

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نقاط کو انتومی - بخش اول

جلسہ ۳۱

## فهرست مطالب



۱- مقدمه

۲- به چه موادی نقاط کوانتومی گفته می شود؟

۳- خواص نوری نقاط کوانتومی

۴- ساختارهای هسته-پوسته در نقاط کوانتومی

۵- جمع بندی و نتیجه گیری

❖ نقاط کوانتومی (Quantum Dots) به علت خواص منحصر به فردشان به‌ویژه خواص نوری متمایزی که دارند، کاربردهای منحصر به فردی یافته‌اند.

❖ نکته اساسی در بررسی نقاط کوانتومی، تبدیل نوار به تراز انرژی و کنترل گاف انرژی با تغییر اندازه آنهاست.

❖ اندازه بحرانی تبدیل نانوذرات به نقاط کوانتومی و اثرات حدی ناشی از آن بسته به رسانا یا نیمه‌رسانا بودن نانوذرات، می‌تواند متفاوت باشد.

❖ عموماً در کاربردهای مختلف از نقاط کوانتومی با ساختار هسته-پوسته (Core-Shell) استفاده می‌شود، چرا که وجود پوسته به دلایل مختلفی همچون محافظت از هسته و جلوگیری از ایجاد نقص بلوری، کنترل بازترکیب و بازده نوری مورد نیاز است.

❖ با توجه به ساختار ترازهای انرژی هسته و پوسته انواع مختلفی از نقاط کوانتومی آن موجود است که هر یک کاربرد<sup>3</sup> به‌خصوصی دارند.

❖ در این جلسه نقاط کوانتومی معرفی شده و در مورد خواص نوری آنها و همچنین ساختارهای هسته- پوسته نقاط کوانتومی صحبت خواهد شد.

❖ نقاط کوانتومی دسته‌ای از نانومواد صفر بعدی هستند که به علت خواص منحصر به فردشان بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

❖ در این نانومواد به علت ابعاد بسیار کوچکشان نوارهای انرژی تبدیل به ترازهای انرژی می‌شوند و پدیده‌هایی که اتفاق می‌افتد بنابر فیزیک کوانتوم توجیه می‌شوند.

❖ از مورد توجه‌ترین خواص نقاط کوانتومی خواص نوری آنهاست که از آنها گزینه مناسبی برای کاربردهایی مثل تشخیص تومورها و سلول‌های سرطانی، استفاده در نمایشگرها و سلول‌های خورشیدی ساخته است.

❖ در ادامه به بررسی نقاط کوانتومی و ویژگی‌های آنها می‌پردازیم.

## ۲- به چه موادی نقاط کوانتومی گفته می‌شود؟

❖ به نانومواد صفر بعدی که به قدری کوچک شده باشند تا گسستگی ترازهای انرژی (تبدیل نوار انرژی به تراز انرژی) در آنها اتفاق افتاده باشد، نقطه کوانتومی گفته می‌شود.

❖ برای تعریف دقیق‌تر باید به نوع ماده توجه کرد. در نیمه‌هادی‌ها در صورتیکه ابعاد نانوذره کمتر از شعاع بوهر اکسایتون شود، این اتفاق می‌افتد و یک نقطه کوانتومی ایجاد می‌شود و نوار انرژی ماده تبدیل به تراز انرژی می‌شود.

❖ این ابعاد با توجه به نوع ماده فرق می‌کند ولی عموماً در حدود ۱۰ نانومتر است.

❖ منظور از شعاع بوهر اکسایتون نیز فاصله تعادلی بین الکترون و حفره‌ای است که در اثر برانگیختگی در نانوذره نیمه‌هادی ایجاد شده است. به علت بار مختلف بین الکترون و حفره، جاذبه‌ای بین آنها برقرار است و در نتیجه آن یک فاصله تعادلی بین آنها وجود دارد که به آن شعاع بوهر اکسایتون گفته می‌شود.

❖ در واقع در صورتیکه اندازه نانوذره کمتر از این فاصله تعادلی که شعاع بوهر اکسایتون (عموماً حدود ۱۰ نانومتر)

<sup>5</sup> نام دارد شود، یک نقطه کوانتومی با ترازهای انرژی گسسته حاصل می‌شود.

❖ اما نانوذرات فلزی نیز می‌توانند تبدیل به یک نقطه کوانتومی شوند. اما در آنها تعریف متفاوت است و به طول موج الکترون فرمی توجه می‌شود.

❖ در نانوذرات فلزی در صورتیکه اندازه نانوذره کمتر از طول موج الکترون فرمی باشد، نوارهای انرژی تبدیل به تراز انرژی شده و یک نقطه کوانتومی حاصل می‌شود.

❖ منظور از طول موج الکترون فرمی، طول موج پرانرژی‌ترین الکترون موجود در دریای الکترون‌های آزاد نانوذره فلزی است و در واقع در صورتیکه اندازه نانوذره به قدری کاهش یابد که آن الکترون نیز محدود شود، گسستگی ترازهای انرژی رخ می‌دهد.

❖ قابل ذکر است که طول موج الکترون فرمی بسیار کوچک است و به نوع نانوذره فلزی بستگی دارد (عموما در حدود ۱ نانومتر است).

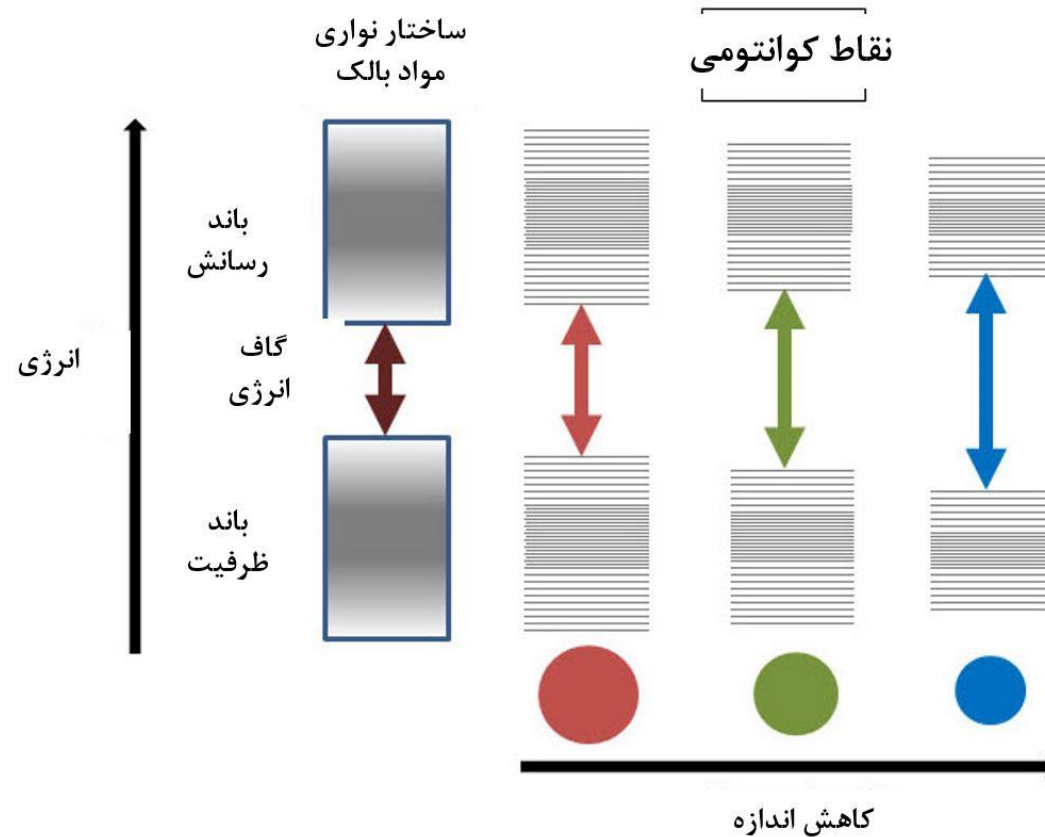
❖ با توجه به بسیار کوچک بودن این اندازه، تبدیل نانوذرات فلزی به نقطه کوانتومی دشوار است و کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

❖ به همین دلیل معمولاً وقتی صحبت از نقطه کوانتومی می‌شود منظور نانوذرات نیمه‌رسانایی است که به قدری کوچک بوده‌اند تا تبدیل به یک نقطه کوانتومی شوند.

### ۳- خواص نوری نقاط کوانتومی

- ❖ مهم‌ترین خاصیتی که در نقاط کوانتومی به آن توجه می‌شود خواص نوری آنهاست.
- ❖ در نقاط کوانتومی به دلیل تبدیل نوارهای انرژی به ترازهای انرژی، می‌توان با کنترل اندازه آنها با دقت بالا گاف انرژی آنها را کنترل نمود. در اثر کنترل گاف انرژی نیز می‌توان طیف نوری آنها را مشخص کرد.
- ❖ علاوه بر این قابلیت، با توجه به وجود ترازهای انرژی در این حالت به جای نوارهای انرژی (که در واقع ترازهای انرژی بسیار نزدیک به هم هستند) با کنترل بیشتری می‌توان طیف‌هایی با یک محدوده نوری باریک تهیه کرد. در واقع در این حالت به خاطر فاصله بیشتر بین ترازهای انرژی، احتمال بازگشت الکترون به ترازهای پایه مختلف کمتر است و می‌توان طیف‌هایی با طول موج بسیار باریک‌تری را تهیه کرد.

در شکل ۱ طیف نشری از نقاط کوانتومی و ارتباط آن به کنترل گاف انرژی نمایش داده شده است.



شکل ۱- ارتباط بین اندازه نقاط کوانتومی با گاف انرژی آنها و طول موج تابشی از آنها



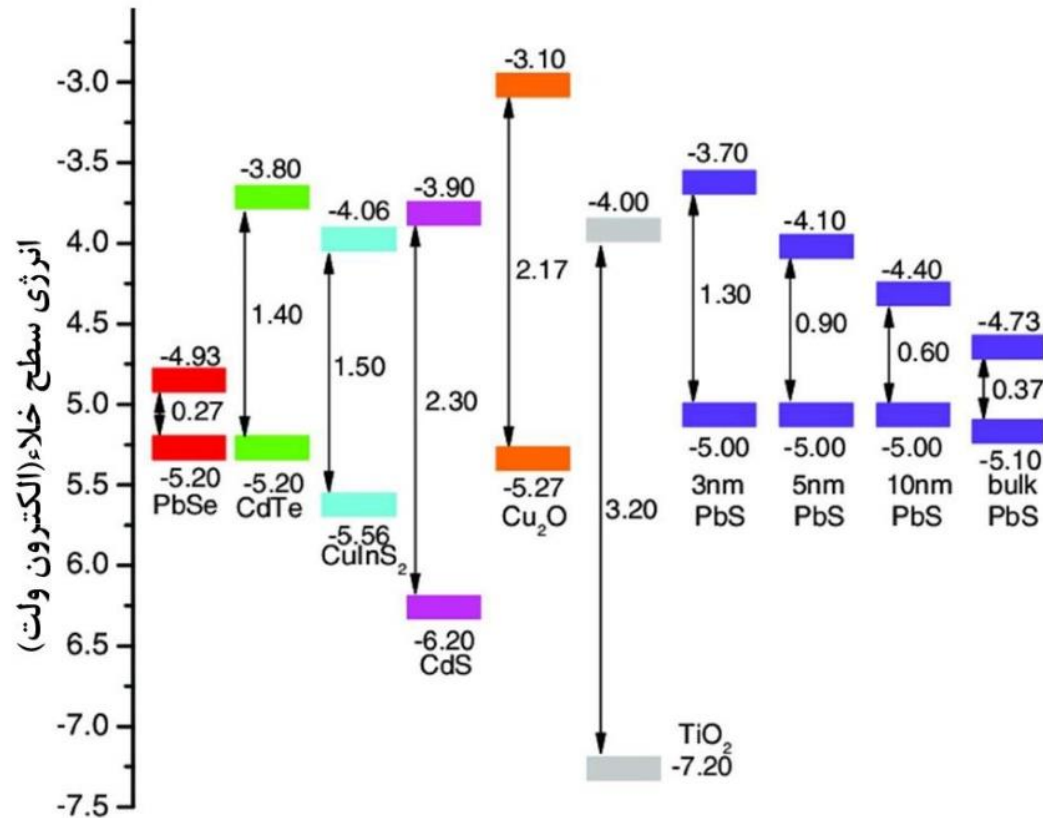
❖ مطابق شکل ۱ مشاهده می‌شود که با کوچکتر شدن قطر نقاط کوانتومی، گاف انرژی در آنها افزایش می‌یابد.

❖ دلیل این امر این است که در واقع با کوچکتر شدن قطر نقطه کوانتومی، تعداد اتم‌های تشکیل‌دهنده آن کاهش می‌یابد و در نتیجه ترازهای مربوط به آن اتم‌ها نیز کم می‌شود. کم شدن ترازهای انرژی نیز به افزایش گاف انرژی در نقاط کوانتومی می‌انجامد.

❖ با افزایش گاف انرژی پرتو ساطع شده از نقاط کوانتومی به سمت پرتوهای با طول‌موج کمتر (یا فرکانس بیشتر) متمایل می‌شود.

❖ دلیل این امر این است که در صورت برانگیختگی الکترون در نقاط کوانتومی با گاف انرژی بزرگتر، در هنگام برگشت الکترون برانگیخته به حالت پایه، پرتویی با انرژی برابر با انرژی گاف انرژی ساطع می‌کند که در این حالت انرژی پرتو بالاتر خواهد بود که به معنی کاهش طول‌موج پرتو ساطع شده خواهد بود. در نتیجه این امر است که با کاهش اندازه نقاط کوانتومی پرتو ساطع شده از آنها از رنگ‌های قرمز به سمت رنگ‌های آبی جابه‌جا می‌شود که این امر در شکل ۱ نمایش داده شده است.

❖ همچنین تبدیل نوارهای انرژی به ترازهای انرژی با تبدیل یک ماده بالک به یک نقطه کوانتومی نیز قابل مشاهده است. همچنین در شکل ۲ ارتباط گاف انرژی به جنس و همینطور اندازه نشان داده شده است.

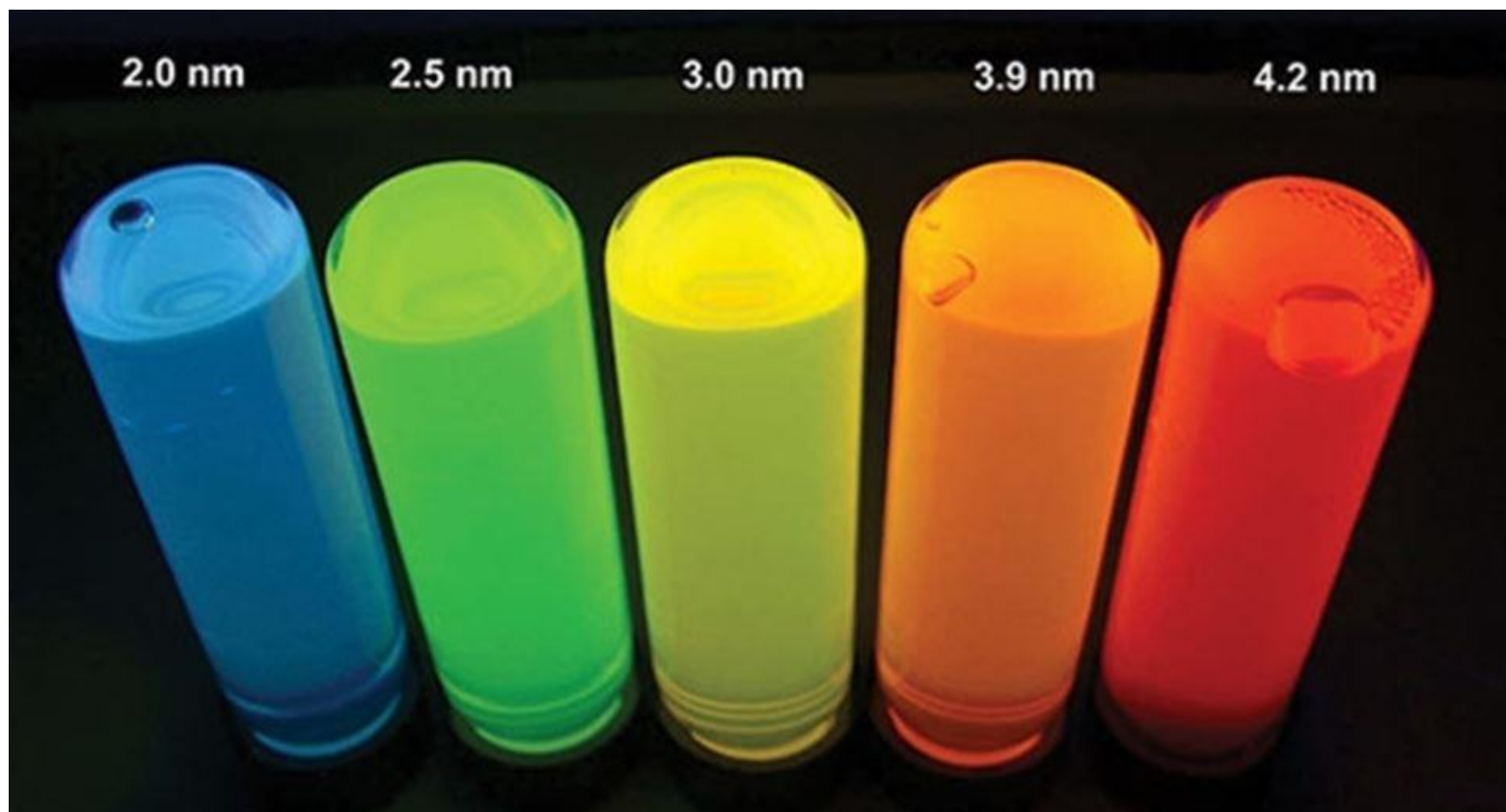


شکل ۲- ارتباط گاف انرژی به جنس و همینطور اندازه نیمه‌هادی‌ها (محور افقی بیانگر اندازه کوانتوم دات هاست)

- ❖ در شکل ۳ و ۴ رنگ‌های متفاوتی که از یک کوانتوم‌دات قابل مشاهده است نمایش داده شده است.
- ❖ در تمام نمونه‌ها جنس نقطه کوانتومی یکسان است و صرفاً اندازه آنها با یکدیگر متفاوت است.
- ❖ مطابق شکل ۳ هرچه از سمت راست (نقاط کوانتومی با رنگ قرمز) به سمت چپ برویم (نقاط کوانتومی با رنگ آبی) نشان از کاهش اندازه نقاط کوانتومی دارد.
- ❖ قابل ذکر است که تمامی این تابش‌ها در زیر نور فرابنفش انجام گرفته است



شکل ۳- بازه رنگ‌های قابل مشاهده از یک نقطه کوانتومی با تغییر اندازه آن



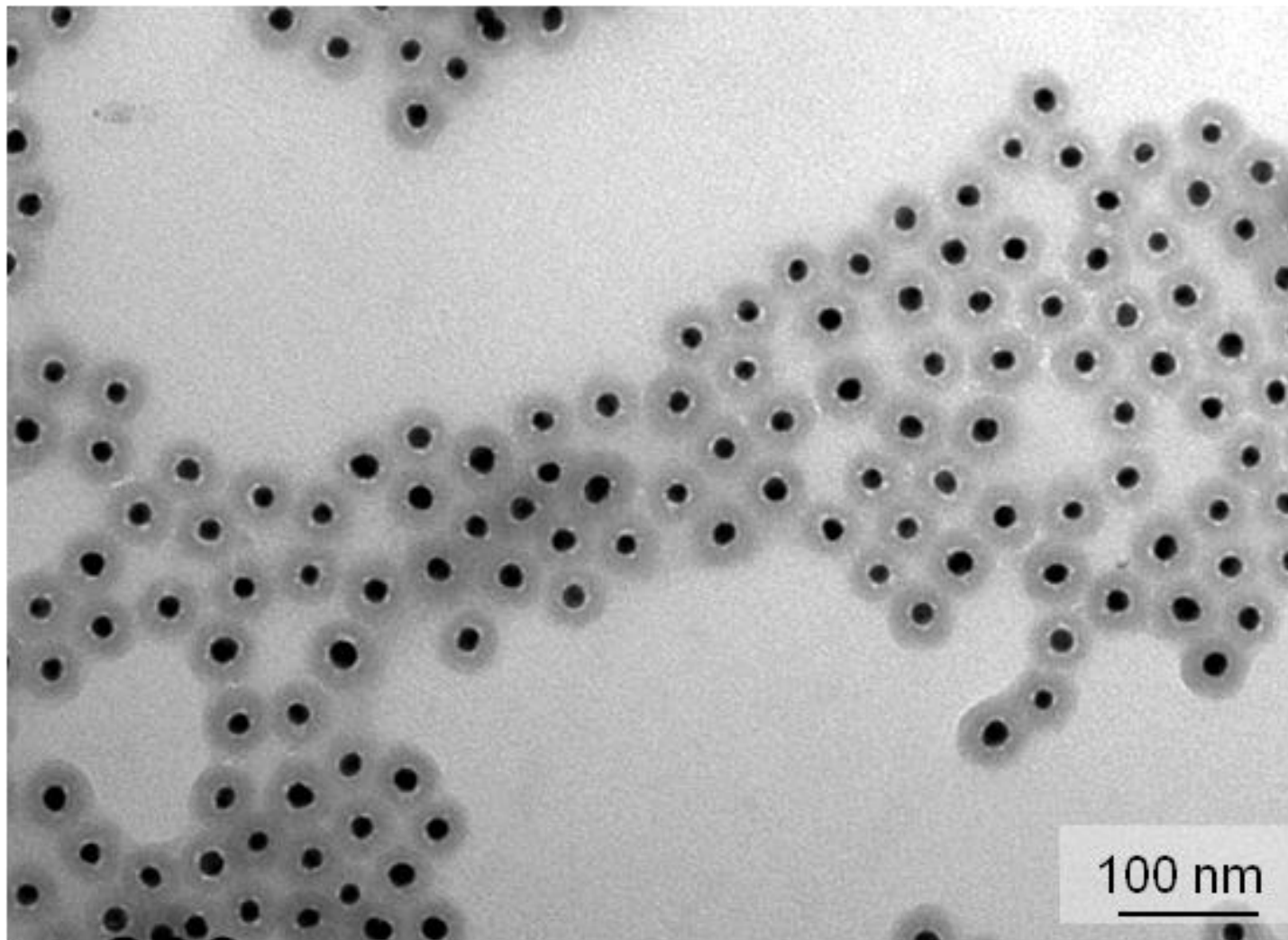
شکل ۴- رنگ‌های مشاهده شده از نقاط کوانتومی CdSe با اندازه‌های مختلف (به تفاوت کم بین اندازه‌ها دقت شود)

## ۴- ساختارهای هسته-پوسته در نقاط کوانتومی

❖ اکثر نقاط کوانتومی مورد استفاده به صورت ساختارهای هسته-پوسته استفاده می‌شوند (شکل ۵).

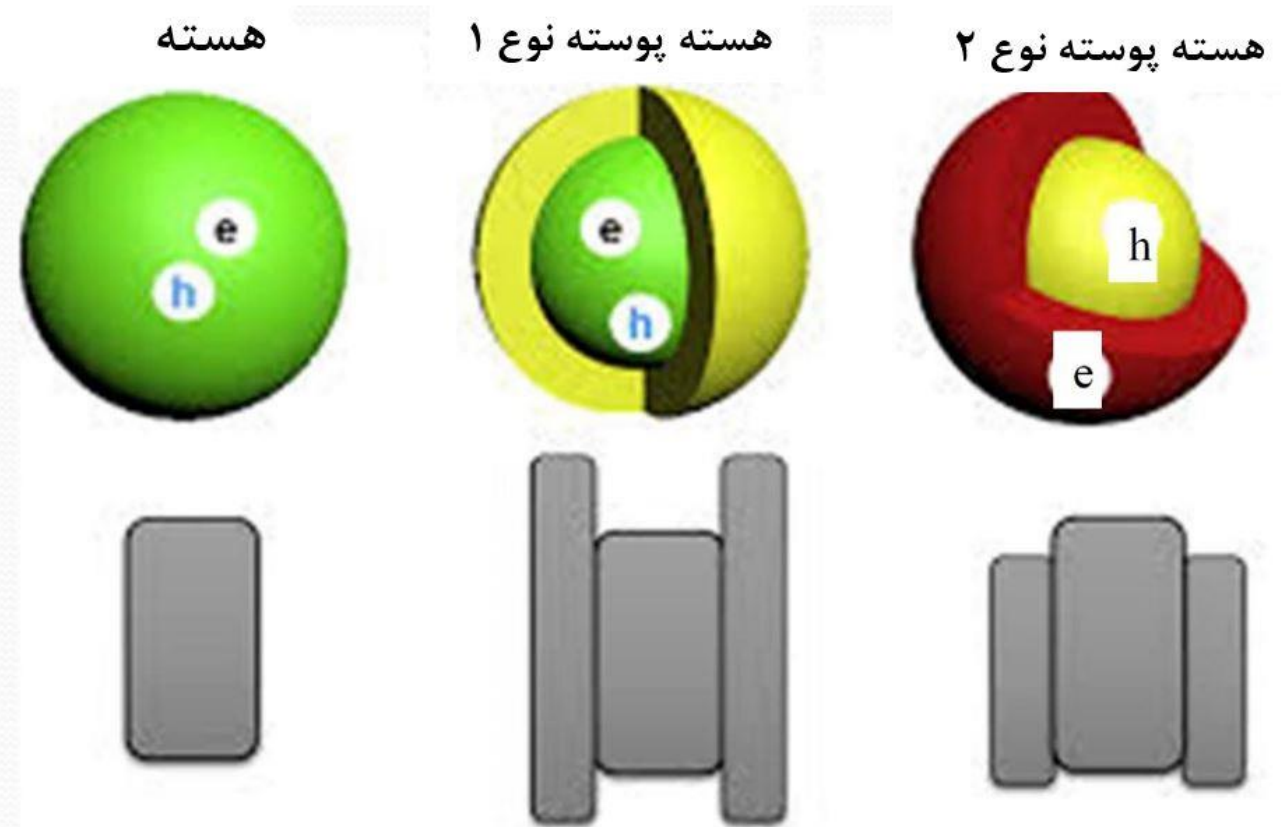
❖ این امر چندین دلیل دارد. یکی از آنها این است که در صورتیکه بر روی نقطه کوانتومی پوسته‌ای به عنوان لایه محافظ حضور نداشته باشد، به مرور در محیط دچار نقص می‌شود و بازدهی تابش نور در آن کاهش می‌یابد. یکی از دلایلی که در نقاط کوانتومی پدیده چشمک زدن رخ می‌دهد این عامل است. در اثر پدیده چشمک زدن، تابش نور به صورت پیوسته انجام نمی‌شود و نقطه کوانتومی متناوباً خاموش و روشن می‌شود.

❖ همچنین عامل مهم دیگری که باعث استفاده از ساختارهای هسته-پوسته در نقاط کوانتومی می‌شود، افزایش بازده نوری در اثر کنترل بازترکیب الکترون‌ها و حفرات تولیدی است. در واقع در این حالت باتوجه به ساختار ترازهای انرژی هسته و پوسته، طراحی به نحوی صورت می‌گیرد که بتوان مشخص کرد هریک از الکترون‌ها و حفرات درون هسته قرار بگیرند و یا درون پوسته و باتوجه به آن تعیین شود که بازترکیب الکترون و حفره به چه صورت و با چه بازدهی رخ دهد.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (STM) از ساختار هسته-پوسته با هسته نقطه کوانتومی گالیم آرسناید و پوسته سیلیکایی

باتوجه به تمایل به انجام یا عدم انجام بازترکیب می‌توان ساختارهای هسته-پوسته متنوعی ساخت. در شکل ۶ ساختار هسته پوسته نوع ۱ و ۲ نمایش داده شده است.



این خاکستری‌ها مبین گپ نواری هسته‌ها در داخل و پوسته‌ها در خارج نقاط کوانتومی می‌باشند که بالا و پایین این نوارها بیانگر ابتدای نوار رسانش و انتهای نوار ظرفیت می‌باشد.

شکل ۶- ساختار هسته-پوسته نقاط کوانتومی با نوع ۱ و ۲ و نحوه جایگیری الکترون و حفره در آنها



❖ مطابق شکل ۶ مشاهده می‌شود که در صورتیکه از پوسته‌ای استفاده نشود الکترون و حفره درون هسته (نقطه کوانتومی) قرار می‌گیرند، منتها قابل ذکر است که در این حالت امکان ایجاد نقص و همین‌طور خروج الکترون یا حفره از نقطه کوانتومی و ورود به محیط و کاهش بازده نوری وجود دارد.

❖ در هسته-پوسته نوع ۱، از پوسته‌ای استفاده می‌شود که نسبت به هسته لبه تراز رسانش بالاتر و لبه تراز ظرفیت پایین‌تری دارد. در نتیجه این امر الکترون و حفره تمایل دارند که درون هسته باقی بمانند. در این حالت به دلیل اینکه الکترون و حفره درون هسته باقی می‌مانند نرخ بازترکیب بسیار بالاست و برای کاربردهای نوری مطلوب است. برای مثال این حالت برای استفاده از نقاط کوانتومی هسته-پوسته در لامپ‌های LED ایده‌آل است.

❖ در نقطه کوانتومی نوع ۲ همان‌طور که مشاهده می‌شود لبه تراز رسانش و ظرفیت پوسته از لبه تراز رسانش و ظرفیت هسته پایین‌تر است. در نتیجه این امر، حفرات تمایل دارند تا در درون هسته باقی بمانند و الکترون‌ها تمایل دارند تا در درون پوسته قرار گیرند. در نتیجه در این حالت با جدا کردن الکترون‌ها و حفرات از یکدیگر نرخ بازترکیب کاهش می‌یابد.

❖ این حالت در کاربردهای نوری مدنظر نیست منتها مثلا برای کاربردهای فتوکاتالیستی که نیاز به پایداری الکترون‌ها و حفرات است بسیار مطلوب است.

❖ به عنوان مثال از ساختار هسته-پوسته نوع ۱ می‌توان به نقاط کوانتومی با هسته CdSe با پوسته ZnS و به عنوان ساختار هسته-پوسته نوع ۲ می‌توان به نقاط کوانتومی با هسته CdTe با پوسته CdSe اشاره کرد.

❖ همچنین علاوه بر دو نوع مذکور انواع دیگری از ساختارهای هسته-پوسته نقاط کوانتومی مثل ساختار نوع ۱ معکوس، ساختار نوع ۲ معکوس و ساختار شبه نوع ۲ نیز وجود دارند که هر کدام کاربرد مخصوص به خود را دارد (باتوجه به احتمالات مختلف قرارگیری لبه‌های ترازهای ظرفیت و رسانش هسته و پوسته نسبت به یکدیگر) که در اینجا مورد بحث قرار نمی‌گیرد.

❖ در مورد جنس پوسته در ساختارهای هسته-پوسته نقاط کوانتومی نیز باید گفت که جنس آن باتوجه به خاصیت موردنظر و کاربرد آن انتخاب می‌شود. به صورت عمومی جنس پوسته یا از نقاط کوانتومی است و یا از اکسیدهای نیمه‌هادی مثل سیلیکاها. هر کدام از این موارد باتوجه به کاربرد موردنظر انتخاب و طراحی می‌شوند.

## ۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

- ❖ همانطور که بیان شد برای تبدیل نانوذرات نیمه‌رسانا به نقاط کوانتومی نیاز به کوچکتر شدن قطر نانوذرات از شعاع بوهر اکسایتون و برای نانوذرات فلزی نیاز به کوچکتر شدن قطر نانوذرات از طول موج الکترون فرمی است.
- ❖ در این حالت نوارهای انرژی تبدیل به تراز انرژی شده و اثرات حدی نمایان می‌شوند.
- ❖ با استفاده از نقاط کوانتومی می‌توان نورهای مختلفی با توجه به کنترل اندازه نانوذرات به دست آورد. بدین منظور بهتر است از ساختارهای هسته-پوسته استفاده شود تا بازده نوری افزایش یابد و پایداری آنها نیز بهبود یابد.
- ❖ ساختارهای هسته-پوسته نقاط کوانتومی انواع مختلفی دارند که با توجه به کاربرد یکی از آن انواع انتخاب می‌شود. عامل تعیین‌کننده در نوع آنها محل قرارگیری لبه‌های ترازهای ظرفیت و رسانش است که به نوع و اندازه نقاط کوانتومی بستگی دارد.