



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



انتقال نانوذرات نورتاب کادمیم تلوراید به محیط آلی با استفاده از فرایند تعویض لیگاند

حکیمه زارع بیدکی^۱، مازیار مرندی^۲، امید اخوان^۳، نیما تقوی نیا^۳ و سمیه فردین دوست^۱

۱. پژوهشکده‌ی علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه اراک، اراک

۳. دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده - نانوذرات نورتاب کادمیم تلوراید با بازدهی نورتایی بالا در محلول آبی ساخته شد و با تعویض لیگاند تیوگلیکولیک اسید بر روی سطح نانوذرات با دودکانتیول به حلال‌های آلی غیر قطبی انتقال داده شد. در طی این فرایند، نانوذرات تا حدود زیادی خصوصیات نورتایی خود را حفظ کردند. با این روش، راه جدیدی برای استفاده از نانوذرات ساخته شده در محیط آبی در زمینه‌ی فتوولتایی و اپتوالکترونیک فراهم شد.

کلید واژه - تعویض لیگاند، حلال آلی، کادمیم تلوراید، نانوذرات، فتولومینسانس

Transfer of fluorescent CdTe nanoparticles in organic phase using ligand exchange process

H. Zare Bidaki^a, M. Marandi^b, O. Akhavan^{a, c*}, N. Taghavinia^{a, c}, S. Fardindoost^a

^a Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, P.O. Box 11155-8639, Tehran, Islamic Republic of Iran

^b Department of Physics, Faculty of Sciences, Arak University, Arak 38156-8-8349, Islamic Republic of Iran

^c Department of Physics, Sharif University of Technology, P.O. Box 11155-9161, Tehran, Islamic Republic of Iran

Abstract- Highly luminescent thioglycolic acid-capped CdTe quantum dots synthesized in aqueous solutions were subject to a partial exchange of capping ligands with 1-dodecanethiol and transferred into nonpolar organic solvents. To a large extent, CdTe quantum dots continue to hold their luminescence properties after being transferred to organic solvents. This introduces a new approach for applying aqueous quantum dots in photovoltaics and optoelectronics fields.

Keywords: exchange ligand, organic solvent, Cadmium telluride, quantum dots, photoluminescent

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر بر روی نانوذرات نورتاب تحقیقات زیادی انجام شده است. کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف مانند دیویدهای نورگسیل [۱]، سنسورهای فلورسانس [۳،۲] و بیوتکنولوژی [۴] پیدا کرده‌اند. از جمله نانوذرات نورتاب مورد توجه، نانوذرات کادمیم تلوراید است که به دو روش آبی [۵] و آلی [۶] سنتز می‌شود. هردو این روش‌ها دارای مزایا و معایب هستند. روش آبی به دلیل سمیت کمتر، زیست سازگاری، هزینه تولید پایین‌تر، ساخت آسان‌تر و قابلیت تولید بالا دارای اهمیت است [۷]. تا کنون نانوذرات کادمیم تلوراید تهیه شده به روش آبی با بازدهی نورتابی بالا گزارش شده‌است.

معمولاً نانوذرات ساخته شده به روش آلی که با حلال‌های آلی، منومرها و پلیمرها سازگار هستند در اپتیک فتونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین، از نانوذرات ساخته شده به روش آبی در قطعات الکترونیک نوری کمتر مورد توجه است. برای غلبه بر این مشکل، نیاز است از روشی ساده و موثر به منظور انتقال نانوذرات به حلال‌های آلی استفاده کرد و در حین انتقال فاز، بازدهی نورتابی نانوذرات حفظ شود.

در این مقاله، از روش آسان به منظور انتقال نانوذرات کادمیم تلوراید از محیط آبی به حلال‌های آلی غیر قطبی به کار گرفته شده است. با این وجود، بازدهی نورتابی تا حد زیادی حفظ شده است. در این کار، تعویض لیگاند بر روی سطح نانوذرات انجام شده و نانوذرات به حلال‌های آلی غیر قطبی انتقال پیدا کرده‌اند.

۲- روش آزمایش

نانوذرات کادمیم تلوراید از روش آبی ساخته شده است. این آزمایش شامل دو بخش است تهیه‌ی سدیم هیدروژن تلورید و تزریق آن به بخش محلول کادمیم می‌باشد. در این روش سدیم هیدروژن تلورید (NaHTe) از واکنش سدیم بروهیدرید با پودر تلوریم ساخته می‌شود. ۲۷۶ mg سدیم بروهیدرید به ۷ ml آب بدون یون اضافه می‌شود. سپس پودر تلوریم به محلول اضافه می‌شود. واکنش تحت گاز آرگون انجام می‌گیرد. بعد از گذشت حدود ۳ رسوب سفید رنگ سدیم تتراپورات تشکیل می‌شود. در این مرحله، به دقت سدیم هیدروژن تلوراید به ۴۳ ml آب بدون یون انتقال داده می‌شود.

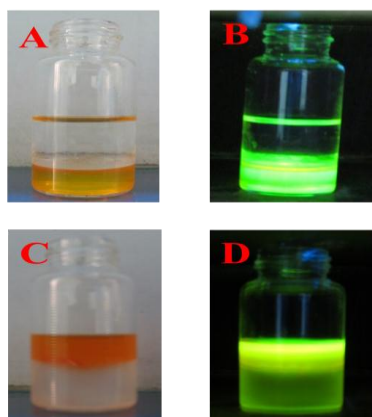
در بخش کادمیم، ۰.۳۶ ml از تیوگلیکولیک ($C_2H_4O_2S$) اسید به ۱۵۰ ml محلول آبی سولفات کادمیم اضافه شده و سپس pH محلول با سدیم هیدروکسید حدود ۸ تنظیم می‌شود. تحت گاز آرگون، بخش سدیم هیدروکسید تلوراید را به بخش کادمیم سریع تزریق کرده و در نهایت، محلول تهیه شده به مدت ۳۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دهی می‌شود. شستشوی نانوذرات کادمیم تلوراید با اضافه کردن استون به منظور حذف یون‌های اضافی صورت می‌گیرد.

به منظور انتقال فاز نانوذرات از محیط آبی به حلال آلی، ۱ ml از نانوذرات با غلظت ۴ mM، ۱ ml از ۱-دودکانتیول ($C_{12}H_{26}S$) و ۱.۵ ml استون به داخل ظرف واکنش اضافه می‌شود. بعد در حالی که محلول به شدت در حال به هم‌زدن است دمای محلول را به دمای نقطه جوش استون افزایش داده می‌شود. انتقال فاز نانوذرات به فاز آلی بعد از گذشت چند دقیقه انجام می‌شود. این انتقال با تغییر رنگی که در محلول دیده می‌شود قابل شناسایی است. به منظور شستشوی نانوذرات و حذف یون‌های اضافی، با اضافه کردن متانول انجام می‌شود.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از میکروسکوپ EI Tecnai G2F30 گرفته شد. طیف جذبی از طیف سنج نوری Cary 50 UV-Vis استفاده شد. طیف‌های فلورسانس با استفاده از طیف سنج نوری مدل Cary Eclipse گرفته شد.

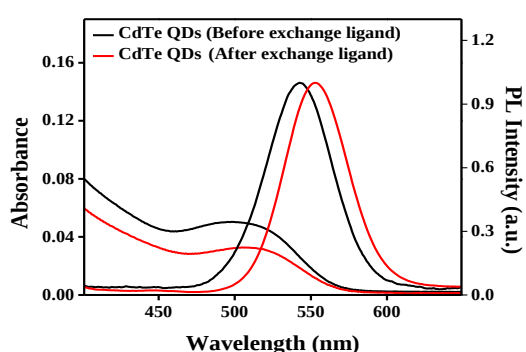
۳- نتایج و بحث

نانوذرات کادمیم تلوراید به روش آبی تهیه شدند. در شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا از نانوذرات کادمیم تلوراید را نشان می‌دهد. نانوذرات با اندازه متوسط حدود ۳ نانومتر و با کیفیت خوب ساخته شده‌اند.



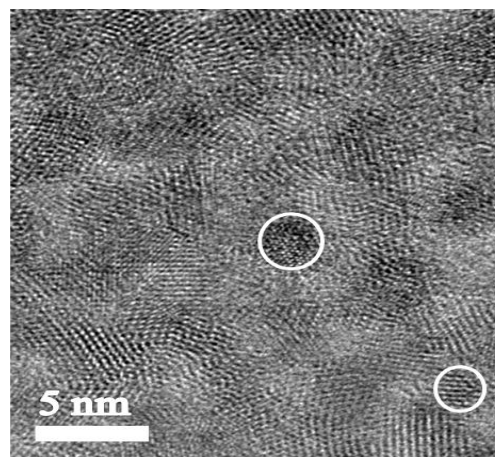
شکل ۲: تصاویر مربوط به روند انتقال فاز نانوذرات کادمیم تلوراید از آب به دودکانتیول تحت نور محیط (A و C) و تابش نور لامپ ماوری بنفش (B و D): A و B تصاویر مربوط به نانوذرات در آب با گسیل نورتابی سبز همراه با دودکانتیول و استن. C و D تصاویر مربوط به نتایج بعد از تعویض لیگاند و انتقال نانوذرات از آب به دودکانتیول

طیف جذب و گسیل نانوذرات قبل و بعد از انتقال به فاز آلی در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف جذب هر دو نمونه بسیار مشابه هستند. اختلاف در میزان جذب مربوط به رقیق سازی محلول‌ها می باشد. طیف جذب در طول موج‌های بلند حدود صفر است. این نشان‌دهنده‌ی این است که ذرات به صورت یکنواخت داخل محلول آب پخش هستند. طیف فتولومینسانس دو نمونه بسیار شبیه هم هستند. هر دو دارای پهنای بیک ۴۴ نانومتر است. نشان دهنده‌ی این است که نانوذرات با توزیع نسبتاً یکنواخت ساخته شده‌اند.



شکل ۳: طیف جذب و طیف گسیل نرمالایز شده‌ی نانوذرات کادمیم تلوراید قبل و بعد از تعویض لیگاند

همانطور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود فرایند تعویض لیگاند، حدود ۵ برابر بازدهی نورتابی را در مقایسه محلول آبی (قبل از تعویض لیگاند) کاهش می‌دهد. این کاهش، ممکن است مربوط به تشکیل نقص‌های سطحی در طول



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا از نانوذرات کادمیم تلوراید ساخته شده در محیط آبی

شکل ۲، روند انتقال فاز نانوذرات از محیط آبی به حلال آلی، تحت نور محیط و نور لامپ ماورای بنفش را نشان می‌دهد. شکل ۲ در قسمت A و B، تصویر نانوذرات قبل از تعویض لیگاند را نشان می‌دهد. نانوذرات کادمیم تلوراید با لیگاند تیوگلیکولیک اسید به دلیل داشتن سرآبدوست، به صورت یکنواخت داخل محلول آب پخش هستند و دارای گسیل سبز می‌باشند. محلول دودکانتیول بر روی محلول آبی نانوذرات قرار دارند و دو فاز کاملاً مجزا را ایجاد کرده‌اند. تصویر ۲ در قسمت C و D، تصویر نانوذرات بعد از انتقال به فاز آلی را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود تغییر رنگ محلول دودکانتیول، نشان‌دهنده‌ی این است که انتقال فاز ذرات به خوبی انجام شده است. لیگاند دودکانتیول دارای زنجیره‌ی بلند آبریز است که در حلال‌های آلی قابل حل می باشد. استفاده از استون باعث کاهش کشش سطحی آب و دودکانتیول می‌شود. بنابراین فرایند انتقال فاز را تسهیل می‌کند. از طرفی محلول زیر محلول نانوذرات بعد از تعویض لیگاند شیری رنگ می‌شود. این محلول شامل قطرات ریز دودکانتیول در آب می‌باشد که بعد از به هم زدن شدید آب-استون-دودکانتیول ایجاد شده است و به راحتی می‌توان از محلول نانوذرات جدا کرد. محلول نانوذرات که در محلول دودکانتیول پخش هستند دارای نورتابی سبز می‌باشند. با اضافه کردن متانول به محلول، ذرات رسوب کرده و با سانتریفوژ ذرات می‌توان به داخل حلال‌های آلی غیر قطبی مانند کلروفرم، تولوئن، هگزان و ... انتقال داد.

hydroxide ultrathin films via layer-by-layer assembly, **Chemical Communications**, 49 (2013) 969-971.

[3] P. Wu, Y. Li, X.-P. Yan, CdTe quantum dots (QDs) based kinetic discrimination of Fe^{2+} and Fe^{+3} and CdTe QDs-fenton hybrid system for sensitive photoluminescent detection of Fe^{2+} , **Analytical Chemistry**, 81 (2009) 6252-6257.

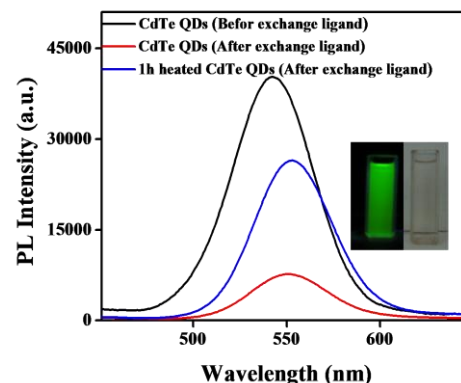
[4] N. Ma, S.O. Kelley, DNA-based programming of quantum dot properties, **Wiley Interdisciplinary Reviews:nanomedicine and nanobiotechnology**, 5 (2013) 86-95.

[5] J. Guo, W. Yang, C. Wang, Systematic study of the photoluminescence dependence of thiol-capped CdTe nanocrystals on the reaction conditions, **The Journal of Physical Chemistry B**, 109 (2005) 17467-17473.

[6] D.V. Talapin, S. Haubold, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, A novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals, **The Journal of Physical Chemistry B**, 105 (2001) 2260-2263.

[7] H. Bao, Y. Gong, Z. Li, M. Gao, Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals: Toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure, **Chemistry of materials**, 16 (2004) 3853-3859.

تعویض عامل‌های سطحی باشد و تا حد زیادی قابل برگشت است. با حرارت دهی نانوذرات در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت، بازدهی نورتایی افزایش می‌یابد. در پیوست شکل ۴، نانوذرات کادمیم تلوراید در حلال کلروفرم را در دو وضعیت نور محیط و نور لامپ ماورای بنفش نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود ذرات دارای پخش شدگی و نورتایی خوبی هستند.



شکل ۴: طیف فتولومینسانس نانوذرات کادمیم تلوراید قبل از تعویض لیگاند، بلافاصله بعد از تعویض لیگاند و بعد از حرارت دهی دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت. شکل پیوست، نانوذرات کادمیم تلوراید در حلال کلروفرم را در دو وضعیت نور محیط و نور لامپ ماورای بنفش را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این مقاله از روشی ساده و موثر برای انتقال فاز نانوذرات کادمیم تلوراید از آب به حلال‌های آلی غیر قطبی استفاده شد. در این کار، با استفاده از استون روند انتقال فاز تسهیل شد. نانوذرات اصلاح شده با دودکانتیول در حلال‌های آلی غیر قطبی مختلف قابل حل هستند و همزمان بازدهی نورتایی‌شان تا حد زیادی حفظ شده است. بدین وسیله، این روند، امکان استفاده از نانوذرات کادمیم تلوراید به روش آبی در قطعات اپتیک فوتونیک و فتوولتایی را فراهم کرده است.

مراجع

- [1] P.T. Chin, J.W. Stouwdam, S.S. van Bavel, R.A. Janssen, Cluster synthesis of branched CdTe nanocrystals for use in light-emitting diodes, **Nanotechnology**, 19 (2008) 205602.
- [2] R. Liang, R. Tian, W. Shi, Z. Liu, D. Yan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, A temperature sensor based on CdTe quantum dots-layered double