JARC

سنتز نقاط کوانتومی CdSe در محیط پارافین مایع و بررسی خاصیت نورتابی آن ها

مریم سید حسینی[1]، مهران آقائی[2]، نیما تقوی نیا[3]، مازیار مرندی[3] و حسین آقائی[1*]

1- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم وتحقیقات، تهران، ایران.

2-دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، ایران.

3-دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

دریافت: آبان 1389، بازنگری: بهمن 1389، پذیرش: آذر 1390

چکیده: ویژگی ها نوری و الکتریکی و بسیاری از ویژگی ها دیگر نانوذرات نیم رسانا به طور شدید به اندازه آن ها وابسته است. در این میان کادمیم سلنید در ردیف مهمترین نانوبلور های نیم رسانا است که با ویژگی های جالبی همراه است. در این پژوهش روش جالب توجهی برای تهیه نقاط کوانتومی متشکل از CdSe با توزیع اندازه یکنواخت گزارش شده است. در روش های قدیمی تر از ترکیب تری اکتیل فسفین اکسید (TOPO) به عنوان پایدار کننده استفاده می شده است که در این سنتز به وسیله اولئیک اسید جایگزین شده و همچنین از پارافین مایع به عنوان حلال استفاده شده است که با کاربرد ایمن تر، ارزان تر و سهولت بیشتر همراه است.

کلمات کلیدی: نقاط کوانتومی، نورتابی، اولئیک اسید، پارافین.

مقدمه

وقتی اندازه ذرات ماده به گستره 1 تا 10 نانومتر کاهش یابد، بسیاری از ویژگی ها آن ها از قبیل ویژگی ها شیمیایی، الکترونیکی، مغناطیسی و... با تغییر چشمگیری همراه می شود. این ویژگی ها در حد زیادی به اندازه و ریخت این گونه ذرات وابسته و حساس است [1-4]. ذراتی که هر سه بعد آن ها در مقیاس نانو باشد، به عنوان نقاط کوانتومی شناخته شده اند.

هرگاه فاصله سطوح انرژی الکترونی در ماده ای بیشتر از انرژی گرمایی kT باشد، همراه با کاهش اندازه ذرات تغییرات قابل توجهی در ویژگی ها نوری والکتریکی آن ذرات پدید می آید. به همین دلیل از نانوبلورها در دستگاههای نورتاب الکتریکی لایه نازک و وسایل تقویت کننده نوری جهت ارتباطات شبکه ای راه دور [5-6] و بر چسب های فلوئورسنت زیستی [7] دیود های نورتاب (LED) [8] و آشکارسازهای نوری زیر قرمز (IR) استفاده می شود. در نانو بلورها به دلیل محدودیتی که در نتیجه ابعاد کوچک ذرات در تابع موج الکترونی به دست می آید. پیوستگی سطوح انرژی الکترونیکی از بین رفته و گسسته می شوند. این محدودیت کوانتومی نامیده می شود. از سویی، چنین محدودیتی

*عهده‌دار مکاتبات: h.aghaie@srbiau.ac.ir

برای نانوذراتی که هر سه بعد آن ها در مقیاس نانو است، بسیار چشمگیر است. به این گونه نانوذرات، نقاط کوانتومی می گویند . محدودیت کوانتومی برای نانوذرات نیم رسانا هنگامی رخ می دهد که شعاع نانوبلور نیم رسانا با شعاع اکسیتون بوهر قابل مقایسه شود .

از مخلوط سلنیم و کادمیم می توان نقاط کوانتومی جالب همراه با کاربردهای متنوعی را به وجود آورد. گستره نورتابی این نقاط کوانتومی از 465 نانومتر تا 640 نانومتر است [9] که برای کاربردهای متفاوت از قبیل بر چسب های زیستی ، علوم دارویی مورد استفاده قرار می گیرد. آن ها برای مشاهده و بررسی سلول ها یا بافت ها بیشتر مهم هستند [10]. برای سنتز نقاط کوانتومی از عناصر گروه هاي II-VI روش های زیادی گزارش شده است [11-14] و بر اساس آن ها نانو بلورهای کادمیم – سلنیم Cd-Se ، از مدت ها پیش تهیه شده است [1و4].

تهیه نقاط کوانتومی از CdSe با کیفیت بالا در محیط های غیرآبی به آسانی امکان پذیر نیست. با کمک روشی به نام تزریق داغ 5 پیش ماده اولیه به سرعت به داخل سیال بسیار داغ تزریق می شود. سپس با کاهش دادن دما و تنظیم آن مرحله رشد صورت می گیرد [11و15].

پیش از این از تری اکتیل فسفین اکسید، TOPO، که ماده ای خطر ناک است به عنوان پایدار کننده در تهیه نانوبلورهای CdSe استفاده می شده. اما امروزه بیشتر از پارافین که ارزان تر و ناسمی است برای این منظور بهره گرفته می شود [16و17].

بخش تجربی

مواد شیمیایی

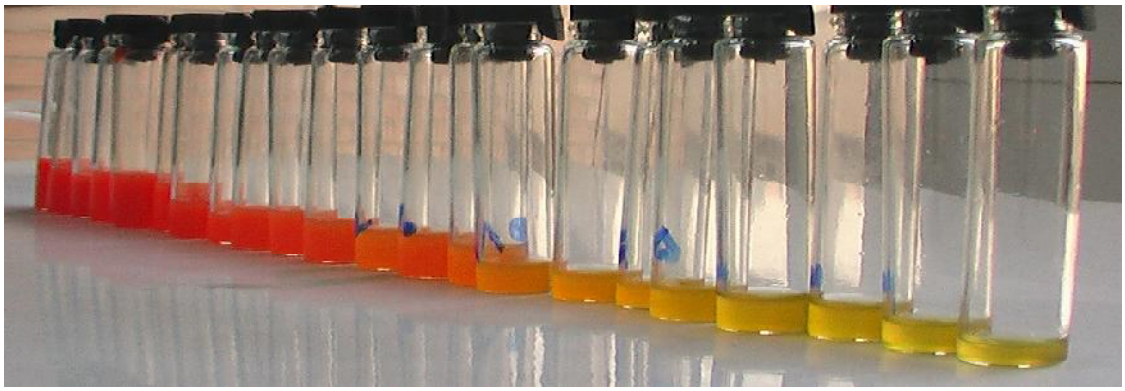
کادمیم اکسید 99/5 ٪ از شرکت مرک آلمان، پودرسلنیم 99/9% از شرکت RIEDEL و اولئیک اسید ازشرکت فلوکا GC 97% و TOP از شرکت فلوکا 90% GC و پارافین مایع با درجه خلوص بالا. متانول و اتانول وکلروفرم از شرکت مرک با درجه خلوص بالا

دستگاه ها

دستگاه طیف سنج نوری Jasco V-530-photometer Spectro Serial No.B142360512 جهت آنالیز طیف عبور و لومینسانس – لامپ UV 120 وات بخار جیوه ساخت شرکت اسرام – دستگاه هیتر حسگردار

آزمایش

در ظرف نمونه (A) ابتدا 30 میلی گرم (0/38 میلی مول) پودر سلنیم را به 5 میلی لیتر پارافین مایع با درجه خلوص بالا و 0/4 میلی لیتر TOP افزوده و سپس با هم زدن به وسیله مگنت آن را تا حدود دماي 100 درجه گرم کرده تا پودر سلنیم حل شود و بعد آن را تا دمای اتاق سرد می کنیم . در بالن (B) در ابتدا 13 میلی گرم پودر CdO ریخته و به آن 6/. میلی لیتر اولئیک اسید و10 میلی لیتر پارافین مایع افزوده و بعد از قرار دادن آن داخل حمام روغن، دماي مخلوط را تا 225 درجه سانتی گراد افزایش داده تا در این شرایط پودر CdO به طور یکنواخت در حلال پارافین مایع پراکنده شود که در نتیجه واکنش، رنگ محلول زرد خیلی کم رنگ می شود. سپس 1 میلی لیتر از محلول (A) را به داخل بالن (B) جهت فرایند استه زایی تزریق کرده و دمای آن را برای رشد ذرات حدود40 الی 50 درجه کاهش داده و ثابت نگاه می داریم. با افزایش اندازه ذرات، رنگ محلول به تدریج از زرد به نارنجی متمایل به قرمز تغییر می کند. افزون بر نسبت هایی که در این آزمایش در نظر گرفته شده است، ترکیب درصد اولیه اجزاء یعنی نسبت Cd به Se می تواند 2 به 1یا 3 به 2 یا 1 به1 هم در نظر گرفته شود . بعد ازاینکه تزریق 1 میلی لیتر از محلول (A) به داخل بالن (B) در دمای ثابت انجام شد، استه های کادمیم–سلنیم Cd-Se تشکیل شده و با گذشت زمان اندازه ذرات بزرگتر می شود. حال در فواصل زمانی ثابت، از داخل بالن حجم های یکسانی از نمونه، برداشته شده است (شکل1). سپس نمونه ها ي سنتز شده را با حلال متانول رسوب داده و بعد از سانتریفوژ نمونه ها در محیط کلروفرم پخش شده و طیف های آن اندازه گیری می شود.



شکل 1 نمونه هاي برداشته شده نانوذرات CdSe با اندازه هاي متفاوت در زمان هاي متفاوت از رشد از زرد روشن تا قرمز

نتیجه ها و بحث

واکنش های شیمیایی صورت گرفته احتمالی در تشکیل نانوبلورهاي Cd-Se ممکن است به صورت زیر باشد:

1) CdO + acid (oleic acid) + Se (oxidant) → CdSe + oxided products

2) CdO + Oleic acid → Cd –complex

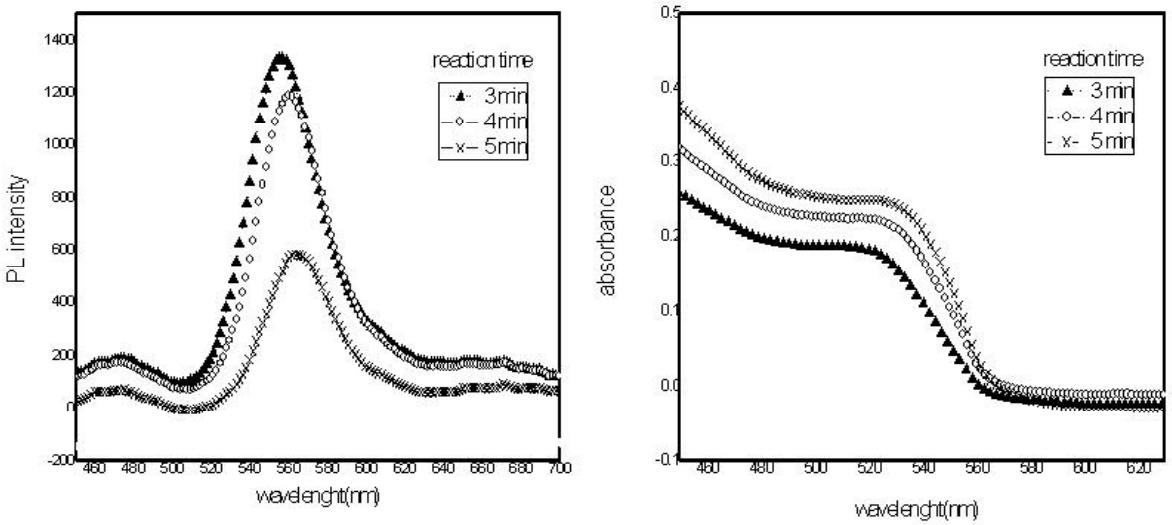
3) Se+ alkane → alkene + H_2Se

4) H_2Se + Cd–complex → CdSe

معادله (1) واکنش کلی تشکیل نانوبلورهای CdSe در حلال هاي با زنجیره های بلند آلکانی را نشان می دهد. معادله (3) حل شدن پودر سلنیم را در پارافین و فرایند هیدروژن زدایی در اثر افزایش دما را نشان می دهد . در واقع در دمای بالا ابتدا کمپلکس کادمیم اولئات تشکیل شده و بعد از آن محلول سلنیم تزریق می شود. معادله (4) واکنش کمپلکس Cd-OA را با محلول سلنیم که در تعادل با گاز H_2Se است را نشان می دهد [18]. طبق نظریه لامر به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت باید فرایند هسته زایی و مرحله رشد از هم جدا شوند [19]، که در این سنتز دمای استه زایی 220 درجه و دماي رشد 170 درجه در نظر گرفته شده است. سه نکته جالب و تاثیر گذار در این کار عبارتند: 1) نقطه ذوب سلنیم 217 °C است. بنابراین، سلنیم می تواند در دمای حدود 217°C و بالاتر حالت مایع تولید نماید. 2) سلنیم مایع در پارافین یا حلال های آلکانی با زنجیره های بلند پخش خواهد شد. 3) H_2Se در نتیجه تجزیه گرمایی می تواند به طور برگشت پذیری، Se را تولید نماید .

طیف جذبی نمونه های نانو بلور CdSe جدا شده در شکل 2 نشان داده شده است همه جذب ها از 1/74 ev (713 نانومتر) که مربوط به شکاف CdSe در حالت توده اي است به سمت طول موج های کوچکتر جا به جا شده که اثر محدودیت کوانتومی را آشکار می کند. پهنای طیف برای تمام طیف ها یکسان است که نشان دهنده توزیع اندازه یکسان است [20]. همان طور که در شکل 2 – الف مشاهده می شود در اثر افزایش رشد نانوذرات شدت نورتابی کاهش می یابد . و لی پهنای پیک ها در هر چهار نمونه یکسان است که نشان دهنده این است که اندازه و شکل نانو ذرات سنتز شده در این روش به تقریب یکسان است.

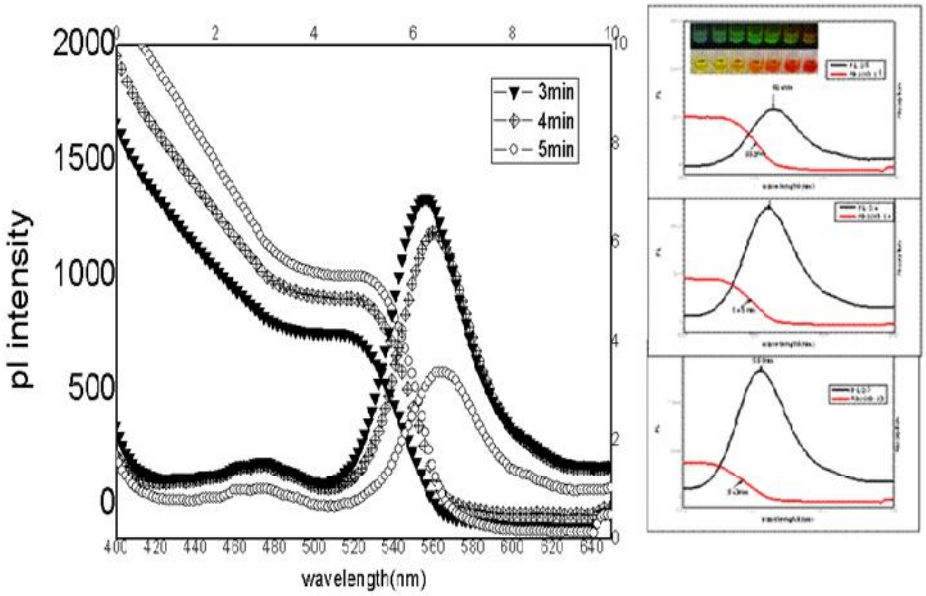
درسنتز نانوذرات مورد بحث در این پژوهش نیاز به یک حلال کئورینه یا غیر کئوردینه است که به طور شیمیایی سطوح نیم رسانا ها را بپوشاند به طوری که از تجمع ذرات جلوگیری کند و نانو بلورها را پایدار کند مثل پوشش هایی با گروه های آلکیلی آبگریز در TOPO یا اولئیک اسید و پارافین. اولئیک اسید به عنوان لیگاند نسبت به بقیه اسیدهای چرب اشباع کارایی بهتر داشته و باعث پایداری بیشتر نانوذرات سنتز شده می شود [21]. بسته بندی متراکم و تصادفی این لیگاند در اطراف ذره باعث می شود که هیچ شکافی برای نفوذ اکسیژن ایجاد نشود و در مدت زمان طولانی ذرات پایدار باشند. اولئیک اسید هم مثل TOPO نه تنها تعیین کننده سرعت رشد است بلکه نقش اساسی را در تعیین تعداد و اندازه استه های تشکیل شده در طی تزریق را دارد، که



(الف) (ب)

شکل 2 الف) منحنی های نورتابی PL در هنگام رشد نانوذرات. نور UV به وسیله ی فیلتر 370 نانومتري محدود شده است. ب) طیف جذبی نانوذرات که در زمان های متفاوت 3 و 4 و 5 دقیقه از شروع آزمایش برداشته شده است

هرکدام از این نتیجه ها ، تاثیر زیادی در رشد بعدی و پایداری نانوذرات دارد. درشکل 3 مشاهده می شود که لبه های جذب با طول موج مربوط به نورتابی نمونه ها مطابقت دارد یعنی نوری که برای برانگیخته شدن به آن تابانده و جذب شده در همان طول موج نور نشر شده است .



شکل 3 مقایسه طیف های نورتابی PL و طیف های جذبی نانو ذرات و مشاهده اینکه طول موج نور جذبی و نشری نمونه ها بسیار نزدیک هم هستند

نتیجه گیری

در سنتز به روش ارگانو فلز با استفاده از TOPO و TOP احتیاج به دماي بالاي 340 °C است که ساخت دستگاه و تنظیم دمای آن تا حدی دشوار است . از سوی دیگر، می توان نانوذرات با کیفیت بالا را با استفاده از پارافین واولئیک اسید ساده تر سنتزکرد و برای تولید در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه تر است . نسبت ترکیب اجزاء و دمای رشد نقش اصلی را برای کنترل نهایی اندازه نانوذرات و در نتیجه نورتابی آن ها به عهده دارد. با افزایش اندازه نانوذرات طیف های نورتابی وجذب ،جابه جایی به طول موجهای قرمز را نشان داده اند . توزیع اندازه باریک طیف نورتابی PL با پهنای طیف نورتابی باریک حدود 45 نانومتر، به نسبت هم اندازه بودن ذرات را نشان می دهد. در این سنتز به دلیل آنکه دما در حدود 100 درجه دما نسبت به روش TOPO پایین تر است، اندازه های کوچکتر از نانوذرات راحت تر به دست آمده شده و دسترسی به نورتابی آبی بسیار ساده تر امکان پذیر است. همچنین طول موج طیف نورتابی و جذب بر هم منطبق بوده (شکل 3) یعنی نورتابی لبه نواری است و به دلیل تله های سطحی نیست و تله های سطحی تقریبا به خوبی به وسیله ی عامل پوششی اولئیک اسید و پارافین پوشانده شده است .

مراجع

[1] Efros, Al.L.,.Efros, A.L ,Sov.Phys.Semicond.,16,772, 1982.

[2] Ekimov, A.I., Onushchenko ,A. A.; Sov.Phys. .Semicond.,16,775. 1982

[3] Henglein, A., J.Phys.Chem.,86,2291, 1982

[4] Rossetti, R., Nakahara, S., Brus, L.E.,J.Chem. Phys.,79,1086, 1983

[5] Harrison,M.T, Kershaw,S.V., Burt,M.G., Rogach,A.L., Kornowski,A., Eychmuller,A., Weller,H.,Pure Appl.Chem.,72,295, 2000.

[6] Kershaw, S.V. ,Harrison, M.T. , Rogach , A.L. , Kornowski , A., IEEE J.Select .Topics Quantum Electronics,6,534, 2000.

[7] Gao, X.H. , Cui, Y.Y., Levenson, R.M., Chung, L.W.K. , Nie,. S.M., In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. Nature Biotechnology, 22(8):969-976, 2004.

[8] Tessler, N., Medvedev, V. , Kazes, M. , Kan, S. ,Banin, U., Science., 295, 1506–1508 2002.

[9] Hines , M.A., Guyot-Sionnest, P., J. Phys. Chem., 100(2):468-471,1996..

[10] Wu، X.، Liu, H., et al."Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. " Nat. Biotechnol. 2003. 21: 41-46.

[11] Murray, C. B., Norris, D. J. , et al.. J. Am. Chem. Soc. 115: 8706-8715, 1993.

[12] Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J. et al. J. Phys Chem B 101: 9463, 1997.

[13] Peng, Z. A. and Peng, X., J Am. Chem. Soc. 123: 183, 2001.

[14] Qu, L., Peng, Z. A. , et al. Nano Lett. 1: 333-337, 2001.

[15] MURRAY , C.B., KAGAN, C.R.,.BAWENDI, M.G.,Annu.Rev.Mater.Sci., 30.545, 2000.

[16] William Yu, Peng,X., Angew.Chem. Int. Ed. 41, 2368-2370, 2002.

[17] Boatman, E. M. , Lisensky, G. C. , Nordell, K. J. , J. Chem. Educ., 82, 1697-1699,2005.

[18] Deng, Z., Cao, L.,Tang, F.,and Zou, B., A New Route to Zinc Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis J. Phys. Chem. B, 109, 16671-16675,2005.

[19] La Mer,V.K, Dinegar, R.H., J. Am.Chem. Soc.,Vol. 72, pp 4847-4854,1950 , Bullen, C. R., Mulvaney, P., Nano Lett.,. Vol. 4,pp 2303-2307, 2004.

[20] Mater, J. , Chem., 11, 3197–320, 2001.

[21] Puntes, V.F., Krishnan, K.M. , Alivisatos, A.P. , Science.Vol. 291, pp 2115-2117, 2001.

JARC

Synthesis of CdSe quantum dots in liquid paraffin and investigation of their luminescence properties

M. Seyed Hosseini1 ,M. Aghaie2, N. Taghavinia3 M. Marandi3 and H. Aghaie1*

1. Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University,Tehran, Iran
3. Faculty of Physics, Sharif University of Technology,Tehran, Iran

Recieved: November 2010, Revised: February 2011, Accepted: December 2011

Abstract: The optical, electrical, and many other properties of semiconductor nano-particles depend on their sizes. Cadmium selenide ,CdSe, is an important semiconductor with special properties. In this research, an interesting procedure for preparing the quantum dots of CdSe distributed uniformly is reported .In previous methods, tri octyl phosphine oxide (TOPO) had been used as stabilizer ,but we used oleic acid as stabilizer and paraffin as solvent which were more applicable, convenient, safe and inexpensive .

Keywords: Quantum dots, Oleic acid, Luminescence, Paraffin

*Corresponding author Email: h.aghaie@srbiau.ac.ir