

عوامل موثر بر سنتز نقاط کوانتومی در محیط‌های آبی

مریم شانه‌ساز، سید حجت الله کاظمی، طاهره پورصابری

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

نقاط کوانتومی که به عنوان نانو ذرات نیمه رسانا نیز شناخته می‌شوند دارای خواص الکتریکی، نوری و فیزیکی منحصر به فردی می‌باشند. با توجه به وابستگی زیاد خواص نقاط کوانتومی به اندازه ذراتشان، تلاش‌های زیادی برای ابداع روش‌های معتبر در زمینه سنتز این نوع از نانو ذرات در ابعاد متفاوت صورت گرفته است از میان روش‌های مختلف، روش‌های شیمیایی مورد توجه زیادی می‌باشند. که به دو روش عمده: روش آلی-فلزی و روش محلول در آب تقسیم می‌شوند. در این مجموعه به بررسی عوامل موثر بر اندازه و کیفیت بازده کوانتومی نقاط کوانتومی سنتز شده به روش محلول در آب پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی، عوامل موثر، سنتز، محیط‌های آبی

shanehsazm@ripi.ir

۱- مقدمه

نانو فناوری، فناوری نوظهور و یکی از اجزای کلیدی پیشرفت‌های فنی قرن حاضر است. تولید کارآمد مواد، دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ساده در مقیاس نانومتری و بهره‌برداری از خواص جدید آنها، پدیده نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته است و شکل جدیدی از ساخت مواد با کنترل و دستکاری واحدهای ساختاری آنها در مقیاس نانو را ارائه می‌دهد [1]. همان‌گونه که می‌دانیم مواد به صورت توده‌های دارای تعداد زیادی اتم و الکترون هستند که با آرایش طبیعی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و می‌توان آنها را به سه نوع مختلف رسانا، عایق و نیمه رسانا طبقه بندی کرد. چنانچه شکاف انرژی بین دو تراز هدایت و ظرفیت بیشتر از ۵ الکترون ولت باشد ماده عایق، کمتر از ۵ الکترون ولت، نیمه رسانا و اگر این شکاف انرژی صفر باشد ماده رسانا به شمار می‌رود. نانو کریستال‌های نیمه رسانا ساخته شده از ترکیب عناصر گروه‌های دوم -چهارم (II-VI)، دوم -پنجم (II-IV)، سوم -ششم (III-IV) از جدول تناوبی، که به تازگی توجه بسیاری از محققان علوم مختلف را به خود جلب نموده است، معروف به نقاط کوانتومی می‌باشند که اندازه‌ی آنها کوچکتر از شعاع اکسیژن بوهر ($54 \text{ \AA}$) است [2,3]. نانو کریستال‌های نیمه رسانا برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ در آزمایشگاه فیزیک لوئیس براس و الکساندر افورس و اکیموو ساخته شد [4,5]. نانو ساختارهای نیمه رسانا به دلیل اندازه کوچکشان خواص الکتریکی، نوری و فیزیکی بسیار متفاوتی در مقایسه با ماده در حالت توده‌ای دارند [6]. یکی از بارزترین ویژگیهای نانو ذرات نیمه رسانا، خواص اپتیکی آنهاست که کاملاً وابسته به ترکیبات، شکل و اندازه آنها می‌باشد [7-9]. نقاط کوانتومی از چندین ویژگی فتوفیزیکی عالی برخوردارند که در مقایسه با مولکول‌های رنگ‌دانه آلی بی نظیرند [10,11]:

(۱) طیف جذبی نقاط کوانتومی بسیار پهن‌تر از مولکول‌های رنگ‌دانه آلی است.

(۲) طیف نشری نقاط کوانتومی باریک و متقارن می‌باشد این در حالی است که طیف نشری مولکول‌های رنگ‌دانه آلی پهن و نامتقارن است.

(۳) نشر نقاط کوانتومی وابسته به اندازه و ماهیت نانو ذرات است و از یک منبع نوری واحد می‌توان برای تحریک نقاط کوانتومی با طول موج‌های نشر متفاوت استفاده کرد.

(۴) نقاط کوانتومی در مقایسه با مولکول‌های رنگ‌دانه آلی بعلت برخورداری بودن از سطح مقطع بزرگتر، دارای ضریب جذب مولی ۱۰۰-۱۰۰۰ برابر مولکول‌های رنگ‌دانه آلی می‌باشند و سرعت جذب ۵۰-۱۰۰ برابر سریعتر دارند.

(۵) طول عمر فلورسانسی مولکو ل‌های رنگ‌دانه آلی کوتاه و کمتر از ۵ نانو ثانیه می‌باشد در حالی‌که طول عمر فلورسانسی نانو ذرات طولانی و تقریباً ۲۰-۱۰۰ نانو ثانیه و یا بیشتر است که این امر تأثیر سیگنال زمینه فلورسانس خودبخودی ترکیبات موجود در موجودات زنده را حین تصویر برداری سلول زنده کاهش می‌دهد. (۶) نقاط کوانتومی ۲۰-۱۰۰ برابر نسبت به مولکول‌های رنگ‌دانه آلی درخشان‌تر و در مقابل رنگ بری نوری چندین هزار برابر مقاوم‌تر می‌باشند.

(۷) بازده کوانتومی نقاط کوانتومی بالاتر از مولکول‌های رنگ‌دانه آلی است.

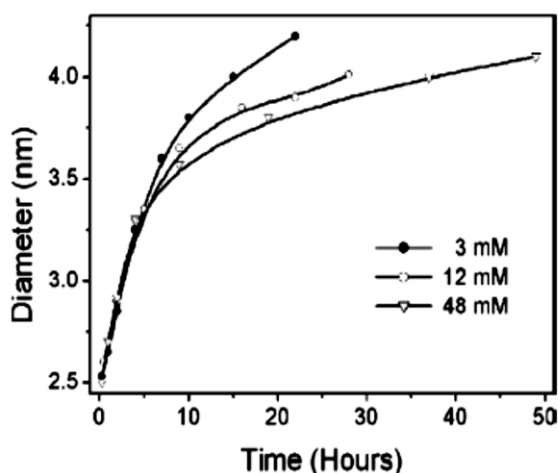
ساختار نقاط کوانتومی متشکل از دو بخش اساسی می‌باشند. بخش اول، هسته نام دارد که عامل نورتایی نقاط کوانتومی است و بخش دوم نقاط کوانتومی پوشش اطراف هسته است که این پوشش می‌تواند از نوع لیگاند‌های آلی (هسته- پوشش) و یا از نوع نقاط کوانتومی دیگر (هسته- پوسته) انتخاب شود. مطالعه خواص وابسته به اندازه و استفاده از نانو ذرات در کاربردهای مختلف، نیازمند دسترسی به روش‌های معتبر سنتز نانو ذرات است. تکنیک‌های بسیاری برای ساخت این نوع نانو ذرات گزارش شده است که به کمک آنها قادر خواهیم بود نمونه‌های زیادی را با کنترل اندازه، شکل و شیمی سطح تولید کنیم. نقاط کوانتومی به

می‌گیرد، فرآیند سنتز آبی شامل یک جدایی زمانی بین هسته زایی و رشد کریستال‌ها است [17].

۳- عوامل موثر بر اندازه نانو ذرات و بازده کوانتومی آنها

۳-۱- تأثیر غلظت پیش ماده

Zhang و همکارانش، تأثیر غلظت پیش ماده اولیه Cd در سه غلظت مختلف ۳، ۱۲ و ۴۸ میلی مولار را بر روی نقاط کوانتومی بررسی کردند. عامل پوششی از نوع MPA، نمک اولیه $CdCl_2$ و نسبت مولی $0.5/2/4/1$ بین یون‌های Te^{2-} ligand: Cd^{2+} در نظر گرفته شده بود. دیگر شرایط سنتزی در هر سه غلظت یکسان بود [17]. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است رشد اندازه نانو ذرات در طول زمان‌های مختلف رفلکس در دمای $100^\circ C$ به دو مرحله سینتیکی بر حسب سرعت رشد تقسیم می‌شود. اندازه نانو ذرات در طول ۵ ساعت اول برای هر سه غلظت مختلف پیش ماده از 2.5 nm به 3.2 nm افزایش چشم‌گیری نشان می‌دهند که بعد از آن، وارد مرحله رشد آهسته می‌شوند. برای داشتن اندازه نانو ذره‌ی ۴ نانومتری با غلظت پیش ماده ۳ میلی مولار Cd^{2+} ، ۱۵ ساعت زمان لازم است اما برای غلظت پیش ماده ۴۸ میلی مولار Cd^{2+} ، ۵۰ ساعت زمان برای رسیدن به این اندازه نیاز است. فرآیند استوالد راپینینگ مکانیسم رشدی است که در آن ذرات کوچکتر در محلول حل شده و منجر به تولید مونومرها می‌شوند سپس این مونومرها رها شده توسط نانو ذرات بزرگتر مصرف می‌شوند. از آنجایی که کاهش غلظت پیش ماده‌ها، مصرف مواد اولیه و مونومرها را تسریع می‌کند، رشد سریع نقاط کوانتومی از طریق فرآیند استوالد راپینینگ پیش‌بینی می‌شود [18,19]. در مرحله رشد سریع به خصوص در ابتدای شروع رشد یک وابستگی بسیار کمی به غلظت پیش ماده‌ها وجود دارد [20]. چنانچه به جای عامل پوششی MPA از TGA استفاده شود، در غلظت‌های پایین‌تر ۳ میلی مولار از پیش ماده Cd^{2+} ، تجمع نانو ذرات CdTe مشاهده خواهد شد.



شکل ۱. پروفایل ارزیابی اندازه نقاط کوانتومی با غلظت‌های مختلف پیش ماده Cd^{2+} در طول زمان‌های مختلف رفلکس [17]

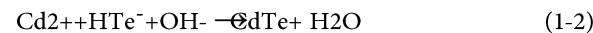
روش‌های فیزیکی و شیمیایی تولید می‌شوند. از روش‌های فیزیکی می‌توان به لیتوگرافی اشاره کرد که برای رشد نقاط کوانتومی بر روی یک بستر مناسب برای کاربردهای اپتوالکترونی استفاده می‌شود. اما به مرور زمان دانشمندان برای کاربردهای زیستی-پزشکی به روش‌های شیمیایی روی آوردند و تا کنون دو روش عمده شیمیایی برای رشد نقاط کوانتومی ارائه شده است: روش آلی-فلزی و روش محلول در آب. اگرچه نانو ذرات تولید شده توسط روش آبی نسبت به نانو ذرات تولید شده به روش آلی-فلزی درجه بلورینگی خوبی ندارند، بازده کوانتومی آنها پایین‌تر و پهنای نیمه ارتفاع طیف نشری آنها بهتر است و زمان واکنش طولانی‌تری دارند، اما ساده، ارزان، تکرارپذیر بودن، محلول بودن در آب و سازگار بودن آنها با مواد بیولوژیکی، باعث شده که روش محلول آبی در دهه اخیر مورد توجه محققان قرار گیرد [11-15]. در ادامه به تشریح و بیان عوامل موثر بر اندازه و کیفیت بازده کوانتومی ذرات تولید شده در این روش پرداخته خواهد شد.

۲- تولید نقاط کوانتومی به روش محلول در آب

برای ساخت نقاط کوانتومی در محیط‌های آبی معمولاً از یک روش یکسان استفاده می‌شود، به این صورت که یک نمک فلزی و یک منبع کلکوژن محلول در آب که در حضور تثبیت کننده تیولی حل شده‌اند، تحت گاز بی اثر مخلوط می‌شوند و سپس با اعمال منبع تأمین کننده انرژی اکتیواسیون، هسته‌های نیمه رسانای نانو ذرات تشکیل شده و رشد می‌کنند. در این روش، محلول $NaHTe$ به عنوان منبع Te ، از حل کردن پودر Te در محلول آبی $NaBH_4$ و صاف کردن محلول حاوی پودر سفید رنگ سدیم تترابورات حاصله - بدون حضور اکسیژن - بدست می‌آید [16]. واکنش طبق معادله ۱-۱ می‌باشد:

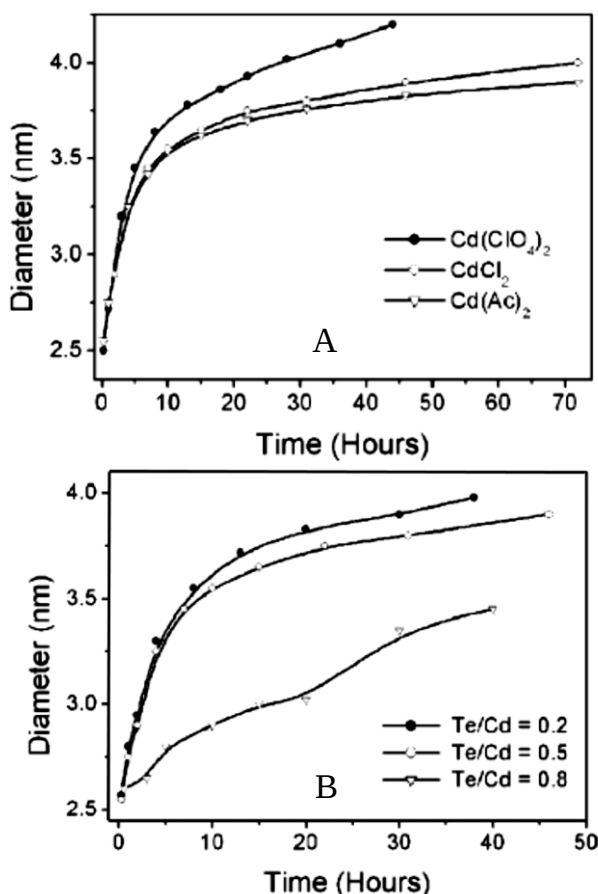


سپس با اضافه کردن محلول HTe^- به محلول از قبل آماده شده Cd^{2+} در حضور عامل پوششی با تنظیم pH، در دمای اتاق، نانو ذرات CdTe تشکیل می‌شوند. واکنش طبق معادله ۱-۲ می‌باشد



هنگام ترکیب اینیون‌ها، مونومرهای اولیه‌یونی مثل $[Cd_{54}Te_{32}(SCH_2CH_2OH)_{52}]$ بدست می‌آیند، گرچه هنوز ماهیت اصلی و دقیق مونومرهای اولیه کاملاً شناخته نشده اما وانگ و همکارانش انعقاد و ادغام کلاسترهای کوچک به داخل کلاسترهای بزرگتر را مشاهده و گزارش کرده‌اند. هنگامی که دما به نقطه جوش محیط آبی واکنش یعنی حدود $100^\circ C$ می‌رسد، نانو کریستال‌ها تشکیل شده و با گذشت زمان شروع به رشد می‌کنند. در واقع، سنتز آبی و هسته‌زایی اولیه نانو ذرات CdTe به واسطه واکنش بین HTe^- و Cd^{2+} در حضور لیگاندهای آلی در دمای اتاق صورت می‌گیرد که با افزایش دمای محلول، رشد نانو ذرات از طریق فرآیند استوالد راپینینگ انجام می‌شود. در این صورت می‌توان سنتز را به دو قسمت تقسیم کرد: مرحله اول هسته زایی، چسبیدن خوشه‌ها و مرحله دوم جدا شدن خوشه‌ها و هسته‌های ابتدایی از یکدیگر و رشد در حضور حرارت. از آنجایی که رشد نانو کریستال‌ها زیر دمای $100^\circ C$ آهسته صورت

لازم به ذکر است که این نسبت برای روش آلی- فلزی متفاوت است [17].



شکل ۲. (A) تأثیر زوج یون‌های مختلف منبع کادمیوم و (B) تأثیر نسبت مولی CdTe/HTE^- در زمان‌های مختلف رشد نانو ذرات بر روی اندازه نانو ذرات سنتز شده [17].

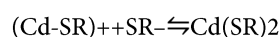
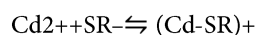
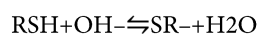
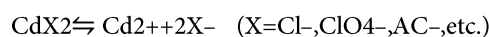
۳-۴- تأثیر عوامل پوششی

یکی از استراتژی‌های معمول و آسان برای بهبود خواص سطح نقاط کوانتومی، پوشش دادن سطح آنها با لیگاندهای آلی یا پوسته‌ای از جنس همان نقاط کوانتومی است [12,22-43]. در واقع، خواص سطحی نقاط کوانتومی با دستکاری شیمیایی پایدارتر می‌شود بنابراین می‌توان خواص ویژه اپتیکی و الکترونیکی آنها را افزایش داد.

معمولاً عامل‌های پوششی که در سنتز آبی نقاط کوانتومی استفاده می‌شوند اغلب از گروه تیول آلکیل‌ها مانند آمینو اسیدهای تیولی، ال-سیستئین (Cys) و الیگو پپتیدها مانند گلوپتاتین (GSH) می‌باشند. این تیول‌ها دارای ساختاری دو عاملی هستند که از یک طرف دارای عامل SH و از طرف دیگر دارای عامل‌های آزاد کربوکسیلیک یا آمین هستند [13,17,44]. دقت شود که گروه‌های دیگری مثل فسفین‌ها، فسفین اکسایدها، فسفات‌ها، فسفونات‌ها و آمیدها یا آمین‌ها و آروماتیک‌های شامل نیتروژن به ندرت و بنا به نیاز می‌توانند به عنوان عوامل پوششی استفاده شوند.

۳-۲- تأثیر انواع مختلف نمک‌های کادمیوم (زوج آنیون‌های منبع نمک کادمیوم)

در بررسی تأثیر زوج یون‌های منبع کادمیوم، همانند اثر قبلی از نسبت‌های مولی $0.5:0.4:1$ و عامل پوششی TGA جهت انجام آزمایشات استفاده شده است، در حالیکه سایر شرایط آزمایش ثابت می‌باشند [17]. کمپلکس‌های $\text{Cd}(\text{SR})_2$ طی واکنش‌های زیر [21] از منابع مختلف Cd^{2+} و لیگاند HSR حاصل می‌شود.



در pH برابر ۹، سطح نانو ذرات CdTe حاصل از ترکیب HTE^- با $\text{Cd}(\text{SR})_2$ یونی است و یونیزاسیون این نانو ذرات بسیار متأثر از زوج یون‌های منبع اولیه Cd می‌باشد. برای بررسی این اثر از سه نوع نمک مختلف Cd مثل CdCl_2 ، $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ و $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ برای تولید نانو ذرات CdTe استفاده شده است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در مرحله ابتدایی رشد نانو ذرات، طی ۴ ساعت اول رشد، اختلافی ناشی از ماهیت نمک‌ها بر روی اندازه نانو ذرات وجود ندارد اما در زمان‌های طولانی‌تر تأثیر نمک‌های مختلف بر روی اندازه ذرات به وضوح مشخص می‌شود. اثر زوج یون‌ها بر روی سرعت رشد نانو ذرات، مطابق با قدرت کنوردیناسیون آنها است. زوج یون‌هایی با قدرت کنوردیناسیون بالاتر مانند یون استات-AC، یونیزاسیون مونومرها و کلاسترها را کاهش داده و در نتیجه غلظت اولیه یون Cd^{2+} کم می‌شود. این موضوع، تعویض بین مونومرها و کلاسترهای نانو ذرات را در محیط آبی محدود می‌کند و بدین ترتیب رشد کریستالی نانو ذرات تحت نفوذ را کم می‌کند. همچنین در مقایسه‌ی Cl^- با ClO_4^- ، قدرت کنوردیناسیون بالاتری دارد پس با حضور Cl^- سرعت رشد تحت نفوذ، کاهش می‌یابد در نتیجه می‌توان گفت که نمک $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ بالاترین سرعت رشد و نمک استات کادمیوم $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ کمترین سرعت رشد را دارد [17].

۳-۳- تأثیر نسبت مولی بین Cd^{2+} و HTE^-

در تمام مراحل آزمایش، بهینه نسبت مولی $\text{Cd}^{2+}/\text{Ligand}$ مقدار $1:2/4$ گزارش شده است. انتخاب این نسبت به دلیل حلالیت بسیار کمتر کمپلکس Cd-monothio نسبت به کمپلکس Cd-dithio است. بنابراین این نسبت بیشتر از ۲ برابر مقدار Cd^{2+} انتخاب می‌شود تا از تشکیل کمپلکس Cd-dithio اطمینان حاصل شود. در این آزمایش محققان نسبت‌های Te به Cd را از $0.2/0.5$ به $0.8/0.5$ تغییر دادند و سایر شرایط آزمایش را یکسان در نظر گرفتند. همانطور که در شکل ۲ نیز مشخص است هنگامی که نسبت مولی Te/Cd کاهش می‌یابد باعث رشد سریع نانو ذرات نیمه رسا می‌گردد ولی وقتی نسبت مولی از $0.5/0.8$ کمتر باشد این تأثیر در مرحله رشد نانو ذرات اندکی کمتر می‌شود. بنابراین بهترین نسبت مولی، Te/Cd ، $0.5/0.8$ انتخاب شد.

علت پایداری نوری عامل پوششی MAA در ۱ الی ۲ ساعت اول را می‌توان به تجزیه نوری این عامل نسبت داد. در این حالت یون‌های سولفور آزاد شده از MAA با یون‌های کادمیوم در سطح نانو ذرات CdTe، تشکیل پوسته‌ای از Cds را می‌دهند که باعث پایداری نوری نانو ذرات می‌شوند. اما با گذشت حدود ۳ ساعت برای MAA و ۱ ساعت برای Cys، عامل‌های پوششی MAA و Cys در معرض نور رسوب می‌کنند و شدت نشر و نورتابی هر دو به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که در مورد عامل پوششی GSH بعد از ۳ ساعت رسوب دهی متوقف و پایداری نوری آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

محققان ناپایداری شیمیایی نانو ذرات پوشیده شده با لیگاندهای تیولی را اساساً به دلیل اکسیداسیون فوتوکاتالیستی لیگاندهای تیولی بر روی سطح نانو ذره، فوتواکسیداسیون نانو ذره و ته نشین شدن و رسوب‌دهی نانو ذره نسبت داده‌اند [19]. هنگامی که تمامی لیگاندهای تیولی بر روی سطح نانو ذره به دی سولفید تبدیل شدند سیستم تحت دو حالت قرار می‌گیرد. ۱- اگر دی‌سولفیدها در آب محلول باشند، تمامی دی‌سولفیدها وارد محلول اولیه شده و نانو ذرات رسوب می‌کند. ۲- اگر دی‌سولفیدها نا محلول در آب باشند ساختاری همانند مایسل‌ها در اطراف هسته نانو ذره تشکیل می‌دهند و باعث حلالیت بیشتر آنها در آن حلال می‌گردد. در مورد عامل‌های پوششی MAA و Cys حالت اول صادق است. در حالی‌که برای عامل پوششی GSH، طبق حالت دوم، نانو ذرات پوشیده شده توسط آن به صورت محلول باقی می‌مانند.

۳-۴-۵- اثر نوع عامل پوششی بر پایداری حرارتی نقاط کوانتومی
با قرار دادن نقاط کوانتومی تولید شده بر حسب نوع عامل پوششی آنها در حمام آب ۷۵ °C، تغییرات متفاوتی در پایداری نانو ذرات مشاهده شد و همچنین احتمال جابجایی طول موج نشری به علت تجمع نانو ذرات در اثر حرارت وجود دارد. در واقع افزایش دما منجر به ایجاد حالت‌های تله عمیق در نانو ذرات می‌شود که با سرد نمودن محلول نانو ذرات بر حسب نوع لیگاند می‌توان این تله‌های عمیق را کاهش داد. [46]

۳-۴-۶- اثر نوع عامل پوششی در pH های مختلف محلول بافری بر شدت نشر فلورسانس

اثر pH محلول بافری بر روی شدت فلورسانس محلول نانو ذرات CdTe با سه پوشش مختلف در شکل ۱-۳ توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفت. با افزایش pH، شدت فلورسانس به تدریج افزایش می‌یابد. بیشترین تمایل پیوند نسبت به یون Cd²⁺ در محلول اسیدی است. تیوالکیل‌های اسیدی با از دست دادن پروتون به صورت آنیون درمی‌آیند که باعث کاهش تله و بیشتر شدن بازده کوانتومی می‌شوند. اما با افزایش بیشتر pH شدت فلورسانس کاهش می‌یابد که در این حالت، علت کاهش شدت فلورسانس را می‌توان در ایجاد مقدار زیادی از Cd(OH)₂ و CdTe/Cd(OH)₂ به صورت هسته-پوسته دانست. بیشترین شدت فلورسانس برای MAA، Cys، GSH به ترتیب در pH های ۱۰، ۸/۵ و ۹ بدست آمده است. بنابراین لیگاندها نقش بسیار مهمی بر روی شدت فلورسانس ایفا می‌کنند.

به طور کلی از مزایایی لیگاندهای آلی به عنوان پوشش نقاط کوانتومی می‌توان به کنترل رشد و پایداری نانو ذره، حلالیت در محیط آبی، امکان ایجاد اتصالات زیستی و افزایش بازده کوانتومی اشاره کرد. این لیگاندها به عنوان عوامل پوششی بر روی کیفیت نانو ذرات تاثیر خواهند گذاشت.

۳-۴-۱- اثر عامل پوششی بر طول موج نشری نقاط کوانتومی
Wang و همکارانش اثر سه نوع عامل پوششی مختلف (MAA، GSH، Cys) را در زمان‌های مختلف رفلکس بر روی طول موج نشری و جذبی نقاط کوانتومی CdTe بررسی کردند [13]. در هر سه مورد، به علت اثر محدودیت کوانتومی نانو ذرات، یک جابجایی قرمز در طول موج نشری با افزایش زمان رفلکس واکنش مشاهده می‌شود. با توجه به شکل، سرعت رشد نانو ذرات پوشیده شده با MAA از همه کندتر است. نتایج نشان دادند که با عامل‌های پوششی GSH و Cys می‌توان نانو ذرات CdTe بزرگتری را در زمان یکسان، نسبت به عامل پوششی MAA تولید کرد. از طرفی گروه تحقیقاتی دیگری، نشان دادند که چنانچه دمای واکنش را بالاتر ببرند می‌توانند نانو ذرات بزرگتر پوشیده شده با لیگاند MAA را در همان مدت زمان واکنش قبلی استفاده شده برای GSH و Cys بدست آورند [15]. بنابراین نوع عامل پوششی و دمای واکنش در زمان‌های مختلف رفلکس، اثر چشم‌گیری روی اندازه نانو ذرات و طول موج نشری و جذبی آنها خواهند گذاشت.

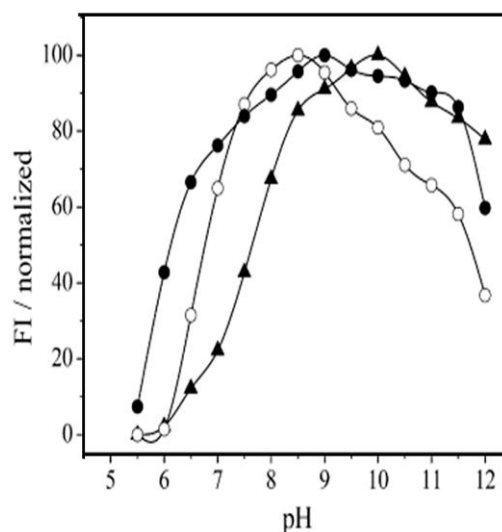
۳-۴-۲- اثر عامل پوششی بر نیمه پهنای ارتفاع پیک نشری نقاط کوانتومی

نوع عوامل پوششی بر روی نیمه پهنای ارتفاع پیک در طول موج‌های مختلف نشر نانو ذرات موثر است [۱۳]. این اثر بیانگر توزیع باریک اندازه نانو ذرات تولید شده است [45]. در مراحل اولیه رشد، نانو ذرات پوشیده شده با GSH نسبت به دو عامل پوششی دیگر، توزیع اندازه ذرات پهن‌تری را نشان می‌دهند ولی در مراحل بعدی رشد، توزیع اندازه ذرات پوشیده شده با GSH نسبت به دو عامل دیگر باریکتر می‌شود. در مورد استفاده از عامل پوششی MAA، دما نقش بسیار اساسی دارد. بنابراین علاوه بر دما، نوع لیگاند نیز بر روی توزیع اندازه ذرات موثر است.

۳-۴-۳- اثر عامل پوششی بر بازده کوانتومی نقاط کوانتومی
اثر عوامل پوششی مختلف بر بازده کوانتومی برای سه نانو ذره پوشیده شده با (MAA، GSH، Cys) در سایزهای متفاوت با طول موج‌های مختلف نشر، بررسی شده است. بالاترین بازده کوانتومی، حدود ۳۲٪، در طول موج ۵۴۰ نانومتر، برای عامل پوششی MAA گزارش شده است که علت آن طول زنجیره آلکیلی کوتاه MAA نسبت به دو عامل پوششی دیگر می‌باشد. پس به کمک لیگاندی با طول زنجیره آلکیلی کوتاه می‌توان به بازده کوانتومی بالا و با لیگاندی با طول زنجیره بلند به نانو ذرات با اندازه بزرگتر دست یافت. [13]

۳-۴-۴- اثر نوع عامل پوششی بر پایداری نوری و شیمیایی نقاط کوانتومی

در بررسی سه نوع عامل پوششی (MAA، GSH، Cys) توسط Wang [۶۳] بر پایداری نوری نانو ذرات CdTe نتایج نشان داد که



شکل ۳-۱: اثر pH بر روی شدت فلورسانس نانو ذره CdTe (▲) نانو ذره پوشیده شده با MAA (○)، نانو ذره پوشیده شده با Cys (●) و پوشیده شده با GSH[13]

بررسی‌های انجام شده در مقاله [13] برای مقایسه‌ی ۳ لیگاند GSH، Cys، MAA، می‌باشد. چنانچه لیگاند تغییر کند، به طور مثال، اگر بجای لیگاند MAA از TGA استفاده شود طبق عوامل و شرایط آزمایشگاهی، کارایی نانو ذره نیز دستخوش تغییر می‌شود. بنابراین برای داشتن نقاط کوانتومی با خصوصیات خاص بنا به نوع کاربرد آن، از لیگاندهای مختلف می‌توان استفاده کرد. گروه تحقیقاتی دیگری [17]، از چهار عامل پوششی TGA، MA، TG، MPA برای تولید نانو ذره CdTe در شرایط سنتزی یکسان (بعد از یک ساعت رفلکس دمای ۱۰۰ °C) و مقایسه آنها بر رشد نانو ذرات استفاده کردند. عامل‌های پوششی مختلف بر روی نانو ذره CdTe اثرات متفاوتی بر دامنه جذب‌های مختلف و نشر نور متفاوت با رنگ‌های مختلف دارند. شکل 4a وابستگی قابل توجه رشد نانو ذرات به لیگاندهای پوششی را در مدت زمان یکسان ۱ ساعت رفلکس نشان می‌دهد. شکل 4b، پروفایل ارزیابی روند رشد نانو ذرات CdTe پوشیده شده با پوشش‌های مختلف TGA، MPA، TG در مدت زمان‌های رفلکس متفاوت را نشان می‌دهد. رشد نانو ذرات پوشیده شده با TGA- با رنگی متمایل به زرد تحت تابش نور UV- در یک ساعت اول رفلکس سریع‌تر است (شکل 4a پایین) و همچنین در ۱۵ ساعت بعدی رفلکس، رشد نانو ذرات پوشیده شده با MPA بیشتر می‌شود. مطابق شکل 4b، رشد نانو ذرات پوشیده شده با عامل پوششی TG در مقایسه با TGA و MPA بسیار آهسته‌تر است. در مورد لیگاند MA در همان یک ساعت اول رفلکس، نشر نارنجی رنگی از نانو ذرات حاصل می‌شود که بیانگر رشد انفجاری و سریع نانو ذرات در همان یک ساعت اول است و طی زمان‌های رفلکس طولانی‌تر تجمع و رسوبدهی نانو ذرات ایجاد می‌شود.

اثر منحصر بفرد لیگاندهای تیولی بر روی رشد نانو ذرات، به اختلاف گروه‌های انتهایی آنها نسبت داده شده است. گروه SH از

یک طرف و گروه‌های عاملی مختلف از طرف دیگر بر روی خواص نانو ذرات تأثیر می‌گذارند. به عنوان مثال، در pH بازی برابر با ۹، گروه‌های عاملی آمین لیگاند MA، بی بار هستند و می‌توانند پیوند هیدروژنی قوی بین اتم N گروه آمین مونومرهای مجاور و کلاسترهای کوچک برقرارکنند، همین عامل باعث بزرگتر شدن نانو ذرات در ۱ ساعت اول رفلکس و نیز در زمان‌های رفلکس طولانی‌تر (شکل 4a) نسبت به لیگاندهای دیگر می‌شود. در مقابل، گروه‌های هیدروکسیل لیگاند TG در pH بازی بالاتر از ۹ باردار می‌شوند، که منجر به دافعه بین نانو ذرات گردیده و در نتیجه، رشد کند و آهسته آنها را در زمان‌های رفلکس طولانی‌تر به همراه دارد.

در مواردی همانند لیگاندهای MPA و TGA که تفاوت آنها فقط یک گروه CH₂ است، تفسیر این موضوع اندکی پیچیده‌تر می‌باشد. گروه‌های کربوکسیلیک TGA و MPA مانند لیگاند TG در محیط بازی برابر با ۹ پروتون از دست می‌دهد که همین موضوع از کلوخه‌ای شدن نانو ذرات به علت دافعه الکتروستاتیکی ایجاد شده جلوگیری می‌کند. اما بر خلاف گروه OH- ایجاد شده در لیگاند TG، گروه کربوکسیلیک لیگاندهای MPA و TGA احتمالاً با مکان‌های Cd مونومرهای ایجاد شده، کنوردینه می‌شود و باعث بالا رفتن سرعت رشد نانو ذرات می‌شود. طبق شکل 4a، 4b سرعت رشد TGA در یک ساعت اولیه رفلکس بیشتر از MPA است که به علت تفاوت کنوردیناسیون ثانویه اکسیژن کربنیل TGA و MPA با مکان‌های Cd می‌باشد. اکسیژن کربنیل در لیگاند TGA با ایجاد کنوردیناسیون ثانویه، به گونه‌ای متفاوت از گروه‌های سولفور در TGA عمل نموده، تشکیل CdO می‌دهد و تجمع مونومرها و کلاسترها را تسهیل می‌کند بنابراین در یک ساعت اول رفلکس رشد نانو ذرات با پوشش TGA سریع‌تر از MPA می‌باشد اما طی گذشت ۱۵ ساعت رفلکس، نانو ذرات با پوشش MPA طبق شرایط رشد استوالد رایپنینگ سریع‌تر رشد می‌کنند.

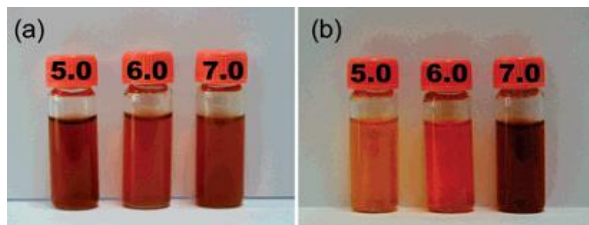
3-۵- اثر pH محلول سنتزی بر اندازه نقاط کوانتومی

جهت ساخت نانو ذرات به روش محلول در آب، دانستنی pK گروه تیول جهت تنظیم pH محلول سنتزی حائز اهمیت است. عامل‌های پوششی در محلول سنتزی، از ناحیه گروه تیولی خود به سطح نانو ذره متصل می‌شود در حالیکه گروه‌هایی مانند کربوکسیلیک اسید و آمین به عنوان کوردیناتور عمل می‌کند. جدول ۱-۱، pK سه عامل پوششی مختلف را نشان می‌دهد [13].

جدول ۱-۱: pKa سه لیگاند تیو الکیل اسید مختلف. [13]

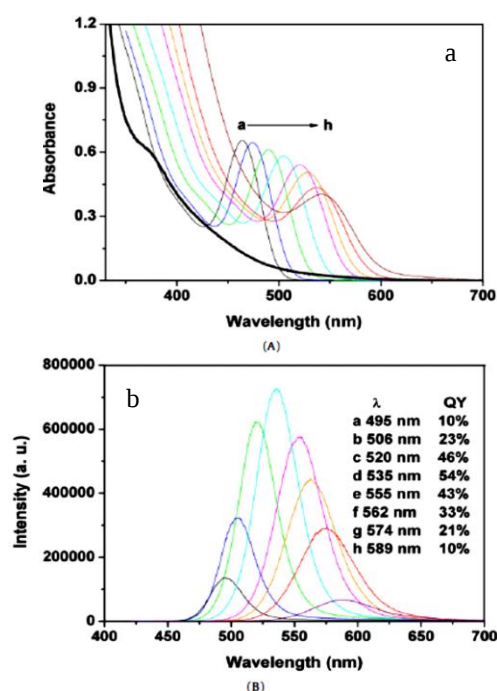
Chemicals	pK-COOH	pK-NH	pK-NH ₂	pK-SH
MAA	3.67			10.37
Cys	1.92		8.35	10.46
GSH	2.12	3.59	8.75	9.65

در واقع با بالاتر رفتن pH محلول، سطح نانو ذرات پوشیده شده با لیگاند MA کمتر باردار می‌شود بنابراین با کم شدن دافعه بین خوشه‌ها، کلوخه‌ای شدن نانو ذرات رخ می‌دهد. از طرفی همین موضوع نیز باعث می‌شود که در pH های مانند ۷، مدت زمان بیشتری برای جدایی نانو ذرات نیاز باشد.

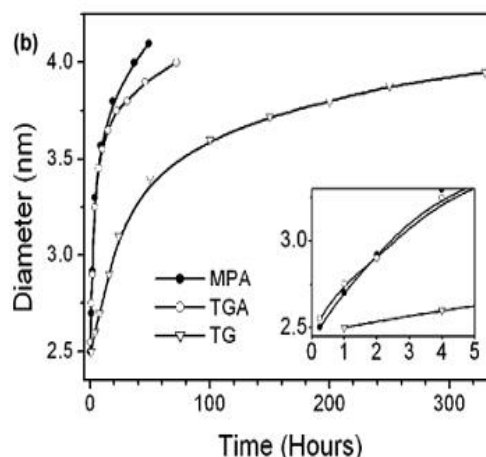
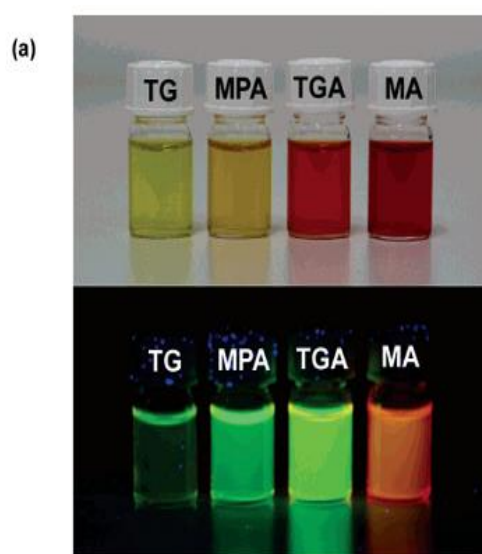


شکل ۵: (a) اثر pH بر روی رشد نانو ذرات. (b) تشکیل پیش ماده‌های نانوذرات CdTe پوشیده شده با MA در pH های ۵، ۶ و ۷ قبل از حرارت دادن. (b) نانو ذرات CdTe پوشیده شده با MA بعد از ۲۰ دقیقه حرارت دادن.

۳-۶- اثر زمان حرارت دهی و فلکس بر اندازه نقاط کوانتومی
بعد از تزریق محلول NaHTE به محلول آماده شده Cd^{2+} در حضور عامل پایدار ساز، مرحله حرارت‌دهی و فلکس جهت رشد نانو ذرات تشکیل شده آغاز می‌شود. شکل ۶ طیف‌های جذبی و نشری نانو ذرات CdTe پوشیده شده با GSH را نشان می‌دهد. قبل از حرارت دادن، محلول هیچ طیف جذبی ندارد و با افزایش زمان فلکس و حرارت، نانو ذرات رشد می‌کنند و یک جابجایی قرمز در طیف جذبی و نشری نانو ذرات مشاهده می‌شود [44]. بنابراین، بنا به نوع کاربرد نقاط کوانتومی مورد نظر می‌توان اندازه‌های مختلف نانو ذرات را با بازده کوانتومی مختلف با تغییر عوامل موثر ذکر شده در بالا حین روش سنتز، تولید کرد.



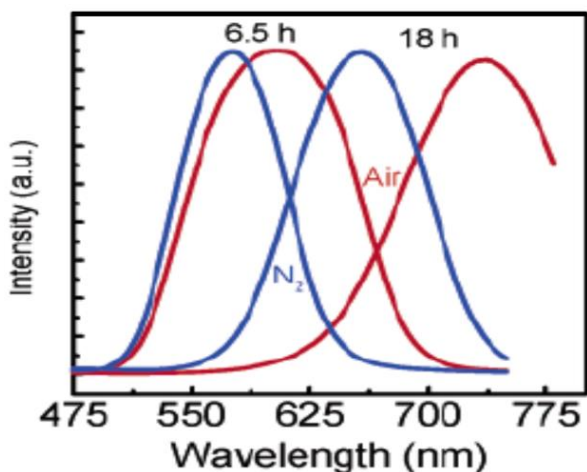
شکل ۶: طیف‌های جذبی (a) و نشری (b) نانو ذرات CdTe پوشیده شده با GSH در مدت زمان‌های مختلف به ترتیب ۱۰ دقیقه، ۲۰ دقیقه، ۴۰ دقیقه، ۱-۳ ساعت و ۵ و ۷ ساعت (a-h) [44].



شکل ۴: (a) تصویر نانو ذرات CdTe با پوشش‌های TG, MPA, TGA, MA در شرایط سنتزی یکسان بعد از یک ساعت زمان فلکس تحت نور طبیعی (بالا) و نور UV (پایین). (b) پروفایل رشد اندازه نانو ذرات با پوشش‌های مختلف طی زمان‌های فلکس متفاوت. (●) MPA, (○) TGA, (Δ) TG. [17]

Yang در سال ۲۰۰۸ به بررسی اثر pH محلول سنتزی روش آبی، بر اندازه نانو ذرات پوشیده شده با عامل پوششی MA در pH های مختلف ۵، ۶ و ۷ و همچنین به اثر برهمکنش الکتروستاتیکی بر کلوخه شدن نانو ذرات در این pH ها پرداخت [38]. پیش ماده‌های نانو ذرات پوشیده شده با MA قبل از حرارت دادن در گستره pH اسیدی، مثبت‌تر می‌باشند که با ایجاد دافعه الکتروستاتیکی قویتر در این گستره pH، از نزدیک شدن و رشد نانو ذرات جلوگیری می‌کند (شکل 5a). بعد از حرارت دادن، با اندازه‌گیری پتانسیل زتای محلول نانو ذرات حاصله در pH برابر ۵، پتانسیل زتای پیش ماده‌ها از ۴۱ mV به پتانسیل زتای ۳۷/۴ mV نانو ذرات حاصله و در pH برابر ۶، پتانسیل زتای پیش ماده‌ها از ۳۹/۷ mV به پتانسیل زتای ۳۷/۳ mV نانو ذرات حاصله و در pH برابر ۷، پتانسیل زتای پیش ماده‌ها از ۳۵/۲ mV به پتانسیل زتای ۲۴/۹ mV نانو ذرات حاصله، کاهش می‌یابد و کلوخه‌ای شدن نانو ذرات حاصله می‌شود (شکل 5b).

ساعت در حضور هوا نانو ذرات بزرگتری نسبت به اتمسفر N₂ تولید می‌شود (با توجه به جابجایی قرمز طول موج نشری نانو ذرات) که این موضوع برای تولید نانو ذرات بسیار بزرگ در گستره طول موجی 700nm تا ۱۱۰۰ نانومتر جهت استفاده در علم پزشکی اهمیت بسزایی دارد.



شکل ۹: طیف نشری فلورسانسی CdTe در حضور هوا (قرمز) و نیتروژن (آبی) در زمان‌های رفلکس متفاوت ۶/۵ و ۱۸ ساعت [48]

۴. نتیجه گیری

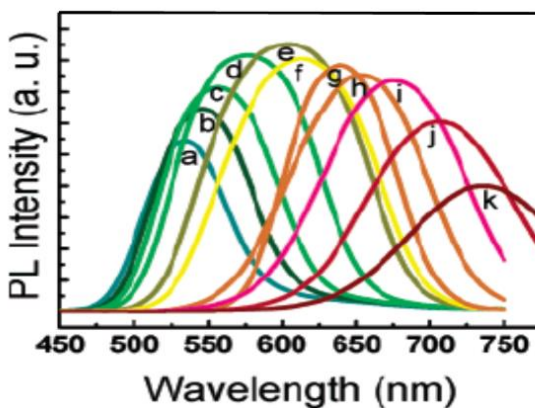
از آنجایی که خواص نقاط کوانتومی با تغییر اندازه ذراتشان تفاوت زیادی می‌کنند، از این روش‌های زیادی برای ساخت این ذرات در ابعاد گوناگون ابداع شده است. در این میان، تهیه نقاط کوانتومی به روش محلول در آب به دلایلی مانند سادگی و تکرارپذیری روش و همچنین سازگاری با مواد بیولوژیکی در دهه اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این روش، تغییر دادن پارامترهایی از جمله PH محیط، دما، زمان، غلظت و نوع مواد سازنده اولیه باعث تولید نقاط کوانتومی با ابعاد و بازده کوانتومی متفاوت خواهد شد. در نتیجه می‌توان این روش را روشی مناسب برای تهیه نقاط کوانتومی در ابعاد و بازده کوانتومی متفاوت معرفی کرد.

۵. منابع

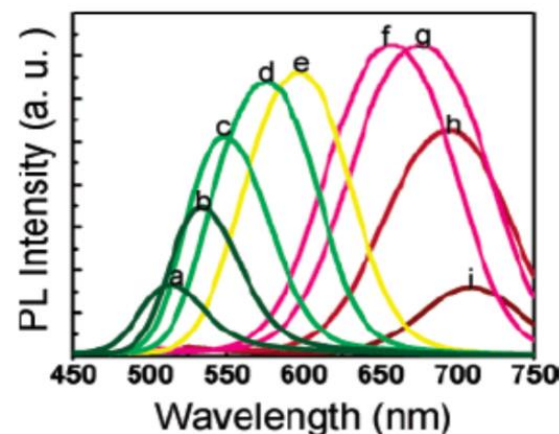
1. Shirai Y, Osgood AJ, Zhao Y, Kelly KF, Tour JM (2005) Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars. *Nano Letters* 5 (11):2330-2334.
2. Costa-Fernandez JM, Pereiro R, Sanz-Medel A (2006) The use of luminescent quantum dots for optical sensing. *Trends in Analytical Chemistry* 25 (3): 207-218.
3. Chan WCW, Maxwell DJ, Gao X, Bailey RE, Han M, Nie S (2002) Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. *Current Opinion in Biotechnology* 13 (1):40-46.

۳-۷. تأثیر گاز اکسیژن و N₂ در مرحله رفلکس بر شدت نشر نقاط کوانتومی

در سال ۲۰۰۶ Liv و همکارانش به بررسی اثر اکسیژن و نیتروژن بر روی رشد نقاط کوانتومی، طی دو آزمایش با شرایط سنتز یکسان، در حضور اتمسفر محیط و بار دیگر در حضور گاز N₂ پرداختند [48]. شکل‌های ۷، ۸، ۹ ثبت طیف‌های نشری نانو ذرات حاصل در زمان‌های رفلکس مختلف، در حضور گازهای O₂ و N₂ را نشان می‌دهند. میانگین شدت نشر- فلورسانس نانو ذرات تولید شده در هوا حدود ۱/۲ تا ۱/۴ برابر از نانو ذرات تولید شده در نیتروژن بیشتر است و در نتیجه بازده کوانتومی نانو ذرات تولید شده در هوا در زمان‌های رفلکس متفاوت، بیشتر بوده و کارایی لومینسانس بیشتری نسبت به نانو ذرات تولید شده در حضور نیتروژن را دارند.



شکل ۷: طیف‌های نشری فلورسانس نانو ذرات CdTe در اتمسفر اکسیژن هوا در زمان‌های رفلکس متفاوت: a) ۵/۱ ساعت، b) ۵/۲ ساعت، c) ۵/۳ ساعت، d) ۵/۵ ساعت، e) ۵/۶ ساعت، f) ۵/۷ ساعت، g) ۵/۸ ساعت، h) ۵/۹ ساعت، i) ۵/۱۱ ساعت، j) ۵/۱۴ ساعت، k) ۵/۱۷ ساعت [48]



شکل ۸: طیف‌های نشری فلورسانسی نانو ذرات CdTe در حضور N₂ در زمان‌های رفلکس متفاوت. ۱) ۱ ساعت، ۲) ۲ ساعت، ۳) ۵/۳ ساعت، ۴) ۵/۶ ساعت، ۵) ۸ ساعت، ۶) ۱۸ ساعت، ۷) ۲۲ ساعت، ۸) ۲۶ ساعت، ۹) ۲۹ ساعت [48]

همچنین در همان تحقیق طی آزمایش دیگری طبق شکل ۹ نشان دادند که در زمان‌های رفلکس یکسان مثلاً ۶/۵ ساعت و ۱۸



4. Ekimov AI, Efros AL, Onushchenko AA (1985) Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications* 56 (11):921-924.
5. Rossetti R, S.Nakahara, Brus LE (1983) Quantum size effect in the redox potential, resonance raman spectra and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *Journal of Chemical Physics* 1088-79:1086-8
6. Colvin VL, Cunningham KL, Alivisatos AP (1994) Electric field modulation studies of optical absorption in CdSe nanocrystals: Dipolar character of the excited state. *Journal of Chemical Physics* 101:7122-7139
7. Li L-s, Hu J, Yang W, Alivisatos AP (2001) Band Gap Variation of Size- and Shape-Controlled Colloidal CdSe Quantum Rods. *Nano Letters* 1 (7):349-351.
8. Hu J, Li L-s, Yang W, Manna L, Wang L-w, Alivisatos AP (2001) Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods. *Science* 292 (5524):2060-2063.
9. Eisberg R, Resnick R (1985) *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, 2nd edn. New York: Wiley.
10. Sapsford K, Pons T, Medintz I, Mattoussi H (2006) Biosensing with Luminescent Semiconductor Quantum Dots. *Sensors* 6 (8):925-953.
11. Mazumder S, Dey R, Mitra MK, Mukherjee S, Das GC (2009) Biofunctionalized Quantum Dots in Biology and Medicine. *Journal of Nanomaterials* 2009:815734-815751.
12. Rizvi SB, Ghaderi S, Keshtgar M, Seifalian AM (2010) Semiconductor quantum dots as fluorescent probes for in vitro and in vivo bio-molecular and cellular imaging. *Nano Reviews* 1:5161-5181.
13. Zhang Y-h, Zhang H-s, Ma M, Guo X-f, Wang H (2009) The influence of ligands on the preparation and optical properties of water-soluble CdTe quantum dots. *Applied Surface Science* 255(9):4747-4753.
14. Weng J, Ren J (2006) Luminescent quantum dots: a very attractive and promising tool in biomedicine. *Current Medicinal Chemistry* 13:897-909.
15. Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, Sundaresan G, Wu AM, Gambhir SS, Weiss S (2005) Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science* 307:538-544.
16. Oluwafemi OS (2009) A novel "green" synthesis of starch-capped CdSe nanostructures. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73 (2):382-386.
17. Zhang H, Wang D, Yang B, Möhwald H (2006) Manipulation of aqueous growth of CdTe nanocrystals to fabricate colloidally stable one-dimensional nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* 128 (31):10171-10180.
18. Manna L, Wang, Cingolani R, Alivisatos AP (2005) First-Principles Modeling of Unpassivated and Surfactant-Passivated Bulk Facets of Wurtzite CdSe: A Model System for Studying the Anisotropic Growth of CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (13):6183-6192.
19. Kölmel C, Ewig CS (2001) Ab Initio Embedded Cluster Study of F and M Centers in LiF. *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (36):8538-8543. doi:10.1021/jp012155e.
20. Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, Popovic IG, Diesner K, Chemseddine A, Eychmueller A, Weller H (1994) CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift. *The Journal of Physical Chemistry* 98 (31):7665-7673.
21. He Y, Sai L-M, Lu H-T, Hu M, Lai W-Y, Fan Q-L, Wang L-H, Huang W (2007) Microwave Assisted Synthesis of Water-Dispersed CdTe Nanocrystals with High Luminescent Efficiency and Narrow Size Distribution. *Chemistry of Materials* 19 (3):359-365.
22. Bao H, Gong Y, Li Z, Gao M (2004) Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure. *Chemistry of Materials* 16 (20):3853-3859.
23. Kim S, Fisher B, Eisler H-J, Bawendi M (2003) Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures. *Journal of the American Chemical Society* 125 (38):11466-11467.
24. Qu L, Peng X (2002) Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *Journal of the American Chemical Society* 124 (9):2049-2055.
25. Zeng Q, Kong X, Sun Y, Zhang Y, Tu L, Zhao J, Zhang H (2008) Synthesis and Optical Properties of Type II CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots in Aqueous Solution via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (23):8587-8593.
26. Peng ZA, Peng X (2000) Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. *Journal of the American Chemical Society* 123 (1):183-184.
27. Talapin DV, Rogach AL, Kornowski A, Haase M, Weller H (2001) Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a



- Hexadecylamine–TrioctylphosphineOxide–Trioctylphosphine Mixture. *Nano Letters* 1 (4):207-211.
28. Aldana J, Wang YA, Peng X (2001) Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols. *Journal of the American Chemical Society* 123 (36):8844-8850.
29. Qu L, Peng ZA, Peng X (2001) Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. *Nano Letters* 1 (6):333-337.
30. Biju V, Itoh T, Anas A, Sujith A, Ishikawa M (2008) Semiconductor quantum dots and metalnanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. *Anal Bioanal Chem* 391 (7):2469-2495.
31. Li L, Qian H, Ren J (2005) Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. *Chemical Communications* (4):528-530.
32. He Y, Lu H-T, Sai L-M, Lai W-Y, Fan Q-L, Wang L-H, Huang W (2006) Microwave-Assisted Growth and Characterization of Water-Dispersed CdTe/CdS Core–Shell Nanocrystals with High Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (27):13370-13374.
33. Zhang H, Wang L, Xiong H, Hu L, Yang B, Li W (2003) Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals. *Advanced Materials* 15 (20):1712-1715.
34. Wanwan L, Weihai Y, Kang S Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe, CdSe nanocrystals by a modified hydrothermal method. In, Hangzhou, 2006. *International Symposium on Biophotonics, Nanophotonics and Metamaterials, Metamaterials 2006*. pp 279-282.
35. Han H-y, Sheng Z-h, Liang J-g (2006) A novel method for the preparation of water-soluble and small-size CdSe quantum dots. *Materials Letters* 60 (29-30):3782-3785.
36. Gaponik N, Talapin DV, Rogach AL, Hoppe K, Shevchenko EV, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H (2002) Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (29):7177-7185.
37. Rogach AL, Franzl T, Klar TA, Feldmann J, Gaponik N, Lesnyak V, Shavel A, Eychmüller A, Rakovich YP, Donegan JF (2007) Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (40):14628-14637.
38. Zhang H, Liu Y, Zhang J, Wang C, Li M, Yang B (2008) Influence of Interparticle Electrostatic Repulsion in the Initial Stage of Aqueous Semiconductor Nanocrystal Growth. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (6):1885-1889.
39. Shavel A, Gaponik N, Eychmüller A (2004) Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (19):5905-5908.
40. Zhou M, Ghosh I (2007) Quantum dots and peptides: A bright future together. *Peptide Science* 88(3):325-339.
41. Pellegrino T, Manna L, Kudera S, Liedl T, Koktysh D, Rogach AL, Keller S, Rädler J, Natile G, Parak WJ (2004) Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Letters* 4 (4):703-707.
42. Li H, Shih WY, Shih W-H (2007) Synthesis and Characterization of Aqueous Carboxyl-Capped CdS Quantum Dots for Bioapplications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (7):2013-2019.
43. Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian AM (2007) Biological applications of quantum dots. *Biomaterials* 28 (31):4717-4732.
44. Liu Y-F, Yu J-S (2009) Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: The effect of ligands. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2):690-698.
45. Li L, Qian H, Fang N, Ren J Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystal synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions. *Journal of Luminescence* 116 (1-2):59-66.
46. Zheng Y, Gao S, Ying JY (2007) Synthesis and Cell-Imaging Applications of Glutathione-Capped CdTe Quantum Dots. *Advanced Materials* 19 (3):376-380.
47. Schröck E, SdM, T. Veldman BS, Wienberg J, Ferguson-Smith MA, Ning Y, Ledbetter DH, BarAm I, Soenksen D, Garini Y, Ried T (1996) Multicolor Spectral Karyotyping of Human Chromosomes. *Science* 273:494-497.
48. Liu Y, Wei C, Joly AG, Wang Y, Pope C, Zhang Y, Bovin JO, Sherwood P (2006) Comparison of water-soluble CdTe nanoparticles synthesized in air and in nitrogen. *Journal of Physical Chemistry B* 110(34):16992-17000.