز خاموشی) کاهش می‌یابند. بنابراین افزایش بازدهی را به همراه دارد [۱۹ و ۲۰]. با ضخیم‌تر شدن پوسته کادمیم سولفاید، عدم تطابق ثابت شبکه ۷/۱ درصد بین هسته کادمیم تلوراید و پوسته کادمیم سولفاید باعث ایجاد تنش در پوسته می‌شود [۲۱]. این نقص‌ها می‌توانند مراکز جدید غیر تابشی باشند [۲۲]. بنابراین شدت فلورسانس وقتی محل قله فلورسانس از ۵۶۴ نانومتر بیشتر شود، کاهش می‌یابد.

از پودر نقاط کوانتومی کادمیم-تلوراید و کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید طیف پراش اشعه ایکس گرفته شد (شکل ۵). بعد از اینکه پوسته کادمیم سولفاید بر روی سطح کادمیم تلوراید تشکیل شد. الگوی پراش کادمیم تلوراید به سمت زوایای بلندتر جابجا می‌شود. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید دارای ساختار مکعبی است، که دارای سه قله اصلی متناسب با صفحه‌های بلوری ۱۱۱، ۲۲۰، ۳۱۱ است. با رشد پوسته‌ی کادمیم سولفاید، موقعیت‌های



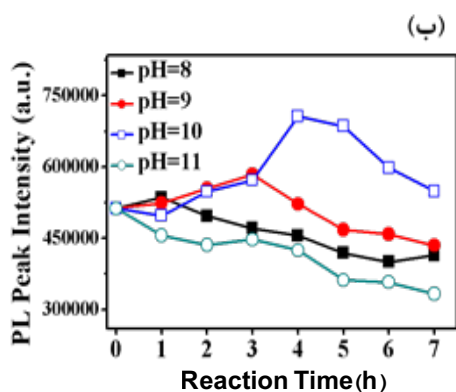
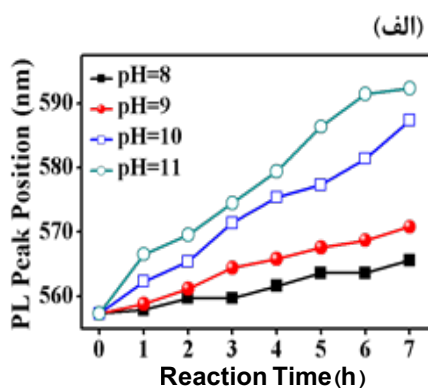
شکل ۳ طیف‌های جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید طی زمان رشد ۷ ساعت در دمای ۸۰ °C



شکل ۴ (الف) نمودار محل قله فلورسانس و (ب) شدت قله فلورسانس نقاط کوانتومی (نمونه شاهد) و نقاط کوانتومی هسته-پوسته بر حسب طی زمان رشد ۷ ساعت در دمای ۸۰ °C

در شکل ۴ الف) سیر زمانی محل قله فلورسانس برای نمونه‌های کادمیم تلوراید (نمونه شاهد) و کادمیم تلوراید-

ایجاد نقص در داخل ساختار پوسته وجود دارد. از طرفی در pH های بالا (11 = pH) تشکیل پوسته‌ی کادمیم سولفاید سریع انجام می‌شود. بنابراین احتمال تشکیل بلور ناکامل از کادمیم سولفاید افزایش یافته و شدت فلورسانس کاهش می‌یابد [۱۴]. به عنوان نتیجه، بهترین ساختار بلوری پوسته در pH = 10 تشکیل می‌شود. همچنین در اینجا بیشترین شدت نورتابی فلورسانس در زمان ۴ ساعت حرارت‌دهی بدست آمد.



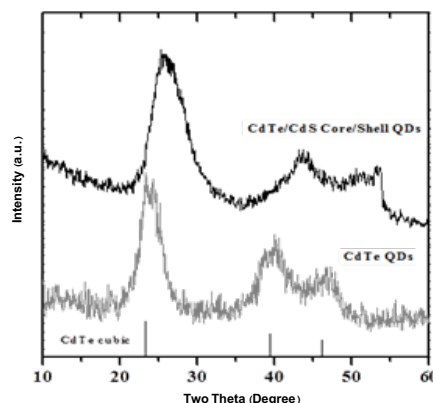
شکل ۶ الف) نمودار محل و ب) شدت قله فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته بر حسب زمان تحت در pH های مختلف.

۳-۳ بررسی اثر دمای رشد بر روی سرعت رشد پوسته

کادمیم سولفید

از دیگر متغیرهایی که در کیفیت تشکیل بلور کادمیم سولفاید و به دنبال آن افزایش نورتابی موثر است، دمای واکنش است. برای بررسی اثر دما، آزمایش‌ها در pH = 10 (بهینه) و دماهای ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۵ درجه سانتیگراد انجام شد. در شکل ۷ الف) اثر دما بر روی محل قله فلورسانس با زمان نشان داده شده است. با افزایش دمای حرارت‌دهی از ۷۵ تا ۹۵ درجه سانتیگراد، شیب‌های نمودار با افزایش دما زیاد شده است. این امر نشان دهنده‌ی این است که دمای بالا، تشکیل بلور کادمیم سولفاید را راحت‌تر می‌کند و افزایش اندازه نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید

قله پراش به زوایای بالاتر یعنی به سمت قله‌های اصلی ساختار مکعبی کادمیم سولفاید جابجا می‌شود.



شکل ۷ الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید و کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید.

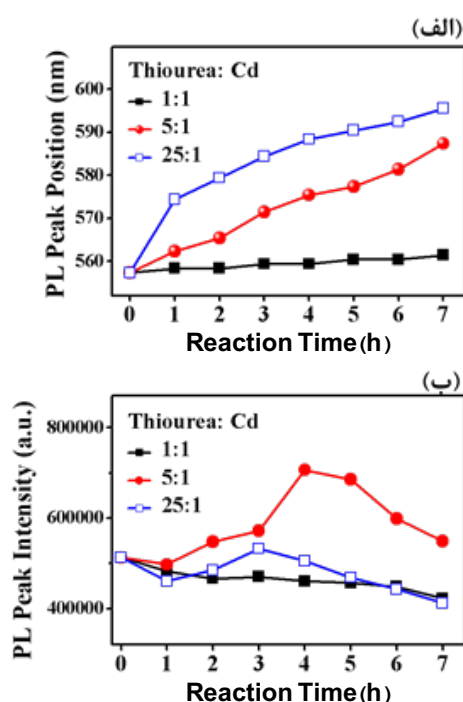
۲-۳ بررسی اثر pH بر روی سرعت رشد پوسته کادمیم

سولفید

pH محلول واکنش از جمله مؤثرترین متغیرهایی است که بر روی میزان آزادسازی یون سولفاید و در نتیجه سرعت رشد پوسته کادمیم سولفاید اثر گذار است. در اینجا اثر pH های مختلف ۸-۱۱ به منظور بررسی خواص نوری نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید در طول مدت زمان ۷ ساعت حرارت‌دهی بررسی شد. به دلیل اینکه در pH های کمتر از ۸، شدت فلورسانس کادمیم تلوراید کاهش می‌یابد، بنابراین تنها محیط‌های بازی مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل ۶ الف) نمودار جابجایی محل قله فلورسانس با گذشت زمان در pH های مختلف رسم شده است. با افزایش pH محلول، شیب نمودار افزایش می‌یابد. به عبارتی با افزایش pH، سرعت آزادسازی یون سولفاید و در نتیجه سرعت رشد پوسته کادمیم سولفاید افزایش می‌یابد. pH = ۸ کمترین جابجایی قله فلورسانس (۹ نانومتر) و pH = ۱۱ بیشترین جابجایی قله فلورسانس (۳۵ نانومتر) در مدت زمان ۷ ساعت حرارت‌دهی را دارا هستند.

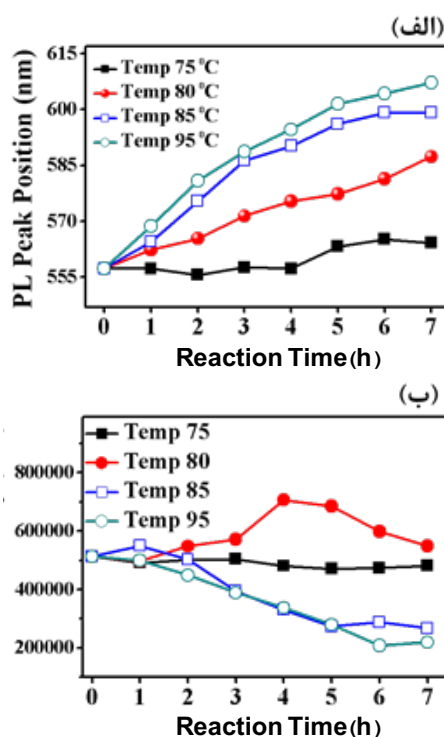
شکل ۶ ب) شدت فلورسانس با گذشت زمان در pH های مختلف را نشان می‌دهد. نکته‌ی قابل ذکر اینکه، سرعت تشکیل پوسته دارای حد بهینه است. این بهینه کردن سرعت رشد به منظور دستیابی به بلور کامل کادمیم سولفاید (به عنوان پوسته) بر روی سطح نقاط کوانتومی ضروری است. در pH های پایین تشکیل پوسته آهسته انجام می‌شود. بنابراین زمان کافی برای

۱ انجام شد. شکل ۸ الف) سیر تکامل زمانی محل قله فلورسانس نقاط کوانتومی برای نسبت‌های مولی مختلف تیواوره به کادمیم را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار تیواوره، سرعت جابجایی قرمز قله فلورسانس بیشتر می‌شود که نشان دهنده افزایش سرعت رشد پوسته‌ی کادمیم سولفاید است. در شکل ۸ ب) شدت قله فلورسانس برای غلظت‌های مختلف تیواوره برحسب زمان رسم شده است. در غلظت‌های پایین، شدت فلورسانس تغییر چندانی ندارد. اما در غلظت‌های بالا (نسبت تیواوره به کادمیم ۲۵ به ۱) روند افزایشی ۳ ساعت اول مشاهده می‌شود. یعنی در زمان‌های اولیه وجود پوسته‌ی کادمیم سولفاید، کاهش نقص‌های سطحی را به همراه دارد. اما با افزایش ضخامت، به دلیل افزایش تنش در پوسته شدت فلورسانس روند کاهشی را دارد. بهترین شدت نورتایی مربوط به ۴ ساعت اول حرارت‌دهی با نسبت مولی ۵ به ۱ نورتایی تیواوره به کادمیم است. تحت این شرایط بهینه بازدهی نورتایی از ۳۷ درصد (نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید) به ۵۰ درصد افزایش یافت. بنابراین نقاط کوانتومی هسته-پوسته ساخته شده، قابلیت کاربرد در زمینه‌های تحقیقاتی را دارند.



شکل ۸ الف) نمودار محل و ب) شدت قله فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته بر حسب زمان برای نسبت‌های مولی مختلف تیواوره به کادمیم.

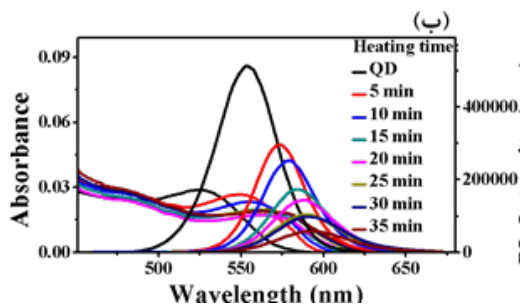
را سرعت می‌بخشد. در شکل ۷ ب) اثر دما بر روی شدت قله فلورسانس با زمان نشان داده شده است. در دمای پایین 75°C تغییر چندانی در شدت نورتایی مشاهده نمی‌شود، زیرا سرعت آزاد سازی یون سولفاید بسیار آهسته انجام می‌شود. بنابراین احتمال همزمان حذف نقص‌های سطحی بر روی سطح نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید (افزایش نورتایی) و احتمال ایجاد نقص در بلور کادمیم سولفاید (کاهش نورتایی) وجود دارد. به طور کلی این دو وضعیت با یکدیگر در رقابت هستند، در نتیجه تغییری در نورتایی مشاهده نمی‌شود. در دماهای بالا، ۸۵ و ۹۵ درجه سانتیگراد سرعت تشکیل بلور کادمیم سولفاید زیاد است، بنابراین احتمال اینکه بلور کادمیم سولفاید ناکامل باشد زیاد بوده و کاهش شدت فلورسانس را همراه دارد. در اینجا در دمای بهینه 80°C ، نمونه با بالاترین نورتایی در زمان حرارت دهی ۴ ساعت تشکیل شده است.



شکل ۷ الف) نمودار محل و ب) شدت قله فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته بر حسب زمان تحت دماهای مختلف

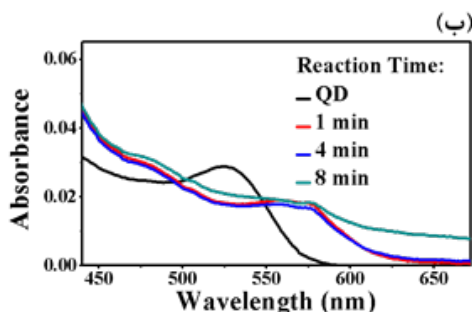
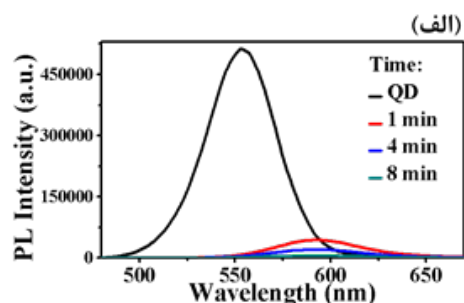
۳-۴ بررسی اثر مقادیر مختلف تیواوره

اثر غلظت تیواوره، از دیگر متغیرهایی است که بر روی کیفیت تشکیل بلور اثر می‌گذارد. برای بررسی اثر مقادیر مختلف تیواوره، آزمایش‌ها در شرایط بهینه pH (pH=10) و دما (80°C) با نسبت‌های مولی مختلف تیواوره به کادمیم ۱ به ۱، ۵ به ۱ و ۲۵ به ۱



شکل ۹ طیف های جذب و فلورسانس نقاط کوانتومی هسته-پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید با تیواستامید (به عنوان منبع سولفور).

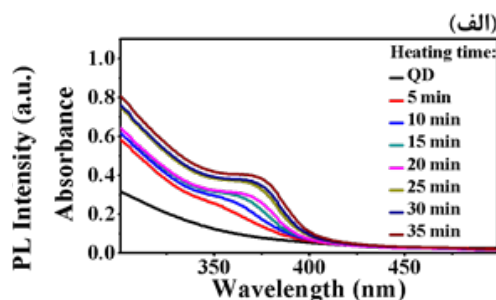
شکل ۱۰ طیف های فلورسانس و جذب برای زمانی که از سدیم سولفاید به عنوان منبع سولفور (بدون حرارت دهی) استفاده شده را نشان می‌دهد. در مراحل اولیه‌ی واکنش، شدت فلورسانس به شدت کاهش یافته است. در همان دقایق اولیه واکنش، محل قله فلورسانس و طیف های جذب دارای جابجایی قرمز است. در زمان ۸ دقیقه، در طیف جذب، در طول موج های بالاتر از ۶۵۰ نانومتر، مقدار جذب محلول ۰/۰۱۵ است که این به دلیل پراکندگی نور از ذرات بزرگی است که در محلول کلوخه شده اند. می‌توان نتیجه گرفت سرعت آزادسازی یون سولفاید به ترتیب از تیواوره، تیواستامید، سدیم سولفاید افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰ طیف های فلورسانس (الف) جذب (ب) و نقاط کوانتومی و نقاط کوانتومی هسته-پوسته‌ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید با سدیم سولفاید (به عنوان منبع سولفور).

۳-۵ بررسی اثر نوع منبع سولفور

به منظور دستیابی به نقاط کوانتومی هسته-پوسته کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید با کیفیت بالا، شرایط بهینه برای منبع سولفور تیواوره بدست آمد که به ترتیب $\text{pH}=10$ ، دمای 80°C و نسبت مولی تیواوره به کادمیم ۵ به ۱ در مدت زمان ۴ ساعت است. اثر منابع مختلف دیگر به عنوان منبع سولفور مانند تیواستامید و سدیم سولفاید در شرایط بهینه تیواوره بررسی شد. طیف فلورسانس و جذب نمونه، تحت شرایطی که از تیواستامید به عنوان منبع سولفور استفاده شد، در شکل ۹ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، واکنش خیلی سریع (در مدت زمان ۳۵ دقیقه) انجام می‌شود. در صورتی که برای نمونه‌ی با تیواوره مدت زمان حرارت دهی ۷ ساعت طول می‌کشد. هر دو طیف های جذب و فلورسانس دارای جابجایی قرمز هستند. به طوری که در ۵ دقیقه اول، محل قله فلورسانس ۱۶ نانومتر جابجا شده و شدت فلورسانس حدود ۰/۶ برابر شدت فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید افت داشته است. در مدت زمان ۳۵ دقیقه محل قله فلورسانس از ۵۵۷ به ۵۹۳ نانومتر (میزان جابجایی ۳۶ نانومتر) جابجا شده است. در این مدت زمان افت شدت فلورسانس نیز مشاهده می‌شود. در طیف های جذب علاوه بر اینکه جابجایی قرمز وجود دارد، از زمان ۱۰ دقیقه به بعد قله جذب نقاط کوانتومی مجزای کادمیم سولفاید در شکل ۹ مشاهده می‌شود. این به دلیل آزاد سازی سریع یون های سولفاید از تیواستامید است. علاوه بر ایجاد پوسته‌ی کادمیم سولفاید بر روی سطح نقاط کوانتومی، به دلیل وجود یون سولفاید اضافی در محیط، نقاط کوانتومی کادمیم سولفاید به صورت مجزا تشکیل می‌شود. ولی در طیف های جذب نمونه‌هایی که از تیواوره به عنوان منبع سولفور استفاده شد. حتی در شرایطی که احتمال آزاد سازی یون سولفاید زیاد است مانند (دمای 95°C ، $\text{pH}=10$ و نسبت مولی تیواوره به کادمیم ۲۵ به ۱) قله‌ای از نقاط کوانتومی کادمیم سولفاید مجزا مشاهده نشد.

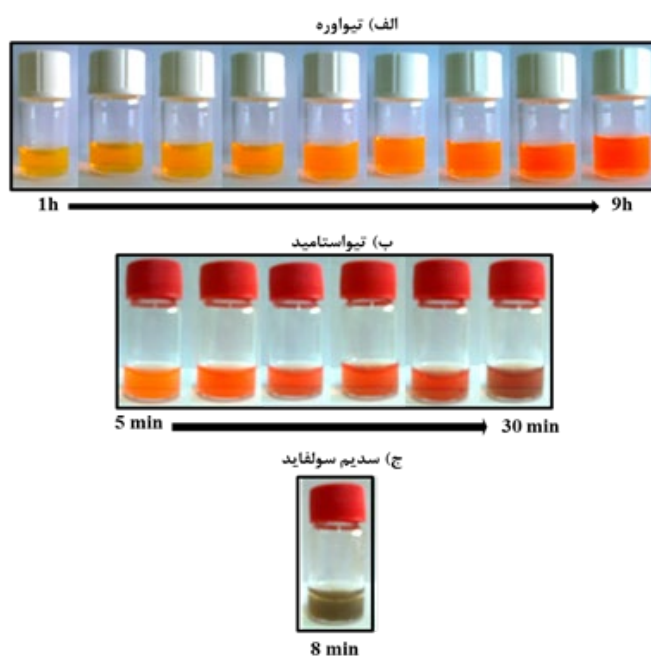


دما، pH محلول، غلظت یون سولفور و نوع منبع سولفور بررسی شد. مشاهده شد با افزایش زمان و ضخیم تر شدن پوسته شدت نورتابی در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد، در زمان های اولیه، با رشد پوسته بر روی سطح نانو ذرات نقص های سطحی کم می شود. ولی با افزایش ضخامت پوسته امکان ایجاد دام و نقص در پوسته بیشتر می شود. از طرفی عدم تطابق شبکه ی هسته و پوسته با افزایش ضخامت بیشتر می شود. بالا رفتن دما، pH محلول و افزایش یون سولفور، افزایش سرعت تشکیل پوسته را به همراه دارند. در تمام این مراحل نقاط کوانتومی کادمیم سولفاید به تنهایی در محلول تشکیل نشد. بهترین شرایط برای رشد پوسته-ی کادمیم سولفاید با بیشترین بازدهی مربوط به دمای 80°C ، $\text{pH}=10$ ، زمان ۴ ساعت و نسبت کادمیم به یون سولفور ۱ به ۵ است. در شرایط بهینه ی ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید بازدهی تا ۵۰ درصد افزایش یافت. شرایط بهینه ای که برای تیواوره به عنوان منبع سولفور بدست آمد. نتایج نشان می دهد استفاده از تیواستامید و سدیم سولفید به عنوان منبع سولفور، سرعت تشکیل پوسته کادمیم سولفید افزایش می یابد و نورتابی افت می کند. همراه با رشد پوسته، ذرات مجزای کادمیم سولفاید در محلول (با منبع سولفور تیواستامید) شکل گرفتند. بنابراین تیواوره به دلیل آزادسازی یون سولفور به صورت آهسته و امکان رشد بلور کامل کادمیم سولفید، به عنوان منبع سولفور انتخاب شد. در این تحقیق، نقاط کوانتومی هسته-پوسته با بازدهی مناسب ساخته شدند که قابل کاربرد در زمینه های تحقیقاتی بنیادی و کاربردی است.

تشکر و قدردانی

از همکاری های همه جانبه ی جناب آقای دکتر نیما تقوی نیا که در انجام پژوهش ما را یاری کرده اند کمال سپاس را داریم.

در شکل ۱۱ محلول های نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید با منابع مختلف سولفور با گذشت زمان نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه ی نقاط کوانتومی هسته-پوسته ی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید با منبع سولفور تیواوره، حتی با گذشت زمان ۹ ساعت حرارت دهی هنوز پایدار است. تغییر رنگ محلول از زرد به سمت نارنجی نشان از رشد پوسته را دارد. ولی زمانی که از منبع سولفور تیواستامید استفاده می شود بعد از گذشت ۳۵ دقیقه محلول شروع به کدر شدن می کند و ذرات بزرگ تشکیل می شود. اما استفاده از منبع سدیم سولفاید در همان زمان های ابتدایی، با کاهش نورتابی و کلوخه شدن همراه است.



شکل ۱۱ تصاویر نمونه های نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید-کادمیم سولفاید با منابع مختلف سولفور بر حسب زمان.

۴ نتیجه گیری

نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید با اندازه ی متوسط ۳ نانومتر، با کیفیت مناسب و با بازدهی نورتابی ۳۷ درصد در فاز آبی ساخته شدند. برای کاهش نقص های سطحی و پایداری شیمیایی و نوری نقاط کوانتومی، پوسته ای از ماده ی نیم رسانای کادمیم سولفاید بر روی سطح آنها رشد داده شد. به منظور رشد بلور با کیفیت مناسب با کمترین ناکاملی، لازم است سرعت رشد پوسته ی کادمیم سولفاید بر روی سطح نقاط کوانتومی بهینه شود. بنابراین متغیرهای تاثیر گذار بر سرعت رشد مانند اثر زمان رشد،

مراجع

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, pp. 933–937, 1996.
- [2] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes," *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 1025–1102, 2005.
- [3] X. Gao, J. Wu, X. Wei, C. He, X. Wang, G. Guo, and Q. Pu, "Facile one-step photochemical synthesis of water soluble CdTe(S) nanocrystals with high quantum yields," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 6367, 2012.
- [4] L. Li, H. Qian, N. Fang, and J. Ren, "Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions," *J. Lumin.*, vol. 116, pp. 59–66, 2006.
- [5] H. Bao, Y. Gong, Z. Li, and M. Gao, "Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals: Toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure," *Chem. Mater.* vol. 16, pp. 3853–3859, 2004.
- [6] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, and A. Libchaber, "In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles," *Science*, vol. 298, pp. 1759–1762, 2002.
- [7] W. Liu, A. Zhang, G. Xu, F. Wei, J. Yang and Q. Hu, "Manganese modified CdTe/CdS quantum dots as an immunoassay biosensor for the detection of Golgi protein-73." *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol.117, pp.18-25, 2016.
- [8] P. T. K. Chin, J. W. Stouwdam, S. S. van Bavel, and R. A. J. Janssen, "Cluster synthesis of branched CdTe nanocrystals for use in light-emitting diodes," *Nanotechnology*, vol. 19, pp. 205602, 2008.
- [9] A. A. Ensafi, N. Kazemifard, and B. Rezaei, "A simple and sensitive fluorimetric aptasensor for the ultrasensitive detection of arsenic (III) based on cysteamine stabilized CdTe/ZnS quantum dots aggregation. Biosensors and Bioelectronics", vol. 1977, pp.499-504, 2016.
- [10] I. Mora-Seró, S. Giménez, T. Moehl, F. Fabregat-Santiago, T. Lana-Villareal, R. Gómez, and J. Bisquert, "Factors determining the photovoltaic performance of a CdSe quantum dot sensitized solar cell: the role of the linker molecule and of the counter electrode," *Nanotechnology*, vol. 19, pp. 424007, 2008.
- [11] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, and L. E. Brus, "Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds , and Vice Versa , in Inverse Micelle Media," *J. Am. Chem. SOC*, vol. 112, pp. 1327–1332, 1990.
- [12] T. Trindade, P. O. Brien, and N. L. Pickett, "Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and Perspectives," *Chem. Mater.* pp. 3843–3858, 2001.
- [13] S. H. Wei and A. Zunger, "Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 2011–2013, 1998.
- [14] H. Zare, M. Marandi, S. Fardindoost, V. K. Sharma, and A. Yeltik, "High-efficiency CdTe / CdS core-shell nanocrystals in water enabled by colloidal hetero-epitaxy of CdS shelling at room temperature," *Nano Res.* 2015.
- [15] W. W. Y and L. Qu, "Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals," *Chem. Mater.* vol. 125, pp. 2854–2860, 2003.
- [16] X. Fan, S. Liu, and Y. He, "Study on the interaction of CdTe quantum dots with coumaric acid and caffeic acid based on fluorescence reversible tune," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 88, pp. 23–30, 2011.
- [17] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 978–982, 1939.

- [18] J. M. Chem, M. Dai, W. Zheng, and L. L. Yung, "Aqueous phase synthesis of widely tunable photoluminescence emission CdTe / CdS core / shell quantum dots under a totally ambient atmosphere," *J. Mater. Chem.* pp. 16336–16345, 2012.
- [19] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, and A. Mews, "Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 7480–7488, 2005.
- [20] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, "Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion," *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 781–784, 2002.
- [21] G. D. Scholes, "Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, pp. 1157–1172, 2008.
- [22] Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, W. Y. Lai, Q. L. Fan, L. H. Wang, and W. Huang, "Microwave-assisted growth and characterization of water-dispersed CdTe/CdS core-shell nanocrystals with high photoluminescence," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 13370–13374, 2006.

Effect of the Growth Rate of CdS Shell on Optical Properties of CdTe Quantum Dots

M.Borhani Zarandi* | N.Zare | H.Zare

Physics Department, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract

Simple and green synthesis of high-efficiency quantum dots (QDs) is of great significance and yet not fully implemented. Surface modification of QDs has a key role in improving their efficiency quantum. In this paper, the CdTe and CdTe/CdS core/shell QDs were synthesized in aqueous solution. The photoluminescence quantum yield of the CdTe QDs depended strongly on the growth of CdS shell. Therefore, the influence of various experimental conditions, including time reaction, pH solution, growth temperature, the S-to-Cd molar ratio and type of S source, on the growth rate of shell CdS has been systematically investigated. The QDs were characterized by fluorescence and UV-vis absorption spectroscopy, powder X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The obtained CdTe-CdS core-shell QDs were highly photoluminescence quantum yield with a widely tunable fluorescence emission window of 557–607 nm. With the growth of the CdS shell on the surface CdTe QDs, photoluminescence quantum yield has increased significantly. Thus, as high quality QDs have commercial potential.

Keywords

CdTe quantum dots (QDs), Thermochemical route, Core-shell QDs, CdTe-CdS, Photoluminescence quantum yield.