فصلنامه سرامیک ایران

سنتز نقاط کوانتومی CdTe پوشش‌دهی شده با مواد زیست‌سازگار و بررسی خواص تشخیص هویتی آن‌ها

عارفه شافعی[۱]، سعید باغشاهی[۱]، امیرمسعود اعرابی[۲]، مهدی صفی[۳]، محسن بابائی[۴]

[۱] گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

[۲] گروه رنگدانه‌های غیرآلی و لعاب، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

[۳] گروه نمایش رنگ و پردازش تصاویر رنگی، پژوهشکده فیزیک رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

[۴] گروه تشخیص هویت و علوم پزشکی، دانشکده علوم فنون اطلاعات و آگاهی، دانشگاه علوم انتظامی امین، تهران، ایران

نویسنده مسئول:
دکتر سعید باغشاهی
نویسنده اول:
مهندس عارفه شافعی
دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۷۰ تا ۷۶
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:
۱۴۰۱/۰۴/۱۸
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۱/۰۶/۲۹

*baghshahi@eng.ikiu.ac.i

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.7.4

چکیده: *یکی از روش‌های شناسایی و تشخیص هویت افراد، شناسایی اثر انگشت فرد است. چون اثر انگشت به جا مانده بر روی سطوح با چشم غیرمسلح قابل رویت نیست (اثر انگشت پنهان)، به نمایان‌سازی برای رویت و شناسایی آن نیاز است. در طی قرن گذشته، بسیاری از رویکردهای نمایان‌سازی اثر انگشت نظیر فرآیندهای نوری، فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لیکن این روش‌های نمایان‌سازی سنتی دارای اشکالاتی مانند آسیب رساندن و از بین بردن آثار اثر انگشت، طولانی بودن روند و فرآیند ظاهر شدن اثر انگشت و سمی بودن هستند. لذا اخیرا استفاده از نانو مواد فلورسنت نقاط کوانتومی به دلیل خواص نوری و شیمیایی منحصر به‌فرد و شناسایی آسان اثر انگشت تاکید و در حال مطالعه است. در این مقاله به سنتز نقاط کوانتومی کادمیم تلورایدبه دلیل دارا بودن طیف جذب پهن، پایداری نوری خوب و شدت تابش قوی، بازده کوانتومی بالا و قابل تنظیم بودن میزان تابش آن‌ها با تغییر ترکیب و اندازه ذرات، پرداخته شد. هدف شناسایی اثر انگشت پنهان بر روی انواع سطوح متخلخل مانند پارچه و کاغذ یا سطوح غیر متخلخل مانند سرامیک، شیشه و فلزات، همراه با تشخیص سریع با تمایز، حساسیت و گزینش‌پذیری بالا و سمیت کم است. روش سنتز مورد استفاده، روش محلول آبی با استفاده از کادمیم کلراید و دی اکسید تلوریم با محدوده pH بازی است. با بررسی آزمون فوتولومینسانس در محدوده طول موج ۵۴۰ نانومتر، مشخص شد که بیش‌ترین مقدار شدت تابش در حدود ۷۵۱ نانومتر برای نمونه سنتز شده به مدت ۱۵ دقیقه است. برای اصلاح سطح و کاهش سمیت یک پوشش زیست‌سازگار (TEOS) با استفاده از روش استوبر اعمال شد. اساساً لایه سیلیس باعث کاهش نورتابی در حدود ۲۵درصد شد.*

کلمات کلیدی: *نقاط کوانتومی، کادمیم تلورایدتشخیص هویت، پوشش زیست‌سازگار.*

۱- مقدمه

امروزه به علت گسترش خدمات و امکانات مختلف فناوری اطلاعات، شناسایی درست هویّت لازم و ضروری است و همین امر سبب شده تا در دنیای مدرن امروز از بیومتریک برای شناسایی دقیق و احراز هویّت فرد استفاده شود. به همین علت اهمّیت و مقبولیّت زیادی در سراسر جهان پیدا کرده است. دو بیومتریک رایج و پرکاربرد چهره و اثر انگشت است [۱، ۲]. پوست چین‌دار در

انتهای انگشتان انسان با الگوی پیچیده‌ای از برآمدگی‌ها و شیارها مشخص می‌شود. این الگو از زمان تولد شخص، بدون تغییر باقی می‌ماند و حتی از یک انگشت به انگشت دیگر برای هر فرد متفاوت است. بر اثر تماس انگشتان با سطوح، بقایایی بر روی سطح برجای گذارده می‌شود که ناشی از انتقال مواد شیمیایی طبیعی موجود در پوست است. به چنین اثراتی، اثر انگشت پنهان گویند که برای مشاهده شدن باید ظاهر شوند [۳، ۴].

طی قرن گذشته، رویکردهای بسیاری از نمایان‌سازی اثر انگشت نظیر فرآیندهای نوری، فیزیکی و شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. روش‌های سنتی مانند پودرافشانی، بخار سیانواکریلات، نیترات نقره، نین‌هیدرین و روش‌های شیمیایی به‌دلیل سادگی و کارا بودن به‌صورت گسترده مورده استفاده قرار گرفته‌اند ولی این روش‌های نمایان‌سازی سنتی دارای اشکالاتی هستند [۳]. از جمله عیوبی که در این روش‌ها وجود دارد عبارتند از آسیب رساندن و از بین بردن آثار اثر انگشت، طولانی بودن روند و فرآیند ظاهر شدن اثر انگشت و سمی بودن [۳]. لذا اخیراً استفاده از نانو مواد فلورسنت نقاط کوانتومی و نانومواد فراتبدیل نادر خاکی به دلیل خواص نوری و شیمیایی منحصر به‌فرد و شدت فلورسانس بالا برای نمایان‌سازی اثر انگشت پنهان توصیه می‌شود [۳، ۵].

چون این ذرات نانومتری از برجستگی‌های اثر انگشت کوچک‌تر هستند برای تشخیص اثر انگشت پنهان استفاده می‌شوند [۶]. نقاط کوانتومی دارای طیف جذب پهن، پایداری نوری خوب، شدت تابش قوی و بازده کوانتومی بالا هستند و تابش آن‌ها توسط ترکیب و اندازه ذرات قابل تنظیم است. از جمله مواد نانو فلورسنت می‌توان به فلورسین، پروتئین فلورسنت سبز، نقاط کوانتومی کربن، نقاط کوانتومی از جمله کادمیم سولفید، کادمیم سلناید، کادمیم تلوراید و سولفید روی اشاره کرد [۷]. با توجه به ویژگی‌های گفته شده برای این نانومواد، استفاده از آن‌ها برای نمایان‌سازی اثر انگشت سبب می‌شود با تحریک آن‌ها قدرت تشخیص بالا رفته و تمایز در شناسایی اثر انگشت بهبود یابد [۳].

لئو و همکاران [۳، ۵، ۸] نانوذرات نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید با اندازه ذرات ۴-۳ نانومتر را برای نمایان‌سازی اثر انگشت به‌کار بردند. علاوه بر آن، سطح نقاط کوانتومی را می‌توان توسط انواع مختلفی از لیگاندهای عاملی به صورت شیمیایی تغییر داد. لذا نقاط کوانتومی و کنترل اندازه ذرات این مواد، امکان پیشرفت جدیدی برای نمایان‌سازی اثر انگشت پنهان با درجه بالایی از تمایز، حساسیت و گزینش‌پذیری را فراهم کرده‌اند [۹-۱۵]. تلاش می‌شود با استفاده از نقاط کوانتومی فلورسنت از جمله کادمیم تلوراید که علاوه بر ویژگی‌های گفته شده نسبت به مواد فراتبدیل نادر خاکی ارزان‌تر و در دسترس‌تر هستند، بتوان روشی مناسب برای شناسایی اثر انگشت پنهان ارائه داد و معایب را بهبود بخشید.

۲- مواد و روش تحقیق

از کادمیم کلراید آبدار (عامل واردکننده کادمیم)، تلوریم دی‌اکسید (عامل وارد کننده تلوریم)، سدیم بورهیدرید (احیاء کننده)، ۲-مرکاپتو پروپیونیک اسید (اصلاح کننده سطحی)، هیدروکسید سدیم (تنظیم کننده pH)، تترا اتیل اورتو سیلیکات(عامل واردکننده SiO_2)، اتانول و هیدروکسید آمونیوم ۲۴٪ از شرکت سازنده Sigma-Aldrich و Merck به عنوان مواد برای سنتز نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید استفاده شد.

محلول شماره ۱: ابتدا محلولی برای تهیه یون تلوریم با استفاده از پودر تلوریم دی‌اکسید و سدیم بورهیدرید به نسبت مولی ۰/۰۳۷۵ با ۲/۵ میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب شد و تا تغییر رنگ از مشکی به رنگ سفید یا صورتی کم‌رنگ به مدت ۱۵ دقیقه هم‌خورده شد.

محلول شماره ۲: برای تهیه یون کادمیم محلول دیگری با نسبت جرمی کادمیم کلراید به مرکاپتو پروپیونیک اسید برابر با ۱/۵ و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر باهم ترکیب شده و تا انحلال کامل پودر کادمیم کلراید هم‌خورده شد. pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم ۲ مولار در ۱۱ کنترل شد.

در نهایت هر دو محلول در بالن سه دهنه باهم ترکیب شده که یک محلول نارنجی رنگ تشکیل شد. همچنین فرآیند سنتز تحت گاز نیتروژن برای خنثی کردن اتمسفر صورت گرفت. روش استفاده شده برای تهیه نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، روش آبی است. به محلول تشکیل شده به مدت یک ساعت در دمای ۹۰ درجه زمان داده شد. برای بررسی پارامتر زمان از زمان نورتابی محلول در فاصله زمانی ۱۵ دقیقه نمونه برداشت شد. محلول کادمیم تلوراید سنتز شده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای

پوشش‌دهی ذرات کادمیم تلوراید با استفاده از روش استوبر محلولی شامل ۲۵ میلی‌لیتر اتانول، ۲/۴ میلی‌لیتر هیدروکسید آمونیوم و ۰/۵ میلی‌لیتر TEOS با ۰/۰۲۵ گرم پودر کادمیم تلوراید به مدت ۲ ساعت در محیط تاریک مخلوط شد.

به منظور بررسی پارامتر زمان سنتز، از محلول کلوئیدی تهیه شده حاوی نقاط کوانتومی CdTe در زمان‌های مختلف حین رفلاکس نمونه‌برداری شد و نورتابی آن زیر کابین نور فرابنفش و شدت تابش آن‌ها بررسی شد. به همین منظور از آغاز نورتابی محلول در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه نمونه برداشته شد. جدول ۱ شرایط نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱- شرایط نمونه‌های سنتز شده برای بررسی پارامتر زمان

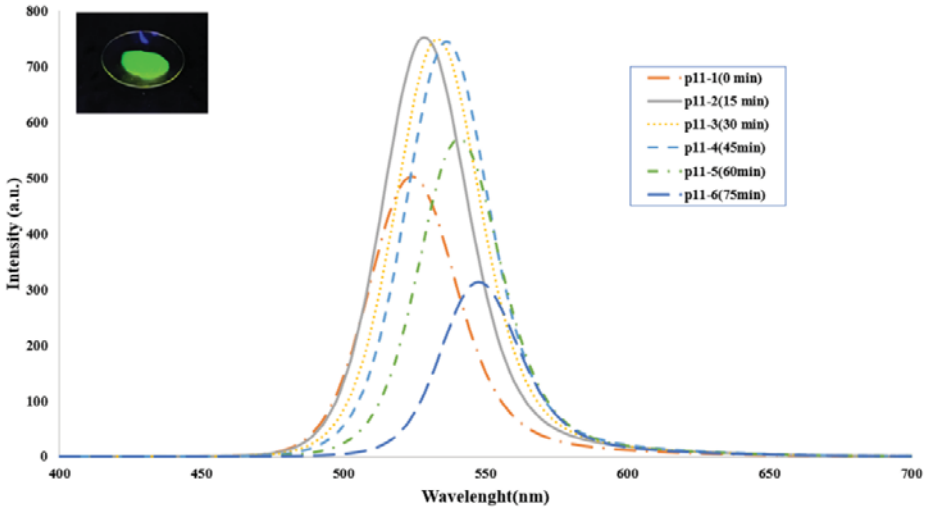
کد نمونه	مدت زمان سنتز(دقیقه)
P11-1	۰
P11-2	۱۵
P11-3	۳۰
P11-4	۴۵
P11-5	۶۰
P11-6	۷۵
P11-7	۱۸۰

از دستگاه فلورسانس اسپکتروفوتومتر مدل F-2700 HITACHI برای بررسی شدت نورتابی استفاده شد. همچنین از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز با مدل Bruker 27 Tesor ساخت کشور آلمان برای شناسایی پیوندها و شناسایی عملکرد سطح ذرات تشکیل شده استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پارامتر زمان در نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید

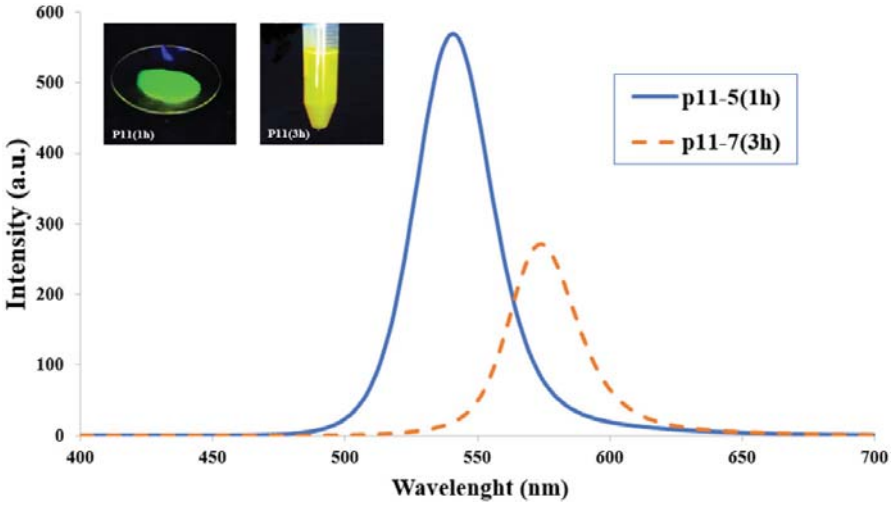
شکل ۱ نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید برای نمونه‌ها با زمان‌های سنتز ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه تحت تحریک نور با طول موج ۳۸۰ نانومتر را نشان می‌دهد. سمت چپ تصویر محلول در کابین فرابنفش با طول موج ۳۸۰ نانومتر قرار داده شده که به رنگ سبز مشاهده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نقاط کوانتومی CdTe دارای طیف نشر باریکی هستند.



شکل ۱- نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdTe در زمان‌های رفلاکس ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه تحت تحریک طول موج ۳۸۰ نانومتر

با توجه به مطالعات جیان‌جو و همکاران [۸] هرچه زمان رفلاکس افزایش یابد، اندازه نانو ذرات بزرگتر شده ولی با طولانی شدن زمان افزایش اندازه نانو ذرات به کندی صورت گرفته است. که علت آن وابستگی مستقیم این نانو ذرات به نشر نمونه‌ها و انرژی گاف نوار آن‌هاست بنابراین با افزایش زمان رفلاکس و بزرگ‌تر شدن اندازه نانو ذرات، نشر و رنگ ساطع شده از سبز به سمت نارنجی جابجا می‌شود. به همین منظور بعد از مدت زمان سه ساعت از محلول کلوئیدی CdTe نمونه برداشته و طیف نشری و رنگ محلول، تحت تحریک نور فرابنفش با طول موج ۳۸۰ نانومتر مشاهده شد.

شکل ۲ نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdTe در زمان‌های رفلاکس ۱ و ۳ ساعت تحت تحریک طول موج ۳۸۰ نانومتر همراه با تصویر محلول‌های کلوئیدی حاوی نقاط کوانتومی CdTe در کابین نور فرابنفش در سمت چپ تصویر را نشان می‌دهد. با توجه به طیف جذبی و تغییر رنگ محلول و پژوهش‌های پیشین مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اندازه نانو ذرات بزرگ‌تر شده و نشر نمونه‌ها وابسته با پهنای باند ممنوعه آن‌هاست. مشاهده می‌شود که طیف رنگی از سبز با طول موج ۵۴۰ نانومتر به زرد با طول موج ۵۷۵ نانومتر جابه‌جا شده است.



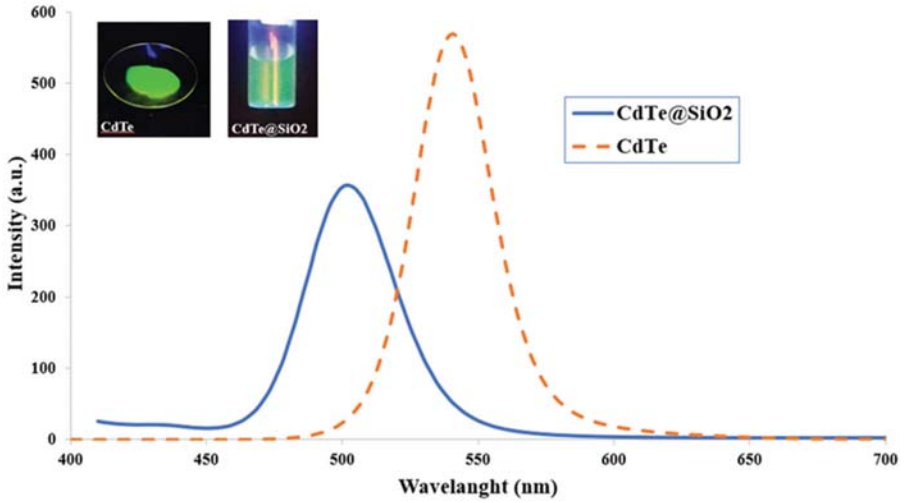
شکل ۲- نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdTe در زمان‌های رفلاکس ۱ و ۳ ساعت تحت تحریک طول موج ۳۸۰ نانومتر

۳-۲- بررسی پارامتر پوشش‌دهی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید با TEOS

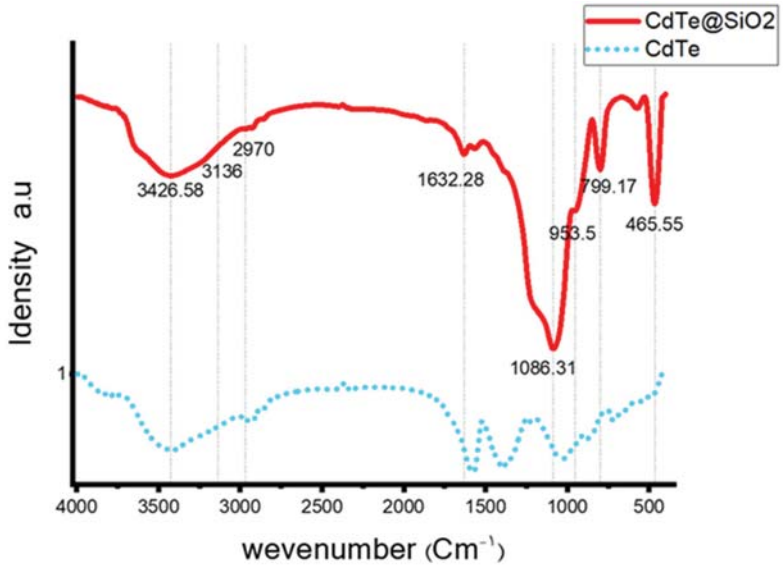
شکل ۳ نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی $CdTe@SiO_2$ تحت تحریک طول موج ۳۸۰ نانومتر است. مشاهده می‌شود با ترکیب TEOS طول موج بازتاب نسبت به نقاط کوانتومی CdTe عقب‌تر رفته (۵۰۰ نانومتر) و شدت طیف تابش هم در حدود ۲۵ درصد کاهش یافته است.

۳-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR

طیف FTIR برای مشخص نمودن عملکرد سطح ذرات $CdTe@SiO_2$ استفاده شده است. در شکل ۴ طیف‌های جذب در ۷۹۹، ۹۵۳,۵ و ۱۰۸۶ (cm^{-1}) نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوندهای (Si-O-Si) و (Si-OH) به دلیل کپسوله شدن ذرات CdTe در SiO_2 است. وقتی پیک‌های طیف IR واقع در ۱۶۳۲ و ۳۴۲۶ (cm^{-1}) باشد می‌توان به ارتعاش کششی پیوند (O-H) و ارتعاش خمشی (O-H) برای H_2O که برای همه نمونه‌ها باقی می‌ماند مرتبط دانست. طیف جذب IR برای $CdTe@SiO_2$ در ۲۹۷۰ (cm^{-1}) یک لایه SiO_2 که بخاطر ارتعاش کششی پیوند (C-H) آلکان است، نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیل با سطح پوسته SiO_2 جفت شده‌اند این شواهد نشان می‌دهد که لایه SiO_2 روی سطح نقاط کوانتومی CdTe پوشانده شده است و نقاط کوانتومی $CdTe@SiO_2$ با ساختار هسته- پوسته تشکیل شده است[۱۵].



شکل ۳- نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی CdTe و $CdTe@SiO_2$ تحت تحریک طول موج ۳۸۰ نانومتر



شکل ۴- نمودار FTIR نقاط کوانتومی $CdTe@SiO_2$

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده و پژوهش‌های پیشین می‌توان نتیجه گرفت که با گذشت زمان رفلاکس در هنگام سنتز نقاط کوانتومی CdTe اندازه ذرات بزرگ‌تر شد که این امر باعث افزایش پهنای باند ممنوعه (E_g) و کاهش طول موج شد. مطابق با پژوهش‌های انجام شده و پهنای باند ممنوعه کادمیم تلوراید به رنگ سبز در ابتدا مشاهده می‌شود. سنتز محلول کلوئیدی کوانتومی CdTe و پوشش‌دهی ذرات با استفاده از روش محلول آبی و روش استوبر انجام شده است. نتایج بدست آمده در این پژوهش به این صورت است که در محدوده طول موج ۵۴۰ نانومتر بیش‌ترین مقدار شدت تابش در حدود ۷۵۱ نانومتر برای مدت زمان رفلاکس ۱۵ دقیقه است. با استفاده از TEOS پوشش SiO_2 روی نانو ذارات کادمیم تلوراید اعمال شد. این امر باعث شد با ایجاد حالت هسته–پوسته، نانو ذرات کادمیم تلوراید کپسوله و سمّیت کاهش یابد که باعث گسترش کاربرد استفاده از این نانوذرات شود. نتایج حاکی از این است که این ماده می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربرد شناسایی اثر انگشت پنهان باشد.

مراجع

[1]. A. Ross, K.Nandakumar, and A. K. Jain, “Handbook of Multibiometrics”. New York: Springer Verlag, 2006.

[۲]. شمسی ارشاد لمر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، ۱۳۹۱.

[3]. M Wang, M Li, “Fluorescent Nanomaterials for the Development of Latent Fingerprints in Forensic Sciences”, Advance Functional Materials, 2017, 1-16

[4]. سمیه خانجانی، "کاربرد نانو ذرات در تشخیص دقیق اثر انگشت"، نشریه کاراگاه، شماره 28، 1393، 79-88.

[5]. V. Prasad, L. Prasad, “The Emerging Role of Nanoparticles in Forensic Fingerprinting”, Journal of Seybold Report, 2020, 21-24.

[6]. H. Zhanga, J. Youb, “Non-conjugated organosilicone fluorescent nanoparticles for latent fingerprint detection”, Journal of Luminescence, 2019, V215.

[7]. D Dorfs, “Quantum Dots: Synthesis and Characterization”, Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology, 2nd edition, Volume 1

[8]. J. Liu a, Z. Shi, “Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots”, Synthesis and application for fingerprint developing, Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 278-282.

[9]. Z. Wang, X. Jiang, “A rapid and operator-safe powder approach for latent fingerprint detection using hydrophilic Fe3O4@SiO2-CdTe nanoparticle”, Science China Chemistry, 2019, 889–896.

[10]. M.F. Costa, V. Freitas, “SATS@CdTe hierarchical structures emitting green to red colors developed for latent fingerprint applications”, Dyes and Pigments, 2020.

[11]. F. Gao, J. Han, “The synthesis of newly modified CdTe quantum dots and their application for improvement of latent fingerprint detection”, Nanotechnology, 2011.

[12]. A. Ontam, N. Khaorapapong, “Immobilization of cadmium telluridenanoparticles on the surface of hexadecyltrimethylammonium-montmorillonite”, Journal of Materials Chemistry, 2012, 20002-20007.

[13]. X. Ze Wang, Z. Zhang, “Dual-emission CdTe quantum dot@ZIF-365 ratiometric fluorescent sensor and application for highly sensitive detection of l-histidine and Cu_2”, Talanta 2020.

[14]. F. Gao, J. Han, “CdTeMontmorillonite Nanocomposites: Control Synthesis, UV Radiation-Dependent Photoluminescence, and Enhanced Latent Fingerprint Detection”, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 21574–21583.

[15]. P. Niu, B. Liu, “CdTe@SiO_2/Ag nanocomposites as antibacterial fluorescent markers for enhanced latent fingerprint detection”, Dyes and Pigments, 2015, 1-11.

Synthesis of CdTe Quantum Dots Coated with Biocompatible Materials and Investigation of their Identification Properties

Arefeh Shafeie[1], Saied Baghshahi[1*], Amir Masoud Arabi[2], Mahdi Safi[3], Mohsen Babaie[4]

[1] Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

[2] Department of Inorganic Pigments and Glaze, Faculty of Dyes and Pigments, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

[3] Department of Color Imaging and Color Image Processing, Faculty of Color Physics, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

[4] Group of Identity Recognition and Medical Sciences, Faculty of Intelligence and Criminal Investigation Science and Technology, Amin Police University, Tehran, Iran

* baghshahi@eng.ikiu.ac.irm

Abstract: Fingerprint identification or dactyloscopy is a method for human identification. The impressions left by a human finger on surfaces are not visible to naked eyes (latent fingerprint); therefore, they require revelation to become visible and identified. Within the last century, several fingerprint revelation techniques such as optical, physical, and chemical were studied. These traditional methods have some shortcomings including hurting and destroying finger prints, long time of the revelation process and toxicity. Therefore, utilizing fluorescent quantum dot nanoparticles is under study due to their unique optical and chemical properties in fingerprint identification. In this article, the synthesis of cadmium telluride quantum dots is discussed, as they have a wide absorption spectrum, proper optical stability, greater radiation intensity, as well as high quantum efficiency, and their radiation is adjustable by composition and the size of the particles. The aim is to identify the effect of latent fingerprint on a variety of porous surfaces such as fabrics and papers or non-porous surfaces such as ceramics, glass and metals, with rapid detection with high contrast, sensitivity and selectivity and low toxicity. The synthesis method consists of using aqueous solution with Cadmium chloride and Tellurium dioxide with an alkaline pH solution. Studying photoluminescence in 540 nanometer wavelength, showed that the maximum radiation intensity is about 751, for 15 min. synthesis time. To modify and decrease toxicity a biocompatible coating (TEOS) was applied using the Stober method. Essentially, a silica layer reduced the photoluminescence by about 25%.

Keywords: Quantum dots, CdTe, identification, Biocompatible coating.