

Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones

Beatriz H. Juárez

Resumen: La investigación en nanocristales semiconductores o también llamados puntos cuánticos semiconductores ha experimentado un rápido desarrollo en las últimas décadas. El trabajo profuso realizado en la síntesis coloidal de estos sistemas permite hoy en día controlar su tamaño, su forma, su composición, así como su funcionalidad química superficial. El presente artículo pretende mostrar el desarrollo de estas fascinantes estructuras en las últimas décadas, junto con sus perspectivas de aplicación.

Palabras clave: Nanopartículas semiconductoras, puntos cuánticos coloidales, fusión orientada, nanotubos de carbono, sistemas híbridos.

Abstract: Research on semiconductor nanocrystals, also called quantum dots has experienced a fast development in the last decades. The extensive work carried out in colloidal synthetic activities allows controlling their size, shape, composition and surface chemistry. The present article aims at showing a short overview of these fascinating materials and some of the present applications in which they are involved.

Keywords: Semiconductor nanoparticles, colloidal quantum dots, oriented attachment, carbon nanotubes, hybrid systems.

Introducción

En la actualidad nanopartículas de diferente naturaleza son utilizadas en muy diversas disciplinas, desde la medicina a la óptica, la física, la biología, o, la química debido a sus excelentes propiedades y las cada vez más numerosas aplicaciones que de ellas se derivan. Una nanopartícula se define como un material con propiedades definidas de tamaño inferior a 100 nm. En función de la naturaleza del material estructurado hablamos de nanopartículas de naturaleza semiconductora,¹ metálica,² magnética,³ etc... La estructuración de materiales en este intervalo de tamaños permite, en muchos casos, el control de sus propiedades ópticas, su conducción eléctrica, sus propiedades térmicas, su comportamiento magnético así como su reactividad o actividad catalítica. En materiales semiconductores, el control de sus propiedades ópticas y electrónicas es resultado del confinamiento del par electrón-hueco (excitón) en los espacios nanométricos que suponen los cristales semiconductores de entre 10^3 y 10^5 átomos. La descripción de estos sistemas y la evolución de sus propiedades electrónicas son consistentes con el modelo de la partícula en una caja. Resolviendo la ecuación de Schrödinger donde las funciones de onda aceptables satisfacen las condiciones de contorno

impuestas por las dimensiones del cristal, el resultado es una expresión que describe el desplazamiento espectral de la banda de energía del semiconductor con el tamaño:

$$E = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon R}$$

donde, E_g es la energía correspondiente a la banda de energía prohibida del semiconductor en volumen. El segundo término corresponde a la corrección por confinamiento donde h es la constante de Planck, m_e y m_h las masas efectivas de electrón y hueco respectivamente y R el radio de la nanopartícula. El tercer término describe la corrección por interacción entre el electrón y el hueco que forman el excitón.⁴ En esta expresión vemos claramente que la energía para crear portadores de carga depende del tamaño del cristal y que esa energía disminuye según aumentamos el tamaño de la partícula. La cuantización de la energía tiene importantes consecuencias ya que a medida que el tamaño de la partícula varía, también lo hace su color como resultado de la absorción y sus propiedades de emisión como resultado de la recombinación del excitón. Esto se observa claramente en la Figura 1a, donde se muestra la emisión de luz por dispersiones coloidales de nanopartículas de tamaño creciente de izquierda a derecha cubriendo el espectro visible. Debido al control de sus propiedades ópticas mediante el control de su tamaño, los científicos tratan de encontrar metodologías y procedimientos sintéticos cada vez más sencillos, baratos, seguros y eficientes capaces de generar nanopartículas monodispersas de alta calidad en cantidades razonables. Aunque pueda parecer un problema trivial, lo cierto es que a la hora de producir nano-materiales, no sólo el tamaño, sino la distribución de tamaños, la calidad cristalina, la composición, la distribución espacial de esa composición, la forma y las propiedades superficiales juegan un papel relevante en sus propiedades finales. Por tanto, la combinación de todos estos parámetros hace que la síntesis de estos materiales sea, en algunos casos, una tarea nada fácil de abordar. Los primeros trabajos relacionados con los efectos de confinamiento cuántico en nanopartículas coloidales los encontramos en trabajos de 1982. A. Henglein⁵ reportó reacciones fotoelectroquímicas en coloides de CdS y efectos de aniquilación de la fluores-



Beatriz H. Juárez

IMDEA Nanociencia.
Francisco Tomás y Valiente 7. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Cantoblanco.
28049. Madrid.
C-e: beatriz.hernandez@imdea.org

Recibido: 10/11/2010. Aceptado: 29/03/2011.

encia. También en 1982 R. Rossetti y L. Brus, dieron a conocer los efectos de recombinación en coloides de CdS y en 1983 reportaron la dependencia de la banda de energía prohibida con el tamaño del cristal.⁶ A. Efros y colaboradores estudiaron los efectos de confinamiento en cristales crecidos en matrices dieléctricas.⁷ Algunos años después se observaron efectos similares en nanopartículas de ZnS,⁸ Cd₃P₂, Zn₃P₂⁹ y ZnO.¹⁰ Estos artículos dieron el pistoletazo de salida para la optimización de estas estructuras. Uno de los métodos más conocidos para la generación de nanopartículas semiconductoras de alta calidad cristalina es el conocido como “método de inyección caliente” (del inglés, “hot injection method”) desarrollado en 1993 por C.B Murray y colaboradores.¹¹ Esta metodología, basada en la pirólisis de compuestos organometálicos, sigue la separación temporal de nucleación y crecimiento¹² propuesta por La Mer,¹³ en cuyo mecanismo la sobresaturación de precursores permite la generación espontánea de núcleos y su posterior crecimiento por difusión de monómeros (en régimen constante de concentración), evitando la formación de nuevos núcleos y por tanto una alta polidispersidad. La idea de la separación entre nucleación y crecimiento se ha empleado y desarrollado extensamente desde 1993 para la síntesis de nanopartículas de materiales semiconductores II-VI (CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnO¹⁴), III-V (InP, AsGa, InAs), IV-VI (PbS, PbSe, PbTe)¹⁵ de forma esférica, alargada, en forma de tetrápodo con cuatro brazos (ver Figura 1b), así como combinaciones de esos materiales en configuraciones concéntricas, en forma de dímero con unidades separadas, o en distribuciones espaciales jerárquicas más complicadas. Pero no sólo la síntesis de materiales semiconductores sino también la de materiales magnéticos como Fe₃O₄¹⁶ o aleaciones principalmente de Fe¹⁷ han experimentado un perfeccionamiento considerable en la última década. En la mayoría de los casos, las metodologías sintéticas coloidales hacen uso de surfactantes que perfilan una forma determinada de partícula “anclándose”¹⁸ selectivamente a determinadas caras cristalinas en función de su composición y su potencial químico. Podemos decir, por tanto, que los surfactantes son capaces de dirigir la dirección cristalográfica de crecimiento. La naturaleza, longitud y concentración de esas moléculas permiten en muchos casos el modelado de la estructura final, a partir de un núcleo inicial que podemos considerar esférico. Una descripción esquemática de los productos generados por métodos coloidales se expone en la Figura 1b. Las nanopartículas constan de un núcleo inorgánico y un recubrimiento de naturaleza orgánica que cumple varias funciones. Por una parte les confiere estabilidad química en medio líquido. Mediante el método de inyección en caliente se producen generalmente nanopartículas rodeadas de moléculas orgánicas (ligandos) de naturaleza apolar que las estabiliza en medios no acuosos. Por otra parte, estos ligandos, aportan la carga necesaria para neutralizar trampas de superficie, es decir, estados localizados resultado de imperfecciones cristalinas o defectos de carga de la superficie del cristal (aunque también pueden ser resultado de impurezas o especies adsorbidas). La naturaleza de la unión entre la superficie del cristal y el ligando ha sido entendida, desde hace años, como un enlace coordinado dativo, donde la molécula orgánica aporta la densidad electrónica necesaria para el enlace. Sin embargo, estudios más recientes apuntan a una naturaleza más iónica del enlace ligando-partícula, lo que aporta un paso más al entendimiento de la reactividad de estos materiales.¹⁹ Ya se ha comentado que en función del tamaño (a escala

nanométrica) podemos sintonizar las propiedades ópticas de un material semiconductor estructurado. El efecto de las variaciones de tamaño de una partícula semiconductoras en los niveles electrónicos y en el comportamiento de la partícula tras una excitación óptica es tremendamente sensible. Como ya se ha apuntado, la superficie del nanocristal contiene átomos que no están completamente coordinados (defectos), muy reactivos, que permiten el recubrimiento con otro material semiconductor que pasive la superficie, aumentando considerablemente su eficiencia cuántica (porcentaje de portadores de carga generados por fotón incidente) al suprimir recombinaciones no radiativas. Un caso sencillo lo encontramos en partículas de tamaños comprendidos entre aproximadamente 3 y 7 nm compuestas de un núcleo de CdSe y de un recubrimiento de CdS (CdSe@CdS). La modelización de estos sistemas²⁰ tiene en cuenta el alineamiento de las bandas de energía para los dos tipos de materiales, tal y como se muestra en la Figura 1c. En concreto, para CdSe@CdS, de forma esférica concéntrica los portadores quedan confinados en el núcleo de la estructura, lo que asegura que la recombinación se produzca exclusivamente en dicho núcleo. Esta configuración (denominada de tipo I)²¹ no sólo mejora la calidad de la partícula como emisor sino que además aumenta la resistencia de la estructura frente a la foto-oxidación, proceso que requiere huecos atrapados en la superficie del cristal. Sin embargo, recubriendo ese mismo núcleo inicial de CdSe con un material con mayor banda de energía prohibida como el ZnTe²² conseguimos separar el hueco del electrón, que quedan atrapados en núcleo y recubrimiento respectivamente (estructuras denominadas de tipo II).¹⁴ Así, conseguimos entorpecer la recombinación de portadores,²³ favoreciendo la separación de cargas que pueden ser capturadas por otros materiales que se encuentren en contacto. Por tanto, eligiendo adecuadamente la combinación de materiales podemos sintonizar la emisión de los nanocristales y aumentar su resistencia frente a procesos que aniquilan su emisión así como evitar esa emisión, separando las cargas. Esto tiene una especial relevancia en el desarrollo de dispositivos como diodos emisores de luz (como los que componen la pantalla plana de un televisor LED) o de células solares, donde la excitación del material por la luz del espectro solar pueda ser transformada en corriente eléctrica.²⁴ Pero además del tamaño, las variaciones en la forma del cristal y su superficie así como el grosor del material más externo en casos de recubrimientos,²⁵ modifican las propiedades electrónicas y ópticas del material generado y por tanto, permiten su utilización para fines específicos. Como ejemplos representativos consideramos las partículas de CdTe en forma de tetrápodo donde en función del grosor de los brazos podemos confinar los portadores en el núcleo de la estructura o en los propios brazos a modo de antenas o las nanopartículas denominadas “gigantes”²⁰ donde un recubrimiento grueso del núcleo de CdSe (de hasta 19 capas atómicas de CdS) permite evitar procesos no radiativos que repercuten en la eficiencia del cristal como emisor. Por otra parte, desde el punto de vista sintético el dopaje de estos nanocristales con átomos como el Mn o Cr se aborda para lograr los llamados semiconductores magnéticos diluidos, en los que se presentan dos perspectivas muy interesantes. Por una parte, el poder controlar el estado magnético por un campo eléctrico y por otra parte generar un campo magnético ópticamente²⁶ lo que constituye uno de los retos de la espintrónica, disciplina relacionada con el control del espín del electrón en fenómenos de transporte.

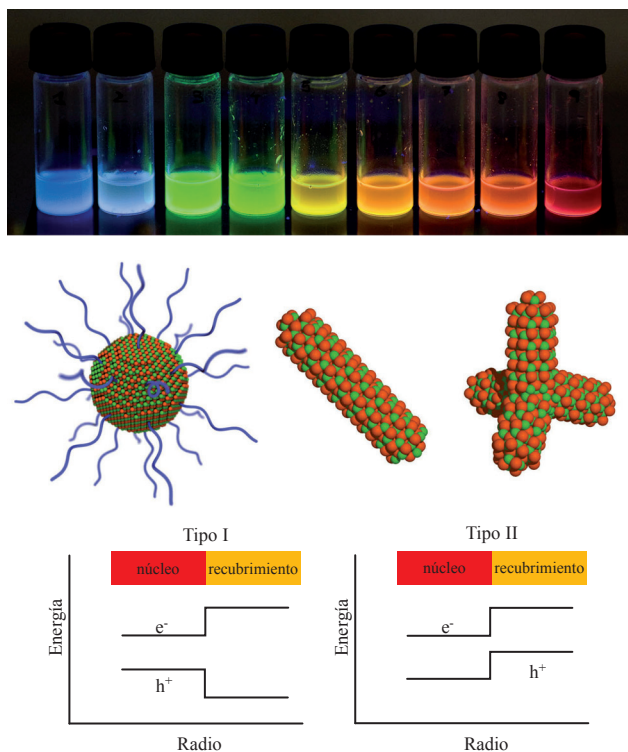


Figura 1. (a) Fotografía de coloides de nanopartículas semiconductoras de CdSe con tamaños comprendidos entre aproximadamente 2 y 7 nm bajo excitación UV (el tamaño de la partícula aumenta de izquierda a derecha). (b) Esquema de una nanopartícula de núcleo inorgánico y recubrimiento orgánico (izquierda). Partícula alargada (centro) y en forma de tetrápodo con cuatro brazos (derecha) (en estas dos últimas los ligandos orgánicos se han omitido por claridad). (c) Esquema del alineamiento de las bandas de energía en nanopartículas formadas de núcleo y recubrimiento tipo I y tipo II con respecto al radio de la nanopartícula. La mayor banda de energía prohibida del recubrimiento asegura el confinamiento de electrones y huecos en el núcleo para estructuras tipo I. En sistemas tipo II, el alineamiento de las bandas es tal, que tras la excitación electrones y huecos quedan separados espacialmente en los dos materiales.

Sistemas híbridos basados en nanopartículas

En ciencia de materiales, el control sobre la combinación de nanoestructuras puede dar lugar a funcionalidades muy interesantes. En particular, los nanocristales semiconductoros pueden combinarse con otros materiales para aprovechar dentro de lo posible las propiedades de ambos. Un ejemplo de esta sinergia lo constituyen estructuras combinadas de nanopartículas semiconductoras y nanotubos de carbono (Figura 2).²⁷ El alto coeficiente de extinción (absorción) de las nanopartículas junto con las propiedades de transporte balístico (sin resistividad eléctrica) de los nanotubos de carbono los perfilan como buenos candidatos en la búsqueda de materiales para el desarrollo de células solares más eficientes.²⁸ La generación de fotocorriente en estos materiales se basa en la separación del excitón creado al iluminar el sistema, de igual manera que en la configuración tipo II descrita anteriormente. Debido a una interacción íntima entre ambos materiales, la inyección de una clase de portadores en el nano-

tubo de carbono hace posible la separación de cargas y el consiguiente incremento de la corriente que viaja por el nanotubo. Uno de los retos del desarrollo de estos materiales para su uso en el ámbito fotovoltaico es la generación y separación de portadores que puedan viajar eficientemente hasta los electrodos. Para comprender en profundidad los mecanismos de interacción entre componentes de un sistema híbrido de nanopartículas, los cambios en los niveles energéticos de las nanopartículas a lo largo de las estructuras, así como la simetría de los niveles discretos, la espectroscopía túnel es una herramienta muy poderosa que puede arrojar resultados muy interesantes al ser capaz de resolver la relación entre la estructura electrónica y las propiedades macroscópicas medidas por espectroscopía óptica de un conjunto de partículas. En los últimos años se han estudiado por microscopía y espectroscopía túnel nanopartículas de diferente naturaleza,²⁹ así como sistemas híbridos compuestos de partículas semiconductoras y metálicas.³⁰ En estos sistemas, mediante espectroscopía túnel es posible observar estados electrónicos localizados en la interfase resultante. También es posible entender la localización de electrones en agregados de partículas³¹ y un largo etc, lo que sin duda aporta la información necesaria, a nivel de una única partícula, para el entendimiento completo de la interacción en sistemas a escala nanométrica.

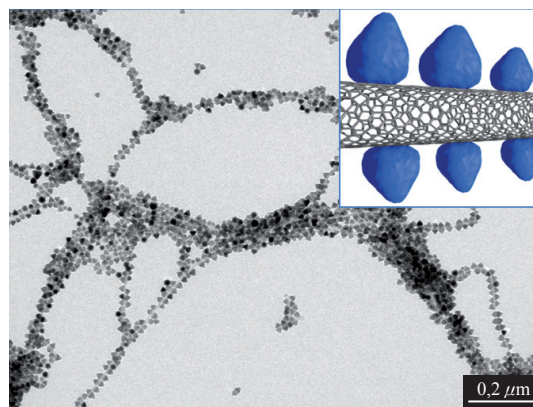


Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de carbono de pared simple recubiertos de nanopartículas de CdSe. El método de inyección en caliente combinada con la inyección de nanotubos en disolventes clorados permite un recubrimiento óptimo de la superficie del nanotubo, así como una íntima interacción entre los dos sistemas.²⁷ La imagen superior derecha muestra el esquema de la estructura.

También son de interés sistemas similares que combinan partículas compuestas de materiales como el Fe o el Co con nanotubos de carbono³² en el desarrollo de memorias magnéticas para el almacenamiento masivo de información y en procesos catalíticos relacionados con células de combustible. Otro ejemplo representativo de estructuras híbridas o combinadas se encuentra en los nanocristales que mezclan una parte inorgánica y una parte metálica como las nanopartículas en forma alargada con un nanocristal de oro en uno o en sus dos extremos.³³ Estos sistemas permiten no solo la conjugación de moléculas sobre la superficie del Au para aplicaciones biológicas sino la formación de contactos eléctricos en la nanoescala.

Una comparación interesante resulta de la combinación de estas mismas nanopartículas variando la distancia entre ellas. El caso de una partícula de Au en contacto íntimo con la red cristalina del semiconductor, implica la aniquilación de la luminiscencia del semiconductor. Sin embargo,

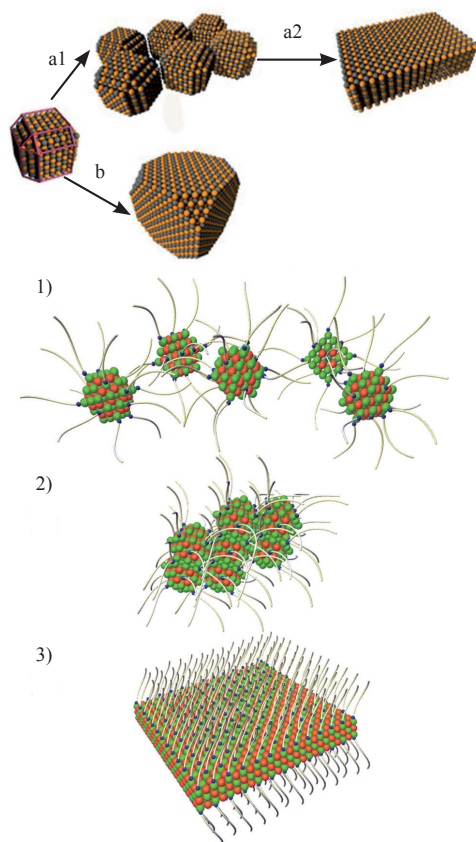


Figura 3. Imagen superior: Nanopartículas de PbS mostrando las caras cristalográficas (111), (100) y (110). Estas nanopartículas pueden evolucionar siguiendo el mecanismo por el que las caras (110) más reactivas desaparecen en los primeros instantes de la reacción produciendo cubooctaedros truncados (mecanismo b) que evolucionan hasta cubos en su crecimiento. El mecanismo (a) genera láminas por fusión de nanocrisales. Imagen inferior: mecanismo de interacción de las nanopartículas iniciales para obtener láminas bidimensionales. Inicialmente (1) las nanopartículas se rodean de ligandos orgánicos desordenados. La interacción entre partículas en una determinada dirección cristalográfica genera agregados (2). La agregación produce láminas micrométricas bidimensionales de tan solo 2 nm de espesor (el tamaño inicial de las nanopartículas). Los ligandos se ordenan densa- y compactamente a los dos lados del cristal, lo que ayuda a la formación y estabilización de la nueva estructura.

separando esas dos partículas por moléculas de longitud controlada podemos sintonizar las propiedades ópticas del material semiconductor para incluso aumentar la eficiencia cuántica.³⁴ Estos fenómenos han hecho posible el reconocimiento selectivo de moléculas de distinta longitud en el desarrollo de biosensores.³⁵ Las propiedades ópticas de los nanocrisales semiconductores no sólo pueden controlarse modificando sus niveles electrónicos sino que pueden ser

modificadas y controladas según el entorno en el que estén. Un cristal fotónico³⁶ nos permite controlar o potenciar las propiedades ópticas de un emisor incluido en su interior, lo que tiene importantes implicaciones en el ámbito fotovoltaico,³⁷ así como en la construcción de láseres de bajo umbral para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.³⁸ Las aplicaciones emergentes para las nanopartículas semiconductoras se centran en campos diversos como son la conversión de energía o la catálisis. Estudios recientes demuestran como sistemas híbridos combinados de partículas semiconductoras alargadas con una partícula metálica de Pt en un extremo son capaces de generar H₂. Sorprendentemente, el tamaño de las nanopartículas utilizadas y la combinación de materiales resulta ser clave para obtener altos rendimientos en la generación del preciado producto.³⁹ Este resultado tiene importantes implicaciones en el desarrollo de formas de energía limpias. De igual manera se han utilizado nanopartículas de naturaleza metálica para la oxidación de metanol en el desarrollo de pilas de combustible donde la oxidación del metanol en la superficie de un catalizador desencadena la generación de corriente en varios procesos.⁴⁰ Los últimos estudios apuntan a que no solo la composición, sino también la forma de la nanopartícula y la terminación cristalina de la superficie con caras concretas influyen enormemente en la actividad catalítica del proceso. De los últimos ejemplos se deduce que la combinación de materiales en la escala nanométrica y el control sobre su forma y tamaño puede dar lugar a funcionalidades muy interesantes.

Autoensamblado de nanopartículas

Enumerando algunos de los retos de la nanotecnología se puede decir que es necesario no solo poder controlar los materiales a la escala nanométrica en tamaño, forma, composición y superficie sino además poder ensamblarlos y generar estructuras jerárquicas más complejas. Es necesario desarrollar métodos que permitan unir objetos de tamaño nanométrico hasta formar el material de funcionalidad determinada. Para ello necesitamos alcanzar un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción como base para el desarrollo de las estrategias basadas en nanopartículas. De ahí que el control de las interacciones, bien entre ellas o con el medio, cobre una especial relevancia a la hora de buscar mecanismos de combinación y auto-organización en la escala nanométrica. El ensamblado de nanocrisales a gran escala, el control de los espacios entre partículas, así como la química de superficie son pasos claves para obtener materiales en estado sólido con propiedades optoelectrónicas sintonizables que estimulen la integración de las nanopartículas en dispositivos. En la búsqueda de mecanismos de autoensamblado nos encontramos casos donde las unidades individuales son isotropas, es decir, la uniformidad en el valor de una propiedad es independiente de la dirección de medida. Cuando hablamos de nanopartículas, hablamos de isotropía referente a la forma esférica o quasi-esférica de la nanoestructura. Pues bien, comparado con el ensamblado de nanopartículas isotropas donde la orientación de la nanopartícula no juega un papel relevante, el control sobre las estructuras anisotropas es un reto en muchos sentidos. Estamos acos-

tumbrados a escuchar que muchos desarrollos científicos se basan en la naturaleza. Algunos ejemplos los componen los materiales que se adhieren a superficies sin pegamentos químicos como resultado de la micro- y nano-estructuración de una superficie (de igual manera que los ojos de una mosca están estructurados en forma de panel de abejas) o la capacidad “auto-limpiante” de diversos materiales debido a la super-hidrofobia que presentan, un efecto encontrado en las hojas de la planta de loto.⁴¹ Otros ejemplos de estructuración los encontramos en la capa interna del caparazón de muchos moluscos donde cristales inorgánicos laminados compuestos de calcio se apilan y separan por matrices orgánicas (proteínas).⁴² En 2000, el grupo de J. F. Banfield⁴³ estudió los sedimentos de lodos procedentes de minas mediante técnicas de microscopía avanzadas. Observaron como productos derivados de la oxidación del Fe por bacterias que viven en estos medios, se componen de nanopartículas que se agregan siguiendo una dirección cristalina preferente. Esta agregación inteligente y no al azar supone la configuración más estable para la formación del cristal final, resultante de la coalescencia de pequeños cristales de 2-3 nm. De todas las maneras en las que las partículas pueden unirse formando agregados amorfos, ellas prefieren buscar una orientación determinada para después fusionarse. ¿No es esto realmente increíble? Este mecanismo, conocido como de unión orientada o fusión orientada, del inglés “oriented attachment”, es una de las estrategias más favorables y más buscadas en los laboratorios de nanopartículas para obtener autoensamblado en la escala nanométrica. Mediante síntesis coloidal se han obtenido nanoestructuras complejas lineales debido a la fusión preferente (en una dirección) de partículas en puntos selectivos y particulares. Estos puntos suelen ser caras cristalográficas reactivas o superficies débilmente estabilizadas, superficies con defectos o momentos dipolares netos en direcciones cristalográficas definidas, etc... La reactividad de las caras cristalográficas durante el crecimiento de un cristal responde a su potencial químico en el medio de reacción. Un profuso trabajo en la síntesis de cristales de PbS en medios conteniendo iones cloruro ha permitido generar en el laboratorio un sistema bidimensional generado por fusión orientada de cristales de menos de 3 nm de diámetro.⁴⁴ El mecanismo de fusión se describe en la Figura 3. En este trabajo se ha podido comprobar por técnicas de microscopía y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) cómo cristales de esos tamaños coalescen siguiendo una dirección cristalográfica definida en el plano (Figura 4). Las láminas aparecen apiladas, tal y como muestra la imagen 4a. Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM (imagen 4b) observamos que los cristales, de estructura cúbica de NaCl fusionan sus caras cristalográficas (110) en un instante concreto de su crecimiento. La caracterización por microscopía de fuerza atómica (imagen 4c) desvela valores cercanos a 2.5 nm de espesor en concordancia con los valores obtenidos por SAXS. Pero además SAXS confirma la existencia de moléculas de ácido oleico que rodean estos cristales y que se empaquetan a ambos lados de la nueva estructura, estabilizando el cristal bidimensional y evitando la fusión en la dirección vertical, lo que daría lugar a un cristal tridimensional. Los cristales se apilan de la forma mostrada en la Figura 4d. Los resul-

tados obtenidos por SAXS de estos apilamientos arrojan un ajuste perfecto para láminas separadas por monocapas de ácido oleico a ambos lados de la superficie de los cristales pero no interpenetradas. Este resultado tiene especial relevancia para entender modelos de nucleación, crecimiento y formación de estructuras autoorganizadas, clave para el desarrollo de dispositivos a partir de nanopartículas. Estas láminas bidimensionales han sido integradas en fotodetectores. Desde 2000, existen trabajos pioneros en los que monocapas o capas múltiples de nanopartículas de PbSe esféricas, se utilizan para desarrollar detectores de luz de distintas energías rápidos y robustos⁴⁵ así como transistores de efecto campo (FETs).⁴⁶ El principal inconveniente de estos dispositivos es el limitado paso de corriente a través de las nanopartículas debido a su capa de ligandos aislante lo que implica bajas movilidades de los portadores de carga. Los experimentos más recientes solucionan el problema eliminando la capa de ligandos bien por métodos químicos o físicos, lo que repercute en el orden y la compactación de la monocapa, generando (en algunos casos) distancias entre nanopartículas imposibles para la conducción de portadores. La posibilidad de integrar las láminas continuas de PbS en estos dispositivos sin duda soluciona este inconveniente a través de la conducción en un monocristal. Las primeras medidas al respecto son ciertamente prometedoras. Los dispositivos basados en nanopartículas se perfilan de momento como sistemas alternativos a los dispositivos actuales, pero con importantes ventajas como su bajo coste y la capacidad de generar áreas grandes para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas, termoelectrónicas o sensores.

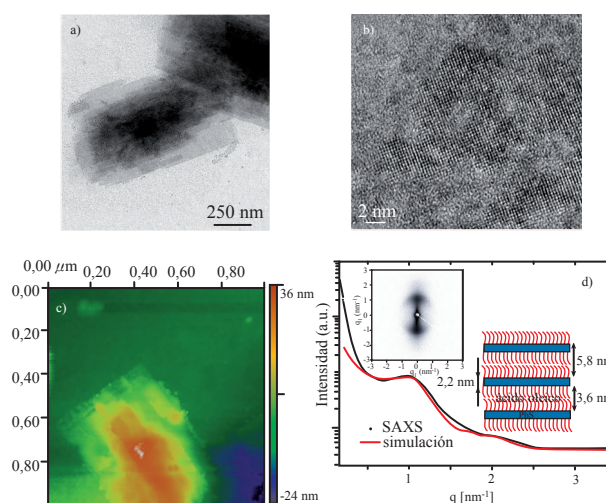


Figura 4. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de láminas de PbS apiladas en la dirección vertical. (b) Imagen de alta resolución de una lámina no compacta obtenida durante el proceso de fusión orientada donde se distinguen varios nanocristales fusionados a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$. (c) Imagen de AFM de las láminas apiladas donde el espesor obtenido es de unos 2,5 nm. (d) Sección transversal de dispersión a lo largo del eje de apilamiento (línea negra) y difracción simulada (rojo) para discos de 2,2 nm de espesor espaciados con ligandos de 3,6 nm (correspondiente a 2 monocapas de moléculas de ácido oleico no intercaladas), tal y como se representa en la Figura d). La imagen de dispersión se muestra en la parte superior izquierda.

Las nanopartículas en biotecnología

Los primeros trabajos en los que se demostró que nanopartículas semiconductoras compatibles con agua podían conjugarse con moléculas biológicas⁴⁷ abrieron este campo en 1998, hasta entonces campo restringido a los colorantes orgánicos. Gracias a los avances en microscopía (fluorescencia, confocal) y espectroscopía es posible detectar nanopartículas en una célula y seguir su trayectoria. Debido a sus propiedades ópticas, capacidad de emisión sintonizable y resistencia a procesos de aniquilación de la fluorescencia (fotoblanqueo), las nanopartículas semiconductoras se utilizan en la actualidad para el estudio de procesos intracelulares a nivel de emisor individual, en adquisición de imágenes en la superficie o interior de las células, para la diagnosis médica y especialmente para el seguimiento de la trayectoria de moléculas o fármacos.⁴⁸ El control y el entendimiento de las interacciones con la célula y su internalización es la clave en el desarrollo de la monitorización celular, aspecto de gran relevancia para las aplicaciones de imagen.⁴⁹ Además, las nanopartículas semiconductoras permiten mecanismos de transferencia de energía con otras moléculas fluorescentes y pueden generar fluorescencia polarizada. Las nanopartículas convenientemente funcionalizadas pueden unirse específica o no específicamente a la membrana celular y pueden ser literalmente ingeridas por las células. De este hecho deriva su interés en el diagnóstico médico, así como en el reparto inteligente de fármacos o material genético en el interior de las células. Hasta la fecha, se han estudiado varios mecanismos de internalización de nanopartículas, bien de manera natural (endocitosis)⁵⁰ o de manera “forzada” utilizando receptores que median en el proceso de traspaso de la membrana celular.⁵¹ Tan importante como transportar las nanopartículas en el interior de la célula es conocer lo que allí ocurre, desde el punto de vista biológico y médico. El principal problema que surge de las aplicaciones biomédicas es la toxicidad de las nanopartículas semiconductoras.⁵² Aunque el tema es siempre centro de amplio debate por parte de muchos grupos dedicados al tema, lo cierto es que las nanopartículas semiconductoras más estudiadas están basadas en cadmio lo que bloquea claramente su uso *in vivo* y lo limita *in vitro*. La dificultad principal es su aislamiento del medio biológico que puede, potencialmente, disolverlas en el interior del organismo, generando la apoptosis celular. De este problema surgen diversas metodologías de recubrimiento eficaz de la superficie de nanopartículas y un amplio abanico de problemas y preguntas acerca de la interacción partícula-recubrimiento en función del medio así como el estudio y la síntesis de moléculas con las propiedades adecuadas, que sean capaces de aislar las nanopartículas manteniéndolas intactas en medios biológicos, preservando sus propiedades ópticas. Algunas de las estrategias desarrolladas para estos fines incluyen el recubrimiento con ZnS y/o el intercambio de ligandos,⁵³ sustituyendo los ligandos hidrófobos iniciales por moléculas anfifílicas, dendrímeros o péptidos, así como su encapsulación con moléculas susceptibles de entrecruzamiento, en copolímeros de bloque, en matrices de sílice, en micelas fosfolipídicas, polisacáridos etc...Algunas de estos procedimientos se muestran en la Figura 5. Normalmente el intercambio de ligandos viene acompañado de una reducción de la eficiencia cuántica del nanocrystal como emisor, lo que

es resultado de un intercambio no cuantitativo de ligandos dejando enlaces no pasivados en la superficie. Este hecho sumado al posible desprendimiento de cadmio de la superficie hace que las estrategias basadas en el encapsulado hayan cobrado mayor importancia en los últimos años. Otras alternativas a las nanopartículas basadas en cadmio son las basadas en In,⁵⁴ nanopartículas que contienen tierras raras⁵⁵ o las nanopartículas de Si.⁵⁶

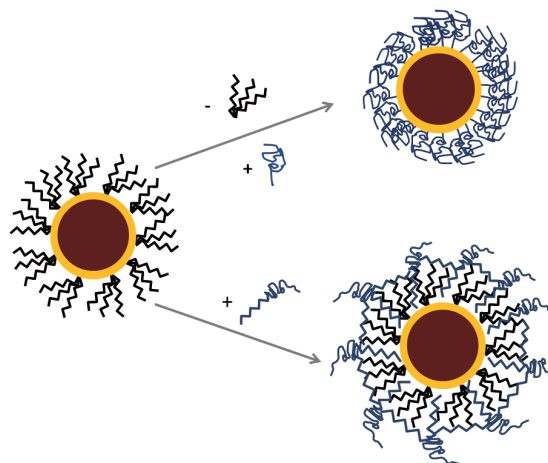


Figura 5. Estrategias de compatibilización de nanopartículas semiconductoras en medios acuosos bien por cambio de ligandos (esquema superior) o por encapsulación y entrecruzamiento de nuevas moléculas (esquema inferior).

Si bien este trabajo se centra en las nanopartículas semiconductoras, es destacable el papel de las nanopartículas metálicas y magnéticas en el ámbito científico de la biotecnología para el desarrollo de terapias anticancerígenas.⁵⁷ El interés se centra en la posibilidad de poder transportar y unir selectivamente las nanopartículas a las células enfermas para su posterior exterminación por calentamiento, lo que se conoce como hipertermia. En el caso de las nanopartículas metálicas (fundamentalmente se han utilizado nanopartículas de Au), la absorción de luz (VIS o IR cercano) provoca la excitación de sus electrones libres. Esta excitación a una frecuencia máxima (llamada frecuencia de plasmón) implica una oscilación colectiva cuya relajación produce el aumento local de temperatura. La tremenda sensibilidad de las células al aumento de la temperatura hace que pueda controlarse su muerte celular. La absorción de luz de los tejidos de las frecuencias utilizadas para excitar las nanopartículas metálicas hace que su aplicación se centre en tejidos superficiales. Para terapias centradas en tejidos más profundos se utilizan nanopartículas magnéticas, que pueden ser excitadas por campos de menor frecuencia (radiofrecuencia) para los que los tejidos son transparentes. Por otra parte es destacable el papel de las nanopartículas magnéticas en el desarrollo de optimizados agentes de contraste en resonancia magnética nuclear. Para todas estas aplicaciones es tremendamente importante la correcta funcionalización de la superficie de las nanopartículas.

El indudable avance tanto en metodologías sintéticas como en el entendimiento de estas estructuras en los últimos años desde la pluridisciplinariedad de químicos, físicos y biólogos, así como la intensa investigación actual vaticina una

rápida y contundente respuesta a las preguntas y limitaciones actuales y abre un inmenso abanico de interesantes perspectivas para las nanopartículas en general y en particular para los nanocristales semiconductores.

Resumen

Este trabajo muestra una breve introducción a las nanopartículas coloidales (fundamentalmente de carácter semiconductor), describiendo su evolución desde sus inicios hasta los procedimientos de síntesis actuales. Se ha hecho especial énfasis en mostrar el papel de estas nanopartículas en el desarrollo de un amplio abanico de aplicaciones actuales incluyendo aplicaciones químicas, fotónicas, biomédicas y fotovoltaicas.

Agradecimientos

La autora agradece al Prof C. Klinke el diseño de las imágenes en pov-ray. Al Dr. A. Blanco y al Dr. F. García-Santamaría sus útiles comentarios y a J. Luis Cuñado sus habilidades fotográficas.

La autora agradece a Horst Weller y su grupo de la Universidad de Hamburgo por sus contribuciones a los trabajos que en este artículo se describen.

Bibliografía

- a) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715; b) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu Rev Mater Sci* **2000**, *30*, 545–610; c) M. Y. Gao, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8360–8363; d) X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61; e) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239; f) L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nature Mat.* **2003**, *2*, 382–385.
- a) L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41; b) P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, C. Pecharrroman, *Plasmonics* **2006**, *1*, 61–66; c) R. C. Jin, Y. C. Cao, E. C. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2003**, *425*, 487–490; d) I. Ojea-Jimenez, F. M. Romero, N. G. Bastus, V. Puentes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1800–1804.
- a) T. Hyeon, *Chem. Comm.* **2003**, 927–934; b) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821–823; c) E. Taboada, R. Solanas, E. Rodríguez, R. Weissleder, A. Roig, *Adv Funct. Mater.* **2009**, *19*, 14, 2319–2324.
- P. Atkins, J. de Palma. *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- a) Z. Alfassi, D. Bahnemann, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4656–4657; b) A. Henglein, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1982**, *86*, 301–305; c) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2291–2293.
- a) R. Rossetti, L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4470; b) R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1086.
- A. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772–775; b) A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921–924.
- H. Weller, U. Koch, M. Gutierrez, A. Henglein, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1984**, *88*, 649–656.
- H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 485–487.
- U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507–510.
- C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571–12584.
- V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 5321–5324.
- J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- a) A. G. Roca, M. P. Morales, K. O’Grady, C. J. Serna, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2783–2788; b) N. O. Nunez, P. Tartaj, P. Morales, R. Pozas, M. Ocana, C. J. Serna, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3558–3563; c) S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571–12584.
- a) O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small* **2007**, *3*, 451–458; b) S. H. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5419–5425.
- El anclaje al que se hace referencia supone un equilibrio dinámico entre la superficie de la partícula y el medio dispersor. Para más información, ver: X. H. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5726–5735.
- J. S. Owen, J. Park, P. E. Trudeau, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12279–12281.
- D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, H. Weller, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17072–17078.
- S. Doose, *Small* **2007**, *3*, 1856–1858.
- S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466–11667.
- En estas estructuras se evita la recombinación en el núcleo, pero existe recombinación en la interfase observable en el rango NIR.
- a) S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo, G. D. Scholes, *Small* **2007**, *3*, 1633–1639; b) C. Y. Chen, C. T. Cheng, J. K. Yu, S. C. Pu, Y. M. Cheng, P. T. Chou, Y. H. Chou, H. T. Chiu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10687–10691.
- F. García-Santamaría, Y. F. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3482–3488.
- S. C. Erwin, L. J. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, *Nature* **2005**, *436*, 91–94.
- a) B. H. Juárez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564–3568; b) B. H. Juárez, M. Meyns, A. Chanaewa, Y. X. Cai, C. Klinke, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15282–15284; c) M. Sanles-Sobrido, M. A. Correa-Duarte, S. Carregal-Romero, B. Rodríguez-Gonzalez, R. A. Alvarez-Puebla, P. Herves, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1531–1535; d) M. A. Correa-Duarte, J. Pérez-Juste, A. Sanchez-Iglesias, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4375–4378.
- P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18737–753.
- a) L. Jdira, K. Overgaag, J. Gerritsen, D. Vanmaekelbergh, P. Liljeroth, S. Speller, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4014–4019; b) O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao, U. Banin, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5751–5754; c) R. Bernard, G. Comtet, G. Dujardin, A. J. Mayne, V. Huc, H. Tang, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 045420.
- D. Steiner, T. Mokari, U. Banin, O. Millo, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 056805.

31. K. Overgaag, P. Liljeroth, B. Grandidier, D. Vanmaekelbergh, *Acs Nano* **2008**, *2*, 600–606.
32. B. Ritz, H. Heller, A. Myalitsin, A. Kornowski, F. J. Martin-Martinez, S. Melchor, J. A. Dobado, B.H. Juárez, H. Weller, C. Klinke, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4, 2438–2444.
33. T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science*, **2004**, *304*, 1787–1790.
34. A. O. Govorov *et al.* *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 984–994.
35. R. Gill, M. Zayats, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7602–7625.
36. C. López, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1679–1704.
37. O. Sanchez-Sobrado, K. Thomas, I. Povey, M. E. Pemble, H. Miguez, *Small* **2010**, *6*, 1283–1287.
38. P. D. Garcia, A. Blanco, A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, B. Rodriguez-Gonzalez, L. M. Liz-Marzán, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2768–2772; b) M. Zavelani-Rossi, M. G. Lupo, R. Krahn, L. Manna, G. Lanzani, *Nanoscale* **2010**, *2*, 931–935.
39. LL. Amirav, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1051–1054.
40. N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732–735.
41. a) R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994; b) A. Lafuma, D. Quere, *Nature Materials* **2003**, *2*, 7, 457–460.
42. G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadit, *Science* **1996**, *271*, 67–69.
43. J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science*, **2000**, *289*, 751–754.
44. C. Schliehe, B. H. Juárez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Science* **2010**, *329*, 550–553.
45. a) S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. G. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nature Mat.* **2005**, *4*, 138–142; b) G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nature* **2006**, *442*, 180–183; c) V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E. H. Sargent, *Science* **2009**, *324*, 1542–1544.
46. D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, *310*, 86–89.
47. a) W. C. W. Chan, S. M. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016; b) M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013–2016.
48. a) U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nature Methods* **2008**, *5*, 763–775; b); I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature Mater.* **2005**, *4*, 435–446; c) J. Riegler, T. Nann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 913–919.
49. a) X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *301*, 538–544; b) J. B. Delehanty, H. Mattoussi, I. L. Medintz, *Anal Bioanal Chem* **2009**, *393*, 1091–1105.
50. a) L. Pelkmans, A. Helenius, *Curr. Opin. Cell Biol.* **2003**, *15*, 414–422; b) H. Duan, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3333–3338.
51. E. Wagner, D. Curiel, M. Cotten, *Adv. Drug Del. Rev* **1994**, *14*, 113–136.
52. a) N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek, *Small* **2008**, *4*, 1, 26–49 b) A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, *NanoLett.* **2004**, *4*, 11–18.
53. a) M. S. Nikolic, M. Krack, V. Aleksandrovic, A. Kornowski, S. Forster, H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6577–6580; b) U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Forster, U. Beisiegel, G. Adam, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2422–2427.
54. a) S. Xu, S. Kumar, T. Nann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1054–1055; b) L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11588–11589.
55. K. Kompe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Moller, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5513–5516.
56. D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233116.
57. a) R. A. Sperling, P. Rivera-Gil, F. Zhang, M. Zanella, W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1896–1908 b) J. Zheng, J. T. Petty, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7780–7781.

Sociedad Cubana de Química

VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA E INGENIERIA QUIMICA

QUIMICUBA'2012

LA HABANA/CUBA, OCTUBRE/9-12, 2012

INFORMACION:
josea.lavaut@infomed.sld.cu