



سنتر و بهبود ویژگی نورتابی نقاط کوانتومی هسته-پوسته CdTe/CdSe با استفاده از روش تابش امواج مایکروویو

محیا نوزایی، مهدی ملایی*، فرزاد فرهمندزاده، بهاره رمضانلو

فیزیک، علوم پایه، ولی عصر (عج)، رفسنجان، کرمان

چکیده: در این پژوهش، نقاط کوانتومی CdTe و CdTe/CdSe با استفاده از یک روش سریع تابش دهی امواج مایکروویو سنتز شده‌اند. نقاط کوانتومی سنتز شده با آنالیزهای XRD, EDS, PL, UV-Vis و XRF, ESEM, EDX مورد تجزیه و بررسی قرار گرفته‌اند. بررسی آنالیزهای ساختاری XRD, Raman و EDS تشکیل موفق ساختار هسته-پوسته را تایید کرد. ساختار هسته-پوسته نقاط کوانتومی CdTe/CdSe از نوع ساختار هسته-پوسته نوع II است. نقاط کوانتومی سنتز شده CdTe نورتابی لبه نواری با قله واقع در ۵۳۵ نانومتر نشان دادند که پس از پوشیده شدن با پوسته CdSe شدت نورتابی آن افزایش چشم-گیری پیدا کرد و همچنین، قله نورتابی به دلیل تشکیل ساختار هسته-پوسته نوع II به سمت طول موج های بلندتر انتقال پیدا کرد. در این روش، ضخامت پوسته به راحتی و با مدت زمان تابشی مایکروویو در مرحله رشد پوسته قابل کنترل بود که منجر به تشکیل ذرات با نورتابی از گستره سبز تا قرمز شد.

واژگان کلیدی: CdTe/CdSe, نقاط کوانتومی, هسته-پوسته و نورتابی.

m.molaie@vru.ac.ir

نقش زیادی در ویژگی‌های نقاط کوانتومی دارد، کنترل و بهبود تله‌های سطحی نقاط کوانتومی در سال‌های اخیر نتیجه‌های جالبی را به همراه داشته است و کارهای متفاوتی در این زمینه انجام شده است [۱۷-۲۳]. عامل‌های پوششی آلی به منظور کاهش تله‌های سطحی و مسیرهای غیرنورتاب مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی پوشش تقریباً کامل تله‌های سطحی با رشد پوسته معدنی که دارای ساختار شبکه و فاز کریستالی نزدیک به نقاط کوانتومی و گاف نواری بزرگتر هستند امکان پذیر است [۲۴-۳۲]. پژوهش‌های متفاوتی بر روی نقاط کوانتومی CdTe به منظور افزایش پایداری و افزایش نورتابی انجام شده است. مرنندی و همکارانش سنتز نانوکریستال‌های هسته-پوسته CdTe/CdS را از طریق یک روش ترموشیمیایی با بازروانی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش داده‌اند. آن‌ها

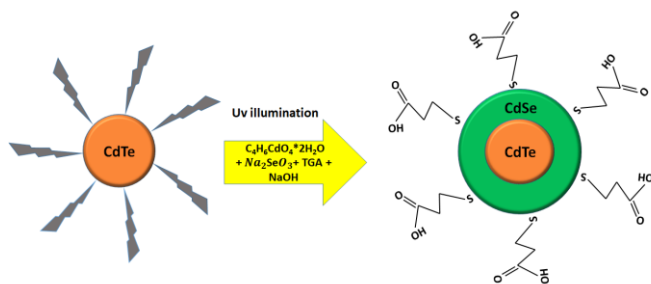
۱- مقدمه

امروزه پژوهش گسترده‌ای بر نانوکریستال‌ها و نقاط کوانتومی به دلیل وجود ویژگی‌های فیزیکی و کاربردهای فراوان از جمله دیودهای گسیل کننده نور، لیزرها، کاربردهای پزشکی، در حال انجام است [۱-۶]. در این بین نانوکریستال‌های گروه II-VI به دلیل وجود ویژگی‌های منحصر به فردشان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۷ و ۸]. CdTe یک استثنا در بین نقاط کوانتومی گروه II-VI است، که می‌تواند با نورتابی زیاد و شبکه کریستالی منظم در یک محیط آبی سنتز شوند [۹ و ۱۰] و به دلیل گسترده بودن طول موج نورتابی آن در دیودهای گسیل کننده نور، سلول‌های خورشیدی و همچنین تصویربرداری بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱-۱۶]. از آن جایی که اثر سطح و تله‌های سطحی

شدند و آنالیز رامان با استفاده از سامانه Xplora Plus انجام شد

۲-۲- روش انجام کار

برای سنتز نقاط کوانتومی CdTe/CdSe ابتدائاً نقاط کوانتومی CdTe با روش ارائه شده در گذشته توسط ملایی و همکاران سنتز شدند [۳۳]. سپس، مقدار ۰/۰۶۴ گرم از زینک استات را درون ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه بر هم‌زن مغناطیسی حل شد سپس، TGA به آن افزوده و با استفاده از NaOH یک مولار pH محلول را به ۸ رسانده شد. درون یک بشر دیگر مقدار ۰/۸ گرم از سدیم سلنیت را درون ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل و پس از حل شدن دو محلول را به هم افزودند. سپس، ۱۵ میلی لیتر از محلول کلئیدی نقاط کوانتومی CdTe را به محلول به دست آمده افزوده و محلول نهایی را درون ظرف مخصوص میکروویو قرار داده شد و با توان 400 W میکروویو در زمان‌های متفاوت تحت تابش قرار گرفت. طرح واره انجام آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح واره فرآیند سنتز نقاط کوانتومی CdTe/CdSe

۳- نتایج و بحث

شکل ۲. الگو پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی CdTe و CdTe/CdSe را نمایش می دهد. مکان سه قله در زوایای ۲۳,۵ و ۴۰,۵ و ۴۷,۸ درجه منطبق بر صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ساختار مکعبی استاندارد (CdTe/JCPDS No.5-0566) است. برای نانوکریستال های CdTe/CdSe قله مربوط به صفحه (۱۱۱) به طور واضح به سمت زوایای بالاتر جا به جا شده است

توانسند با روش بازروانی در مدت زمان ۱-۲۰ ساعت اندازه نانوکریستال های CdTe/CdS را کنترل کنند [۱۱].

مولیک و همکارانش نیز سنتز نقاط کوانتومی CdTe/ZnSe را با استفاده از روش تابش دهی امواج میکروویو گزارش داده اند. و کاربرد آن را در جنین مرغ و در تصویربرداری آزمایشگاهی و همچنین، برای شناسایی DNA و شناسایی DNA آسیب دیده بررسی کرده اند [۸ و ۱۲].

هین و همکارانش سنتز نقاط کوانتومی هسته-پوسته نوع دوم CdTe/CdSe را با روش اورگانومتال گزارش کردند. آن ها در انجام این کار از پودر سلناید به عنوان منبع تولید یون سلناید استفاده و ساختار هسته-پوسته را در دمای ۲۶۰ تشکیل دادند [۱۵].

در پژوهش حاضر، از روش سنتز با استفاده از تابش امواج میکروویو برای رشد پوسته CdSe به دور نقاط کوانتومی CdTe استفاده شده است. در این روش نقاط کوانتومی CdTe/CdSe به راحتی و در مدت زمانی بسیار کوتاه (در حدود ۲ دقیقه) و با بهبود چشمگیر ویژگی های نورتابی سنتز شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

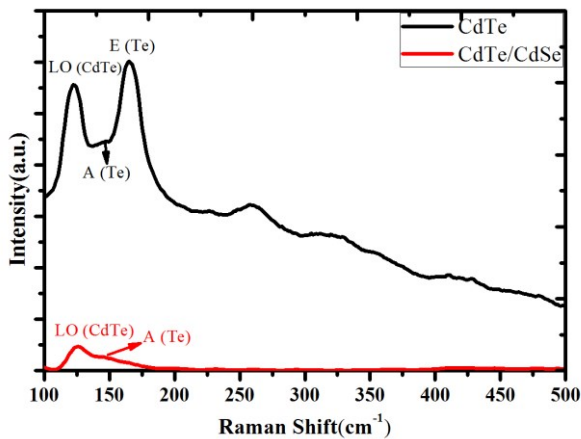
Cadmium acetate dehydrate ($C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$), Tellurium powder (%99), Thioglycolic acid (TGA), Sodium borohydride ($NaBH_4$)

که از شرکت Merck خریداری شده اند. سلینات سدیم (Na_2SeO_3) از شرکت Sigma-aldrich و با بهترین درجه خلوص خریداری شدند.

برای سنتز نقاط کوانتومی از یک دستگاه میکروویو خانگی مدل سامسونگ با فرکانس ۲/۴۵ گیگاهرتز استفاده شد.

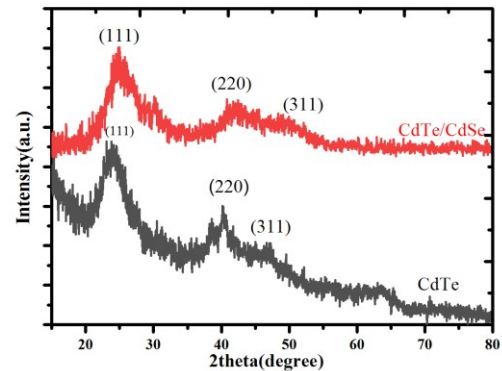
۲-۲ شناسایی

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از سامانه d8 Burker انجام شد. آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از سامانه JSM 6390 LV تهیه شد. طیف های جذب و گسیل با استفاده از سامانه AvaSpec-2048 TEC انجام



شکل ۵. آنالیز RAMAN نقاط کوانتومی CdTe و CdTe/CdSe

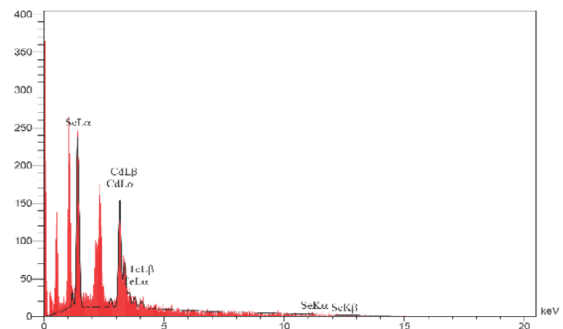
که تایید کننده رشد موفق پوسته CdSe به دور نقاط کوانتومی CdTe و کاهش ثابت شبکه آن است.



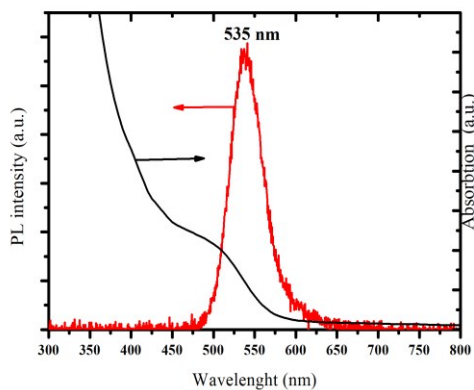
شکل ۲. آنالیز XRD نقاط کوانتومی CdTe و CdTe/CdSe

شکل ۵. آنالیز رامان نقاط کوانتومی CdTe و CdTe/CdSe را نمایش می‌دهد. در آنالیز رامان CdTe سه قله در $143,1$ ، $121,9$ ، و $165,6 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. نخستین قله که بلندترین نیز هست در $121,9 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به حالت LO CdTe است. دو قله بعدی نیز به ترتیب متعلق به ارتعاش‌های حالت‌های A و E عنصر Te است. پس از رشد پوسته CdSe مشاهده می‌شود که شدت طیف رامان کاهش پیدا کرده که به دلیل کوچک شدن اندازه، ارتعاش‌های مولکولی آن کاهش پیدا کرده است. و همچنین، قله متعلق به ارتعاش‌های E عنصر Te در اثر پوشیده شدن نقاط کوانتومی CdTe با CdSe به طور کلی از بین رفته است [۳۴].

شکل ۳. آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، نقاط کوانتومی CdTe/CdSe را توصیف می‌کند. که حضور عناصر Cd, Se و Te با ترکیب شیمیایی CdTe/CdSe مطابقت دارد.



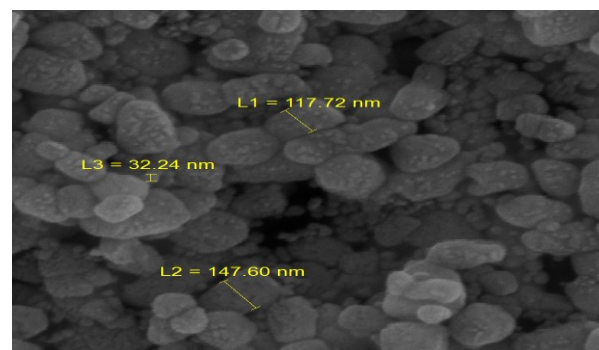
شکل ۳. آنالیز EDS نقاط کوانتومی CdTe/CdSe



شکل ۶. طیف جذب و نورتایی نقاط کوانتومی CdTe

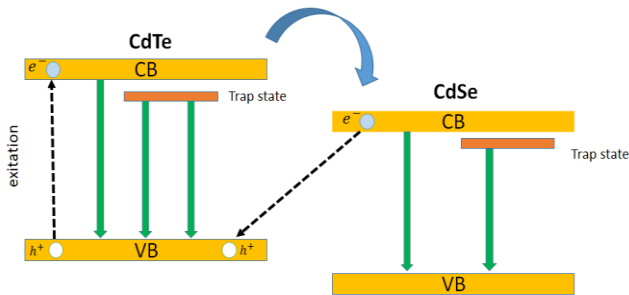
ایده اصلی انجام این پژوهش بهبود ویژگی‌های نورتایی نقاط کوانتومی CdTe با رشد پوسته معدنی CdSe بر آن بوده است.

شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نقاط کوانتومی CdTe/CdSe را نشان می‌دهد، ذرات شکل ذرات کروی دارند و اندازه توده‌ها بین ۳۰ تا ۱۵۰ نانومتر است.

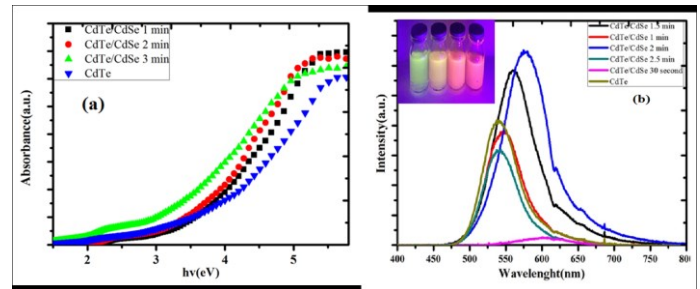


شکل ۴. آنالیز FESEM نقاط کوانتومی CdTe/CdSe

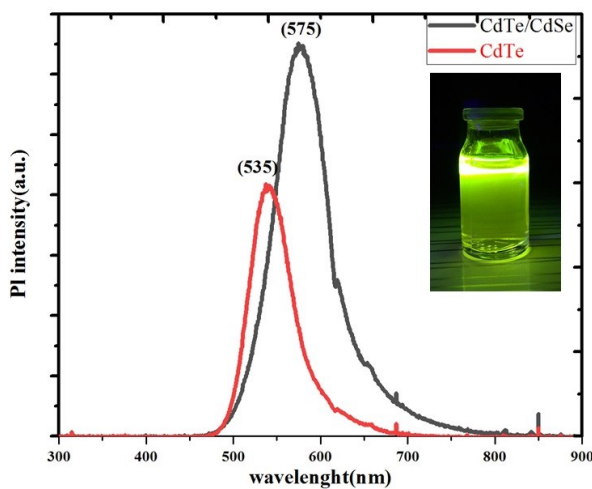
نقاط کوانتومی CdTe از خود نورتایی لبه نواری در گستره نورسبز با FWHM حدود ۴۴ نانومتر را نشان می‌دهد (شکل ۶).



شکل ۹. طرح‌واره ساختار نوع دوم هسته-پوسته نقاط کوانتومی CdTe/CdSe



شکل ۷. (a) طیف جذب نقاط کوانتومی CdTe/CdSe و (b) طیف PL نقاط کوانتومی CdTe/CdSe و CdTe



شکل ۱۰. طیف PL نقاط کوانتومی CdTe/CdSe و CdTe

طرح‌واره تشکیل اکسایتون وانتقال الکترون-حفره و جا به جایی به سمت قله گسیل قرمز در شکل ۹ نمایش داده شده است. شکل ۱۰، طیف نورتایی نقاط کوانتومی CdTe با قله گسیل در طول موج ۵۳۵ نانومتر و CdTe/CdSe در زمان بهینه با قله گسیل در طول موج ۵۷۵ نانومتر را نشان می‌دهد که پس از رشد پوسته CdSe افزون بر افزایش حدود ۱/۵ برابری شدت قله گسیل به دلیل تشکیل ساختار هسته-پوسته نوع II قله به سمت طول موج بلندتر جا به جا شده است.

۴- نتیجه‌گیری

نقاط کوانتومی CdTe توسط یک روش تابش امواج میکروویو سنتز شدند. سپس پوسته CdSe توسط یک روش سریع تابش امواج میکروویو در یک مدت زمان بسیار کوتاه به دور نقاط کوانتومی CdTe رشد داده شد. ساختار هسته-پوسته CdTe/CdSe از نوع ساختار هسته-پوسته نوع II است. آنالیز

در این روش، ضخامت CdSe به دور نانوذرات CdTe با مدت زمان تابش میکروویو به نمونه کنترل می‌شود. تصویر شماره ۷. (a) طیف جذب و (b) طیف نورتایی نقاط کوانتومی CdTe و CdTe/CdSe با ضخامت‌های متفاوت CdSe را به نشان می‌دهد. بیشترین شدت قله نورتایی در زمان ۲ دقیقه پس از قرارگرفتن درون دستگاه میکروویو بدست آمده است. جا به جایی لبه‌های جذب نقاط کوانتومی در تطابق با جابه‌جایی قله‌های گسیل به سمت انرژی‌های کمتر (طول موج‌های بلندتر) می‌باشد. شکل ۸، نورتایی رنگ‌های متفاوت نقاط کوانتومی CdTe/CdSe در زمان‌های متفاوت سنتز تحت تحریک را نشان می‌دهد. علت انتقال پیدا کردن طول موج نورتایی نقاط کوانتومی CdTe/CdSe به سمت طول موج‌های بلندتر (سبز به قرمز) این است که ساختار این نقاط کوانتومی هسته-پوسته از نوع ساختار هسته-پوسته نوع II است که باعث این پدیده شده است.



شکل ۸. نورتایی نقاط کوانتومی CdTe/CdSe در زمان‌های متفاوت سنتز

together capped by glutathione and Thioglycolic acid," J. Colloid Interface Sci, 336 (2), 504-509, 2009.

[7]A. Catarina C. Esteves, Tito Trindade, "Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots,"Curr. Opin. Solid State Mater. Sci, 6 (4) 347-353, 2002.

[8]A. Moulick, V. Milosavljevic, J. Vlachova, R. Podgaing, D. Hynek, P. Kopel, V. Adam, "Using CdTe/ZnSe core/shell quantum dots to detect DNA and damage to DNA," 12, 1277-1291, 2017.

[9]Dorothea Inger, Nicholas Feltin, Laurent Levy, Pierre Gouzerh, Marie-Paule Pileni, "CdTe quantum dots obtained by using colloidal self-assemblies as Templates", Adv. Mater, 11 (3) 220-223, 1999.

[10] Z. Sheng, H. Han, X. Hu, C. Chi, "One-step growth of high luminescence CdTe quantum dots with low cytotoxicity in ambient atmospheric conditions," Dalton Trans. Camb. Engl, 39 (30) 7017-7020, 2010.

[11]M. Marandi, B. Emrani, H. Zare, "Synthesis of highly luminescent CdTe/CdS core-shell nanocrystals by optimization of the core and shell growth parameters," optical materials, 69, 358-366, 2017.

[12] A. Moulick, I. Blazkova, V. Milosavljevic, Z. Fohlerova, J. Hubalek, P. Kopel, M. Vaculovicova, V. Adam and R. Kizek, "Application of CdTe/ZnSe Quantum Dots in In Vitro Imaging of Chicken Tissue and Embryo," Photochemistry and photobiology, 91(2), 417-423, 2015.

[13]M. Samadpour, A. Irajizad, N. Taghavinia and M. Moalei, "A new structure to increase the photostability of CdTe quantum dot sensitized solar cells," J. Phys. D: Appl. Phys, 44, 045103-045116, 2011.

XRD, RAMAN و EDS انجام شده رشد موفقیت آمیز CdSe به دور CdTe را تایید کرد. نقاط کوانتومی CdTe دارای نورتابی لبه نواری بودند که پس از رشد پوسته CdSe به دور آن شدت نورتابی افزایش قابل توجهی پیدا کرد و همچنین، طول موج نورتابی آن به سمت طول موج‌های بلندتر انتقال پیدا کرده است. ضخامت پوسته در این روش به سادگی با استفاده از مدت زمان تابش امواج میکروویو قابل کنترل بود که منجر به جابجایی قله نورتابی از سبز به قرمز شد.

۵- مراجع

[1] M. Molaei, M. Marandi, E. Saievar-Iranizad, N. Taghavinia, B. Liu, H.D. Sun, X.W. Sun, "Near-white emitting QD-LED based on hydrophilic CdS nanocrystals," J. Luminescence, 132 (2), 467-473, 2012.

[2]C. Chen, Y. Cheng, J. Jin, Q. Dai, H. Song, "CdS/CdSe quantum dots and ZnPc dye-co-sensitized solar cells with Au nanoparticles/graphene oxide as efficient modified layer," J. Colloid Interface Sci, 480, 49-56, 2016.

[3]S.A. Pawar, D.S. Patil, A.C. Lokhande, M.G. Gang, J.C. Shin, P.S. Patil, J.H. Kim, "Chemical synthesis of CdS onto TiO₂ nanorods for quantum dot sensitized solar cells," Opt. Mater, 58, 46-50, 2016.

[4]Runjun Sarma, Dambarudhar Mohanta, "Luminescence and bio-imaging response of thio-glycolic acid (TGA) and sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated fluorescent cadmium selenide quantum dots," J. Luminescence, 161, 395-402, 2015.

[5]D. Che, X. Zhu, H. Wang, Y. Duan, Q. Zhang, Y. Li, "Aqueous synthesis of high bright and tunable near-infrared AgInSe₂-ZnSe quantum dots for bioimaging," J. Colloid Interface Sci, 463, 1-7, 2016.

[6]J. Tian, R. Liu, Y. Zhao, Q. Xu, S. Zhao, "Controllable synthesis and cell-imaging studies on CdTe quantum dots

- [21] R. Zhang, G. Li, Y. Zhang, "photochemical synthesis of CdS-MIL-125(Ti) with enhanced visible light photocatalytic performance for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde," 16(6), 996-1002, 2017.
- [22] Z. AsgariFard, H. Dehghani, "investigation of Sr-doped in ZnSe layers to improve photovoltaic characteristics of ZnSe/CdS/ZnSe quantum dot sensitized solar cells," solar energy, 184, 378, 2019.
- [23] M. Molaei, A. R. Bahador, M. Karimipour, "Green synthesis of ZnSe and core-shell ZnSe/ZnS nanocrystals (NCs) using a new, rapid and room temperature photochemical approach," J of luminescence, 166, 101-105, 2015.
- [24] M. Karimipour, M. Shariat, R. sheida, M. Molaei, "A visible to NIR emission conversion of CdS-Ag₂S by insertion of graphene oxide (GO) as template using direct atmospheric Plasma injection," 212 334-341, 2019.
- [25] K.E. Sekhosana, E. Antunes, T. Nyokong, "Glutathione capped CdTe@ZnS quantum dots-zinc tetracarboxyphthalocyanine conjugates: Fluorescence behavior studies in comparison with zinc octacarboxyphthalocyanine," 54, 294-299, 2013.
- [26] O.G. Rojas Valencia, J.L. Casas Espinola, M. C. Tellez, "Synthesis and characterization of CdTe/CdSe core/shell nanoparticles with high emission from 570 to 610 nm," 619, 012004, 2015.
- [27] M. Molaei, S. Abbasi, M. Karimipour, F. Dehghan, "A simple UV-assisted, room temperature approach for synthesis of water soluble PbS and PbS/CdS core-shell QDs," 216, 186-190, 2018.
- [28] S. Taniguchi, M. Green, "The synthesis of CdTe/ZnS core/shell quantum dots using
- [14] X. Liu, J. Tian, J. Dai and X. Wang, "Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe quantum dots and its photoluminescence enhancement via room temperature treatment with alkyl chain diamines, Physica E, 5756-58, (2014).
- [15] N. T. Hein, T. T. Chi, N.D. Vinh, H. T. Van, L. D. Thanh, P. V. Do, V. P. Tuyen, N. X. Ca, "Synthesis, characterization and photoinduced electron-transfer energetic of CdTe/CdSe type-II core/shell quantum dots", 217, 116822, 2020.
- [16] S. Pourjafari, M. Molaei, E. SaievarIranizad, Z. Dehghani and M. H. Majlesara, "Investigation of photoluminescence and non-Linear optical properties of CdTe nanocrystals, Synth react inorg metal," 1060-1063, 2012.
- [17] H. Yang, P. H. Holloway, "Enhanced photoluminescence from CdS:Mn/ZnS core/shell quantum dots," Appl. Phys Lett, 82, 1965-1967, 2003.
- [18] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, "Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes," J. Phys. Chem. B106, 7177-7185, 2002.
- [19] M. Molaei, E. SaievarIranizad, M. Marandi, N. Taghavinia and R. Amrollahi, "Synthesis of CdS nanocrystals by a microwave activated method and investigation of the photoluminescence and electroluminescence properties," Appl. Surf. Sci 257, 9796-9799, 2011.
- [20] F. Heydaripour, M. Molaei, M. Karimipour, F. Dehghan, E. Mollahosseini, "conversion of yellow to blue emission of CdSe quantum dots (QDs) via ZnSe shell growth," material sci 30, 11378-11382, 2019.

- molecular single-source precursors," 3, 8425-8433, 2015.
- [31] F. Dehghan, M. Molaei, F. Amirian, M. Karimipour, A.R. Bahador, "Improvement of the optical and photocatalytic properties of ZnSe QDs by growth of ZnS shell using a new approach," 206, 76-84, 2018.
- [32] L. protescu, T. Zund, M.I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, "Air-Stable, Near-to Mid-Infrared emitting solids of PbTe/CdTe core-shell colloidal quantum dots," 17(5), 670-674, 2016.
- [33] M. Molaei, H. Hasheminejad, M. Karimipour, "Synthesizing and Investigating Photoluminescence Properties of CdTe and CdTe/CdS Core-Shell Quantum Dots (QDs): A New and Simple Microwave Activated Approach for Growth of CdS Shell Around CdTe Core," 11, 7-12, 2015.
- [34] P.T.C. Freire, M.A. Araujo Silva, "Pressure Raman scattering of CdTe quantum dots," 15, 6743-6746, 1997.

Synthesis and improvement of the optical peroperties of CdTe/CdSe core-shell QDs by using microwave approach

Mahya Nozaei, Mahdi Molaie, Farzad Farahmandzadeh, Bahareh Ramazanloo

physics, Faculty of Science, Vali-e-Asr University, Rafsanjan, Kerman

Abstract: CdTe and CdTe/CdSe QDs synthesized with microwave method. The synthesized QDs were characterized by means of XRD, PL, UV-Vis, FESEM, EDS and RAMAN analysis. XRD, EDS and RAMAN analysis confirmed successfully formation of core-shell structure. CdTe/CdSe core-shell structure is type II. CdTe QDs indicated a band gap emission with peak about 535nm. PL peak intensity increased significantly and indicated a red shift after CdSe shell growth because of type II core-shell structure. In this method shell thickness simply control by time of microwave radiation that it makes photoluminescence range of QDs from green to red.

Keywords: CdTe/CdSe, QDs, Core-shell, Optical properties