

نانوذرات بالا دگرگونی و پایین دگرگونی و کاربرد های آنها

زهرا اکبری - ارمیا اعتمادی

مقدمه

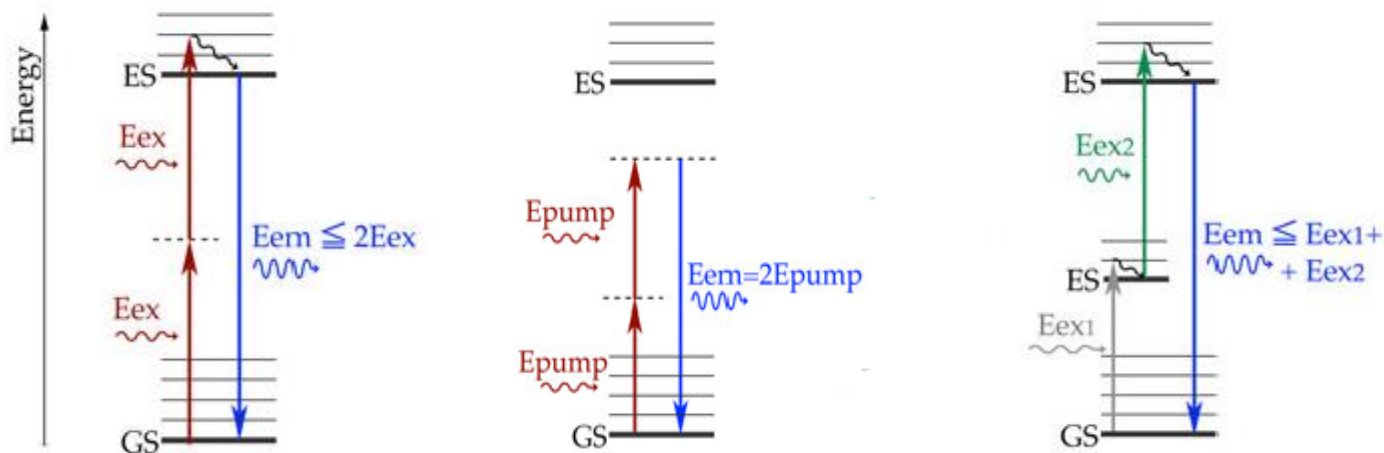
ساخت مواد و دستگاه های مختلف برای افزایش یا کاهش طول موج نور همواره برای محققان جالب توجه بوده است. این مواد کاربرد های مختلفی در حوزه های مختلف دارند. به عنوان مثال با تغییر طول موج نور دریافتی از خورشید می توان بازده سیستم های تولید انرژی خورشیدی را افزایش داد.

بالا دگرگونی^۱ و پایین دگرگونی^۲ فوتون دو فرآیند مهم در اپتیک غیرخطی هستند. در این فرآیند ها ماده پس از دریافت فوتون به کمک چند مکانیسم، فوتونی با طول موج کمتر (بالا دگرگونی) یا طول موج بیشتر (پایین دگرگونی) تابش می کند. اساس کار این فرآیند وجود تراز های واقعی شبه پایداری است که جذب های متوالی را ممکن می سازند.

در این مقاله قصد داریم ابتدا نگاهی به گونه های مختلف این فرآیند در نانوذرات نیمه رسانا داشته باشیم و سپس کاربرد های مختلف آن را شرح می دهیم.

بالا دگرگونی و پایین دگرگونی

بالا دگرگونی و پایین دگرگونی فوتونی فرآیندهایی هستند که طی آنها فوتون دریافتی با طول موج متفاوتی تابش می شود. این فرآیند ها با اینکه به نوعی یک شیفست استوکس^۳ (یا آنتی استوکس^۴) هستند نباید با دیگر فرآیند های اپتیکی غیر خطی مشابه اشتباه گرفته شوند. مثلا در بعضی فرآیندهای استوکس چندین کوانتای انرژی دیگر مانند فونون ها جذب شده و جمع انرژی شان منجر به تابش یک طول موج کوتاه تر میشود. در شیفست استوکس های ضعیف مثل تابش گرمایی^۵ یا تابش آنتی استوکس رامان^۶ تنها تغییراتی به مقدار چند $k_B T$ بالاتر از برانگیزش داریم که به علت جمعیت اولیه بالا از تراز های برانگیخته ی پایینی^۷ رخ میدهند. در حالی که در دگرگونی فوتون در حدود ده تا صد برابر $k_B T$ تغییر انرژی و شاهد یک فلورسانس با طول عمر قابل مشاهده طولانی پس از خاموش شدن منبع برانگیختگی هستیم. تفاوت اصلی این پدیده ها را می توان در تراز های میانی مشاهده کرد. به عنوان مثال در فرآیند هایی مانند تولید هارمونیک دوم^۸ یا جذب دو فوتونی^۹ این تغییر به کمک تراز های مجازی اتفاق می افتد که جذب همزمان دو فوتون با انرژی کمتر و تابش فوتون با انرژی بیشتر را ممکن می کنند. در مقابل در بالا دگرگونی و پایین دگرگونی، تراز های میانی واقعی هستند.



شکل 1 - تصویر سه فرآیند به ترتیب از چپ به راست، جذب دو فوتونی (TPA)، تولید هماهنگ دوم (SHG) و یک فرآیند بالا دگرگونی جذب حالت برانگیخته (ESA). خطوط خط چین تراز های مجازی هستند. در بالادگرگونی برخلاف دو فرآیند دیگر تراز ها حقیقی هستند. عکس از [1]

فراتر^{۱۴} نسبت به میدان کریستال ایجاد می کنند. نهایتاً جفت شدگی تراز های الکترونیکی برانگیخته با شبکه محیط، ضعیف بوده که این به ایجاد تراز های برانگیخته با عمر طولانی و خطوط اپتیکی تیز می انجامد.

به طور کلی سه مکانیسم پایه برای بالا دگرگونی در مواد معدنی و حداقل دو مکانیسم مشخص برای مواد آلی می شناسیم. در مواد معدنی فرآیند های بالا دگرگونی شامل انتقال انرژی^{۱۵}، جذب حالت برانگیخته^{۱۶} و بهمن فوتونی^{۱۷} هستند. این فرآیندها می توانند در ساختار ها و اندازه های متفاوتی مانند فیبرهای نوری، توده های کریستالی یا نانوذرات مشاهده شوند. در مواد آلی مکانیسم های نابودی سه تایی-سه تایی حساس شده^{۱۸} و پولینگ انرژی^{۱۹} می توانند بالادگرگونی انجام دهند. لازم به ذکر است برخی از فرآیند های پایین دگرگونی در واقع مکانیسمی معکوس این فرآیند های بالا دگرگونی دارند. به عنوان مثال فرآیند شکافت تک تایی^{۲۰} معکوس فرآیند نابودی سه تایی-سه تایی است. در ادامه به بررسی مختصری از برخی از این فرآیند ها خواهیم پرداخت.

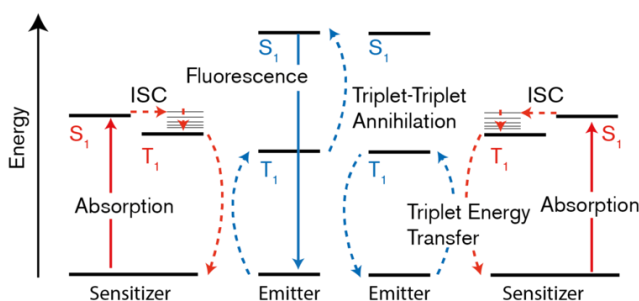
مکانیسم های بالا دگرگونی

همانطور که اشاره شد فرآیند های بالادگرگونی به وجود تراز های شبه پایدار برای ایجاد امکان جذب فوتون متوالی وابسته هستند. بنابراین یک شرط لازم برای یک شبکه بالا دگرگون وجود تراز های فعال اپتیکی با عمر بالاست. این نقش عموماً توسط یون های فلزی لنتاید^۱ در یک شبکه میزبان رسانا انجام میشود. به طور کلی در تراز اکسایش^{۳+} این یون ها آرایش الکترونی 3f داشته و گزار های الکترونی f-f دارند. اوربیتال های 4f منجر به ایجاد یک آرایش الکترونی پیچیده شده و تعداد زیادی تراز های برانگیخته الکترونی ممکن با انرژی ها برابر تولید می کنند. هنگامی که این گونه ها در توده های کریستالی^{۱۱} و یا ساختار های نانو به کار گرفته شوند، میدان کریستال^{۱۲} منجر به کوچک تر شدن فاصله تراز ها شده و مجموعه ای از تراز های بسیار با اختلاف انرژی های کم به وجود می آید. تراز 4f در نزدیکی هسته ی یون جایگزیده^{۱۳} و غیر پیوندی است. در حالی که پوسته های 5s و 5p محافظت

مخصوصاً برای استفاده از نور فروسرخ خورشید در سلول های خورشیدی فتو-ولتاییک^{۲۴} استفاده میشود. در بخش کاربرد ها این روش شرح داده خواهد شد.

نابودی سه تاییه-سه تاییه حساس شده

این مکانیسم یکی از مهم ترین روش های تولید مواد بالا دگرگون است. در این روش از اختلاف بین حالت های تک تاییه و سه تاییه الکترون استفاده می شود. برای انجام این کار از دو دسته از ملکول ها استفاده می شود: حساس کننده و تابنده (نابودگر). حساس کننده با جذب فوتون به حالت برانگیخته تک تاییه می رود و سپس آن را توسط گذر میان سیستمی^{۲۵} به حالت برانگیخته سه تاییه تبدیل می کند. حساس کننده این حالت برانگیخته را به یک تابنده انتقال می دهد. حال با داشتن دو تابنده در حالت سه تاییه، نابودی سه تاییه-سه تاییه ممکن است. به این صورت که با انتقال انرژی یک تابنده به حالت پایه بازگشته و تابنده دیگر به حالت برانگیخته تک تاییه با انرژی بالاتر می رود. این الکترون می تواند در ادامه به صورت تابش فلورسنت به حالت پایه باز گردد.



شکل 2 - نابودی سه تاییه-سه تاییه حساس شده

شکافت تک تاییه

دگرگونی فوتونی در نانوذرات نیمه رسانا

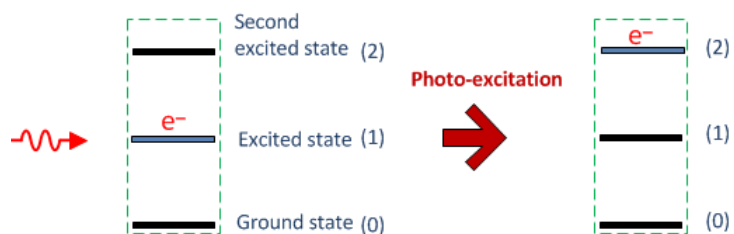
با اینکه دگرگونی فوتون ابتدا در توده های کریستالی و فیبر های نوری کشف شد، اما این فرآیند با گسترش نانو-مواد بهتر شناخته شد. زیرا نانو ساختار هایی که در آنها دگرگونی فوتون رخ می دهد به شکل های مختلفی میتوانند به کار گرفته شوند. فرآیند های فیزیکی مسئول دگرگونی فوتون در سطوح میکروسکوپی میان نانوذرات و توده های کریستالی مشترک اند. اگرچه بازدهی کل و اثرات آنسامبل نمونه های نانوذره را متفاوت می سازند. فرآیند های بالادگرگونی میتوانند بر اساس تعداد یون های شرکت کننده هم دسته بندی شوند. از نانوذراتی که در آنها پدیده بالادگرگونی مشاهده می شود اختصاراً به نام UNCP یاد می شود که شامل دو نوع تزریقی لتلاید و نانوذرات نیمه هادی میشوند. که در این نوشته نوع دوم مد نظر ماست.

میدانیم نانوذرات نیمه رسانا برخلاف نانوذرات رسانا خواص کوانتومی از خود نشان داده و از این رو نقطه کوانتومی^{۲۱} نامیده می شوند. عموماً در این ذرات اثر تابش طول موج های کوتاهتر با مکانیسم جذب دو فوتون دیده شده بود. اما استفاده از نانوذرات نیمه هادی به عنوان حساس کننده^{۲۲} در کنار تابنده^{۲۳} های مولکولی به عنوان روش جدیدی برای انجام روند بالادگرگونی STTA نشان داده شده است. با استفاده از این روش از نانوذرات نیمه هادی برای بالادگرگونی از نور فروسرخ به محدوده مرئی، نور سبز به آبی و نور آبی به فرابنفش استفاده شده است. این روش قابلیت بالادگرگونی خوبی داشته و

این فرآیند را می‌توان معکوس فرآیند نابودی سه‌تایه-سه‌تایه دانست. بطوری که در این فرآیند، با جذب فوتون، سیستم از یک حالت برانگیخته تک‌تایه به دو حالت سه‌تایه می‌رود. به دلیل جهت برعکس، این فرآیند طبق انتظار پایین دگرگونی است.

جذب حالت برانگیخته

این فرآیند زمانی اتفاق می‌افتد که یک الکترون از قبل به حالت برانگیخته رفته باشد و در این صورت با جذب فوتون به برانگیخته تر می‌رود که شرایط انتشار فوتون با انرژی بیشتر را فراهم می‌کند.



شکل 3 - جذب حالت برانگیخته. عکس از

<http://www.simphotech.net/bckg/bckg-es-abs.html>

کننده فوتون به طور خاص می‌توانند برای عکس برداری زیستی، بیو-حسگرها و حسگرهای دمای، انتقال و آزاد سازی دارو ها و فتوسویچینگ^{۲۶} استفاده شوند. در این مقاله چند مورد به اختصار بررسی میشوند.

عکس برداری زیستی

یکی از کاربرد های نانوذرات بالادگرگونی، عکس برداری های زیستی است. ملکول های زیستی به طور معمول فاقد سیگنال های فلورسنسی قابل مشاهده هستند و نیاز است که نشانگر های فلورسنسی مناسب به آنها اضافه شود. این مواد در طول موج های مشخصی نور فلورسنت منتشر می‌کنند که می‌توان آن ها را به کمک میکروسکوپ فلورسنسی مشاهده کرد. این روش هم در شرایط برون تنی^{۲۷} (بیرون بدن موجود زنده) و درون تنی^{۲۸} (درون بدن موجود زنده) قابل استفاده و کاربردی است. در میان مواد قابل استفاده، UCNPs ها با برانگیختگی نزدیک مادون قرمز یکی از بهترین کاندید ها هستند. این مواد برتری های بسیاری نسبت به دیگر روش ها دارند. به عنوان مثال میتوان موارد زیر را نام برد:

کاربردها

امروزه دگرگونی فوتون ها در زمینه های مختلفی مانند تصویر برداری زیست-پزشکی، پدیرمان بیماری هایی مانند سرطان، چاپ سه بعدی، تئوری اطلاعات و افزایش بازده سلول های خورشیدی به کار گرفته میشوند. نانوذرات دگرگون

1- خودفلورسنس کم که در نتیجه باعث نویز کمتر

می‌شود

2- آسیب نرزدن به بافت موجود زنده زیرا نور نزدیک

مادون قرمز در نمونه های زیستی تاثیری ایجاد

نمی‌کند

3- نفوذ عمیق در بافت زیرا این نور پراکندگی کمی

نشان می‌دهد

4- توانایی انجام تصویر برداری مولتی پلکس زیرا با

تغییر یون های تزریق شده می توان طول موج

UNCP ها را تغییر داد.

عمق نفوذ مناسب برای تصویر برداری به کمک انواع

UNCP ها قابل دسترسی است اما بهینه ترین روش

استفاده از مواد بر پایه TTA است.

افزایش بازده سلول های خورشیدی

یکی از مهمترین مسائل تولید انرژی پاک، افزایش بازدهی

سلول های خورشیدی ست. نور خورشید طیف مختلفی از طول

موج ها را شامل شده و فوتون هایی که از آن به سلول

خورشیدی میرسند انرژی های مختلفی دارند. این انرژی ها

می توانند مطابق باندگپ مورد نظر سلول خورشیدی نباشند که

موجب هدررفت بخش بزرگی از انرژی دریافتی می شود.

هدررفت انرژی به علت عدم ایجاد زوج الکترون حفره توسط

فوتون های با انرژی کم را پایین-بندگپ^{۲۹} یا هدررفت انتقال^{۳۰}

می نامیم. و فوتون های با انرژی بالا هم منجر به هدررفت

گرمایش شبکه^{۳۱} میشوند. تصویری که در ادامه مشاهده میشود

مثالی از این مسئله است.

برای کاهش این هدررفت های انرژی میتوان از پدیده

دگرگونی فوتون با ساز و کار STTA استفاده کرد. به این منظور

از بالادگرگونی فوتون های کم انرژی، برای حذف هدررفت

انتقال استفاده شده و برعکس، پایین دگرگونی فوتون های با

انرژی بالا از هدررفت گرمایش شبکه جلوگیری میکنند.

برای بالادگرگونی فوتون های کم انرژی دو رویکرد وجود

دارد. در سلول های خورشیدی GaA، c-Si و a-Si تجهیزات

بالادگرگون کننده می توانند به قسمت پشتی یا جلویی سلول

خورشیدی متصل شوند. در حالی که در سلول های خورشیدی

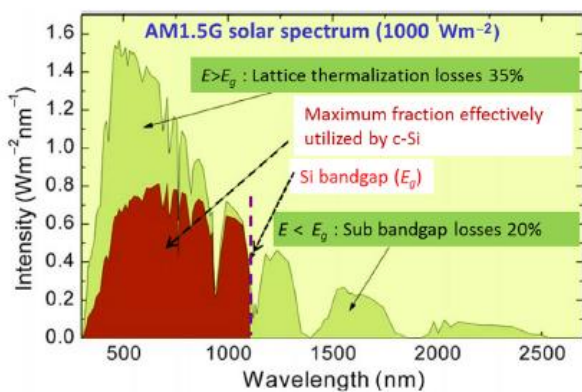
آلی و پروسکایت^{۳۲} و^{۳۳} DSSC تجهیزات اضافه ای درون

دستگاه به کار گرفته میشوند.

برای پایین دگرگونی هم میتوان از موادی مانند یون های لنتاید،

نانوذرات سیلیکونی و کوانتوم دات ها به عنوان لایه های پایین

دگرگون در سلول های خورشیدی استفاده کرد..



شکل 4 - توزیع طیفی تابش خورشیدی AM1.5G به رنگ سبز نمایش داده شده و انرژی جذب و استفاده شده توسط سلول خورشیدی c-Si به رنگ قرمز دیده میشود. خط چین نمایانگر باندگپ سیلیسیم است پس 35 درصد از انرژی کل توسط گرمایش شبکه هدر رفته و 20 درصد آن توسط هدررفت انتقال از بین می رود.

فعال کردن دارو

داروهایی که با نام PDT ها شناخته می شوند، به کمک تابش

نور فعال شده عملیات مورد نظر را انجام می دهند. اما بسیاری از

این دارو ها با نور فرابنفش فعال می شوند که به بافت بدن

موجودات زنده آسیب می زند. مواد UNCP می توانند به همراه

دارو ارسال شده و در محل با دریافت نور مادون قرمز، نور

فرابنفش تولید کنند. نور مادون قرمز مانند نور فرابنفش عمق نفوذ بالایی دارد اما در مقابل آسیب بسیار کمتری به بافت های بدن وارد می کند.

شوند. برای مثال در استفاده در سلول های خورشیدی ماده پایین دگرگون کننده روی ماده فتو-ولتاییک نشانده میشود بنابراین نباید با نور خورشیدی که در حالت عادی جذب میشود برهم کنش داشته باشد.

انتقال دارو

به سه روش میتوان از نانوذرات دگرگون کننده برای سیستم انتقال دارو استفاده کرد. در روش اول، داروهای آب گریز توسط نانوذرات دگرگون کننده احاطه میشوند. با تغییر PH محیط دارو ها آزاد میشوند. در روش دوم نانوذرات دگرگون کننده توسط ماده mesoporous silica پوشانده میشوند و دارو ها در سطح پرزی ماده ذخیره و سپس آزاد سازی میشوند. نهایتا در روش آهر دارو ها درون یک پوسته خالی از این نانوذرات حمل میشوند.

با این حال کاربرد های بسیار این مواد ما را مجاب می کند به تحقیق بیشتر در این زمینه بپردازیم و توسعه آنها را جزو اهداف علمی قرار دهیم.

چالش ها و نتیجه گیری

دگرگونی فوتون یک پدیده اپتیکی غیرخطی ست. این به این معناست که شدت بالایی از نور فرودی برای ایجاد تنها شدت کمی از نور بالا-دگرگون شده لازم است. همچنین تولید و سنتز موادی که بازدهی دگرگونی فوتونی بالایی دارند باید بیشتر مطالعه شود.

تولید موادی که در آن ها پایین دگرگونی دقیقا تغییر انرژی مورد نظر را بدهد اولین چالش استفاده از این تکنولوژی است. در ادامه برای به کار بردن این مواد باید شبکه هایی دقیق طراحی

6. N Bloembergen .(1959) .Solid State Infrared Quantum Counters .*Physical Review Letters* ،(3) 2 .85–84
7. Nobuhiro Yanai, and Lea Nienhaus Bruno Ehrler . .(2021)Up- and down-conversion in molecules and materials .*J. Chem. Phys.* 154.
8. R Wehrspohn and A Gombert .(2012) .Up- and Down-Conversion Materials for Photovoltaic Devices .*Proceedings of SPIE series volume 8438*.
9. Ronald Hany ،Marco Cremona ، Karen Strassel . .(2019)Recent advances with optical upconverters made from all-organic and hybrid materials .*Science and Technology of Advanced Materials*. 20.510–497 ،(1)
10. Shubiao Zhang, Quan Zhou, Hua Hai, Defeng Zhao and Yunze Hui Chenxi Song .(2016) .Upconversion nanoparticles for bioimaging .*Nanotechnology Reviews Volume 6 Issue 2*.
11. Z Huang .(2015) .Hybrid Molecule–Nanocrystal Photon Upconversion Across the Visible and Near-Infrared .*Nano Letters*. 15.(8)

منابع

1. A.A. and Macfarlane Kaplyanskii .(1987) . Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions .*Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Vol. 21*.
2. C Mongin .(2016) .Weaving of organic threads into a crystalline covalent organic framework . *Science*. 351.(6271)
3. F Auzel .(2004) .Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids .*Chemical Reviews* 104.73–139 ،(1)
4. Hari Upadhyaya Aruna Ivaturi .(2018) .* Upconversion and Downconversion .*Processes for Photovoltaics*.
5. J. E. Moffatt ،G. Tsiminis ،E. Klantsataya ،T. J. de Prinse ،D. Ottaway ،N. A Spooner .(2020) .A practical review of shorter than excitation wavelength light emission processes .*Applied Spectroscopy Reviews*. 55.349–327 ،(4)

¹ Up Conversion

² Down Conversion

³ Stokes Shift

⁴ Anti-Stokes

⁵ Thermoluminescence

⁶ Stokes Raman Emission

⁷ Low-dying excited states

⁸ Second Harmonic Generation (SHG)

⁹ Two-Photon Absorption (TPA)

¹⁰ Lanthanide

¹¹ Bulk Crystals

¹² Crystal Field

¹³ Localized

¹⁴ Further Shield

¹⁵ Energy Transfer Up Conversion (ETU)

¹⁶ Excited-State Absorption (ESA)

¹⁷ Photon Avalanche

¹⁸ Sensitized Triplet-Triplet Annihilation (sTTA)

¹⁹ Energy Pooling

²⁰ Singlet Fission

²¹ Quantum Dot

²² Sensitizer

²³ Emitter

²⁴ Photovoltaic Solar Cells

²⁵ Intersystem Crossing (ISC)

²⁶ Photo-switching

²⁷ *In vitro*

²⁸ *In vivo*

²⁹ Sub-bandgap

³⁰ Transmission loss

³¹ Lattice thermalization loss

³² Perovskite

³³ dye-sensitized solar cells