

PUNCTE CUANTICE COLOIDALE, PROPIETĂȚI, DESCRIERE, APLICAȚII

Autori: Valerian DOROGAN, Vitalie SECRIERU, Constantin LOȘMANSCHII, Eugeniu MUNTEANU

Universitatea Tehnică a Moldovei

Idea principală: Noțiunea de nanoparticulă sau nanotehnologie a apărut acum 20 ani. Interesul sporit față de materialele nanodimensionale s-a intensificat odată cu descoperirea unor proprietăți fizice diferite de materialele volumetrice. O consecință a constrângerii a cel puțin unei dimensiuni geometrice a unui sistem este schimbarea proprietăților optice, magnetice și electrice a substanței. Astfel, că prin variația neconsiderabilă a mărimilor unui nanocristal se pot varia drastic proprietățile fizice a nanocristalelor, a sporit atenția mediului academic cât și a finanțării în acest domeniu. Însă înainte de a aplica aceste structuri este necesar studiul acestor nanocristale cât și determinarea metodelor de sinteză.

Introducere

Nanoparticulă poate fi numit un sistem 3D ai cărui mărimi sunt cuprinse între 1 și 100 nm. Însă această definiție ar fi greșită pentru că diferite substanțe au diferite mărimi la care se manifestă efectele cuantice de mărime. Din punct de vedere a mecanicii cuantice, o formulare concretă care ar delimita un sistem zero-dimensional de unul fin, se numesc puncte cuantice orice cristal de semiconductor ai cărui mărimi geometrice sunt constrânse în toate trei dimensiuni geometrice până la mărimi comensurabile cu lungimea de undă de Broglie. Punctele cuantice coloidale sunt cristale cu mărimile cuprinse între 2 - 10 nm și conțin de la 1000 la 10000 atomi, create în bază de semiconductori anorganici (ex. CdSe, ZnS, CdTe, PbS, InP, etc.) și de regulă sunt acoperiți cu un strat de stabilizator din radicali organici. Efectul cuantic de mărime induce schimbarea diagramei energetice a unui punct cuantic. Dacă la un semiconductor volumetric se observă o diagramă energetică continuă atunci la punctele cuantice diagrama energetică prezintă un set de linii, cu distanța între ele de $h^2/(2md^2)$, unde d - mărimea nanocristalului. Asemănător atomilor, la care tranzițiile între nivelele energetice a purtătorilor de sarcină duc la generarea sau absorbția unui foton. Astfel, diagrama energetică a unui atom de hidrogen este asemănătoare cu cea a unui punct cuantic (fig.1) și această asemănare a fost o premisă ca punctele cuantice să se numească atomi artificiali.

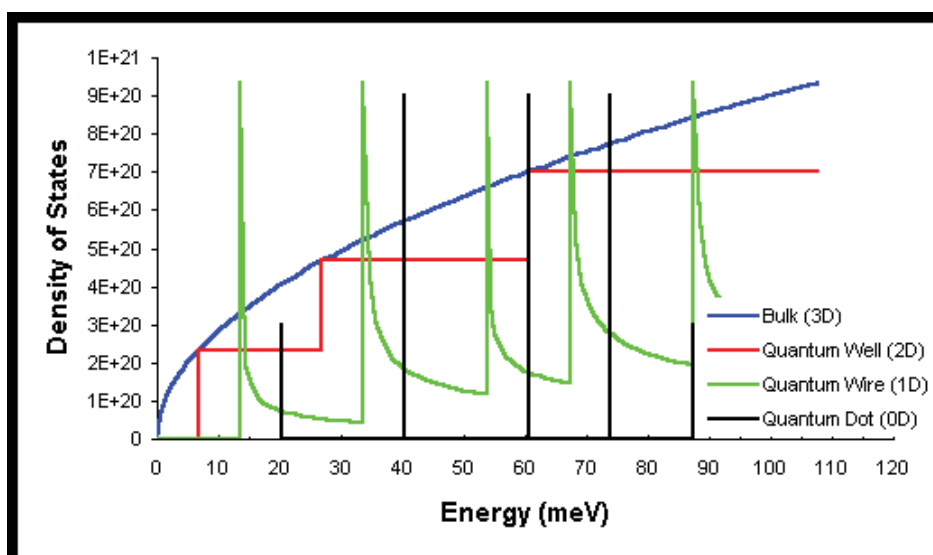


Figura 1. Dependența densității stărilor de energie a substanțelor de dimensiuni 0D - 3D

Caracterizare

Puncte cuantice coloidale pot fi clasificate după câteva criterii de bază: compoziție, mărime și formă. Din punct de vedere practic, primul interes pe care îl prezintă punctele cuantice semiconductoare este luminescența. Compoziția nanocristalului determină și proprietățile acestuia. În dependență de tipul

semiconductorului, fie cu bandă interzisă largă, îngustă sau cu bandă medie, nanocristalele vor manifesta luminescență la anumite lungimi de undă. Semiconductorii cu bandă interzisă largă (TiO₂, SnO) își manifestă luminescența în diapazonul UV. Semiconductorii cu bandă medie, din grupa A2B6 și A3B5 își manifestă luminescența în diapazon vizibil, pe când semiconductorii cu bandă interzisă îngustă, din grupa A2B4, au luminescența în diapazonul IR-apropiat (fig.2).

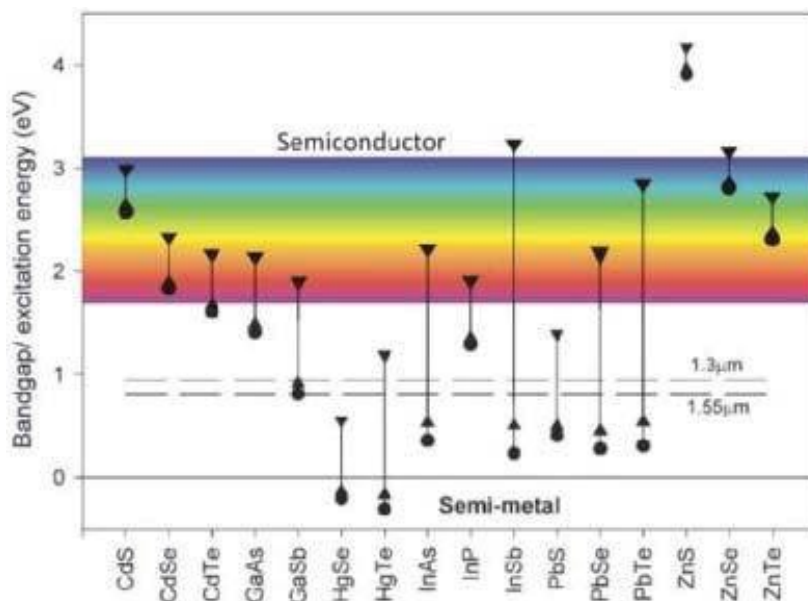


Figura 2 Variația lățimii benzii interzise a semiconductorilor cu benzi largi, medii și subțiri[1].

Forma nanocrystalului dictează drastic proprietățile acestuia.

Puncte cuantice sferice - cele mai des întâlnite nanostructuri. Metoda de sinteză a punctelor cuantice sferice e simplă deci ocupă marea majoritate a nanocristalelor obținute.

Nanocristale elipsoidale - Sunt nanocristale întinse de-a lungul unei direcții. Coeficientul de elipticitate, de regulă, este cuprins între 2-10.

Nanocristale de forme complicate - «stea», «cubică», «tetraedrică», sunt nanocristale greu de obținut. Aplicațiile acestor cristale e greu de prezis însă la momentul actual ele prezintă interes în calitate de comutatoari moleculari și în mare parte interes pentru mediul academic[2,3].

Asemănător semiconductorilor volumetrici, nanocristalele coloidale pot forma heterostructuri, unde compoziția unui punct cuantic prezintă un sandwich din doi semiconductori cu benzi interzise de diferite lățimi și un radical organic sau anorganic pentru stabilizarea suprafeței[4].

La fel a fost posibilă doparea nanocristalelor cu ioni ai metalelor de tranziție. Astfel, geometria cristalului rămâne aceeași dar se schimbă numai proprietățile fizice a nanocrystalului. Primul parametru care poate fi observat este deplasarea maximului de luminescență din domeniul UV spre IR [5, 6].

Luminescența punctelor cuantice coloidale reprezintă o proprietate de bază al acestor nanocrystalite. Determinarea mărimii a nanocrystalului luminescent, de regulă, se determină din maximurile de absorbție și luminescență, care și caracterizează energia de recombinare a excitonului[7]. Deci, se observă că proprietățile optice se manifestă cât și la absorbție atât și la transmitanță, însă spectrele de luminescență sunt deplasate spre diapazonul lungimilor de undă mari, în comparație cu spectrele de absorbție. Acest fenomen se numește deplasare Stocks și este generat de doi factori:

În nanocristalele cu structură hexagonală, la tranzițiile optice participă diferite subzone cu goluri. O parte din energia absorbită se pierde la mișcarea termică a moleculelor.

Energia excitonului poate furniza informație despre diametrul cristalului însă de regulă aceasta nu prezintă mărimea fixă, căci excitonul este privit ca o energie și nu ca un corp cu margini definite. Un alt aspect care complică determinarea mărimilor punctelor cuantice coloidale este distribuția după mărime a nanocristalelor. În așa caz se va calcula numai după maximul, astfel excluzând erorile induse de nanocristalele cu mărimi diferite[8].

Sinteza punctelor cuantice coloidale

Punctele cuantice coloidale au început a fi interesante după ce în 1992 C.B Murray a propus o metodă de sinteză a nanocristalelor de CdSe din soluție cu suprasaturație locală[9]. Însă știința a dezvoltat o mulțime de metode, cu toate acestea ele pot fi delimitate în două categorii:

- Sinteza în solvenți nepolari și sinteză în solvenți nepolari.
- Sintezele în solvenți nepolari pot fi realizate în solvent cu temperatură înaltă de fierbere care va fi și stabilizator de reacție. (ex. TBPO, TOPO). În așa caz precursorii de reacție vor fi dimetil de metal + TOP-X, X=Se, Te, S, etc.

Sintezele în solvent inert cu temperatură înaltă de fierbere - utilizarea unui solvent inert, de exemplu difenileter cu utilizarea precursorilor stabilizatori.

Procesul de formare a unui nanocristal include 3 pași:

- *Nucleare*
- *Creșterea germenilor*
- *Maturizarea Ostwald*

Procesul de nucleare prezintă un proces spontan, care apare în zonele cu suprasaturație, în care moleculele sau ionii sunt capabili să se cristalizeze desinestător. Nuclearea omogenă este caracterizată de instabilitatea energetică a soluției și termodinamic viteza de formare a germenilor este proporțională suprasaturației relative. Interpretarea procesului de creștere a nanocristalului în soluții coloidale deduce o relație între forma cristalului și energiei suprafețelor acestuia. Conform teoriei difuziei a creșterii cristalelor, procesul de creștere a unei muchii a cristalului are loc cu viteză mare și depinde numai de viteza de difuzie. De unde reiese că dacă procesul este unul de difuzie atunci parametrul de bază pentru regularea acestuia este temperatura. După consumarea reactanților nanoparticulele cresc din contul particulelor mai mici. Astfel se scade energia de suprafață a sistemului. Acest proces se numește maturizarea Ostwald. Acest proces are un neajuns, dacă este oprit până a se termina atunci se obține o distribuție mare după mărime. Pentru a obține un volum de nanocristale cu distribuție mică este necesară realizarea nucleării detonante. Aceasta se obține prin gradul înalt de suprasaturare.

Sinteza punctelor cuantice din soluții apoase(solvenți polari) permite sinteza nanocristalelor la temperaturi mult mai mici decât în cazul sintezei în solvenți nepolari. La baza acestui tip de reacție stau reacțiile de obținere a sărurilor insolubile din precursori solubili.

Un alt aspect al metodicilor de sinteză îl prezintă impactul punctelor cuantice, precursorilor, produșilor de reacție asupra mediului înconjurător. O tendință a nanotehnologiilor este înlocuirea metalelor grele(Pb, Cd, Hg) cu altele altele, sărurile căror prezintă un nivel mai mic de pericol. Unul din materialele de perspectivă este ZnS care, în dependență de dopaj și stratul de organică stabilizatoare suferă o deplasare a maximului de luminescență din UV în domeniul vizibil.

Aplicații

Fiind materiale semiconductoare, punctele cuantice își găsesc aplicații în fonică, electronică și optoelectronică. Prima aplicație al acestor structuri ar fi crearea dispozitivelor luminescente, cu lungimi de

undă diferite. Dotarea elementelor fotovoltaice cu nanocristale va permite ridicarea randamentului acestor panouri. O altă perspectivă este utilizarea în calitate de coloranți pentru diferite aplicații: marcarea hârtiilor de valoare, utilizarea soluțiilor coloidale de puncte cuantice în calitate de mediu pentru laserele cu mediu lichid, etc.

Un domeniu în care aceste nanocristale ar avea un impact benefic este biologia și medicina. Mărimile mici a particulei permite pătrunderea acesteia în sistemul venos și capilar al organismului. Prima aplicație este depistarea celulelor canceroase. Nanocristalele introduse în sistemul venos al organismului vor avea o concentrație mai mare în celulele canceroase. Aceasta se explică prin dezvoltarea sistemului de capilare. Iradierea ulterioară cu radiație UV furnizează informație cu locația celulei vulnerabile(fig. 3). De asemenea aplicabilitatea nanocristalelor ar fi și furnizarea medicamentelor prin organism. Însă impedimentul utilizării nanostructurilor îl prezintă nesiguranța că nanostructura nu va interacționa chimic cu organismul, astfel aducând pagube decât folos.

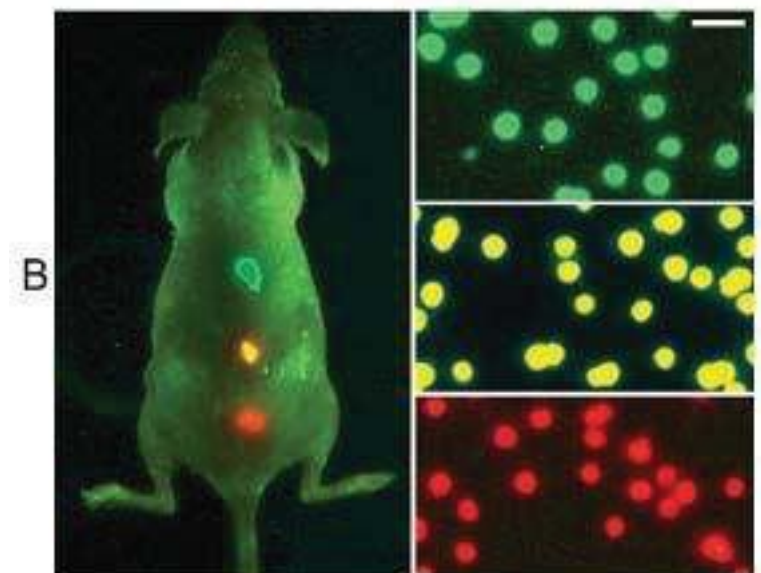


Figura 3 Localizarea nanocristalelor luminescente în celulele afectate de cancer la șoareci de laborator

Concluzii

Compoziția chimică a punctelor cuantice prezintă o problemă pentru aplicarea acestor structuri în viața cotidiană. Pasivarea suprafeței nanocrystalului este necesară pentru îmbunătățirea proprietăților optice a nanocrystalului însă încă nu permite introducerea acestor structuri pentru diagnosticarea bolilor sau pentru transportul de medicamente. Lipsa unor studii complexe a comportamentului radicalului organic a pasivatorului în reacție cu mediile cu pH diferit trezesc semne de întrebare asupra utilizării în organismul uman. Altă problemă este fatigabilitatea nanocristalelor la acțiunea factorilor excitanți. O rezolvare a problemei ar fi creșterea heterostructurilor de semiconductori cu lățimi diferite a benzii interzise. Astfel, alegerea corectă a pasivatorului face posibilă implementarea nanocristalelor în calitate de coloranți, sensibilizatori pentru celule fotovoltaice, prin urmare permite de a spori randamentul, în calitate de medii active pentru diode electroluminescente, lasere semiconductoare sau lasere cu mediu activ lichid.

Bibliografie

1. <https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/lds/qd/growth/colloid/all/applications/>
2. W. Russ Algar, Melissa Massey, Ulrich J. Krull, *The application of quantum dots, gold nanoparticles and molecular switches to optical nucleic-acid diagnostics. Volume 28, Issue 3, March 2009, Pages 292–306*
3. "Recent progresses on diarylethene based photochromic switches" - Tian and Yang, *Chem. Soc. Rev.*, 2003. DOI: 10.1039/B302356G
4. *Fabrication and Optical Properties of CdSe/ZnS Core/Shell Quantum-Dot Multilayer Film and Hybrid Organic/Inorganic Light-Emitting Diodes Fabricated by Using Layer-by-Layer Assembly Journal of the Korean Physical Society, Vol. 52, No. 6, June 2008, pp. 1891–1894*
5. Gonzalez Beerman, Pedro A., "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Manganese Doped Zinc Sul de Quantum Dot Nanocrystals" (2005). *Dissertations. Paper 1016.*
6. *ZnS Cu-doped quantum dots Paulina Ziółczyk, Ewa Miller, Małgorzata Przybył, Biotechnol Food Sci 2014, 78 (1), 53-69*
7. *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CdSe COLLOIDAL QUANTUM DOTS IN ORGANIC SOLVENT, Ion Geru, Olga Bordian, Constantin Loshmansky, Ion Culeac, Constantin Turta, Chemistry Journal of Moldova 2014 Volume 9, no.1*
8. *Определение параметров полупроводниковых квантовых точек в стеклянных матрицах из спектров поглощения, люминесценции и насыщения оптического поглощения Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Луцица Физика твердого тела, 1997, том 39, No 10*
9. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. J.Am.Chem.Soc.1993, V.115, p.8706.*