

CZU: 548

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p114-120

NANOCRISTALE – IMPORTANTĂ ȘI UTILIZĂRI NANOCRYSTALS – IMPORTANCE AND USES

*Popescu Gabriela Adriana, Profesor chimie
Liceul Matasari Gorj (Romania)*

*Popescu Gabriela Adriana, Chemistry teacher,
Matasari Gorj High School (Romania)*

ORCID: 0000-0003-3614-7242, chimiematasari@gmail.com

Rezumat: *Un nanocristal (punct cuantic sau qdot) este un cristal semiconductor cu un diametru de câțiva nanometri. Din cauza dimensiunilor sale mici, această structură se comportă ca un puț de potențial care deține electroni în trei dimensiuni, într-o regiune de o lățime comparabilă cu lungimea de undă a electronilor (de ordinul câțiva nanometri într-un semiconductor). Nanocristalele sunt comparabile cu firele cuantice (în 2 dimensiuni) și cu puțurile cuantice unidimensionale. Datorită izolării, electronii nanocristalului au niveluri de energie discrete și cuantificate similare cu cele ale unui atom. Din acest motiv, nanocristalele sunt numite și „atomi artificiali”. Nivelurile de energie pot fi controlate prin schimbarea dimensiunii sau formei nanocristalului.*

Cuvinte-cheie: *nanocristal, semiconductor, electroni, heterostructuri etc.*

Abstract: *A nanocrystal (or quantum dot, quantum dot or qdot) is a semiconductor crystal with a diameter of several nanometers. Because of its small size, this structure behaves like a potential well that holds electrons in three dimensions, in a region of a width comparable to the wavelength of electrons (on the order of a few nanometers in a semiconductor). Nanocrystals are comparable to quantum wires (in 2 dimensions) and one-dimensional quantum wells. Thanks to confinement, the nanocrystal's electrons have discrete and quantized energy levels similar to those of an atom. For this reason, nanocrystals are also called "artificial atoms". Energy levels can be controlled by changing the size or shape of the nanocrystal.*

Keywords: *nanocrystal, semiconductor, electrons, heterostructures, etc.*

Introducere

La începuturile anilor '70 erau obținute primele heterostructuri de dimensiuni mici, cunoscute sub numele de quantum wells (gropi cuantice). Ele stau la baza multor din dispozitivele optoelectronice disponibile astăzi, importanța lor fiind recunoscută și prin acordarea Premiului Nobel (2000) fizicianului rus Zhores Alferov, pentru descoperirile aduse în domeniu. În general, importanța nanocristalelor este în continuă creștere într-o varietate de domenii tehnologice și științifice, deoarece oferă oportunități pentru dezvoltarea de materiale și tehnologii inovatoare.

Pot fi încastrate (fiind constituenți în circuite integrate - „embedded systems”), având forme de la piramide și cilindri („vertical dots”) până la aproape planele „lateral dots” sau pot fi libere sub formă de pulberi, prezentând o structură sferică și primind denumirea de nanocristale.

Momentan sunt acceptate mai multe definiții ce vor fi prezentate mai jos.

Un nanocristal (sau punct cuantic, quantum dot sau qdot) este un cristal semiconductor de un diametru de câțiva nanometri. Din cauza micilor sale dimensiuni, această structură se comportă ca un puț de potențial care reține electronii în trei dimensiuni, într-o regiune de o lățime comparabilă cu lungimea de undă a electronilor (de ordinul a câtorva nanometri într-un semi-conductor).

Nanocristalele sunt numite și «atomi artificiali». Nivelurile de energie pot fi controlate prin schimbarea taliei sau a formei nanocristalului.

Nanocristalele semiconductoare (quantum dots) sunt structuri cuantice de dimensiuni comparabile cu cele ale atomilor (nanometrii) denumite adesea și „atomi artificiali”. Ele conțin ca purtători de sarcină electroni, goluri sau perechi electron-gol (excitoni). Ceea ce face interesantă studierea acestor structuri este analogia cu sistemele deja existente în natură (nuclee, atomi, molecule), având două mari avantaje față de acestea: se pot fabrica în laboratoare și se pot interconecta relativ ușor în diverse circuite electronice. Datorită dimensiunii foarte mici au proprietăți remarcabile care se modifică odată cu mărimea, forma lor, concentrația de purtători, aplicarea unui câmp electric sau magnetic, lucruri ce pot fi controlate cu precizie mărită. Dimensiunea mică, ușurința implementării, proprietățile remarcabile, consumul mic de putere sunt doar câteva dintre avantajele, care vor impune destul de repede această tehnologie în domenii ca micro(nano) electronica, cu precădere în fabricarea componentelor pentru calculatoare, optoelectronica, termoelectrica, biologie, medicina, în domeniul informaticii cuantice.

De asemenea, nanocristalele au aplicații interesante, de exemplu pentru elementele fotovoltaice (eficacitate superioară pentru producția de electricitate din energia luminoasă) [3].

Suntem într-o perioadă a dezvoltării tehnologice în care aproape orice este posibil, granițele sunt puse și depășite de aceiași care le-au creat.

Dacă înțelegem funcționarea atomului, călătoria în universul Quantum Dot-urilor devine extrem de previzibilă. Noțiunea este introdusă în anul 450 î.e.n. de către filosoful grec Leucip și răspândită mai apoi de un discipol al său, Democrit; „atomos” înseamnă indivizibil

Totul în această lume este conceput după un principiu simplu demonstrat în holografie: „orice parte conține informații despre întreg”. Fizicianul englez Ernest Rutherford a elaborat „Modelul Planetar al Atomului” și, folosind calea inversă, a explicat partea (atomul) prin întregul reprezentat de Sistemul Solar. Teoria a fost continuată de Niels Bohr (1913) și completată de Sommerfeld în 1915 [2].

Dezvoltarea nanoștiinței necesită, în primul rând, o înțelegere solidă a principiilor care o guvernează.

Prin **confinare cuantică** se înțelege restricționarea mișcării electronilor (pe toate cele 3 axe în cazul QD cubice). Astfel, purtătorii de sarcină rămân captivi într-un volum cu dimensiuni comparabile cu raza Bohr, dând naștere la proprietăți similare cu cele ale unui atom.

Pentru solide această stare se obține în condițiile de echilibru termodinamic (energie liberă minimă) și poartă denumirea de stare cristalină.

Starea cristalină se caracterizează printr-o așezare geometrică regulată a unei entități structurale denumită bază (formată dintr-un atom sau un grup de atomi), în punctele cu așezare periodică din spațiu (noduri) ce definesc rețeaua cristalină (spațială). Rețeaua + baza generează structura cristalină [4].

Începuturile nanotehnologiei își are originea în jurul anilor '80, când încep să se facă descoperiri revoluționare în ceea ce privește metodele tehnologice de obținere a structurilor foarte mici (quantum dot). Tehnicile de sinteză au o importanță mare, ele influențând dimensiunea, forma și proprietățile nanoparticulelor.

În prezent, o metodă ideală de fabricare a qd-urilor ar trebui să producă o cantitate semnificativă de structuri, cu un control atât de bun al dimensiunii și formei, încât proprietățile eşantioanelor să nu fie influențate de neconcordanțe ale părților componente; nanocristale identice și în număr cât mai mare, am putea concluziona.

O metodă de fabricare a nanoparticulelor este sinteza coloidală (coloid – glosar), ce aparține domeniului chimiei umede. Structurile obținute sunt fundamental diferite de cele rezultate prin

„creșterea SK”, mai ales prin faptul că în mod uzual nu sunt atașate de un substrat (de aici venind și denumirea de nanopulberi sau nanocristale pentru quantum dot-uri), fiind libere sau făcând parte din diverse soluții sau mixturi [3].

Rezultate și discuții

Nanocristalele, sau cristalele cu dimensiuni la scară nanometrică (adică cu dimensiuni de ordinul nanometrilor, adică miliarde de ori mai mici decât un metru), au devenit extrem de importante într-o varietate de domenii din cauza proprietăților lor unice. Câteva dintre aspectele lor importante sunt prezentate în cele ce urmează.

Proprietăți fizice unice: nanocristalele pot avea proprietăți fizice diferite față de acelea ale cristalelor macroscopice de aceeași substanță. Acest lucru se datorează faptului că proprietățile materialelor sunt adesea determinate de dimensiunea și structura lor la scară nanometrică. De exemplu, nanocristalele de aur pot avea culori diferite în funcție de dimensiunea lor.

Proprietăți optice și electronice: nanocristalele sunt utilizate în dispozitive optoelectronice, cum ar fi diodele emițătoare de lumină (LED-uri) și ecrane cu cristale lichide (LCD-uri). Acestea pot emite sau absorbi lumină în mod eficient datorită dimensiunilor lor nanometrice și pot fi ajustate pentru a emite lumină în diferite culori.

Aplicații medicale: nanocristalele sunt folosite în medicină pentru imagistica medicală, livrarea de medicamente și alte aplicații biomedicale. De exemplu, nanocristalele de aur pot fi acoperite cu substanțe medicale și direcționate către ținte specifice în organism pentru tratamentul cancerului sau alte afecțiuni.

Aplicații în energie: nanocristalele sunt utilizate în tehnologii de energie regenerabilă, cum ar fi celulele solare și bateriile. Structurile la scară nanometrică pot îmbunătăți eficiența acestor dispozitive, crescând conversia luminii solare în electricitate sau capacitatea de stocare a energiei.

Materiale avansate: nanocristalele sunt utilizate pentru dezvoltarea de materiale avansate cu proprietăți superioare, cum ar fi materialele cu rezistență ridicată, materialele superconductoare sau materialele cu conductivitate termică ridicată. Aceste materiale pot fi utilizate în industria aerospațială, industria auto și alte domenii tehnologice.

Aplicații în electronica și informatică: nanocristalele sunt utilizate pentru dezvoltarea de componente electronice de înaltă performanță, cum ar fi tranzistoarele cu efect de câmp (FET-uri) și memoria non-volatilă. Acestea pot îmbunătăți performanța și densitatea componentelor electronice, permițând dezvoltarea de dispozitive mai rapide și mai eficiente energetic.

Pentru a mări gama de aplicații, în care pot fi folosite quantum dot-urile, se mai utilizează un ultim strat (eng. „coat”) de molecule organice ce are și un rol de a preveni „creșterea” necontrolată. Partea interioară a acestuia are rol de liant între pătura protectoare („shell”) și un strat exterior format dintr-un polimer mixt hidrofob/hidofil ce prezintă radicali organici Carbon-Hidrogen. Contactul exterior cu solventul va fi realizat de partea hidrofila, acest lucru dând stabilitate structurii (pasivizare electrică) și posibilitatea de a fi folosită în aplicații biologice. Astfel, organismul uman nu va mai intra în contact direct cu un material potențial toxic.

Stabilitatea nanostructurilor rezultate prin metoda de sinteză coloidală este dată în principal de stratul auxiliar (*shell*) care are rol de pasivizare electrică.

Această proprietate se referă în principal la **fotostabilitate** și la calitatea quantum dot-urilor de a rezista la fenomen de uzură datorate unei iluminări puternice de ex. (depigmentare). De cele mai multe ori evidențierea calităților se face prin compararea cu *pigmenții organici* obișnuiți (en. „*dyes*”).

Dacă în cazul acestora se poate vorbi de o stabilitate de ordinul *secundelor*, nanodot-urile își păstrează proprietățile nealterate timp de *zeci de minute* (în ziua de azi 60 min este un timp obișnuit) [2].

Tendința actuală de proiectare a noilor generații de componente electronice este de a lua în considerare dimensiuni din ce în ce mai mici, putere și căldură disipată minimă și o creștere a vitezei de execuție a proceselor pentru care au fost concepute diversele dispozitive. În aceste ipoteze, tehnologiile bazate pe Siliciu își vor atinge limitele (în unele domenii deja au făcut-o), în scurt timp fiind necesară înlocuirea acestora. Pe de altă parte, odată cu avansarea miniaturizării, încet, încet principiile clasice vor fi înlocuite de mai noile legi ale fizicii cuantice, fiind nevoie de materiale alternative, deoarece alte proprietăți vor căpăta importanță: conductivitate termică și electrică mărită, răspuns optic bun, elasticitate, rezistență la uzură, răspuns selectiv/senzitiv față de o moleculă anume, rata bună de conversie a luminii în curent electric, eficiență mărită în stocarea energiei [6].

Nanocristalele păstrează structura cristalină a materialului din care provin, dar, în același timp, odată cu micșorarea dimensiunilor și confinarea cuantică a purtătorilor de sarcină, proprietățile optice și electrice se modifică în sensul asemănării cu atomii și moleculele. În acest sens, se poate observa o deplasare a spectrului spre albastru („Blue Shift”), odată cu o mărire a dimensiunii benzii interzise și apariția nivelelor energetice discrete. În ceea ce privește proprietățile electrice, adăugarea sau îndepărtarea unui singur electron (prin tunelare) din componența quantum dot-ului, începe să aibă efecte notabile, în plus intervenind și o cuantizare a sarcinii (ca și în cazul lumii în care se putea accepta sau ceda energie sub formă de cuante (fotoni) și în acest caz unitatea de referință devine sarcina unui electron).

O atenție specială se acordă nanodot-urilor sferice de tip core/shell (Fig. 3.27) numite și nanocristale. Dimensiunea nanostructurii e direct legată de lărgimea benzii interzise; aceasta la rândul ei definește absorbția și emisia. Și astfel, un fenomen se va explica cu ajutorul altuia, în final rezultând o imagine de ansamblu asupra caracteristicilor quantum dot-urilor.

În cadrul fotoluminescenței intervin 3 procese: stimularea probei, absorbția radiației excitatoare, emisie luminoasă [3].

Marele avantaj pe care îl posedă quantum dot-urile spre deosebire de structurile obișnuite (e.g. pigmenti organici): nanocristale cu dimensiuni diferite pot fi stimulate în același timp, cu aceeași sursă de excitație ultravioletă. De aici derivă: costul minim pentru sursele de radiație mult simplificate, efectuarea măsurătorilor simultane pe mai multe specii diferite (analize multiplex), în biologie: posibilitatea utilizării soluțiilor compuse care conțin mai multe tipuri de NC-le cu roluri și afinități pentru diverse țesuturi și substanțe, observarea organelor fiind făcută în paralel, aceeași soluție poate emite lumină din tot spectrul vizibil.

Spre deosebire de spectrul uniform al materialelor semiconductoare masive, în cazul quantum dot-urilor spectrul de absorbție apare sub forma unor suișuri și coborâșuri, cu maxime din ce în ce mai pronunțate odată ce ne deplasăm spre lungimi de undă mai mici.

În cazul LED-urilor cu nanocristale modul de funcționare este similar celor tradiționale, dar cu o versatilitate mai mare, făcând posibilă modificarea calităților luminescente foarte ușor (modificarea benzii interzise prin adăugarea unui singur atom).

Datorită tuturor acestor proprietăți, nanocristalele au o serie de aplicații în domeniul informaticii, contribuind la dezvoltarea de dispozitive mai rapide, mai eficiente energetic și mai mici în dimensiuni. Modurile în care sunt utilizate în informatică sunt sintetizate în cele ce urmează.

Procesoare și tranzistoare: nanocristalele sunt folosite pentru a fabrica tranzistoare cu dimensiuni extrem de mici, care pot funcționa la viteze mai mari și cu consum mai mic de energie

decât tranzistoarele convenționale. Acestea pot duce la dezvoltarea de procesoare mai rapide și mai eficiente energetic.

Memorii: nanocristalele sunt utilizate în dezvoltarea de memorii non-volatile, cum ar fi memoria flash și memoria RAM rezistentă. Acestea pot stoca date într-un mod mai stabil și pot permite o densitate mai mare a stocării, ceea ce înseamnă mai multă memorie într-un spațiu mai mic.

Dispozitive cuantic: nanocristalele sunt utilizate în dezvoltarea de dispozitive cuantice, cum ar fi qubiții cuantici, care sunt fundamentale în computația cuantică. Ele pot fi utilizate pentru a stoca și manipula informații cuantice și pot facilita realizarea unor operații cuantice complexe.

Ecrane și display-uri: nanocristalele sunt folosite ca materiale în ecranele cu cristale lichide (LCD-uri) și în tehnologiile de afișare cuantică (QLED-uri), oferind o reproducere a culorilor mai precisă și o eficiență energetică mai bună în comparație cu alte materiale.

Senzori: nanocristalele sunt utilizate în dezvoltarea de senzori extrem de sensibili pentru diverse aplicații, cum ar fi senzorii de imagine în camere foto și senzorii pentru detectarea diverselor substanțe chimice în mediu.

Comunicații și rețele: nanocristalele pot fi utilizate pentru a îmbunătăți performanța componentelor de comunicații și rețele, cum ar fi amplificatoarele optice și filtrele optice, permițând transmiterea și prelucrarea semnalelor la viteze mai mari și cu mai puține pierderi.

În prezent, industria farmaceutică și biomedicală încearcă să sintetizeze ansamble moleculare artificiale care să copieze complexul mecanism al naturii sau să fie utilizate în diagnosticării eficiente și vindecări de maladii. Exemplul în această direcție sunt nanocapsulele, cum ar fi liposomii sau moleculele bioconjugate cu particule magnetice sau fluorescente. Cele din urmă facilitează o analiză rapidă și selectivă a țesuturilor în funcție de substanțele aderate; pot de exemplu să interacționeze doar cu celulele hepatice, fixându-se acolo pentru un timp, eliminându-se apoi pe cale naturală. Pentru aplicațiile tocmai descrise s-au găsit alternative, mai performante, ce folosesc nanocristalele semiconductoare.

Nanocristalele au o gamă largă de aplicații în domeniul medical, contribuind la îmbunătățirea diagnosticului, tratamentului și monitorizării bolilor.

Având în vedere versatilitatea lor și capacitatea de a fi funcționalizate pentru diverse aplicații, se anticipează că vor continua să fie o componentă importantă a cercetării și dezvoltării medicale în viitor.

Câteva dintre modurile în care sunt utilizate în medicină, doar câteva exemple de utilizări ale nanocristalelor în medicină sunt prezentate mai jos.

Imagistica medicală avansată: nanocristalele sunt utilizate ca agenți de contrast în imagistica medicală, cum ar fi imagistica cu rezonanță magnetică (RMN) și imagistica cu ultrasunete. Ele pot îmbunătăți vizualizarea organelor și țesuturilor și pot ajuta la detectarea mai precisă a bolilor.

Terapie țintită: nanocristalele pot fi funcționalizate cu substanțe medicale sau medicamente și pot fi direcționate către ținte specifice în organism pentru tratamentul bolilor. Aceasta poate reduce efectele secundare ale medicamentelor și poate îmbunătăți eficiența terapiei.

Terapia cancerului: nanocristalele sunt folosite în terapia cancerului pentru livrarea selectivă a medicamentelor sau substanțelor anticanceroase către tumori. Ele pot fi direcționate către celulele canceroase sau către vasele de sânge care alimentează tumora, permițând distrugerea țintită a acestora.

Diagnosticul precoce: nanocristalele pot fi utilizate pentru detectarea precoce a bolilor, cum ar fi cancerul, prin identificarea markerilor specifici ai bolii în sânge sau alte fluide biologice. Ele pot

îmbunătăți sensibilitatea și specificitatea testelor de diagnostic și pot facilita identificarea bolilor în stadiile incipiente.

Imunoterapia: nanocristalele pot fi utilizate pentru a modula răspunsul imun al organismului împotriva bolilor, inclusiv a cancerului. Ele pot fi funcționalizate pentru a stimula sistemul imunitar să recunoască și să distrugă celulele canceroase sau alte celule patologice.

Terapia genică: nanocristalele sunt utilizate pentru livrarea de materiale genetice, cum ar fi ADN-ul sau ARN-ul, în celulele țintă în scopul corectării genetice sau a tratării unor boli ereditare.

Există cuante și în acest caz: ele se numesc nanocristale bioconjugate („QD-Bioconjugates”), definite ca „un termen generic de a descrie nanocristalele cuplate cu proteine, oligonucleotide, mici molecule, etc. care sunt folosite pentru a cupla direct QD-urile de zona de interes” [1].

Nanocristalele bioconjugate se folosesc cu precădere pentru marcarea zonelor de interes, fiind investigate prin microscopie imunofluorescentă sau alte metode. Se pare că în acest fel, știința a dat o mai mare importanță studiilor în domeniul cancerului și al acizilor nucleici (ADN, ARN, etc).

Concluzii

Prin exploatarea proprietăților lor la scară nanometrică, aceste materiale au potențialul de a revoluționa tehnologia informației și comunicațiilor și nu numai, ducând la dezvoltarea de dispozitive mai rapide, mai mici și mai eficiente energetic.

Nanomaterialele sunt considerate materiale avansate, cu potențialul de a transforma și îmbunătăți diverse aspecte ale vieții umane și ale tehnologiei moderne pentru că au caracteristici specifice care motivează această abordare, cum ar fi cele de mai jos.

Proprietăți unice la scară nanometrică: la nivelul nanometric, materialele pot prezenta proprietăți diferite față de aceleași materiale la scară macroscopică. De exemplu, aurul la nivel nanometric poate avea o culoare diferită și o reactivitate chimică diferită decât aurul macroscopic. Aceste proprietăți unice pot fi exploatate pentru a crea materiale cu performanțe și aplicații noi și îmbunătățite.

Controlul și manipularea proprietăților: Prin manipularea dimensiunii și formei particulelor la scară nanometrică, precum și prin modificarea compoziției chimice și a structurii cristaline, se pot controla și ajusta proprietățile materialelor la nivel atomic și molecular. Acest nivel ridicat de control permite inginerilor să proiecteze materiale cu proprietăți specifice, cum ar fi rezistența mecanică ridicată, conductivitatea electrică sau proprietăți optice personalizate.

Diverse aplicații tehnologice: nanomaterialele sunt utilizate într-o gamă largă de domenii tehnologice, inclusiv electronica, medicina, energie, materiale compozite, cataliză și multe altele. Ele pot fi folosite pentru a îmbunătăți performanța și eficiența dispozitivelor și sistemelor existente sau pentru a deschide noi oportunități tehnologice și aplicații.

Eficiență și durabilitate: unele nanomateriale pot prezenta proprietăți care le conferă o durabilitate și rezistență superioare în comparație cu materialele convenționale. De exemplu, nanomaterialele compozite pot avea o rezistență mecanică ridicată și o rezistență la coroziune, ceea ce le face potrivite pentru aplicații în construcții, industria auto și alte domenii.

Potențialul de inovare: nanotehnologia deschide drumuri noi pentru inovație și descoperiri în domeniul materialelor și științelor conexe. Cercetările în domeniul nanomaterialelor conduc la descoperirea de noi proprietăți și aplicații, ceea ce duce la avansarea continuă a științei și tehnologiei materialelor.

Bibliografie:

1. PINAUD, F.; MICHALET, X.; BENTOLILA, L.A.; TSAY, J.M.; DOOSE, S.; LI, J.J.; IYER, G.; WEISS, S. „Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes”, *Biomaterials*. 2006 Mar;27(9):1679-87. Epub 2005 Nov 28.
2. PAUL, ALIVISATOS. "Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, Nos. 1–2, pp. 3–9, 2000.
3. XINGYONG, WU. et. al. "Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots", *Nature Biotechnology* 21, 41-46 (2002)
4. JYOTI K. JAISWAL ET AL, "Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates", *Nature Biotechnology* 21, 47 - 51 (2002)
5. JENNIFER OUELLETTE, "Quantum Dots for Sale"
6. XIAOHU, GAO; WARREN, C. W. CHAN; SHUMING, NIE. "Quantum-dot nanocrystals for ultrasensitive biological labeling and multicolor optical encoding", *Journal of Biomedical Optics* -- October 2002 - Volume 7, Issue 4, pp. 532-537