

Anne Niemetz i Andrew Pelling. *Composició*, 2009. Collage digital, 30 x 22,5 cm.

EL MAJÚSCUL IMPACTE D'ALLÒ MINÚSCUL

NANOPARTÍCULES SEMICONDUCTORES I METÀL·LIQUES

Juan Martínez-Pastor, Guillermo Muñoz-Matutano i Rafael Abargues López

Tininess Makes a Huge Impact: Semiconducting and Metallic Nanoparticles.

Defying the conventions of linguistic repetition, the prefix *nano* springs up in all languages with unusual force. Nanostructure, nanofiber, nanocrystals, nanowires, nanotubes, nanodevice ... These are just a few examples, although you won't find them in the dictionary. These words have retained some meaning of the root from which they are derived, but should inescapably be contemplated, at best, as distant metaphorical reflections. The words *nanoparticle* and *nanocrystal* will be the focus of this article: What are nanoparticles? When is a nanoparticle a nanocrystal? When is the nanoparticle a quantum dot? What applications can we expect if they are semiconducting or metallic?

Definir una paraula és enfrontar-se a la seua història, a l'ús que se'n fa i a les expectatives que genera. Tot un repte en un sol mot. Encara que no hi ha una data clara de quan es va disparar el tret d'eixida que va donar començament a la cursa per la nanotecnologia, actualment el món nanoscòpic es basteix a un ritme trepidant. Una de les fites històriques més al·ludides va ser el desenvolupament del microscopi d'efecte túnel (STM, de l'anglès *scanning tunneling microscope*) per Binnig i Rohrer el 1981, que al seu torn va donar origen a altres tècniques de microscòpia, com la de forces atòmiques (AFM) i l'òptica de camp pròxim (NSOM). Mitjançant l'STM es va aconseguir manipular àtoms un a un, la qual cosa va permetre albirar un nou paisatge: la nanotecnologia com una aproximació *bottom-up* –un procediment que parteix de petits elements per elaborar sistemes complexos– per construir agregats atòmics i materials més complexos.

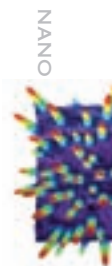
No obstant això, la història del sorgiment de la nanotecnologia sol oblidar sovint les investigacions realitzades al llarg del segle XX en el camp de, per exemple, la química inorgànica, la termodinàmica o la física de superfícies. Aquestes disciplines proporcionen les bases científiques de mètodes de creixement i d'elaboració de moltes altres nanoconstruc-

cions, com és el cas de les nanopartícules. Depenent del procediment d'elaboració i dels seus paràmetres externs (pressió i temperatura) i de l'estructura electrònica dels àtoms, aquests s'uniran entre si formant nanopartícules. Si l'agrupació d'àtoms dóna lloc a partícules d'una grandària entre 1 i 10 nm també se les coneix com *nanoclústers*. Si els àtoms es disposen amb ordre cristal·lí se'n diu *nanocristalls* i si aquests es troben dipositats

sobre substrats semiconductors se'n diu *nanostructures*. A més, si els nanocristalls tenen caràcter metàl·lic o semiconductor, i grandàries prou petites perquè donen lloc al confinament quàntic dels electrons de valència, el terme més difós és el de *punts quàntics*. Podríem dir que les nanopartícules són unes missatgeres molt especials, mitjançant les quals podem relacionar d'una manera controlada i dirigida propietats del món nanoscòpic amb efectes sensibles per a l'ésser humà.

Les característiques d'absorció i emissió de llum de les nanopartícules ens poden servir per a entendre aquest accés al control de les seues propietats. Qualsevol sistema físic, quan és pertorbat fora de la seua situació d'equilibri energètic, tendeix a tornar-hi de manera espontània. Una de les maneres de pertorbar un material fins desequilibrar-lo és irradiar-lo amb llum. La llum és ener-

**«LES NANOPARTÍCULES
SÓN UNES MISSATGERES
MOLT ESPECIALS. A
TRAVÉS D'ELLES PODEM
RELACIONAR D'UNA MANERA
CONTROLADA I DIRIGIDA
PROPIETATS DEL MÓN
NANOSCÒPIC AMB EFECTES
SENSIBLES PER A L'ÉSSER
HUMÀ»**



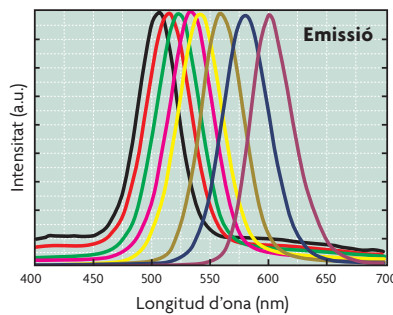
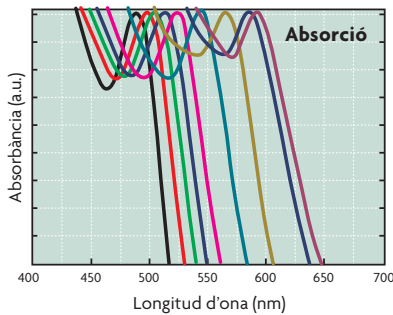
NANO

MONOGRÀFIC

400 nm

700 nm

ESPECTRE DE LLUM VISIBLE



Mesura dels punts quàntics de CdSe: 2-5 nm



© Rafael Abargues López

A la dreta, foto de col·loides (suspensions de partícules en un líquid, com ara el cafè) que contenen en cada vial nanocristalls semiconductors de selenur de cadmi amb diferent grandària. Cada un dels col·loides conté nanocristalls del mateix material, però de grandàries nanomètriques distintes (en el rang de 2-5 nm), que, al seu torn, es corresponen amb un color diferent de la llum que emeten. No sols les propietats òptiques de les nanopartícules depenen de la seua dimensió o forma, sinó també altres propietats físiques (per exemple, elèctriques i magnètiques) o químiques (activitat catalítica). A l'esquerra, espectres d'absorció i emissió de llum de cada col·loide.

gia i els materials que poden absorbir aquesta energia resten en una situació fora de l'equilibri. Hi ha materials que aquest excés d'energia el transformen en nova emissió de llum i passen per un procés intern de pèrdua d'energia tal que la llum que emeten és d'un color diferent del de la llum absorbida. Normalment, les característiques dels materials van lligades al material, a la seua composició, a l'ordre de la seua estructura interna, etc. El color de la llum no canviaria tant si observem un mm^2 com un cm^2 de material, per exemple. Però, què succeeix si reduïm la grandària del nostre material fins a uns pocs nanòmetres? Efectivament, la sorpresa ve de la relació que existeix entre les propietats del material i la seua dimensió: el color del material depèn de la grandària de la partícula. Els canvis que es produeixen són d'una gran importància en el domini científicotècnic, perquè les propietats dels materials fins i tot poden ser millorades o incrementades reduint-ne les dimensions per sota d'una grandària determinada. Per exemple, centrant-nos en un punt de vista químic, la superfície activa d'un material compost per nanopartícules serà major a mesura que les dimensions es vagen reduint, per la qual cosa augmentarà l'activitat catalítica del material. El límit màxim per al rendiment catalític serà determinat per la grandària mínima del nanoclúster, en què tots els àtoms determinen la superfície.

■ LA REVOLUCIÓ DE LES NANOPARTÍCULES SEMICONDUCTORES

Durant els anys vuitanta la investigació en semiconductors va dirigir molts dels seus esforços a la miniaturització dels materials. Es va aconseguir reduir la grossària de capes primes semiconductores controlant-la amb resolució atòmica (mitjançant la tècnica d'epitàxia de feixos moleculars), generant el que es va etiquetar com a pou quàntic. Aquesta reducció de la grossària feia que els electrons més externs dels àtoms del material estigueren confinats en aquella direcció. Es va demostrar que aquest efecte de confinament quàntic, com més tard es va anomenar, permetia controlar la longitud d'ona de la llum emesa únicament augmentant o reduint la grossària, la qual cosa va permetre desenvolupar el primer díode làser a 780 nm per a gravació i lectura de CD.

Més tard es van formar estructures en què el confinament quàntic es produïa en dues direccions espacials o fins i tot en les tres (usant tècniques d'epitàxia, en el cas de nanoestructures, i de síntesi química, en el cas de nanocristalls). D'aquestes últimes nanoestructures i nanocristalls, que confinaven els electrons en un volum nanoscòpic, se'n va dir *punts quàntics*. La llum que emeten els punts quàntics no sols té la propietat de sintonitzar-se a mesura que les dimensions canvi-

«LA SORPRESA VE DE LA RELACIÓ QUE EXISTEIX ENTRE LES PROPIETATS DEL MATERIAL I LA SEUA DIMENSIÓ»

NANO

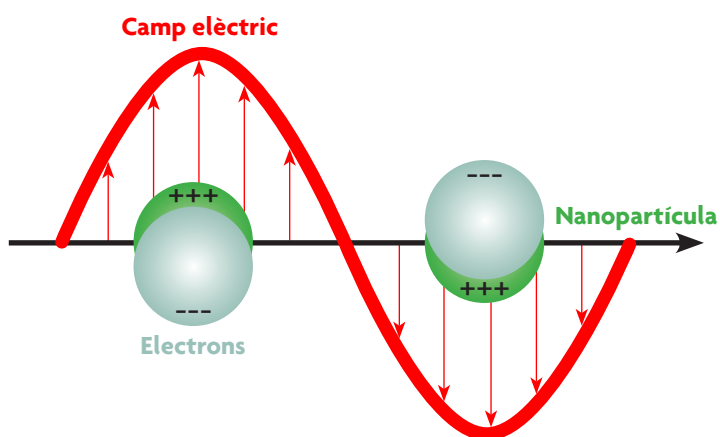
MONOGRÀFIC

en, sinó que s'assembla a la que emeten els àtoms per si sols. Podríem dir que les seues propietats òptiques són tan semblants a les dels àtoms que s'han arribat a anomenar àtoms artificials, sintetitzats o preparats en el laboratori a voluntat.

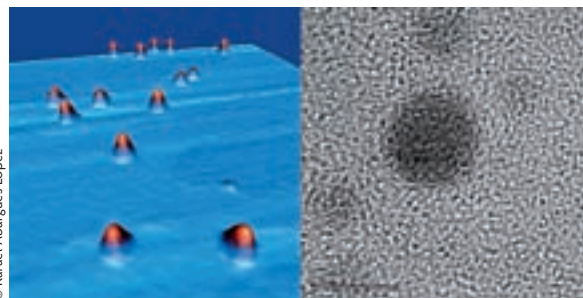
La síntesi química dels nanocristalls semiconductors es realitza mitjançant el mètode desenvolupat per La Mer i Dinegar el 1950. En aquest procediment s'injecten els precursors de les nanopartícules per damunt d'una temperatura crítica, fet que provoca la nucleació. Tot seguit es procedeix al refredament fins la temperatura de creixement per a la qual la formació de nuclis és molt menys favorable. Aquest procés es fa en presència d'una substància química normalment orgànica anomenada *lligant* que controla i limita el creixement dels nanocristalls. Els lligants es troben units a la superfície d'aquests i determinen les propietats químiques de la nanopartícula, com ara la solubilitat (per a mantenir-les en forma col·loïdal, per exemple) i la reactivitat amb altres molècules (proteïnes, ADN...), i això és de gran importància per a aplicacions en nanomedicina.

■ ENLLAÇANT PASSAT I PRESENT
AMB NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES

L'absorció de llum en nanopartícules de metalls nobles es produeix sota un mecanisme físic diferent del dels punts quàntics. En aquest cas, l'absorció i dispersió de llum no és definida per l'efecte de confinament quàntic dels electrons en la nanopartícula, sinó per un efecte d'interacció de la llum amb la vibració col·lectiva dels

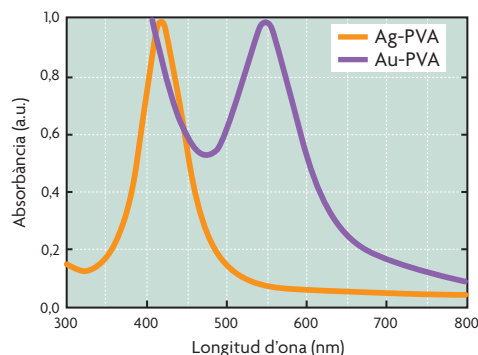


Quan la llum incideix sobre les nanopartícules de metalls nobles, la zona de l'espectre amb una freqüència que afavoresca una vibració col·lectiva induirà una ressonància en l'absorció de la llum. Aquest fenomen es coneix com ressonància localitzada de plasmó superficial (efecte LSPR). A l'esquerra, esquema de l'efecte LSPR en el qual es representa l'oscil·lació dels electrons lliures en la nanopartícula metàl·lica en fase amb el camp electromagnètic de la llum. A dalt, a la dreta, foto de dues capes de polímer que contenen nanopartícules amb forma esfèrica de plata (color groc) i or (color magenta), i, a sota, espectres d'absorció que expliquen aquests colors a contrallum (és a dir, en el cas de les nanopartícules de plata, que absorbeixen/dispersen llum en el blau, deixant passar la resta de l'espectre visible).



A l'esquerra, nanoestructures semiconductores (punts quàntics) d'arseniür d'indi dipositades per epitàxia de feixos moleculars en un substrat d'arseniür de gal·li (imatge arreplegada mitjançant AFM). A la dreta, imatge de microscòpia electrònica de transmissió (TEM) d'una nanopartícula cristal·lina o nanocristall d'or (s'hi observa la difracció de plans atòmics).

«LA LLUM QUE EMETEN ELS PUNTS
QUÀNTICS NO SOLS TÉ LA PROPIETAT
DE SINTONITZAR-SE A MESURA
QUE LA SEUA DIMENSIÓ CANVIA,
SINÓ QUE S'ASSEMBLA A LA QUE EMETEN
ELS ÀTOMS PER SI SOLS»





seus electrons lliures. En incidir llum sobre les nanopartícules, la zona de l'espectre amb una freqüència que afavoresca aquesta vibració col·lectiva induirà una ressonància en l'absorció de la llum. D'aquesta peculiar vibració dels electrons, de manera conjunta, se n'ha dit *plasmó* i al fenomen de la ressonància amb la llum, *ressonància localitzada de plasmó superficial* (efecte LSPR). Aquesta forta ressonància fa que l'or i la plata a escala nanomètrica es vegin a contrallum rogencs i groguencs, respectivament, sempre que adopten una forma esfèrica. L'ús de nanopartícules d'or es coneix des de fa uns 1.700 anys, com prova l'existència de la copa de Licurg conservada al British Museum, encara que sembla que va ser Faraday, l'any 1857, qui va intentar explicar per primera vegada el color rogenc de l'or present en els vitralls de les esglésies associant-lo a un efecte de grandària, si bé no ho va poder provar, cosa que sí que va fer Mie a Alemanya cinquanta anys més tard. Faraday també va ser el primer a sintetitzar per primera vegada en un laboratori els primers col·loides de nanopartícules d'or usant una reacció de reducció dels ions AuCl_4 amb fòsfor. Durant les dues dècades següents es van emprar reaccions semblants per desenvolupar les plaques fotogràfiques (basades en emulsions d'halurs de plata), els píxels de les quals no eren més que nanopartícules de plata produïdes en aquestes reaccions de reducció afavorides per la llum de l'exposició. En l'actualitat hi ha una infinitat de mètodes, tant de químics com de físics, per a la síntesi d'aquest tipus de nanopartícules, la major o menor conveniència dels quals és determinada per l'aplicació final d'aquestes.

■ DEL NANOHOSPITAL AL FÀRMAC INTEL·LIGENT

El matrimoni de la microelectrònica i la fotònica amb la nanoquímica i la biotecnologia pot conduir durant els anys vinents a avenços molt importants en la tecnologia de sistemes intel·ligents en un xip, tant des del punt de vista del mesurament com del diagnòstic mèdic. S'ha demostrat que es poden identificar biomolècules d'interès fins al límit d'una única molècula quan s'etiqueten amb nanopartícules fluorescents i s'usen microscòpies òptiques d'alta resolució. En l'actualitat s'utilitzen microscopis externs i de grans dimensions, a més d'un làser d'excitació i un sistema complex de detecció, per la qual cosa els esforços es van orientant cap a la miniaturització d'aquests sistemes òptics i cap a la integració en xips funcionals. D'altra banda, les nanopartícules per si soles també podran utilitzar-se com biomarcadors en tècniques d'imatge d'alta sensibilitat per a biomedicina, com per exemple les que es necessiten per a la detecció precoç de tumors cancerígens.



Trustees of the British Museum

La copa de Licurg (segle IV dC) que es conserva en el Museu Britànic conté nanopartícules d'or distribuïdes en l'interior del vidre, la qual cosa provoca els canvis de color en interaccionar amb la llum. A dalt, efecte de la dispersió de la llum sobre la superfície de la copa que genera tons verds. En la pàgina següent, efecte de la transmissió de llum a través de la copa. En aquest cas, l'efecte LSPR produeix una llum de tons rogencs.

**«L'ÚS DE NANOPARTÍCULES D'OR
ES CONEIX DES DE FA UNS 1.700 ANYS,
COM PROVA L'EXISTÈNCIA DE LA COPA
DE LICURG»**



Tant les nanopartícules semiconductoras com les metàl·liques han estat proposades com a sistemes físics per a ser usats en biomedicina (o nanomedicina) per al desenvolupament d'aquestes tècniques de detecció precoç. La gamma de longituds d'ona important per a l'ús de les nanopartícules semiconductoras com a biomarcadors té lloc en el rang de 600 a 1.000 nm, on el teixit humà és més transparent. En aquest rang es podrien utilitzar punts quàntics de CdSe, CdTe, PbS, PbSe o PbTe del diàmetre adequat. L'ús de metalls pesants en aquestes aplicacions no és substancialment perillós, ja que la majoria de les nanopartícules utilitzades en un assaig serien eliminades. Les nanopartícules que no es

fixaren a les cèl·lules infectades s'eliminarien a través del nostre sistema excretor. Les que sí que s'hi fixaren s'eliminarien durant la fase de teràpia junt amb les esmentades cèl·lules. Si no n'hi haguera prou, també s'estan fent avenços importants en l'encapsulament de nanopartícules semiconductoras mitjançant un embolcall d'un centenar de nm de SiO_2 , no perjudicial per a l'organisme. Amb l'increment de grandària que aquest embolcall genera, es redueix enormement la probabilitat que una cèl·lula pugui engolir-se-les, la qual cosa disminueix pràcticament a zero la perillositat i toxicitat de les nanopartícules en el cos humà. L'ús de nanopartícules en aquest camp va de la mà del desenvolupament d'etiquetes moleculars adequades per al reconeixement de cèl·lules malaltes, així com d'altres que serveixen per a ancorar-les a aquestes cèl·lules una vegada trobades, tot això sense que perdin les propietats luminescents. Totes aquestes estratègies són difícils d'aconseguir amb una arquitectura molecular convencional, d'ací l'auge de l'ús de les nanopartícules en nanobiomedicina.

Si bé la superfície lliure de les nanopartícules metàl·liques és ja de per si la base del seu ús en catàlisi, les conseqüències descrites per a la interacció ressonant amb la llum són de gran interès en uns quants camps d'aplicació, com el de bioassajos *in-vivo* / *in-vitro* (biosensors), diagnosi *in vivo* i teràpia del càncer. La idea, en aquest cas, és incorporar en les nanopartícules metàl·liques molècules de reconeixement de les cèl·lules cancerígenes i, una vegada ancorades en elles –de manera selectiva perquè se'n controle la reactivitat–, procedir a escombrar la zona identificada amb un làser la longitud d'ona del qual siga ressonant amb el plasmó superficial (efecte LSPR). Si aquesta longitud d'ona no fóra absorbida per altres teixits seria possible generar teràpies sense cirurgia. Quan la llum làser d'aquesta longitud d'ona adequada es focalitza en la zona tractada amb nanopartícules, la llum dispersada/absorbida per aquestes es transforma en calor, havent-se mesurat increments de temperatura de fins a 80 °C. Aquest increment local de temperatura mata les cèl·lules cancerígenes que tingueren nanopartícules ancorades.

■ LLUM COM A CORRENT SOCIAL

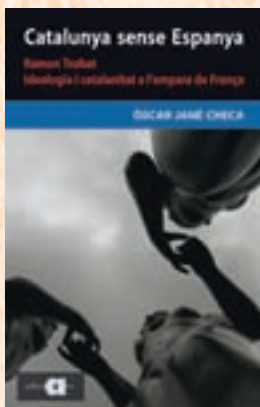
La tecnologia de semiconductors ha estat, i continua sent, la base de la major part dels dispositius i tecnologies que relacionen els camps de l'òptica i l'electrònica. Actualment n'hi ha un bon nombre de basats en la miniaturització en alguna de les direccions espacials, com és el cas dels díodes electroluminescents i làser, i alguns tipus de fotodetectors i fins i tot de cèl·



Anthony D. SMITH: *Els orígens ètnics de les nacions*, 472 pp.



Xosé Manuel NÚÑEZ SEIXAS: *Internacionalitzant el nacionalisme*, 286 pp.



Òscar JANÉ CHECA: *Catalunya sense Espanya*, 380 pp.



Xavier SERRA: *Història social de la filosofia catalana*, 270 pp.



Doro BALAGUER: *L'esquerra agònica*, 264 pp.



Àngel VELASCO i Quim GIBERT (eds.): *Removent consciències*, 116 pp.

editorialafers

Apartat de Correu 267 / 46470 Catarroja (PAÍS VALENCIÀ)
 e-mail: afers@editorialafers.cat http://www.editorialafers.cat

IMATGES in vitro

- Cèl·lules i teixits.
- Orgànuls intracel·lulars i molècules.
- Membranes de superfície.

LOCALITZACIÓ in vivo

- Cèl·lules, teixis, òrgans i tumors en animals per a diagnosi, teràpia i proves de fàrmacs.

Punts quàntics semiconductors i metàl·lics

ASSAJOS BIOANALÍTICS

- Classificació cel·lular, anàlisis i microvectors activats per fluorescència.

APLICACIONS FUTURES

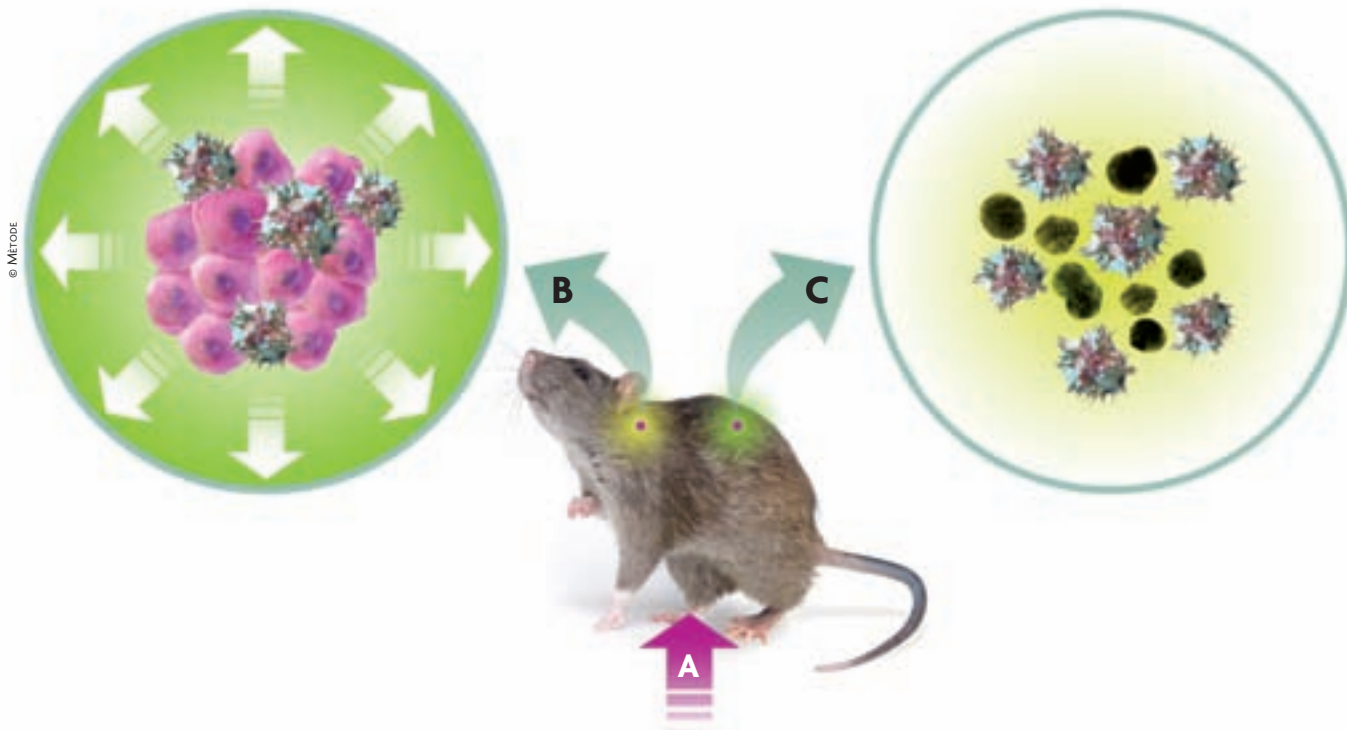
- Biosensors.
- Repartiment intel·ligent de fàrmacs.
- Tractaments.

Esquema de les aplicacions en el camp de la biologia, biomedicina o nanobiomedicina procedents del control i ús de punts quàntics semiconductors i metàl·lics.

lules solars, basats en punts quàntics (encara en fase de desenvolupament). En l'actualitat s'està pensant en la manera de generar nous dispositius que incorporen els beneficis de l'ús dels punts quàntics. S'han realitzat avenços significatius en la construcció de nano-LED (*light-emitting diode*), tot i que encara dista de ser una tecnologia consolidada.

Una cosa semblant ocorre en el camp de la fotodetecció i de les cèl·lules solars, en què el grup de Moungi Bawendi del MIT és un dels més actius, a més de ser pioner en la síntesi de nanocristalls de CdSe i en les seues aplicacions en optoelectrònica. La idea que subjau en aquests dispositius és la de tancar una capa de punts quàntics de tan sols unes desenes de nm entre elèctrodes adequats d'injecció o transport d'electrons i buits. En un nano-LED els parells electró-forat que donen lloc a fotons (llum) s'injecten de manera elèctrica a través d'aquests elèctrodes. En el cas de fotodetectors o cèl·lules solars, els parells electró-forat es generen en els punts quàntics quan absorbeixen la llum incident, i l'aplicació d'un camp elèctric entre els elèctrodes ha de poder arrancar i separar les càrregues de signe distint per alimentar un circuit extern. L'avantatge d'aquesta tecnologia i d'altres de similars que utilitzen composts polímer-nanopartícules o materials híbrids orgànic-inorgànic és la simplicitat i el baix cost de fabricació. Encara falta molt de terreny per recórrer fins aconseguir l'èxit desitjat, però es poden esperar grans avenços.

Nanopartícules. Una simple paraula que enllaça passat, present i futur lligats en més de 1.700 anys



Aplicació d'imatge i teràpia contra el càncer *in vivo* sobre un ratolí el qual ha assimilat nanopartícules semiconductoras i nanopartícules metàl·liques. La llum làser (A) arriba a dues zones del ratolí. En la zona B es representa com les nanopartícules semiconductoras amb lligands sensibles a les cèl·lules cancerígenes es poden ancorar en un tumor, de manera que la llum làser incident propiciarà la luminiscència de les nanopartícules semiconductoras i es podrà localitzar el tumor maligne. En la zona C es representa com les nanopartícules metàl·liques que poden ser ancorades també en un tumor poden generar un augment de temperatura local (ombra groga) propiciat per la interacció plasmònica amb la llum làser (A) i aquest augment de temperatura pot destruir el tumor.

d'història. Des dels mites grecs, representats en la copa de Licurg, passant pel reflex daurat de les ceràmiques de Paterna, fins a les més futuristes aplicacions de la nanobiomedicina, el camí de les nanopartícules dibuixa una història contínua i transdisciplinària. La investigació en aquest camp presenta expectatives temptadores per a físics, químics, biòlegs, metges o enginyers, i fins i tot per als especialistes de les humanitats i de l'art. Una investigació que actua com una finestra cap al nanomón. Com succeïa en els vitralls de les antigues catedrals medievals, la llum que passe a través d'aquesta finestra metafòrica pot ser projecte una societat més rica, més variada i amb més oportunitats. No sols dependrà dels tècnics i dels especialistes, sinó de tots els ulls que puguin percebre aquesta llum misteriosa i potent que prové de les nanopartícules. ☺

«EL MATRIMONI DE LA MICROELECTRÒNICA I LA FOTÒNICA AMB LA NANOQUÍMICA I LA BIOTECNOLOGIA POT CONDUIR DURANT ELS PRÒXIMS ANYS A AVENÇOS MOLT IMPORTANTS EN LA TECNOLOGIA DE SISTEMES INTEL·LIGENTS EN UN XIP»

BIBLIOGRAFIA

- EDWARDS, S. A., 2006. *The nanotech Pioneers*. Wiley-VCH. Weinheim.
- FARADAY, M., 1857. «The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147: 145-181.
- LA MER, V. K. i R.H. DINEGAR, 1950. «Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols». *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 4847-4854.
- MIE, G., 1908. «Beiträge zur optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen». *Ann. Phys., Lpz.*, 25: 377.
- OZIN, G. A. *et al.*, 2005. *Nanochemistry: A chemical approach to Nanomaterials*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- SCHMID, G. (ed.), 2004. *Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley-VCH. Weinheim.

Juan Martínez-Pastor. Catedràtic de Física Aplicada, Institut de Ciències dels Materials, Parc Científic, Universitat de València.

Guillermo Muñoz-Matutano. Investigador contractat, Institut de Ciències dels Materials, Parc Científic, Universitat de València.

Rafael Abargues López. Investigador contractat, Institut de Ciències dels Materials, Parc Científic, Universitat de València.

