
Luce e Quantum Dot

Vittorianna Tasco

CNR Nanotec, Istituto di Nanotecnologia - Lecce

Luigi Carbone

CNR Nanotec, Istituto di Nanotecnologia - Lecce

La definizione di materiale nanostrutturato prevede che questo cambi in modo consistente le sue proprietà ottiche o elettroniche quando le sue dimensioni caratteristiche sono dell'ordine di decine o centinaia di nanometri. L'importanza di questi materiali sta nel fatto che permettono di passare da sistemi di volume, o *bulk*, a sistemi fondamentali, come quelli atomici o molecolari, aprendo strade completamente nuove per applicazioni in elettronica, optoelettronica e biologia. Negli ultimi vent'anni, l'attenzione della ricerca nell'ambito della fisica della materia è stata notevolmente focalizzata sulle proprietà optoelettroniche di semiconduttori nanostrutturati, detti *quantum dot*, dove svariate proprietà fondamentali diventano *size-dependent* e possono essere ingegnerizzate tramite processi di sintesi e di deposizione con livello di controllo su scala atomica.

1 Introduzione e Origini

Un punto quantico (in inglese quantum dot - Qdot) è una piccola struttura di un materiale posta all'interno di una matrice con diversa composizione, e con dimensioni caratteristiche dell'ordine del nanometro (fino a poche centinaia di nm). Cambiando le dimensioni della nanostrut-

tura, proprietà fondamentali come luminescenza, assorbimento ottico e conduzione elettrica, possono essere ingegnerizzate a un livello non raggiungibile con i materiali tradizionali. La prima realizzazione di Qdot nella storia risale a più di 2000 anni fa, quando fu messo a punto un processo per sintetizzare particelle di solfuro di piombo usando ossido di piombo, idrossido di calcio (comunemente detto calce spenta) ed acqua; questo materiale veniva usato da Greci e Romani per colorare i capelli. Più recentemente, all'inizio del '900, si riportava il controllo di precipitati di CdS o CdSe in vetri silicati per modificarne il colore, e ancor prima particelle di semiconduttore venivano usate per drogare il vetro e realizzare così dei filtri ottici. All'inizio degli anni '80, la scienza e tecnologia dei semiconduttori era focalizzata sulle proprietà di multistrati di film sottili (eterostrutture a semiconduttore) e sullo studio degli effetti quantistici in tali sistemi per l'elettronica e l'optoelettronica. In questo contesto, due scienziati giapponesi, Arakawa e Sakaki [1], proposero l'utilizzo del confinamento quantistico dei portatori di carica nella zona attiva di un dispositivo laser a semiconduttore per migliorarne le prestazioni, in termini di correnti di soglia e temperatura caratteristica. In questo lavoro, il concetto di Qdot è ancora primordiale, ma la condizione essenziale era che questo sistema dovesse avere dimensioni caratteristiche comparabili con la lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni del materiale, in modo che i portatori di carica (elettroni o lacune) al suo interno potessero trovarsi in regime di confinamento quantistico. Sempre nel 1982, A. L.

Efros ed A. L. Efros [2] postularono che la variazione delle proprietà opto-elettroniche con le dimensioni (cosiddetto effetto di *quantum size*) potevano essere usati insieme alla sua composizione per controllare il colore dei vetri. Da lì in poi si aprì la strada verso lo sviluppo di metodi di sintesi o di fabbricazione in grado di realizzare e manipolare queste nanostrutture così promettenti. Negli ultimi vent'anni, la ricerca teorica e sperimentale su questi sistemi ha visto una crescita esponenziale, permettendo sia di esplorare proprietà fondamentali della materia precedentemente inaccessibili, sia di trovare applicazioni che sono diventate realtà commerciali, come il caso dei display televisivi a Qdot, o il laser a Qdot come sorgente per le telecomunicazioni.

2 Struttura dei Qdots

I Qdots sono nanostrutture di materiale semiconduttore con una banda di energia minore di quella della matrice in cui si trovano. I portatori di carica elettrica (elettroni e lacune), che vengono intrappolati al loro interno tramite iniezione elettrica o ottica, sono confinati lungo tutte e tre le direzioni dello spazio; quindi i Qdots sono strutture zero-dimensionali dal punto di vista elettronico. La scala di lunghezze su cui avviene questo confinamento è minore della lunghezza d'onda di de Broglie di tali portatori, e questo ne implica la condizione di confinamento quantistico: gli stati di energia possibili per elettroni e lacune nei dot sono completamente quantizzati e separati tra loro da differenze in energia tipicamente maggiori della loro energia termica (rappresentata dal prodotto kBT , dove kB è la costante di Boltzman e T la temperatura in gradi Kelvin; per fare un esempio, a temperatura ambiente questo fattore è pari a 26 meV). La prima importante conseguenza di ciò è che i livelli energetici (quantizzati) disponibili per elettroni e lacune possono essere ingegnerizzati modificando dimensione, forma e composizione chimica delle nanostrutture. Le proprietà ottiche di emissione o assorbimento possono essere quindi modulate tramite questi parametri strutturali (Figura 1). Il secondo effetto è che la funzione densità degli stati, che rappresenta come sono distribuiti in energia gli stati di energia disponibili per i portatori di carica, viene profondamente modificata,

con importanti implicazioni e potenzialità dal punto di vista applicativo in dispositivi optoelettronici come light emitting devices (LED), celle solari e marker biologici. Date le svariate analogie con il comportamento dei singoli atomi o delle singole molecole, i Qdots vengono spesso descritti come atomi artificiali. Basti pensare allo spettro di luminescenza che, come per gli atomi, è caratterizzato da linee spettrali distinte e molto strette.

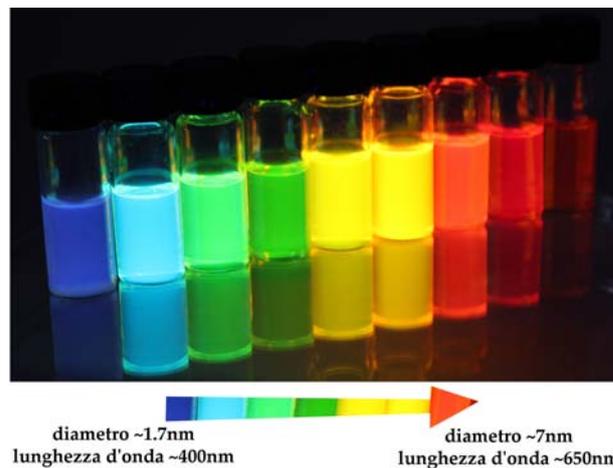


Figura 1: Fotoluminescenza al variare delle dimensioni di Qdots di CdSe eccitati da radiazione UV 350 nm e realizzati presso i laboratori del CNR-NANOTEC.

Confinamento Quantistico e Densità degli Stati

La proprietà principale dei Qdots, da cui deriva il loro nome, è il confinamento quantistico, che porta a una modifica della funzione densità degli stati vicino ai bordi di banda. Il diagramma schematico in Figura 2 mostra come evolve la funzione densità degli stati quando si riduce progressivamente la dimensionalità di un materiale semiconduttore. Se consideriamo un blocco voluminoso di materiale semiconduttore (chiamato comunemente bulk), dalle leggi della fisica statistica si ricava una funzione densità degli stati che dipende dalla radice quadrata dell'energia ($E^{1/2}$, Figura 2-a), e che quindi è una funzione continua con andamento parabolico. Se limitiamo una sola dimensione del materiale a lunghezze su scale nanometriche, dal bulk passiamo alla buca quantica (quantum well): in questo caso il movimento dei portatori di carica è limitato solo in quella direzione e la funzione densità degli

stati assume un andamento a gradino (Figura 2-b). Aumentando a due le direzioni di confinamento, si ottiene un filo quantico (quantum wire) e in queste condizioni, la funzione densità degli stati dipende da $E^{-1/2}$ (Figura 2-c). Nei Qdots il confinamento dei portatori su scala nanometrica avviene in tutte e tre le direzioni dello spazio (Figura 2-d): il risultato è che la funzione densità degli stati ha un andamento estremamente diverso. Assume infatti un comportamento tipico della funzione detta di Delta di Dirac, che assume un valore sempre nullo eccetto per determinati valori di energia, corrispondenti ai livelli energetici permessi nel sistema e, quindi, nel caso dei Qdots, quantizzati. Questo fa sì che gli stati elettronici di ogni livello energetico mostrino funzioni d'onda simili a quelle degli atomi. Le soluzioni dell'equazione d'onda di Schrödinger nei Qdots sono molto simili a quelle degli elettroni legati al nucleo di un atomo, dando così origine a picchi di emissione estremamente stretti e ben definiti. La spaziatura tra i livelli energetici disponibili all'interno delle singole bande diventa così dell'ordine di 10-100 meV.

Il confinamento quantistico risulta generalmente in un allargamento della banda proibita di energia al diminuire delle dimensioni dei Qdots. La banda proibita o band gap di un materiale semiconduttore è l'energia richiesta per creare un elettrone e una lacuna a riposo (cioè con energia cinetica nulla), ad una distanza sufficiente da rendere trascurabile la loro interazione Coulombiana. Quando un elettrone e una lacuna si avvicinano uno all'altro possono formare uno stato legato elettrone-lacuna che è detto eccitone. Questo eccitone si comporta come un atomo di idrogeno, l'unica differenza è che invece di un protone c'è una lacuna a formare il nucleo. Ovviamente, la massa di una lacuna è molto più piccola di quella di un protone, e questo influenza le soluzioni dell'equazione d'onda di Schrödinger. La distanza tra elettrone e lacuna è detta raggio di Bohr dell'eccitone (r_B). Se la massa dell'elettrone e quella della lacuna sono quelle efficaci, cioè tengono conto della struttura del semiconduttore in cui si trovano, r_B per semiconduttori bulk può essere espresso dall'equazione seguente:

$$r_B = \frac{(\hbar^2 \epsilon)}{e^2(1/m_e + 1/m_h)} \quad (1)$$

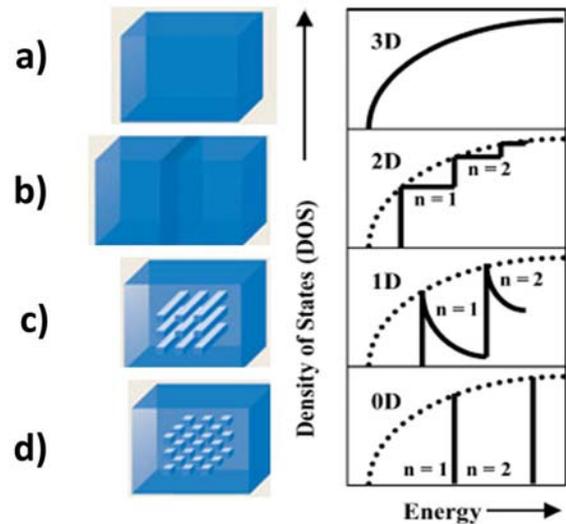


Figura 2: Evoluzione della funzione densità degli stati di energia in funzione della dimensionalità di un materiale semiconduttore: materiale bulk o 3D (a); quantum well (struttura 2D) dove il confinamento avviene in una sola direzione) (b); quantum wire (o struttura 1 D dove i portatori sono confinati in due direzioni dello spazio) (c); quantum dot (o struttura 0D), in cui la relativa funzione assume un andamento discreto, a delta di Dirac, con valori diversi da zero solo per determinate energie rappresentate dai livelli ($n=1,2,\dots$) energetici ammissibili per tali sistemi.

dove ϵ , \hbar , ed e sono, rispettivamente, la costante dielettrica ottica del materiale, la costante di Planck ridotta e la carica dell'elettrone. Se invece consideriamo un Qdot di raggio R vicino ad r_B nel materiale, il movimento di elettroni e lacune è confinato spazialmente nel dot, portando ad un aumento del band gap del dot e conseguentemente dell'energia di transizione eccitonica, con spostamento della relativa luminescenza verso lunghezze d'onda minori. Il raggio dell'eccitone di Bohr è un valore di soglia e l'effetto di confinamento diventa sempre più forte se le dimensioni dei dots si riducono ad di sotto di tale limite. Uno strumento importante per determinare le proprietà dell'eccitone in un Qdot è rappresentato dai modelli teorici che sono stati sviluppati a questo proposito. Anche questo aspetto è stato oggetto di ricerca negli ultimi due decenni, portando a modelli sempre più accurati e precisi. Il modello più semplice che permette di visualizzare cosa succede ai livelli energetici di lacune ed elettroni confinati in un dot è il modello di approssimazione della massa efficace (effective

mass approximation-EMA), basato sul concetto 'Particle-in-Box Model' che, come dice il nome, considera una particella (cioè elettrone o lacuna) all'interno di una buca di potenziale dall'altezza di barriera infinita, che corrisponde al semiconduttore/matrice all'interno del quale si trova il dot. Questo modello, pur partendo da ipotesi molto semplificate, aiuta a chiarire l'origine fisica dei livelli energetici disponibili per le transizioni dei portatori di carica. Se consideriamo una particella libera nel nostro Qdot (box), la relazione tra la sua energia E e il suo vettore d'onda k risulta:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

Il confinamento dell'eccitone in un Qdot con diametro R induce una variazione dell'energia di band gap (ΔE_g) rispetto a (2) pari a:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (3)$$

dove μ è la massa ridotta di una coppia elettrone-lacuna. Il primo termine di questa equazione fornisce una relazione tra l'energia di confinamento e il raggio (R) del Qdot, mentre il secondo termine tiene conto dell'interazione Coulombiana e mostra conseguentemente una dipendenza da R^{-1} . Da questa relazione si vede come, l'energia della transizione principale per l'eccitone nel Qdot aumenti al diminuire delle dimensioni della nanostruttura. Modelli sempre più accurati e complessi sono stati sviluppati nel tempo, come quello della combinazione lineare degli orbitali atomici/molecolari, o quello dello pseudo-potenziale, dove al posto del potenziale reale dovuto agli ioni e agli elettroni di core del materiale si considera un potenziale equivalente (pseudo-potenziale, appunto) tale da originare un comportamento simile della funzione d'onda dell'elettrone nella regione compresa tra gli ioni e lontano dal core. Il trend in continua crescita delle capacità computazionali ha portato più di recente allo sviluppo di modelli atomistici che tengono conto anche della tipologia di interfaccia tra dot e barriera circostante.

Luminescenza nei Qdots

Quando arriva sul dot uno stimolo esterno quale un fascio di fotoni ad alta energia o un campo elettrico, l'elettrone e la lacuna nel suo interno si portano ad energie superiori rispetto a quelle a riposo. L'elettrone può ricombinarsi con la lacuna e riportarsi a uno stato energetico più basso, fino a raggiungere il livello fondamentale. L'energia in eccesso che risulta da questi processi può portare all'emissione di fotoni e quindi a luminescenza, oppure può essere trasferita al reticolo cristallino del materiale. Mentre nei semiconduttori bulk la fotoluminescenza è legata direttamente al profilo parabolico delle bande di energia nello spazio del vettore d'onda, nei Qdot questo processo è significativamente più complesso, in quanto condizionato dagli effetti di confinamento quantistico sui livelli energetici in generale, e da dinamiche dei portatori di carica intrinsecamente dipendenti dalle proprietà di materiali utilizzati per realizzare i Qdot stessi. Questo ha reso lo studio di tali nanostrutture in funzione di applicazioni pratiche come dispositivi elettroluminescenti, estremamente interessante dal punto di vista scientifico, e svariati esempi possono essere descritti a riguardo. A titolo di esempio, si riporta qui il fenomeno di blinking, cioè della intermittenza casuale nella luminescenza osservata per la prima volta in Qdots colloidali di CdSe a temperatura ambiente da Nirman *et al.* [3] (vedi Figura 3). Si tratta di un effetto che compromette tutti gli utilizzi dei Qdot in dispositivi per la conversione di energia, o nei diodi, nei laser, o in applicazioni di bio-imaging ed ha pertanto stimolato intensi studi per individuarne le due principali cause. La prima è legata al fatto che la luce induce dei processi di acquisizione di carica e perdita di carica da parte del core del nanocristallo: a seguito dell'irradiazione, i Qdots elettrostaticamente neutri, rilassano dallo stato eccitato emettendo fotoni, e quindi la nanoparticella si accende. Le particelle cariche invece appaiono dark (cioè non emettono) in quanto rilassano emettendo elettroni in un processo noto come emissione Auger. Accanto a questo meccanismo, però, il blinking è stato associato anche al caricamento e alla perdita di carica degli stati trappola presenti in superficie. Se questi stati non sono occupati, possono inter-

mettere elettroni ad alta energia, impedendo loro di rilassare verso uno stato a energia minore con conseguente emissione di luce [4].

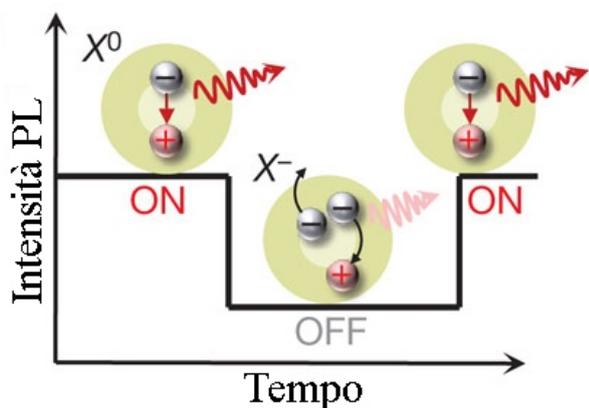


Figura 3: Descrizione schematica del meccanismo di blinking di fotoluminescenza (PL). Periodi di ON ed OFF corrispondono rispettivamente ad un Qdot in uno stato neutro (X^0) o in uno stato carico (X^-). Il modello riportato descrive un Qdot carico negativamente. Immagine adattata da [4].

3 Procedure di Fabbricazione

Per poter usufruire di queste proprietà sono necessari processi di sintesi chimica o di crescita epitassiale in grado di controllare le proprietà intrinseche di dimensione, forma, cristallinità e presenza di difetti o impurezze. Diversi sono gli approcci finora impiegati per la sintesi di Qdots. Oramai è prassi comune nella comunità scientifica distinguere tali procedure di crescita in due grandi categorie: il tipo *top-down* e il tipo *bottom-up*. La prima tipologia consiste nel partire da un materiale voluminoso e trasformarlo fino ad ottenere oggetti nanometrici, rimuovendo il materiale in eccesso. Tali processi si basano sull'utilizzo di tecniche litografiche per la definizione della geometria delle strutture da realizzare, in combinazione con processi di attacco chimico e fisico per la rimozione del materiale. Tipicamente si utilizza litografia a fascio elettronico, insieme a processi di incisione e rimozione (etching) mediante l'azione di un plasma reattivo e/o di soluzioni chimiche in fase liquida. Altre tecniche prevedono l'impiego di un fascio ionico o laser pur mantenendo lo stesso controllo selettivo delle forme e dimensioni del materiale nanostrutturato. Queste procedure presentano però

lo svantaggio di incorporare impurezze nel materiale di crescita o creare imperfezioni strutturali nella nanostruttura, e pertanto sono scarsamente utilizzate rispetto all'altro tipo di approccio. Gli approcci *bottom-up* invertono il modello alla base dei processi *top-down*. In questo caso invece di cominciare da un materiale bulk da assottigliare fino alla scala nanometrica, atomi e molecole vengono assemblati (*self-assembly*) su larga scala fino a creare nanostrutture. Tali approcci sono il nuovo paradigma nel campo della nanofabbricazione, poiché permettono di creare materiali nuovi, di dimensioni non raggiungibili con le metodologie *top-down* ed impiegando set-up di sintesi relativamente economici. Inoltre è possibile produrre materiali nanocristallini di purezza elevata o variarne intenzionalmente il drogaggio. Varie tipologie di nanostrutture sono state sintetizzate utilizzando approcci *bottom-up*. Ognuna di queste presenta proprietà chimico-fisiche, composizione e morfologie uniche. Tali approcci presuppongono una piena comprensione delle forze a corto raggio che si instaurano tra atomi e molecole, quali forze di Van-der-Waals, forze elettrostatiche e tutta una varietà di forze interatomiche ed intermolecolari. La sintesi di sistemi nanostrutturati di Qdots mediante *self-assembly* di atomi o molecole ha reso i processi *top-down* virtualmente obsoleti. Un consistente numero di diverse tecniche di *self-assembly* è stato impiegato finora per la sintesi di Qdots e questi possono essere ampiamente suddivisi in metodi chimici in fase liquida e metodi in fase vapore. Processi sol-gel, microemulsioni, decomposizione in soluzione ad alta temperatura e metodi elettrochimici sono tutti metodi che rientrano generalmente nella prima categoria. *Self-assembly* di nanostrutture mediante epitassia da fasci molecolari (MBE) anche nota come deposizione di film sottili o tecniche di sputtering rientrano invece tra quelli in fase vapore.

Processi chimici nei quali sostanze o soluzioni liquide sono mescolate e le conseguenti reazioni producono materiali solidi insolubili in un range dimensionale tra 1 e 100 nm, sono detti processi colloidali. Il materiale formatosi tenderebbe a precipitare se non fosse stabilizzato in soluzione da molecole surfattanti. Ad una miscela di sostanze solubili e insolubili è dato, appunto, il nome di colloide.

Metodi chimici in fase liquida I Qdots colloidal (CQdots) sono una classe di solidi cristallini di semiconduttore di dimensioni nanometriche rivestiti da molecole surfattanti che contribuiscono a mantenerli sospesi in soluzione. Essi rappresentano uno degli esempi più efficaci di come i materiali possono comportarsi alla nanoscala e per queste ragioni sono considerati come una piattaforma promettente su cui investire per lo sviluppo di numerose classi di dispositivi optoelettronici quali celle fotovoltaiche, fotodetectors o dispositivi emettitori di luce [5]-[7]. Mediante metodi chimici in fase liquida, è possibile crescere cristalli di semiconduttore in un normale pallone di reazione. Quando le dimensioni di tali cristalli sono dell'ordine delle decine di nm, la loro energia di bandgap diventa dipendente dalla dimensione, in tal modo permettendo una modulazione delle loro proprietà chimico-fisiche quali ad esempio assorbimento o emissione ottica semplicemente variando una o più dimensioni. Louis Brus è stato il primo a mostrare che quando il raggio del cristallo diventa inferiore al raggio dell'eccitone di Bohr del materiale bulk, l'energia di confinamento dell'eccitone modifica l'energia del bandgap [8]. L'incredibile potere di modulare le proprietà ottiche (e non solo) di un materiale semplicemente cambiandone le dimensioni in aggiunta ai vantaggi legati ai metodi di sintesi in fase liquida, ovvero la processabilità delle nanoparticelle risultanti, sono alla base delle enormi potenzialità dei CQdots nel settore della tecnologia dell'illuminazione a stato solido, per i display o per applicazioni in campo biologico. CQdots di semiconduttore possono essere preparati in mezzi acquosi usando agenti stabilizzanti, con procedure simili a quelle usate per la sintesi di nanoparticelle di oro. Questi approcci, tuttavia, danno nanocristalli molto difettosi e con dimensioni non omogenee tra loro. Più recentemente, sono state riportate procedure per la sintesi di CQdots di alta qualità, uniformi in dimensione e con strutture cristalline prive di difetti, preparati principalmente mediante approcci ad alta temperatura che prevedono l'utilizzo di surfattanti specifici (il cosiddetto metodo *hot-injection*). I processi in fase liquida generalmente si basano sulla precipitazione, favorita da una serie di parametri chimico-fisici, del nanomateriale solido in soluzione. Il processo di precipitazione

del solido principalmente coinvolge: una rapida fase di nucleazione del materiale solido seguito da una lenta fase di crescita [9]. A sua volta la nucleazione può essere classificata in i) omogenea, ii) eterogenea e iii) nucleazione secondaria. Considerata la forte dipendenza delle proprietà chimico-fisiche dagli aspetti morfologici, un fattore critico nella sintesi di CQdots risiede nella necessità di governare appieno la dimensione ed eventualmente la forma dei cristalli. Questo richiede la comprensione e il controllo dei processi chiave di nucleazione e crescita. La nucleazione omogenea si realizza quando, senza l'intervento di una interfaccia liquido-solido pre-esistente (i.e. cristalli pre-esistenti in soluzione), atomi o molecole di soluto si combinano (self-assembly) per formare piccoli semi (nuclei) fino a raggiungere una dimensione critica. Sono necessarie a tale scopo condizioni termodinamiche favorevoli. Una soluzione sovrassatura di specie reattive è un sistema altamente instabile, poiché esso rappresenta una condizione in cui le specie chimiche presenti non sono più stabili nella fase liquida a quelle alte concentrazioni, per cui precipitano per formare una nuova fase. Alla variazione di energia libera ΔG associata alla formazione dei nuclei contribuiscono due termini. Un primo termine è dato dall'energia libera che il sistema guadagna dalla formazione di una nuova fase, che dipende dal suo volume (dove le specie chimiche sono più stabili che in soluzione). Un secondo termine è rappresentato invece dall'energia libera che il sistema deve spendere per creare una nuova interfaccia (tra la nuova fase e quella pre-esistente in soluzione). Quest'ultimo è perciò associato ad una energia interfacciale e dipenderà pertanto da un fattore di superficie. Quindi, in un modello semplificato di nucleo sferico, ΔG può essere espresso nel modo seguente:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (4)$$

in una forma più esplicita:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

dove r rappresenta il raggio dei nuclei, Δg_V l'energia libera di formazione di una nuova fase per unità di volume e γ la tensione interfacciale per unità di area. La formazione della nuova fase sarà un evento spontaneo se il termine di

volume è maggiore in valore assoluto al termine di superficie. In altre parole, quando il ΔG (equazione 4) è negativo, la nucleazione avverrà spontaneamente (seguendo la convenzione del segno di ΔG per un processo spontaneo). In Figura 4 si riporta la dipendenza dal raggio di entrambe i termini e del ΔG totale. E' possibile identificare un punto in cui il ΔG è massimo. Tale valore può essere considerato come la barriera di energia che il sistema deve superare per poter dar avvio alla nucleazione, mentre il raggio corrispondente a questo valore è indicato come raggio critico. Questa dimensione può essere determinata derivando (rispetto al raggio) l'equazione 5 ed eguagliandola a zero:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{3\Delta G_V} \text{ ed } r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (6)$$

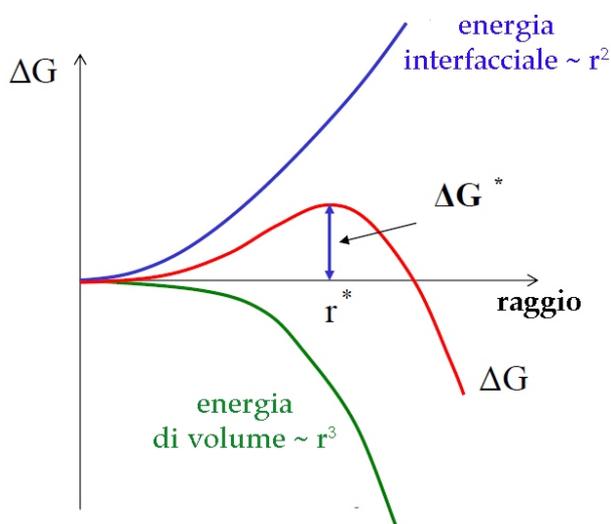


Figura 4: *Differenti contributi all'energia libera totale ΔG .*

La barriera energetica ΔG^* rappresenta l'energia di attivazione per la nucleazione e può essere compresa nel modo seguente: un nucleo che è appena più grande del raggio critico r^* , crescendo ulteriormente diminuirà l'energia libera totale della sua formazione. Questo si traduce nel concetto che qualsiasi nucleo che avrà dimensioni oltre il raggio critico, avrà buone probabilità di crescere sempre di più durante la reazione. Al contrario, un nucleo che ha dimensioni inferiori al raggio critico, si ri-solubilizzerà poiché in tal modo diminuirà l'energia libera di formazione. Il raggio critico dipende inoltre da una serie di parametri coinvolti nella sintesi dei nanocristalli, i più importanti dei quali sono la concentra-

zione delle specie reattive in soluzione e la temperatura [10]. La nucleazione eterogenea, d'altro canto, prende luogo sulla superficie di una fase condensata preesistente. E' intuitivo che tale processo sia energeticamente favorito rispetto alla nucleazione omogenea, poiché in generale il sistema non dovrà spendere energia per formare una nuova fase solida dal nulla. Particelle potranno nucleare su un supporto solido già esistente in soluzione quali semi cristallini di un altro materiale, impurezze solide, difetti reticolari, dislocazioni, bordi di grano, o molto spesso, sulle pareti stesse del contenitore. Il motivo è da associare al fatto che la creazione del nucleo distrugge parte del difetto preesistente, rilasciando così la sua energia ed abbassando quindi la barriera di attivazione. In termini chimici il processo trova una equivalenza nella catalisi eterogenea, nella quale la presenza del catalizzatore agisce nel senso di abbassare l'energia di attivazione. La nucleazione eterogenea è anche alla base della epitassia. La barriera di attivazione in tal caso dipenderà dalla energia di attivazione omogenea riscalata per un fattore di forma secondo la relazione:

$$\Delta G_{etero}^* = S(\theta) \cdot \Delta G_{omo}^* \quad (7)$$

Il fattore di forma $S(\theta)$ dipenderà dall'angolo di contatto (interfaccia) tra le due fasi solide, ovvero tra quella originaria e quella che si sta formando su di essa. Minore è l'angolo di contatto (cioè grande bagnabilità della seconda fase sulla prima), più piccolo sarà il valore del fattore di forma, e maggiore sarà invece il guadagno in energia di attivazione che si otterrà per la nucleazione eterogenea [11],[12]. La nucleazione eterogenea è alla base della sintesi di eterostrutture, ovvero nanocristalli costituiti da due o più domini nanodimensionati uniti almeno su una faccetta cristallina (vedi Figura 5).

La sintesi in fase liquida di tali sistemi multicomponente prevede un meccanismo a due fasi, ovvero la nucleazione omogenea e la crescita di un primo materiale che successivamente fungerà da seme per la nucleazione eterogenea, e quindi per la crescita, di un secondo materiale. Indipendentemente dalla tecnica di sintesi, tale procedura può essere realizzata in un unico processo sintetico o in due processi separati. Il secondo

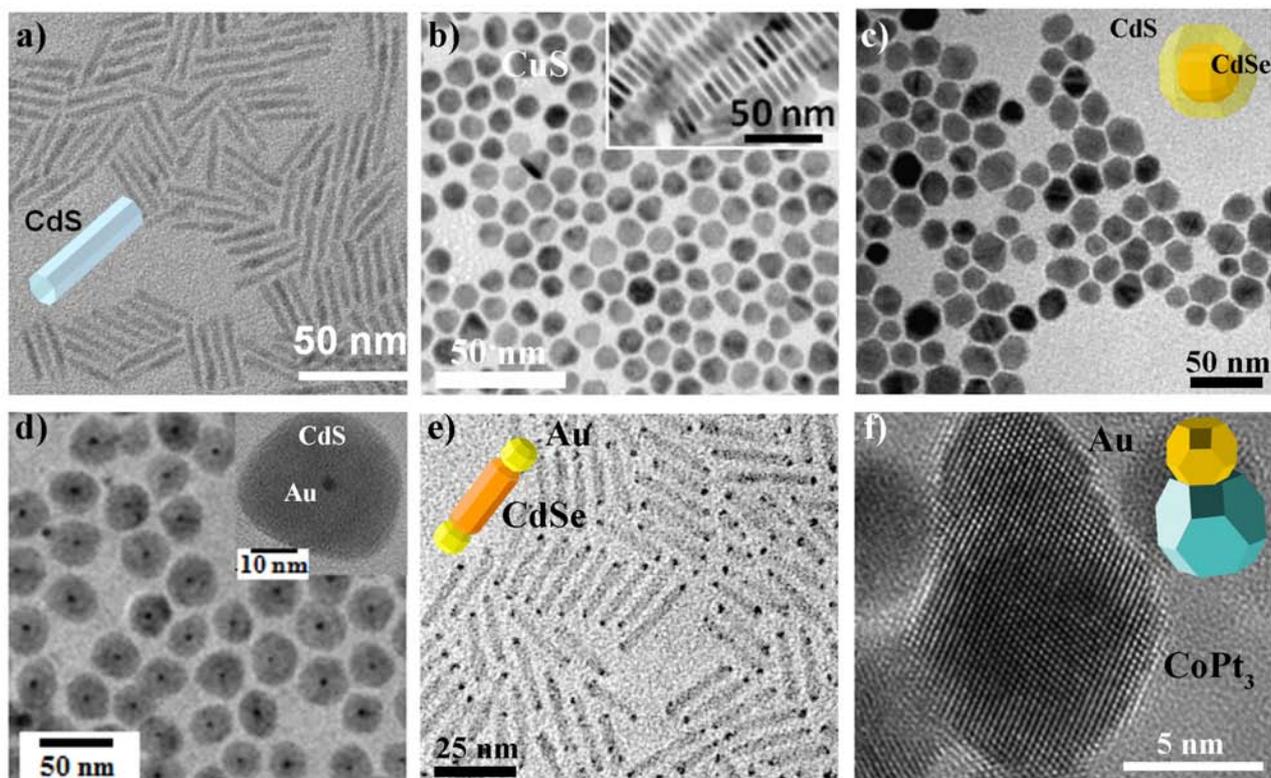


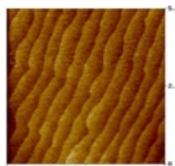
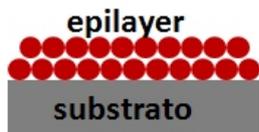
Figura 5: Immagini di nanocristalli a singolo materiale ed eterostrutture, ottenute mediante analisi in microscopia elettronica a trasmissione. Oltre a Qdots sferici core/shell (c), il panel mostra nanoarchitetture di forme differenti. Immagini tratte rispettivamente dai seguenti riferimenti: (a) [15] (b) [16] (c) [17] (d) [18] (e) [15] (f) [19].

materiale potrà ricoprire in modo omogeneo il primo formando una shell uniforme, nel caso di una completa bagnabilità (significativamente influenzata dai surfattanti superficiali) tra i due sistemi, oppure sviluppando regioni separate su una o più faccette del seme (vedi Figura 6).

Si potranno realizzare quindi eterostrutture core-shell (nel primo caso) o sistemi multi-decorati che espongono una o più segregazione di fasi (nel secondo). La nucleazione è seguita dalla fase di crescita, ovvero le specie non reagite rimaste in soluzione si aggiungono in maniera selettiva ai nuclei precedentemente formati [13]. Allo scopo di compensare gli elevati rapporti superficie-volume esistenti nei CQdots, molecole surfattanti come rivestimento delle superfici dei nanocristalli sono utilizzate nella maggior parte degli approcci sintetici. Questi ligandi sono costituiti da molecole tensioattive con una lunga catena idrocarburica apolare (C12 ÷ C18) ed una testa idrofila polare. In genere i surfattanti più utilizzati sono: acidi carbossilici, ammine, fosfine e tioli. Questi sono in grado di modulare la reattività dei vari precursori molecolari, influenzando in maniera significativa gli

step di nucleazione e crescita [14]. In aggiunta la fase cristallina, la morfologia e le proprietà ottiche dei CQdots sono condizionate dalla scelta dei surfattanti di sintesi. La scelta è guidata e determinata dalla chimica di coordinazione dettata dalla superficie dei nanocristalli. Molte strategie a basso costo e di alta qualità produttiva sono possibili per la sintesi di nanoparticelle di forma e dimensione controllata. Allo scopo di evitare nucleazioni secondarie, mentre è in corso la crescita del nanomateriale, il concetto chiave alla base dei diversi meccanismi di sintesi è la netta separazione tra gli step di nucleazione e quello di crescita. Questa è pienamente realizzata nella maggior parte dei processi di sintesi attualmente impiegati quali: decomposizione termica realizzata mediante aggiunta del precursore già a caldo (*hot-injection*) o per riscaldamento da temperatura ambiente (*heating-up*), metodi sol-gel, micelle, sintesi idrotermica, etc. Il metodo *hot-injection* prevede l'iniezione ad alte temperature (200-350°C), dei precursori di reazione, organici od inorganici, nella miscela di reazione contenente un solvente organico ed uno o più surfattanti. Secondo tale approccio, la temperatura

Frank-van der Merwe



Volmer-Weber



Stranski-Krastanov

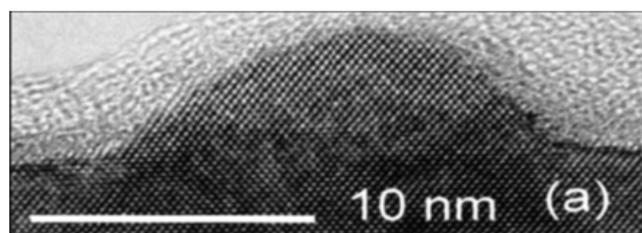
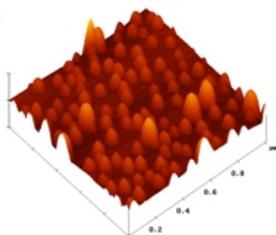


Figura 6: Possibili deposizioni eterogenee di un secondo materiale (in rosso) su un materiale preesistente (substrato, in grigio). Il modello Frank van der Merwe prevede una crescita per strati atomici successivi che si manifestano in terrazzamenti sulla superficie. Il modello Volmer-Weber, caratterizzato dalla non bagnabilità del substrato da parte dello strato depositato, evolve a isole, come delle gocce d'acqua su una superficie. L'ultimo regime è quello Stranski-Krastanov, dove lo strato dapprima bagna il substrato crescendo in modo planare e poi evolve in una nanostruttura tridimensionale a causa dell'elevata energia interna accumulata. In alto a destra si può vedere il sistema di Epitassia da Fascio Molecolare dei laboratori CNR-Nanotec, mentre in basso a destra un'immagine di un quantum dot di InAs in matrice di GaAs acquisita in sezione con un microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione.

d'iniezione è un fattore critico, poiché regola la decomposizione dei precursori molecolari. Fra i semiconduttori più comuni e studiati con tale metodo ci sono quelli del tipo II-VI (e.g., ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe e HgS) e quelli del tipo III-V (e.g., GaAs, InP e InAs). Processi *sol-gel* sono anch'essi stati ampiamente usati per diversi anni per la sintesi di CQdots [20],[21]. Un sol è una dispersione colloidale liquida nella quale le particelle disperse hanno le dimensioni tra 1 e 100 nm, mentre un gel è una struttura formata da una rete continua di particelle legate tra loro. In un tipico esperimento, il precursore metallico solubilizzato in un mezzo acido o basico idrolizza e condensa per formare il sol, questo è seguito dalla sua polimerizzazione per formare un network (gel). Tale approccio non permette un grande controllo nella distribuzione delle dimensioni e della qualità cristallina delle nanoparticelle sintetizzate. Anche i metodi *idrotermici*, basati sulla cristallizzazione di sali inorganici da una soluzio-

ne acquosa a pressione e temperatura controllata, hanno avuto un ruolo importante nella produzione di CQdots. Variazioni di pressione, temperatura e tempi di reazione influenzano forma e dimensioni delle nanoparticelle. La solubilità di tali composti inorganici tipicamente diminuisce riducendo la temperatura e/o la pressione [22].

Metodi in fase vapore Tali metodi consistono principalmente nell'utilizzo di tecniche epitassiali alla base dei processi di realizzazione di tutti i dispositivi a semiconduttore, che nel caso dei Qdots vengono opportunamente manipolate verso una crescita auto-organizzata. Fin dagli inizi del secolo scorso, erano stati osservati processi di crescita di film sottili mal riusciti in quanto caratterizzati da ondulazioni ed elevata rugosità superficiale. Solo negli anni '90 si comprese che tali morfologie erano il mezzo per ridurre lo stress accumulato nella deposizione del film e, se opportunamente controllate, pote-

vano portare alla realizzazione di array uniformi di nanostrutture otticamente attive. La crescita auto-organizzata può essere causata da differenze nelle cinetiche di trasporto e di incorporazione per specie differenti, da effetti di segregazione indotti da strain o, come accade per la crescita in regime Stranski-Krastanov (SK), da transizioni morfologiche indotte direttamente dallo strain, cioè dalla deformazione elastica del reticolo cristallino. In generale, la formazione di interfacce inorganiche multilayer realizzate mediante tecniche di crescita in fase vapore o di eterostrutture prodotte con metodi chimici in fase liquida può essere interpretata termodinamicamente. Quando un secondo materiale (qui indicato con "2") deve crescere su un primo materiale preesistente (qui indicato con "1"), il segno del ΔG_S , ovvero la variazione dell'energia libera superficiale, determinerà la modalità di crescita:

$$\Delta G_S = \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_{1,2} \quad (8)$$

dove γ_1 e γ_2 rappresentano le energie superficiali associate coi rispettivi materiali, mentre $\gamma_{1,2}$ rappresenta l'energia interfacciale tra i due. Se il materiale 2 espone più basse energie superficiali ($\gamma_2 < \gamma_1$) e/o possiede un mismatch reticolare con 1 alquanto basso ($\gamma_{1,2}$ piccolo), allora la deposizione sarà uniforme ed omogenea ($\Delta G > 0$, regime Frank-van der Merwe, Figura 6a). Al contrario se il materiale 2 espone energie superficiali più grandi ($\gamma_2 > \gamma_1$) e/o possiede parametri reticolari ben diversi da 1 ($\gamma_{1,2}$ grande), allora questi crescerà sul materiale 1 formando domini isolati in modo da minimizzare l'energia interfacciale ($\Delta G_S < 0$, regime Volmer-Weber, Figura 6b). Una ulteriore possibilità può riguardare la crescita a due stadi in regime Stranski-Krastanov (Figura 6c). In questo caso il materiale 2 inizialmente cresce rivestendo omogeneamente 1 ($\Delta G_S > 0$), ma aumentando lo spessore si intensifica lo strain interfacciale per cui, raggiunta una soglia critica di spessore, il materiale 2 segrega cominciando a formare piccole isole ($\Delta G_S < 0$) [23]. La crescita Stranski-Krastanov è tipica di sistemi come InGaAs/GaAs o InSb/GaSb, entrambi caratterizzati da un mismatch reticolare superiore al 6%. La tecnica di epitassia da fasci molecolari (Molecular Beam Epitaxy-MBE) rappresenta uno degli approcci maggiormente

in uso per la deposizione di composti o leghe nanostrutturati in condizioni di ultra alto vuoto ($\sim 10^{-10}$ Torr). Un fascio di atomi o molecole è originato per evaporazione. Il fascio può essere formato da solidi (i.e. Ga ed As elementare sono impiegati per la crescita di Qdots di GaAs) od una combinazione di solidi e gas (i.e. AsH_3 , PH_3 o metallorganici quali tri-metil- o tri-etil-gallio). La tecnica MBE (Figura 6) è stata utilizzata per autoassemblare Qdots di semiconduttore III-V [24], e II-VI [25], sfruttando mismatch elevati (6-7%) in modo da favorire un regime Stranski-Krastanov.

4 Applicazioni

Display a Qdots

Fino a pochissimi anni fa, la maggior parte dei monitor per computer e TV utilizzavano display a cristalli liquidi (LCD) caratterizzati da elevati consumi di potenza elettrica. Un'alternativa a questa tecnologia sono stati i display a diodi ad emissione di luce basati su semiconduttori organici (OLED - Organic Light Emitting Diode), molto più luminosi ed efficienti dal punto di vista energetico. I costi elevati e i limitati tempi di vita di questi dispositivi ne restringevano però l'utilizzo a sistemi di piccole dimensioni. In questo campo applicativo l'utilizzo dei Qdots presentava potenzialità rilevanti come un consumo di potenza fino a cinque volte inferiore rispetto ai sistemi LCD, luminosità e tempi di vita superiori a quelli degli schermi OLED, e costi di produzione decisamente inferiori. Nel 2011, i ricercatori della Samsung Electronics hanno dimostrato il primo display full-color basato su tecnologia a Qdot [26]. In questo prototipo, una soluzione di Qdots veniva distribuita su un substrato di silicio. I Qdots usati corrispondevano a diverse combinazioni core/shell/shell di CdSe/CdS/ZnS, ingegnerizzate per ottenere i tre colori primari, rosso, verde e blu. Il solvente veniva fatto evaporare e successivamente, uno stampo in plastica modellato in modo da esibire sulla superficie un array a strisce, veniva compresso sul substrato. Di seguito, lo stampo veniva staccato dal substrato, rimuovendo con sé i Qdots trasferiti sulle strisce, per poi farlo aderire su un substrato desiderato, in vetro o plastica. In tal modo risultava possibile trasferire strisce di Qdo-

ts sul substrato di destinazione. In un display a colori, ogni pixel contiene dei subpixel dei colori fondamentali, rosso, verde e blu. Questi colori sono combinati in intensità variabili per produrre milioni di colori. Usando ripetutamente la tecnica di stampaggio proposta, si può creare un pattern ripetuto di strisce rosse, verdi e blu. Le strisce venivano trasferite direttamente su un array di transistor a film sottili di ossido amorfo di Hf, In o Zn, che consentono di avere correnti più elevate e stabili dei convenzionali transistor in silicio amorfo. Il display risultante mostrava così subpixel larghi $50\ \mu\text{m}$ e lunghi $100\ \mu\text{m}$, abbastanza piccoli da poter essere impiegati negli schermi dei cellulari. Dopo qualche anno, nel 2013, i primi display combinati con LCD e Qdots, in cui il ruolo di questi ultimi è di migliorare la resa cromatica del dispositivo agendo essenzialmente come dei filtri, sono stati commercializzati da Sony e, ad oggi, diverse sono le compagnie che ne hanno avviato la produzione. Le attuali stime di mercato per dispositivi e componenti a Qdots per i prossimi anni sono altissime, con previsione per la domanda di questi nuovi materiali a livelli di diverse tonnellate. Questa tipologia di applicazione è quella per cui si prevede il principale mercato, anche se ancora molto lavoro deve essere fatto rispetto alla resa dei processi e alla durata dei sistemi realizzati per sostituire completamente le tecnologie esistenti.



Figura 7: Prototipo di display a colori basato sulla combinazione di Qdots di diversi colori e transistor a film sottili di ossido di Hf, In e Zn.

Laser a Qdot per telecomunicazioni

I Qdots stanno anche emergendo come materiale promettente per altri tipi di dispositivi nel campo delle telecomunicazioni. Una delle più recenti e importanti innovazioni scientifiche e tecnologiche che hanno interessato il campo della fotonica è stato il laser a Qdot, dove le nanostrutture di materiale semiconduttore sono usate come mezzo attivo di guadagno nella tipica giunzione tra semiconduttori p ed n che costituisce un laser. Fin dalla sua prima teorizzazione da parte di Arakawa e Sakaki, nel 1982 [1], questo tipo di dispositivo ha infatti stimolato un ampio filone di ricerca, volto, da un lato, alla comprensione e determinazione delle proprietà elettroniche di queste strutture, e, dall'altro, alla definizione e ottimizzazione dei processi tecnologici necessari per la loro fabbricazione. Effettivamente, i numerosi vantaggi introdotti dall'utilizzo dei Qdots come mezzo attivo per un laser a semiconduttore rispetto alle più tradizionali quantum well, sono controbilanciati dalla maggiore complessità dei fenomeni fisici che si verificano nelle nanostrutture e dalle oggettive difficoltà tecnologiche che ne hanno a lungo impedito la realizzazione pratica. Le proprietà dei livelli energetici per elettroni e lacune nei Qdots descritte nei paragrafi iniziali di questi lavori si traducono, se trasferite a un dispositivo laser, in una serie di prestazioni migliorate rispetto a un dispositivo classico bidimensionale, a quantum well. L'effetto più importante si può osservare dallo spettro di guadagno di questo materiale in funzione dell'energia, che risulta essere molto alto (fino a $1.5 \cdot 10^6\ \text{cm}^{-1}$), simmetrico ed estremamente stretto ($0.15\ \text{meV}$ per un singolo dot). Questo, a sua volta, si traduce in un aumento del guadagno differenziale e della temperatura caratteristica, in una riduzione della densità di corrente di soglia (fino a pochi A/cm^2) e nella soppressione dell' indesiderato effetto chirp, che porta alla modulazione della lunghezza d'onda di lasing per effetto della corrente iniettata. La possibilità di ingegnerizzare la lunghezza d'onda di emissione del dispositivo tramite una opportuna progettazione delle dimensioni, della forma e della composizione dei suddetti dot ha permesso inoltre di accedere a range spettrali che non erano accessibili con altri sistemi. Proprio in questo contesto, è diventata

sempre più stringente l'esigenza di sorgenti laser per sistemi telecom a 1.3 μm o 1.55 μm , dove la trasmissione dei dati in fibra ottica è al massimo della sua efficienza. I Qdots di InGaAs in matrice di GaAs hanno permesso di accedere a questa lunghezza d'onda, in precedenza limitata dalla scarsità di materiali semiconduttori aventi banda proibita in questa regione spettrale e accordabili reticolarmente a un substrato di utilizzo comune in optoelettronica, come GaAs o InP. A fronte delle migliori prestazioni del dispositivo e della maggiore libertà di progettazione, il laser a Qdots ha presentato delle problematiche tecnologiche non indifferenti, insite soprattutto nella realizzazione di un array di nanostrutture con un elevato grado di uniformità nella forma, dimensione e composizione, e con densità elevate. Le eventuali disuniformità tra i dot di uno stesso piano causano un allargamento dello spettro di luminescenza del materiale e quindi del suo spettro di guadagno. Inoltre, i Qdots rappresentano sempre un ricoprimento parziale della superficie su cui vengono realizzati, per cui il loro alto valore di guadagno di materiale deve essere corretto da un opportuno coefficiente di ricoprimento per avere il corrispondente guadagno modale. In numeri, considerati un array di dot con densità dell'ordine di $10^{10} \text{dot}/\text{cm}^2$ di dimensioni medie 7 nm, se partiamo da un guadagno di saturazione del materiale di 10^5cm^{-1} arriviamo a 10cm^{-1} come guadagno modale. Da qui l'importanza di controllare la densità delle nanostrutture e portarla a valori più alti possibile, insieme ad un elevato grado di uniformità, sempre mantenendo elevati standard qualitativi del materiale. A questo scopo sono risultate particolarmente efficienti le tecniche di crescita epitassiale, nella forma dell'epitassia da fascio molecolare MBE e della deposizione chimica da fase vapore metallorganica (Metal organic chemical vapor deposition-MOCVD).

Qdots in bioimaging applications: FRET

Una intensa attività di ricerca si è di recente focalizzata verso l'utilizzo delle singolari proprietà ottiche tipiche dei Qdots per usi nel campo dell'imaging biologico [27],[28]. Finora, il bioimaging ha concentrato la maggior parte dei suoi sforzi sui tradizionali coloranti organici, anche se tutta

una serie di punti deboli sono associati al loro impiego. Ad esempio è ben noto: i) il fenomeno dell'auto-fluorescenza, nella regione del visibile, della cellula, come conseguenza degli effetti di assorbimento e di scattering che hanno l'emoglobina e l'acqua, la quale tende a mascherare il segnale di diversi coloranti organici; ii) i coloranti organici sono piuttosto instabili sotto fotirraggiamento con conseguenti brevi tempi di osservazione; iii) presentano una stretta finestra di eccitazione, che rende difficoltosa l'eccitazione contemporanea di diversi coloranti; iv) sono fortemente sensibili alle condizioni esterne, particolarmente alle variazioni di pH; infine v) hanno uno spettro di emissione piuttosto slargato. Quest'ultima caratteristica crea sovrapposizioni tra diversi canali di fotorivelazione rendendo così difficile la quantificazione di ognuno di essi. D'altro canto i Qdots rivestono un grande interesse in campo bio, per una serie di ragioni quali: i) coefficienti di estinzione estremamente alti; ii) elevata efficienza di luminescenza; iii) scarsa tendenza al photo-bleaching; iv) emissione ed assorbimento modulabili con le dimensioni; v) larghissimi spettri di assorbimento contrapposti a stretti picchi di emissione (20-30 nm); vi) possibilità d'impiego di diverse famiglie di Qdots contemporaneamente senza impedimenti di reciproca interferenza; vii) presentano una tossicità inferiore a quella di un classico colorante organico; viii) possono essere funzionalizzati con differenti specie bio-attive e bio-compatibili. Infine l'utilizzo di Qdots che emettono nella regione del vicino-IR (NIR), ix) permette di evitare la sovrapposizione della loro luminescenza con l'autofluorescenza della cellula. Tra i materiali nanostrutturati, l'emissione di colori basata sui Qdots e modulabile con le dimensioni, rappresenta l'opzione che gode delle maggiori potenzialità per lo sviluppo di approcci di bio-etichettatura multicolore. Ed in particolare, Qdots colloidali di CdSe sono i materiali maggiormente investigati per studi di imaging e diagnosi in vivo ed in vitro, in alternativa ai coloranti organici. Come già sopra descritto, i vari approcci sintetici in fase liquida fanno sì che tali specie mantengano un layer di surfattanti adsorbito sulla superficie che ne favorisce la processabilità in soluzione. I ligandi usati in fase di sintesi possono quindi essere scambiati successivamente per cambiarne le

proprietà di solubilità, influenzare e controllare approcci diversi di deposizione, oppure accelerare l'interazione tra i vari CQdots in modo da favorire la formazione di film omogenei. Inoltre, a causa del core inorganico di semiconduttore, i CQdots sono estremamente più resistenti alla degradazione causata da photo-bleaching rispetto ad un qualsiasi colorante. Questa stabilità può essere ulteriormente intensificata, rivestendo i core con una shell di materiale inorganico di più grande band gap. Diverse sono le tecniche di bioimaging, ognuna delle quali sfrutta una delle diverse proprietà dei Qdots: *i*) stretta e modulabile fluorescenza che va dall'UV al NIR; *ii*) trasferimento di energia per risonanza (Förster Resonance Energy Transfer-FRET), che consiste in un trasferimento di energia tra fluorofori; *iii*) spettroscopia Raman amplificata da superfici; *iv*) radio opacità, proprietà paramagnetiche e/o utilizzo come agenti di contrasto. Tra queste vogliamo soffermarci sull'impiego di CQdots in combinazione con il trasferimento di energia per risonanza (FRET) come sistema nanosensore. Il FRET consiste nel trasferimento di energia elettronica da un cromoforo donore ad uno accettore [29]. Tale trasferimento si realizza tra interazioni intermolecolari dipolo-dipolo su distanze tra 1 e 10 nm rendendo tale tecnica un mezzo ideale per determinare ad esempio distanze tra biomolecole, o per rivelare la presenza e l'interazione tra due fluorofori, o come segnale di conferma che un farmaco ha raggiunto il suo target. CQdots sono solitamente usati come sorgenti di elettroni (donori) in interazioni FRET, poiché variazioni della intensità di emissione possono essere facilmente quantificate in presenza di molecole che tendono ad accettare elettroni (accettrici). In base alla teoria di Förster, la velocità di trasferimento di energia dipende dalla sovrapposizione spettrale tra l'emissione del donore e l'assorbimento dell'accettore e dalla disposizione spaziale donore-accettore. *Mattoussi* e collaboratori hanno investigato il trasferimento di energia tra CQdots donori e molecole organiche accettrici [30]. Essi riportano un complesso costituito da una proteina capace di legare il maltosio (Maltose Binding Protein-MBP) covalentemente legata ad un fluoroforo organico (cianina, accettore). Tale complesso viene immobilizzato sulla superficie di CQdots core/shell di CdSe/ZnS solubili

in acqua. L'immobilizzazione è guidata sia da interazioni elettrostatiche tra MBP e la superficie dei nanocristalli, sia dalla coordinazione con i cationi metallici superficiali dei CQdots. Si è notato che, aumentando la frazione di maltosio in soluzione, l'emissione del colorante incrementava, mentre quella del CQdots diminuiva. In aggiunta, l'intensità di emissione da parte della proteina MBP etichettata con fluoroforo risultava dipendente dal colore emesso dal CQdot, ovvero dalla dimensione di questi e dalla sovrapposizione spettrale. *Mattoussi* e collaboratori hanno anche studiato CQdots come accettori in un processo FRET. Analogamente, *Zhang* e collaboratori utilizzarono singoli CQdots core-shell di CdSe-ZnS coniugati a sonde di DNA per investigare parti di DNA implicate in malattie genetiche [31]. Essi misero a punto un sistema a tre elementi (vedi Figura 8) basato rispettivamente su: 1) un frammento di DNA a singola catena etichettato con una molecola di biotina (sonda di cattura), capace di legare 2) un CQdot funzionalizzato in superficie con streptavidina. La streptavidina è una proteina tetramerica (60KDa) con un'altissima affinità per la biotina ($K_a=10^{15} M^{-1}$); la loro interazione biologica è il più forte legame di tipo non covalente che si conosca. 3) Un terzo elemento del sistema è costituito da un altro frammento di DNA a singola catena etichettato con un fluoroforo (sonda reporter). In presenza di un DNA target, le due sonde gli si legano in maniera complementare in tal modo portando in prossimità il CQd donore ed il fluoroforo accettore. In questo caso il CQdot trasferisce non-radiativamente energia all'accettore e questi emette un fotone: l'emissione conferma la presenza del DNA target. In assenza dell'accettore, l'efficienza FRET diventa zero, poiché tutta la fluorescenza sarebbe ascrivibile unicamente al donore.

5 Conclusioni

Negli ultimi anni, la ricerca orientata alla crescita di Qdots epitassiali e colloidali ed allo studio delle loro proprietà chimico-fisiche, ha fatto enormi passi in avanti, evolvendo da semplici studi pionieristici ad impieghi estremamente innovativi in campo opto-elettronico o all'ottenimento di accresciute performance in campo dispositivo. Lo sviluppo di metodi di sintesi ormai

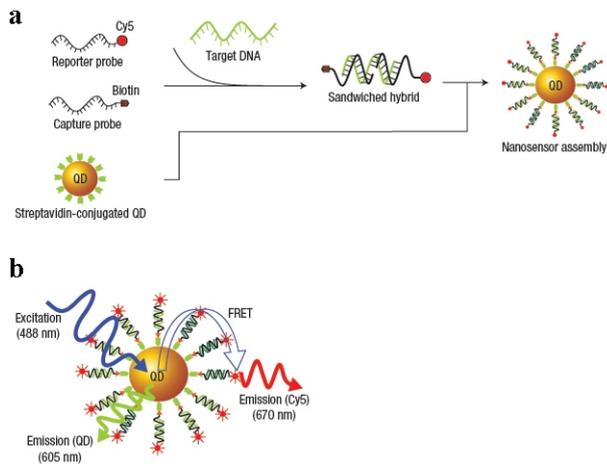


Figura 8: (a) Rappresentazione schematica di un nanosensore in presenza di un DNA target, basato su meccanismo FRET. (b) Luminescenza del fluoroforo accettore mediante meccanismo FRET, in seguito ad eccitazione del Qdot donore. Immagine adattata da [31].

ben consolidati ha permesso di poter disporre di una vasta gamma di proprietà derivanti dalla ingegnerizzazione del band-gap di questi materiali, ottenuta spesso tramite semplici procedure quali ad esempio approcci chimici in fase liquida. La forza di tali concetti è stata ben espressa e provata in applicazioni optoelettroniche che stanno rivoluzionando il nostro modo di vivere e di comunicare, quali dispositivi elettroluminescenti per illuminazione e display, laser o dispositivi fotovoltaici, o biosensori e strumenti per bio-imaging. Tuttavia, nonostante la mole di conoscenze sviluppate, diversi sono i meccanismi fondamentali la cui comprensione risulta piuttosto incompleta. Questo si traduce ad esempio, in differenze nelle prestazioni di un dispositivo pur utilizzando materiali apparentemente simili. Non di rado tali fattori limitanti derivano da fenomeni di "intrappolamento" dei portatori di carica (elettroni e lacune), a cui contribuiscono difetti strutturali del materiale, ma principalmente gli atomi presenti in superficie non opportunamente "passivati", ovvero non impegnati in un legame chimico con un altro materiale o con una molecola surfattante. In questi casi orbitali vuoti o cariche in eccesso (a seconda che si tratti di un catione od anione) sono offerte dalle smisurate superfici che quindi interagiranno con le cariche foto/elettricamente generate. Nuove architetture basate su sistemi multi-materiale e l'evoluzione di alcune tra le tecniche di crescita descritte

stanno contribuendo in maniera significativa al miglioramento delle interfacce risultanti ed al raggiungimento di un accurato controllo della cristallinità del materiale. C'è ancora tanto spazio, quindi, nell'infinitamente piccolo universo dei quantum dot rivelato dalle nanotecnologie, per migliorarne l'efficienza, sviluppare tecniche di fabbricazione applicabili su scale sempre più elevate, utilizzare nuovi materiali e nuove configurazioni, comprenderne i tempi di vita e l'interazione con l'organismo umano, e rispondere a tutte le domande che la comunità scientifica e tecnologica ha ancora su questa tematica così giovane eppure così tanto versatile della ricerca.



- [1] Y. ARAKAWA AND H. SAKAKI: "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current", *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 939.
- [2] A.L. EFROS AND A.L. EFROS: "Interband absorption of light in a semiconductor sphere", *Sov. Phys. Semicond.* **16** (1982) 772.
- [3] M. NIRMAL, B.O. DABBOUSI, M. G. BAWENDI, J.J. MACKLIN, J.K. TRAUTMAN, T.D. HARRIS AND L.E. BRUS: "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals", *Mater. Chem. Phys. Nature* **383** (1996) 802.
- [4] C. GALLAND, Y. GHOSH, A. STEINBRÜCK, M. SYKORA, J.A. HOLLINGSWORTH, V.I. KLIMOV AND H. HTOON: "Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots", *Nature* **479** (2011) 203.
- [5] G. KONSTANTATOS, I. HOWARD, A. FISCHER, S. HOOGLAND, J. CLIFFORD, E. KLEM, L. LEVINA AND E.H. SARGENT: "Ultra-sensitive solution-cast quantum dot photodetectors", *Nature* **442** (2006) 180.
- [6] S. KEULEYAN, E. LHUILLIER, V. BRAJUSKOVIC AND P. GUYOT-SIONNEST: "Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors", *Nat. Photon.* **5** (2011) 489.
- [7] L. QIAN, Y. ZHENG, J. XUE AND P.H. HOLLOWAY: "Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures", *Nat. Photon.* **5** (2011) 543.
- [8] L.E. BRUS: "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state", *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
- [9] N.T.K. THANH, N. MACLEAN AND S. MAHIDDINE: "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution", *Chem. Rev.* **114** (2014) 7610.
- [10] C. BURDA, X. CHEN, R. NARAYANAN AND M.A. EL-SAYED: "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chem. Rev.* **105** (2005) 1025.

- [11] N. TAUB, O. KRICHEVSKI AND G. MARKOVICH: "Growth of Gold Nanorods on Surfaces", *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11579.
- [12] H.-Y. TUAN, D.C. LEE, T. HANRATH AND B.A. KORGEL: "Germanium Nanowire Synthesis: An Example of Solid-Phase Seeded Growth with Nickel Nanocrystals", *Chem. Mater.* **17** (2005) 5705.
- [13] B.L. CUSHING, V.L. KOLESNICHENKO AND C.J. O'CONNOR: "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893.
- [14] R. GARCÍA-RODRÍGUEZ, M.P. HENDRICKS, B.M. COSSAIRT, H. LIU AND J.S. OWEN: "Conversion Reactions of Cadmium Chalcogenide Nanocrystal Precursors", *Chem. Mater.* **25** (2013) 1233.
- [15] L. CARBONE, A. JAKAB, Y. KHALAVKA AND C. SÖNNICHSEN: "Light-Controlled One-Sided Growth of Large Plasmonic Gold Domains on Quantum Rods Observed on the Single Particle Level", *Nano Letters* **9** (2009) 3710.
- [16] Y. XIE, L. CARBONE, C. NOBILE, V. GRILLO, S. D'AGOSTINO, F. DELLA SALA, C. GIANNINI, D. ALTAMURA, C. OELSNER, C. KRYSCHI AND P.D. COZZOLI: "Metallic-like Stoichiometric Copper Sulfide Nanocrystals: Phase- and Shape-Selective Synthesis, Near-Infrared Surface Plasmon Resonance Properties, and Their Modeling", *ACS Nano* **7** (2013) 7352.
- [17] B.N. PAL, Y. GHOSH, S. BROVELLI, R. LAOCHAROENSUK, V.I. KLIMOV, J.A. HOLLINGSWORTH AND H. HTOON: "Giant' CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots As Efficient Electroluminescent Materials: Strong Influence of Shell Thickness on Light-Emitting Diode Performance", *Nano Letters* **12** (2012) 331.
- [18] J. ZHANG, Y. TANG AND K. LEE, M. OUYANG: "Nonepitaxial Growth of Hybrid Core-Shell Nanostructures with Large Lattice Mismatches", *Science* **327** (2010) 1634.
- [19] T. PELLEGRINO, A. FIORE, E. CARLINO, C. GIANNINI, P.D. COZZOLI, G. CICCARELLA, M. RESPAUD, L. PALMIROTTA, R. CINGOLANI AND L. MANNA: "Heterodimers Based on CoPt3-Au Nanocrystals with Tunable Domain Size", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 6690.
- [20] L. SPANHEL AND M.A. ANDERSON: "Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids", *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2826.
- [21] J. BANG, H. YANG AND P.H. HOLLOWAY: "Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg", *Nanotechnology* **17** (2006) 973.
- [22] H. YANG, W. YINA, H. ZHAO, R. YANG AND Y. SONG: "A complexant-assisted hydrothermal procedure for growing well-dispersed InP nanocrystals", *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 1017.
- [23] L. CARBONE AND P.D. COZZOLI: "Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms", *Nano Today* **5** (2010) 449.
- [24] D. LEONARD, M. KRISHNAMURTHY, C.M. REAVES, S.P. DENBAARS AND P.M. PETROFF: "Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces", *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3203.
- [25] S.H. XIN, P.D. WANG, A. YIN, C. KIM, M. DOBROWOLSKA, J.L. MERZ AND J.K. FURDYNA: "Formation of self-assembling CdSe quantum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3884.
- [26] T.-H. KIM, K.-S. CHO, E.K. LEE, S.J. LEE, J. CHAE, J.W. KIM, D.H. KIM, J.-Y. KWON, G. AMARATUNGA, S.Y. LEE, B.L. CHOI, Y. KUK, J.M. KIM AND K. KIM: "Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing", *Nat. Photon.* **5** (2011) 176.
- [27] J.K. JAISWAL, E.R. GOLDMAN, H. MATTOUSSI AND S.M. SIMON: "Use of quantum dots for live cell imaging", *Nat. Meth.* **1** (2004) 73.
- [28] W.J. PARAK, T. PELLEGRINO AND C. PLANK: "Labelling of cells with quantum dots", *Nanotechnology* **16** (2005) R9.
- [29] R.M. CLEGG: "Fluorescence resonance energy transfer", *Curr. Opin. Biotech.* **6** (1995) 103.
- [30] A.R. CLAPP, I.L. MEDINTZ, J.M. MAURO, B.R. FISHER, M.G. BAWENDI AND H. MATTOUSSI: "Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dot Donors and Dye-Labeled Protein Acceptors", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 301.
- [31] C.-Y. ZHANG, H.-C. YEH, M.T. KUROKI AND T.-H. WANG: "Single-quantum-dot-based DNA nanosensor", *Nat. Mater.* **4** (2005) 826.



Vittorianna Tasco: ricercatrice presso l'Istituto CNR-NANOTEC e si occupa di studiare i processi di crescita epitassiale nei materiali semiconduttori nanostrutturati in vista del loro utilizzo per lo sviluppo di dispositivi innovativi con applicazioni nel campo della fotonica e dell'elettronica.

Luigi Carbone: ricercatore presso l'Istituto CNR-NANOTEC ed i suoi argomenti di ricerca vertono sulla sintesi in fase liquida e rispettiva caratterizzazione delle proprietà morfologico-strutturali ed opto-elettroniche, di nanocristalli di calcogenuri metallici e di nuovi materiali non-metallici capaci di esibire risonanze plasmoniche da plasmoni localizzati di superficie.

