

روش های ساخت نقاط کوانتومی

Synthesis Methods of Quantum Dots

تألیف و گردآوری:

صمد موسی فرخانی

دانشجوی دکتری نانومواد پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تهران

علیرضا ولی زاده

دانشجوی دکتری نانومواد پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تهران

ویراستار ادبی: بهیم شهبانی

سرشناسه	موسی فرخانی، صمد، ۱۳۶۳ -
عنوان و نام پدیدآور	روش‌های ساخت نقاط کوانتومی = Synthesis methods of quantum dots / تالیف و گردآوری صمد موسی فرخانی، علیرضا ولیزاده؛ ویراستار مریم شعبانی.
مشخصات نشر	تهران: رویان پژوه، ۱۳۹۶.
مشخصات ظاهری	۱۰۸ ص.
شابک	۹۷۸-۶۰۰-۴۰۸-۳۵۱-۵
وضعیت فهرست نویسی	فیبیا
یادداشت	کتابنامه: ص. ۹۷.
موضوع	نقطه‌های کوانتومی، Quantum dots
شناسه افزوده	ولی‌زاده، علیرضا، ۱۳۶۳ -
شناسه افزوده	شعبانی، مریم، ۱۳۶۸ آذر -
رده بندی کنگره	۶۲۱/۳۸۱۵۲ : ۱۳۹۶/QC۶۱۱ م۸ ن/۶
رده بندی دیویی	۴۸۸۲۱۷۵ :
شماره کتابشناسی ملی	



روش‌های ساخت نقاط کوانتومی

صمد موسی فرخانی، علیرضا ولی‌زاده

ناشر: رویان پژوه

نوبت چاپ: اول - ۹۶

صفحه آرای: رویا سوری

چاپ: بهمن

قطع و تعداد صفحات: وزیری - ۱۰۸

شمارگان: ۵۰۰ نسخه

بها: ۱۴۰۰۰ تومان



شابک: 978-600-408-351-5

کلیه حقوق مادی و معنوی اثر متعلق به ناشر است و هرگونه تکثیر، بازنویسی، خلاصه‌برداری و یا برداشت به هر نحوی بدون اجازه کتبی از ناشر مجاز نبوده و منجر به پیگرد قانونی می‌باشد.

دفتر نشر و نمایشگاه دائمی: تهران، خیابان انقلاب، بین ۱۲ فروردین و منیریه جاوید (روبروی دبیرخانه دانشگاه تهران)
ساختمان امیرکبیر، طبقه سوم تلفن: ۶۶۴۸۶۳۷۲ - ۶۶۹۷۰۷۴۰

خرید آنلاین www.RPpub.ir

فهرست

پیشگفتار	۷
فصل ۱- سنتز آلی-فلزی نقاط کوانتومی	۱۱
سنتز آلی-فلزی نقاط کوانتومی	۱۱
تری اکتیل فلوئورید	۱۸
آمین ها	۱۸
تیول ها	۱۹
اسید کربوکسیلیک	۲۰
دماي واکنش	۲۲
غیرفعال سازی سطحی نقاط کوانتومی	۲۳
ظرف واکنش و شرایط واکنش	۲۴
روش سنتز نقاط کوانتومی CdSe	۲۵
تخلیص نقاط کوانتومی سنتز شده	۲۷
خصوصیت یابی نقاط کوانتومی	۲۸
تخمین اندازه و غلظت ذرات	۲۹
فصل دوم- سنتز آبی نقاط کوانتومی	۳۱
عوامل تیولی پایدار کننده	۳۳
روش سنتز نقاط کوانتومی CdTe با روش آبی	۳۴
فاکتورهای اثرگذار بر روی کیفیت نقاط سنتز شده با روش آبی	۳۷
فصل سوم- سنتز زیستی نقاط کوانتومی	۴۱
سنتز زیستی نقاط کوانتومی با استفاده از باکتری ها	۴۲
سنتز زیستی نقاط کوانتومی با استفاده از مخمرها	۴۳
سنتز زیستی نقاط کوانتومی با کرم های خاکی	۴۴

۴۵	 سنتز زیستی نقاط کوانتومی با استفاده از قارچ‌ها
۴۶	 سنتز نقاط کوانتومی در گیاهان
۴۷	 سنتز میکروبی
۴۹	 فصل چهارم- پوشش‌دهی نقاط کوانتومی
۵۰	 لزوم پوشش‌گذاری نقاط کوانتومی
۵۰	 انواع نقاط کوانتومی هسته- پوسته
۵۶	 فرآیند کلی پوشش‌دهی CdSe با ZnS
۵۸	 رسوب و توزیع مجدد نقاط کوانتومی سنتز شده
۶۰	 بهره‌ی کوانتومی
۶۱	 عکس‌برداری TEM و تعیین اندازه‌ی نقاط کوانتومی
۶۱	 پایداری نوری
۶۳	 فصل ۵- زیست‌سازار کردن نقاط کوانتومی و روش‌های اتصال به مولکول‌های زیستی
۶۳	 مقدمه
۶۸	 کونژوگاسیون زیستی
۷۳	 سایر روش‌های سنتز نقاط کوانتومی
۷۳	 روش سولوترمال
۷۳	 فصل ۶- روش‌های دیگر در سنتز و خصوصیت‌یابی نقاط کوانتومی
۷۴	 سنتز با امواج فراصوت
۷۵	 پوشش‌گذاری هسته‌ی نقاط کوانتومی سنتز شده با ZnS
۷۶	 تکنیک مبتنی بر میکروآمولسیون
۷۷	 تثبیت پیش از سنتز (PreSS)
۷۹	 سنتز رادیولیتیک نقاط کوانتومی CdSe
۸۰	 خصوصیت‌یابی نقاط کوانتومی
۸۳	 پیوست
۸۳	 سنتز نقاط کوانتومی CdSe با استفاده از حمام روغن سیلیکون برای گرما دادن
۹۲	 فرآیند پوشش‌گذاری با ZnS
۹۷	 منابع
۱۰۷	 اطلس رنگی

پیشگفتار

امروزه نقاط کوانتومی در عرصه تحقیقاتی در زمینه‌ی پزشکی دارای کاربردهای بسیار زیادی می‌باشند. غالباً در علوم زیستی از خواص فزائسانس این نقاط جهت برچسب‌گذاری مولکول‌ها و مواد مختلف استفاده می‌شود. با توجه به این نکته که حساس فزائسانس نقاط کوانتومی تا حدود زیادی وابسته به اندازه‌ی آن‌ها است، و از طرف دیگر، اندازه‌ی نقاط کوانتومی، تا حدود زیادی وابسته به زمان و نحوه‌ی سنتز می‌باشد، از این رو فراگیری روش‌های متنوع سنتز آن‌ها ضروری است. همین جهت در این کتاب در خصوص ۳ روش سنتز این نقاط توضیح داده شده است. با توجه به اینکه بهبود خواص فلورسانس نقاط کوانتومی سنتز شده و کاهش نقایص سطحی آن‌ها توسط فرآیند پوشش‌گذاری فراهم می‌شود، در فصل چهار این کتاب نحوه‌ی پوشش‌دهی آن‌ها، پروتکل، خصوصیت‌یابی نقاط سنتز شده و ارزیابی نحوه‌ی جداسازی ذرات از حلال نیز توضیح داده شده است. برای این منظور که غالباً نقاط سنتز شده جهت استفاده در محیط‌های زیستی مناسب نمی‌باشند و نیازمند زیست‌سازگار شدن هستند، در فصل آخر این مجموعه روش زیست‌سازگار کردن نقاط سنتز شده شرح داده شده است. همچنین پروتکل سنتز نقاط کوانتومی CdSe، فرآیند پوشش‌گذاری آن‌ها با ZnS به همراه شکل در پیوست ۱ و ۲ کتاب آورده شده است.

نقاط کوانتومی:

توسعه‌ی کاوشگرهای نانویی برای تصویربرداری و تشخیص بیومولکولی در حال حاضر بسیار مورد توجه می‌باشد. نکته‌ی اساسی این است که ذرات در اندازه‌ی نانو خواص ساختاری و عملکردی داشته باشند که در سایر شکل و فرم‌ها (مولکول‌های جدا و مواد توده‌ای) دیده نمی‌شوند. زمانی که این نانوذرات با لیگاندهای بیومولکولی مرتبط مانند آنتی‌بادی‌ها، پپتیدها یا مولکول‌های کوچک اتصال پیدا می‌کنند، می‌توانند برای شناسایی بیومارکرهای مولکولی و سلول‌های توموری با حساسیت و اختصاصیت بالا به کار

روند. نقاط کوانتومی نیمه‌رسانا خواص الکترونیکی و نوری ویژه‌ای را نشان داده‌اند و به عنوان کلاس جدیدی از کاوشگرهای نانویی برای تشخیص و تصویربرداری زیستی ظهور کرده‌اند. نقاط کوانتومی دارای خصوصیات منحصر به فردی هستند که شامل پایداری نوری بالا، طیف نشری باریک، طیف جذبی پهن، درخشندگی نوری بالا و پایداری شیمیایی می‌باشند. خصوصیات نوری آن‌ها وابسته به اندازه است و به راحتی قابل تنظیم می‌باشد. نقاط کوانتومی نیمه‌رسانای کلئیدی کریستال‌های منفردی هستند که چند نانومتر (عموماً ۲-۱۰ نانومتر) قطر دارند که شکل و اندازه‌ی آن‌ها به دقت با زمان، دما و مولکول‌های لیگاند استفاده شده برای سنتز آن‌ها قابل کنترل می‌باشند. در نتیجه می‌توان نقاط کوانتومی سنتز نمود که نشر و جذب آن‌ها را با کنترل اندازه و ترکیب‌شان تعیین نمود.

ساختار نقاط کوانتومی اغلب به صورت پوسته/هسته می‌باشد. هسته عموماً از عناصر گروه‌های VI-II و یا III-V جدول ۱۰۰ی تشکیل می‌شود که می‌تواند توسط پوسته‌ای از جنس ترکیبات نیمه‌هادی پوشانده شود.

هسته خواص نوری را تعیین می‌کند و اغلب شامل CdTe و InAs، InP، GaN، GaAs، PbSe، CdSe می‌باشد. پوسته نیز اغلب شامل نیمه‌رساناهای آلی مانند CdS و ZnS است که باعث به حداقل رساندن نقایص سطح و افزایش بازده کوانتومی می‌شوند.

بررسی سنتز نقاط کوانتوم از لحاظ تاریخی

فرآیند سنتز نقاط کوانتومی PbS بیش از ۱۰۰ هزار سال قبل با استفاده از مواد طبیعی کم‌هزینه مانند PbO توسعه داده شد. رومی‌ها و یونانی‌ها از این مواد به عنوان لوازم آرایشی برای رنگ‌آمیزی موهایشان استفاده می‌کردند. کنترل اندازه‌ی نقاط کوانتومی در شیشه‌های سیلیکات، یکی از تکنیک‌های قدیمی و مورد استفاده برای کنترل رنگ شیشه بود. دمدگان صنعت شیشه سازی به صورت ناخودآگاه نقاط کوانتومی گونه‌های کادمیوم و روی را در شیشه تولید می‌کردند. در اوایل قرن بیستم، ذرات CdS و CdSe به درون شیشه‌های سیلیکات برای ایجاد رنگ قرمز-زرد اضافه می‌شدند.

گنجاندن مواد نیمه‌رسانا در اندازه‌های میکرون تا نانو درون شیشه‌ها از دهه ۱۹۳۰ وجود داشته است؛ زمانی که آقای راکسی^۱ مشاهده کرد که گنجاندن CdSe در ماتریکس شیشه باعث تغییر رنگ آن شده است. این مواد چندین دهه به عنوان فیلترهای رنگی مورد استفاده بوده‌اند. با این وجود، اوایل دهه ۱۹۸۰ رفتار وابسته به اندازه‌ی این نیمه‌رساناهای قرارداد شده در شیشه‌ها شناخته شده نبود. اکیمو^۲ و همکارانش برای اولین بار خواص وابسته به اندازه نانو کریستال‌های یونی در ماتریکس شیشه را در انستیتو لوفه^۳ شهر سن‌پترزبورگ روسیه مشاهده کردند.

در سال ۱۹۳۹ در دانشگاه صوفیه، استرانسکی و کراستانو^۴ (SK) مدل‌های رشد کریستالی را زمانی که

1. Rocksby

2. Ekimov

3. Loffe Institute

4. Stranski and Krastanov

کریستال‌های همبافته^۱ بر روی شبکه‌های کشیده شده‌ی بسترهای ناهمگن رشد کردند، برای جزایر سه‌بعدی توسعه دادند. کارهای این دو نفر اساس رشد (SK) نقاط کوانتوم را تشکیل داد. با این روش در ابتدا، رشد موفقیت‌آمیز ذرات InAs، GaAs و AlGaAs مشاهده شد. مارک رد در سال ۱۹۸۸ اصطلاح نقطه‌ی کوانتومی را ابداع کرد.

این روش رشد کوانتوم‌ها اساساً به ۲ علت محدود می‌شود: ۱- انتخاب شبکه‌های مناسب دارای عدم تطابق با مواد نیمه‌رسانا ۲- به دام افتادن مواد به وجود آمده درون یک ماتریکس شیشه‌ای. مسیر سنتز نقاط کوانتومی CdSe با استفاده از معرف‌های آلی-فلزی در آزمایشگاه بل در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ توسط مایکل استیگروالد^۲ شروع شد. نقاط کوانتومی CdSe در ابتدا درون میسل‌های وارونه رشد داده شدند. در حالی‌که این روش نیازمند دمای بالا، حلال‌های آلی و یا تجهیزات پیچیده نبود، اما نقاط کوانتومی سنتز شده دارای توزیع اندازه ذره‌ای مناسبی نبودند، بنابراین شفافیت پایین و درجه‌ی بالایی از نقص را نشان می‌دادند. اصلی‌ترین پیشرفتی که سنتز نقاط کوانتومی را آسان‌تر و قابل کنترل‌تر کرد، ابداع تکنیک‌های هسته‌گذاری و رشد برای سنتز این نقاط در حلال‌های آلی با دمای بالا بود. ورود حلال‌های تنظیم‌کننده با دمای جوش بالا به کمک مخلوط تری‌بوتیل فسفین^۳ و تری‌بوتیل فسفین اکساید^۴ در سال ۱۹۸۹ رخ داد. از سال ۱۹۹۰ به بعد کریس مورای^۵، بویید نوریس^۶ و مونگی باوندی^۷ سنتز نقاط کوانتومی CdSe با توزیع اندازه‌ی ذرات باریک را در MIT نام نهادند. ۳- علت گران بودن تری‌بوتیل فسفین و تری‌بوتیل فسفین اکساید، این دو با مخلوطی از تری‌اکتیل فسفین^۸ و تری‌اکتیل فسفین اکساید^۹ که ارزان‌تر هستند جایگزین شدند. همچنین TOP و TOPO به علت داشتن نقطه جوش بالا مزایای زیادی در سنتز نقاط کوانتومی خیلی شفاف دارند.

روش‌های سنتز نقاط کوانتومی

روش‌های متنوعی برای سنتز نقاط کوانتومی نیمه‌رسانا^۱ بوده داده شده‌اند. همه‌ی روش‌های سنتز نقاط کوانتومی ویژگی‌های مشترکی دارند که عبارتند از: ۱- مواد آغازی سنتز نیازمند پیش‌سازهایی از مواد سازنده‌ی نقاط کوانتومی و نیز مولکول‌های سورفاکتانت آلی برای کمک به شکل‌گیری و رشد این نقاط می‌باشند. ۲- یک حلال مناسب برای حل کردن پیش‌سازها، سورفاکتانت و نیز فرایتم کردن یک محیط واکنش همگن ضروری می‌باشد. انتخاب روش سنتز بستگی به کیفیت مورد نیاز نقاط کوانتومی، در دسترس

1. Epitaxial

2. Michael Steigerwald

3. Tributyl phosphine (TBP)

4. Tributyl phosphine oxide (TBPO)

5. Chris Murray

6. David Norris

7. Mounqi Bawendi

8. Trioctylphosphine (TOP)

9. Trioctylphosphine oxide (TOPO)

بودن پیش سازها و سادگی واکنش‌ها دارد.

روش‌های مرسوم سنتز نقاط کوانتومی:

- روش سنتز آلی-فلزی
- روش سنتز آبی^۱
- سنتز زیستی^۲

در ادامه و در فصل‌های پیش رو روش سنتز نقاط کوانتومی توضیح داده خواهد شد. همچنین با توجه به اینکه روش آلی-فلزی قدیمی‌ترین و اصلی‌ترین روش سنتز این نقاط می‌باشد، در قسمت آخر کتاب روش سنتز آن همراه با تصویر به صورت کامل شرح داده شده است.

1. Aqueous synthesis

2. biosynthesis