

נקודות קוונטיות - "Quantum Dots"

סוהיר סח'ניני*

מבוא

כאשר לוקחים חומר כימי שצבעו אדום, וחותרים אותו לחתיכות קטנות, הצבע האדום יישמר בכל אחת מן החתיכות. גם אם נמשיך ונקטין את חלקי החומר הם ישמרו על צבעם המקורי. אבל כאשר יורדים למימדים ננו-מטריים, מגלה החומר תכונות קוונטיות, למשל: צבע החומר תלוי בגודל החלקיקים שלו. בתכונה זו אתמקד בכתבה.

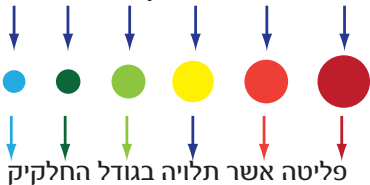
הפיזיקה של ה-QD

QD הינן ננוגבישים העשויים ממוליכים למחצה. ככל שהננוגביש קטן, הפער האנרגטי בין רמות האנרגיה המאוכלסות לבין רמות האנרגיה הריקות גדל,

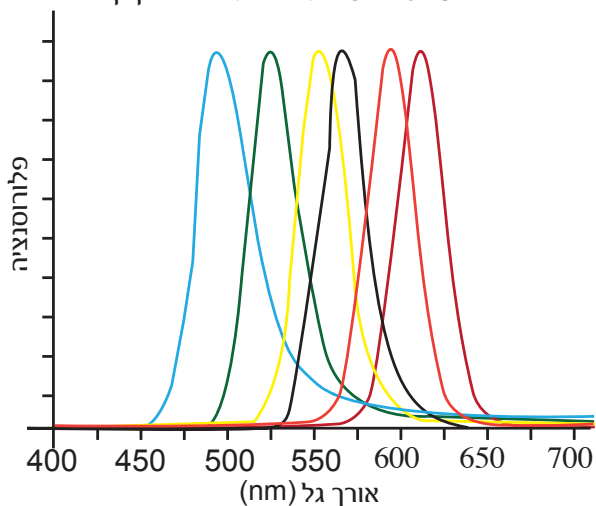
* סוהיר סח'ניני, בי"ס איטלקי, חיפה.

הכתבה פותחה במסגרת הקורס: "מבוא לחומרים וננוטכנולוגיה" בהנחיית פרופ' רשף טנא וד"ר רון בלונדר, תוכנית רוטשילד-ויצמן, מכון ויצמן למדע

עירור סימולטני באורך גל של 365nm

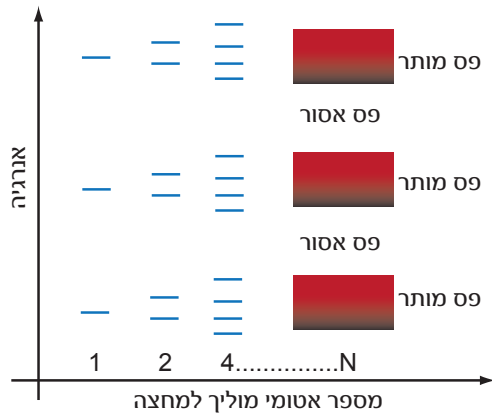


פליטה אשר תלויה בגודל החלקיק



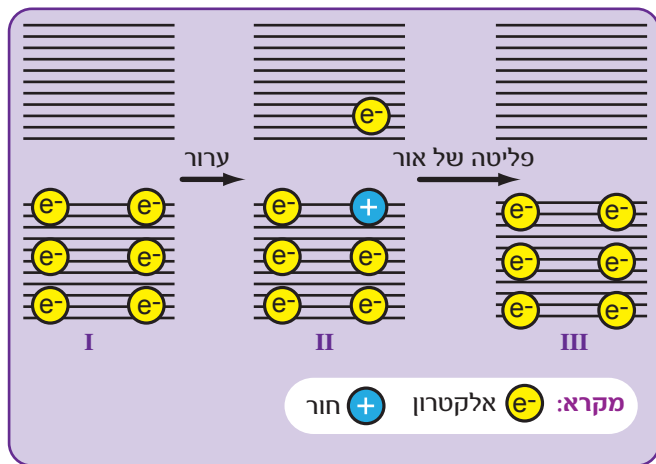
איור 1: הקשר בין גודל ה-QD לבין אור הגל והצבע שהן פולטות

הוא יכול לעבור לפס ההולכה, ואז נוצר בפס הערכיות אורביטל לא מלא שנקרא חור (hole) ובפס ההולכה מתקבל אלקטרון. החור החיובי בפס הערכיות והאלקטרון השלילי בפס ההולכה יכולים לנוע בין אטומי החומר באופן חופשי וכתוצאה מכך מתקבלת הולכה חשמלית, כפי שמוצג באיור II3.



איור 2: משמאל לימין: אטום אחד עם אורביטל אחד, דימר של שני אטומים עם שני אורביטלים מולקולריים, N אטומים לקבלת פס הלכה ופס ערכיות.

האלקטרון הנמצא בפס ההולכה יורד בחזרה אחרי זמן קצר מאוד ופולט פוטון בעל אורך גל התלוי בפער האנרגטי. מאחר שב-QD הפער בין הפסים קבוע, הקרינה המתקבלת תמיד תהיה באותו אורך גל, כפי שמוצג באיור III3.



איור 3: I. הערכות האלקטרונים במצב היסוד של מוליך למחצה. II. האלקטרון המעורר בפס ההולכה, והיווצרות החור בפס הערכיות. III. חזרת האלקטרון מפס ההולכה לפס הערכיות תוך כדי פליטת אור.

ככל שהנוגביש קטן, מדוע? כל אחד מן הנוגבישים מכיל אלקטרונים חופשיים המתנהגים כחלקיק בקופסה¹, לכן רמות האנרגיה של האלקטרונים תלויות בגודל ההסבר לתופעה זו הוא הסבר קוונטי: כל אחד מן הנוגבישים מכיל אלקטרונים חופשיים המתנהגים כחלקיק בקופסה. כאשר מעוררים אותם, הם פולטים פוטונים בעלי אנרגיה התלויה בפער בין רמות האנרגיה ולכן, תלויה גם בגודלם וכך נפלט אור בצבע התלוי בגודל הגביש, כפי שמוצג באיור 1.

ארחיב כעת בנושא **המוליכים למחצה**: מבחינת הולכה חשמלית מתארים חומר מוליך למחצה כחומר שהמוליכות שלו עולה עם עליית הטמפרטורה. הבנת מנגנון ההולכה חיונית להבנת רמות האנרגיה במוליך למחצה, וזו תשפוך אור על מנגנון פליטת האור ב-QD.

ביחידת הלימוד **"כימיה מכל וחול - מנוכמייה למיקרואלקטרוניקה"** מתואר תהליך התהוות פסי ההולכה ופסי הערכיות (band) במוליך למחצה: כאשר מקרבים מספר אטומים של חומר מוליך למחצה תתחיל חפיפה בין האורביטלים האטומיים ויתקבלו אורביטלים מולקולריים שמספרם שווה למספר האורביטלים האטומיים המקוריים. ככל שיש יותר אטומים, מתקבלים יותר אורביטלים מולקולריים והמרחקים בין רמות האנרגיה שלהם יקטנו. כאשר יש מספר גדול של אטומים - מספר אין סופי - יתקבל רצף. ככל שמספר האטומים במוליך למחצה יורד גם מספר האורביטלים יורד, לכן הפער בין הרמות בכל פס גדל והופך ללא רציף. גם הפער בין שני הפסים גדל, כפי שמוצג באיור 2.

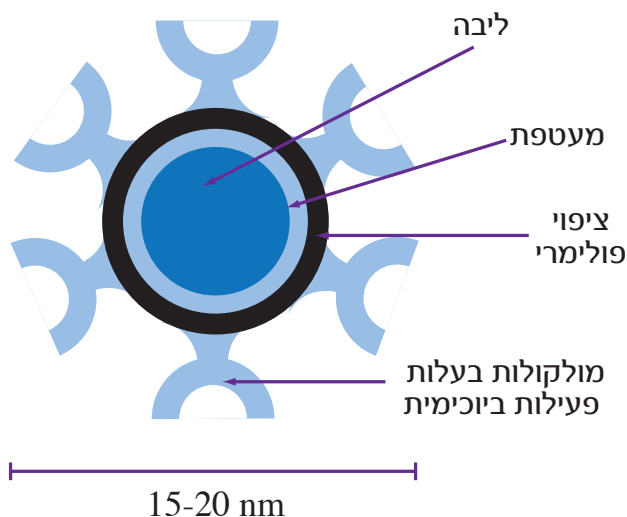
ב-QD של מוליך למחצה נוצרים שני פסים: פס ערכיות ופס הולכה. רמות האנרגיה בפס הערכיות מאוכלסות באופן מלא ולכן האלקטרונים אינם יכולים לנוע בחופשיות, כפי שמוצג באיור I3. אם אלקטרון מקבל מספיק אנרגיה

1 בהמשך הכתבה ארחיב בנושא חלקיק בקופסה, [להרחבה נוספת בנושא](#)

הכימיה של ה-QD

עד כה עסקנו בפיזיקה של ה-QD, אבל מהי הכימיה שלהן? כיצד מכינים QD?

QD אידיאליים מורכבים מ-3 שכבות: הליבה, המעטפת והמרכיב האורגני, כפי שמוצג באיור 6. בחלק זה אתאר את הכימיה של כל אחת מן השכבות ואת חשיבותה לשימושים הטכנולוגיים של ה-QD.



איור 5: השכבות המרכיבות את המעטפת האורגנית קשורות לקבוצות פונקציונליות המאפשרות קישור ספציפי של ה-QD למולקולות ביולוגיות.

השכבה הראשונה

הליבה - היא ננוגביש אי-אורגני המפיק את הפלואורסנציה, וקוטרו נע מנומטר אחד ועד לעשרות ננומטרים. הליבה עשויה מתרכובת מוליכה למחצה, המורכבת מתערובת של שני יסודות מהטבלה המחזורית, מהטורים VI-II או VI-IV או V-III.

בדרך כלל משתמשים ב-CdSe. כפי שתארנו קודם, גודל הליבה מותאם לאורך הגל הדרוש, וככל שגודל הליבה עולה כך אורך הגל של האור הנפלט יתקצר (ראה איור 1). קדמיום (Cd) הינו חומר רעיל והתרכובת CdSe מתחמצנת בקלות, בגלל שתי סיבות אלה צריך לעטוף אותה במעטפת מגן.

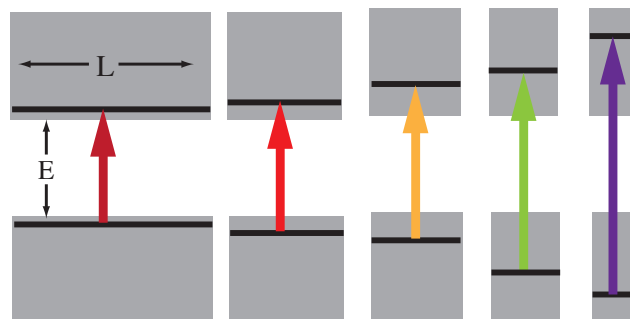
על מנת לחשב את המרווח האנרגטי בין פס ההולכה לפס הערכיות, וממנו את אורך הגל של האור הנפלט, יש לפתור את משוואת שרדינגר בתנאים הבאים: ניתן לתאר את האלקטרון המעורר במוליך למחצה בגודל QD על פי מודל חלקיק בקופסה. האלקטרון נמצא בקופסה בעלת אורך L (גודל ה-QD) כאשר בגבולותיה קיים פוטנציאל אין-סופי ובתוכה פוטנציאל אפס. המשמעות הפיזיקלית של תנאי הסף הללו היא, שהאלקטרון אינו יכול לצאת מן הקופסה. כאשר מציבים תנאים אלה במשוואת שרדינגר מתקבל הפתרון הבא, עבור האנרגיות המותרות של האלקטרון:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

משוואה 1: פתרון למשוואת שרדינגר עבור בעיית החלקיק בקופסה:

- L - גודל החלקיק,
- n - מספר רמות האנרגיה,
- h - פלאנק קבוע,
- m - מסת החלקיק,
- E - אנרגיית האלקטרון ברמות האנרגיה המותרות.

אורך התיבה L מייצג במקרה ה-QD את גודל הנקודה הקוונטית. הפתרון לאנרגיות של אלקטרון בתוך QD מציג את הקשר בין רמות האנרגיה של האלקטרון ב-QD לבין גודלן. ככל ש-L קטן יותר ההפרש בין רמות האנרגיה גדל. לכן, אלקטרון מעורר פולט אנרגיה באורך גל הקשור בפער בין שתי רמות, אשר תלוי בגודל ה-QD, כפי שמוצג באיור 5:



איור 5: ההשפעה של הירידה בגודל הקופסה על העלייה בפער האנרגטי ב-QD.

השכבה השנייה

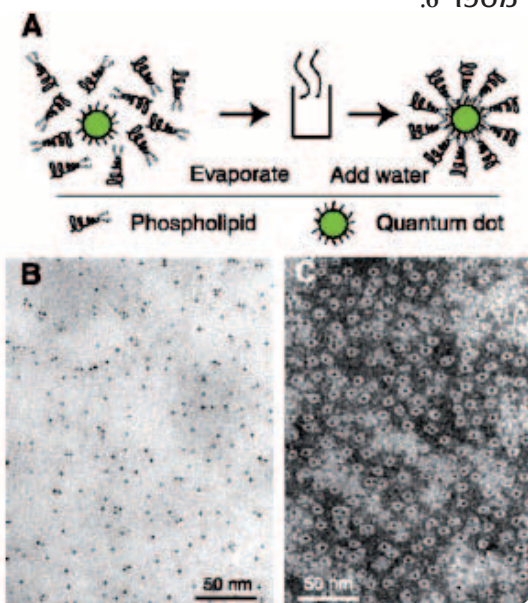
המעטפת - מגנה על הליבה מפני חמצון. היא עשויה מחומרים כמו אבץ או גופרית, ותפקידה למנוע זליגה של אלקטרונים הנוגדישים אל מחוץ לליבה.

השכבה השלישית

המרכיב האורגני - קשור למעטפת - הופך את ה-QD ללא רעילים ומאפשר קישור ספציפי של ה-QD לתא או למטרה נבדקת. ישנם סוגים שונים של מרכיבים אורגניים שניתן להשתמש בהם בשכבה השלישית:

פוספוליפידים חד-שכבתיים

הראשים הפולריים של הפוספוליפידים פונים החוצה לתמיסה והזנב ההידרופובי קשור למעטפת, למשל: מולקולות אורגניות של Oleic Acid Trioctylphosphine oxide הקשורות למעטפת. לשכבה זו של מולקולות אורגניות קשורות קבוצות פונקציונליות המתאימות למטרות השימוש, כפי שמוצג באיור מספר 6.



איור 6. פוספוליפידים הקשורים ל-QD

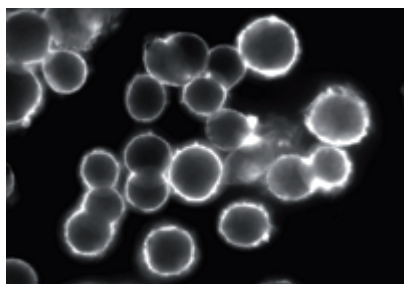
- A - תיאור סכמטי של יצירת השכבה הפוספוליפידית מסביב ל-QD
- B - תמונת TEM של ה-QD ללא השכבה הפוספוליפידית
- C - תמונת TEM של ה-QD אליהם קשורה השכבה הפוספוליפידית.

יישומי ה-QD

QD אינן רק מערכות מעניינות מבחינה פיזיקלית וכימית, התכונות הייחודיות שלהן הכוללת פליטת או (פלואורסנציה) ואורכי גל קבועים ויכולת הקישור שלהן למולקולות ביולוגיות ספציפית, מקנות להן שימושים פוטנציאליים ויישומים טכנולוגיים רבים.

ניתן להשתמש ב-QD במכשירים אלקטרו-אופטיים (כמו LED), בתאים פוטו-וולטאים ובלייזרים. התכונות הקולואידיות של ה-QD מאפשרות פיתוח שכבות דקות של מוליכים למחצה באמצעות שימוש בשיטות התזה או הדפסה של ה-QD על פני משטחים. כך ניתן לייצר תאים סולריים בעלי שטח פנים גדול בעזרת קולואידים מוליכים למחצה. היכולת לבחור את גודל החלקיקים מאפשרת ויסות אופטימלי של פס הבליעה והתאמתו לספקטרום הסולרי. בצורה זו ניתן לקבל אנרגיה מאורכי גל קצרים, ולהגדיל את הניצולת של תאים סולריים.

ל-QD שימושים רבים בתחומי הרפואה והביולוגיה, וביניהם: פיתוח שיטות המסתמכות על QD לצורך אבחון וטיפול בסרטן, כמו QD שיכולים להיקשר לחלבונים או רצף של ניוקלוטידים, שנחשבים כסמנים של סרטן, שבעזרתם ניתן לקבוע את שלב המחלה; QD שיכולים להיקשר לפפטידים ונוגדנים שונים שנחשבים כסמנים לסוגים שונים של גידולים ממאירים.



איור 7: סימון של תאי סרטן השד על ידי שימוש ב-QD המכילים נוגדנים הנקשרים לרצפטורים ספציפיים של תאים אלה.

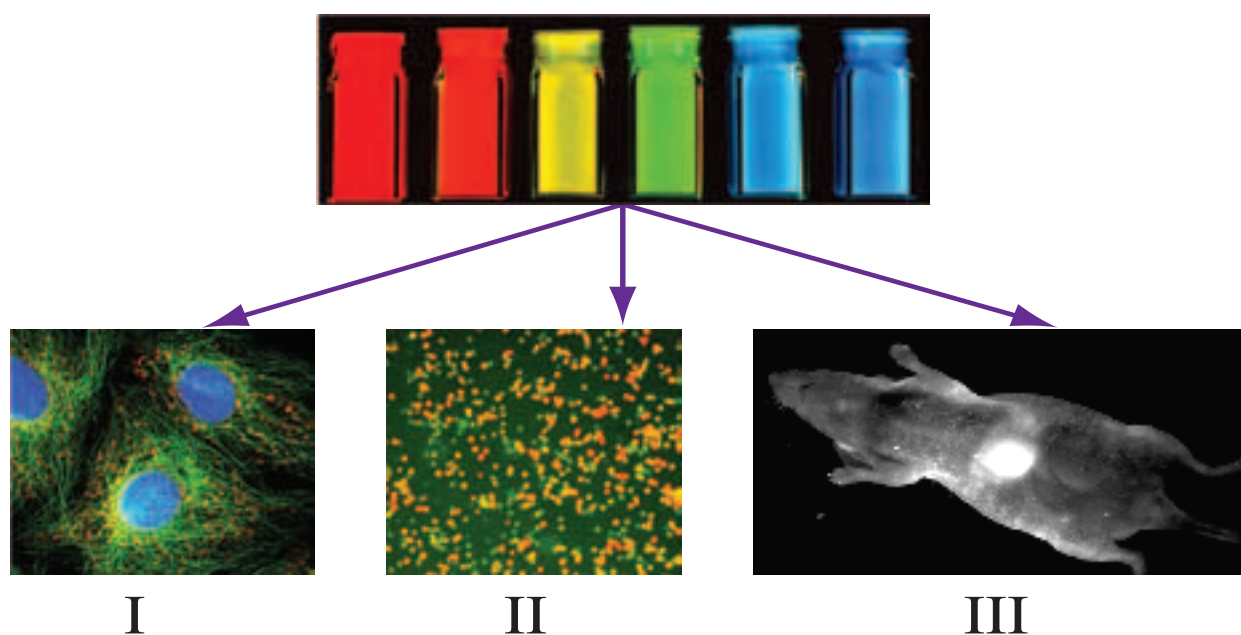
לסיכום

נושא זה יכול לשמש את המורים בחטיבת הביניים במסגרת הוראת המקצוע מדע וטכנולוגיה כהעשרה לנושא "אור וצבעים". בנוסף, ניתן ליישם נושא זה בהוראת יחידת הבחירה "כימיה מכל וחול - מנגוכימיה למיקרואלקטרוניקה" בהשלמה ל-5 יחידות כימיה. במסגרת זו, הנושא יינתן כהדגמה לאינטראקציה בין הקרינה לחומה, לקשר בין מספר האטומים להפרשים בין רמות האנרגיה האלקטרוניות וכנושא העשרה בתחום המוליכים למחצה.

השימושים בתחומים אלה כוללים: בדיקות אבחון רגישות *in-vitro*, אנליזה מורכבת של הגן והביטוי של חלבון בדגימות קליניות, ותצפיות לאורך זמן על מולקולות ביולוגיות בזמן שינוי ממאיר של תאים בתרבית, כפי שמודגם באיור 7. באמצעות שימוש ב-QD בגדלים שונים ניתן לצבוע חלקים שונים ברקמה בצבעים שונים ולאבחן גורמים שונים בזמן, כפי שמוצג באיור 8.

יתרונות ה-QD

ה-QD מאירים באור חזק יותר מחומרי צבע אורגניים, והארתם נמשכת זמן ארוך יותר. ניתן לייצר הארה בצבעים שונים לפי גודל הנוגבישים, שפולטים אור באורך גל ספציפי, אבל בולעים בתחום רחב של אורכי גל ולכן אפשר להשתמש באותו מקור קרינה לעירור סוגים שונים של QD.



איור 8: יישומים של QD בדיאגנוסטיקה רפואית.

I - כסמים ביולוגיים להכנת דוגמאות למקרוסקופ

II - לבדיקה סימולטנית של גורמים ביולוגיים שונים

III - יישום עתידי לדימות של גידול סרטני בתוך גוף חי, ללא צורך בהתערבות פולשנית.



מקורות

<http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained/quantum-dot-glossary.html#exciton>

<http://pda.physorg.com/news134839631.html>

<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/CdSe/>

http://nano.cancer.gov/news_center/2008/july/nanotech_news_2008-07-09g.asp

<http://nanoforum.org/>

http://en.wikipedia.org/wiki/Louis_E._Brus

<http://pda.physorg.com/news134839631.html>

<http://www.mit.edu/~chemistry/faculty/bawendi.html>

<http://nanocluster.mit.edu/>

<http://www.invitrogen.com/site/us/en/home/brands/Molecular-Probes/key-Molecular-Probes-Products/Qdot/Technology-Overview.html#structure>

<http://www.nanobioconvergence.org/files/kBarovdy.pdf>

<http://www.debye.uu.nl/documents/2004DebyeLecture4-CBM.pdf>

[guyot-Sionnest, P. Wuantomm dots: An Emerging Class Of Soluble Optical Nanomaterials. \(http://www.scribd.com/doc/12703715/advanced-Applications-of-Engineered-Nanomaterials-Matters-v2n1\).](http://www.scribd.com/doc/12703715/advanced-Applications-of-Engineered-Nanomaterials-Matters-v2n1)