



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Tesi di Laurea in :

Ingegneria Dell' Informazione

# I punti quantici: storia, metodi di fabbricazione e applicazioni

**Relatore:**

Alessandro Paccagnella

**Laureanda:**

Valeria Rustichelli

Anno accademico 2010/2011

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITOLO 1 STORIA</b> .....	<b>5</b>
1.2 QUANTUM WELL (POZZO QUANTICO).....	6
1.3 DIODO LASER .....	8
<b>CAPITOLO 2 CAPITOLO DUE: PROPRIETÀ OTTICHE</b> .....	<b>14</b>
2.1 CONFINAMENTO QUANTICO .....	14
2.2 I PUNTI QUANTICI E LA FLUORESCENZA .....	15
2.2 EMISSIONE LUMINOSA DI UN SINGOLO PUNTO QUANTICO .....	17
<b>CAPITOLO 3 PRODUZIONE</b> .....	<b>19</b>
3.1 SINTESI COLLOIDALE.....	20
3.2 LITOGRAFIA: APPROCCIO TOP-DOWN.....	26
3.2 CRESCITA EPITASSIALE .....	30
<b>CAPITOLO 4 APPLICAZIONI</b> .....	<b>33</b>
4.1 BIOLOGIA.....	33
4.1.1 QDs applicati all' imaging molecolare e all' oncologia .....	35
4.1.2 QDs per il test del DNA.....	37
4.1.3 Quantum Dots applicati alla neurologia .....	39
4.1.3 Individuazione della troponina.....	40
4.1.4 I rischi delle applicazioni biomedicali.....	41
4.2 QUANTUM DOTS LED .....	42
4.3 DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI.....	44
4.2 QUANTUM DOTS FLASH MEMORY .....	46
<b>CONCLUSIONE</b> .....	<b>49</b>

## Introduzione

La nanotecnologia è un ramo della scienza che si occupa dello studio e del controllo della materia su scala nanometrica.

Nel dicembre del 1959 Richard Feynman tenne un discorso presso l' American Physical Society, intitolato " There is a plenty of room at the bottom" (c' è un sacco di spazio lì sotto). [wiki14]

Idealmente, Feynman viene considerato il padre delle nanotecnologie, poiché durante il suo discorso egli espose le possibilità offerte dall' utilizzo e dalla manipolazione della materia su scala molecolare e atomica, a livello fino ad allora non considerato.

Negli ultimi decenni numerosi sono stati gli studi al riguardo e un esempio di nanotecnologia è costituita dal punto quantico.

Obiettivo del presente lavoro è fornire al lettore una panoramica generale su questa nuova tecnologia.

La prima parte dell'elaborato è una ricostruzione storica delle principali scoperte scientifiche che hanno portato all'attuale livello di conoscenza riguardante questa innovativa nanostruttura.

Successivamente vengono illustrate le proprietà ottiche dei punti quantici, con particolare riguardo al fenomeno detto *confinamento quantico*, che caratterizza tale struttura, conferendone particolari proprietà di luminescenza, illustrate in seguito.

Nel *capitolo 3* vengono descritte le tecniche produttive, quali la sintesi colloidale, la litografia e l' epitassia.

Per quanto riguarda la tecnica della sintesi colloidale, viene illustrato punto per punto , un esperimento condotto dalla NorthWestern University (Evanston, USA) per la preparazione di nanocristalli di CdSe (seleniuro di cadmio).

Il *capitolo 4* è invece dedicato alle numerose applicazioni di punti quantici in svariati campi.

Nel primo paragrafo si parla delle applicazioni nel campo della biologia e medicina: imaging in vivo, test del DNA, individuazione di danni al muscolo cardiaco; verranno anche spiegati i rischi per l' uomo derivanti dall' utilizzo di tale tecnologia .

Nei due paragrafi successivi vengono presentate le possibili applicazioni per quanto riguarda i display (è presente anche un confronto con gli OLED-display) e i dispositivi fotovoltaici.



## Capitolo 1 STORIA

Già nel Medioevo le nano-tecnologie erano utilizzate dall' uomo, seppur senza una consapevolezza scientifica: i vetrai, disperdevano nel vetro particelle d' oro e altri materiali per realizzare vetrate colorate. **[step]**

Un esempio classico è dato dalla vetrata della cattedrale di Notre Dame a Parigi, di cui si riporta un' immagine in **fig 1.1**.

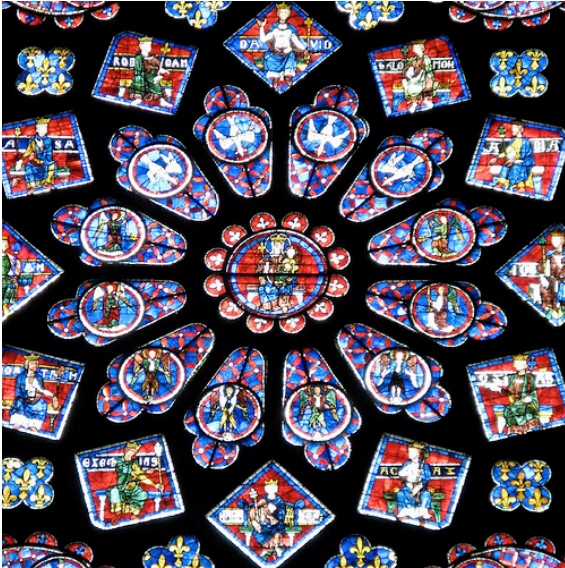


Figura 1.1 Finestra di vetro colorato, cattedrale di Notre Dame, Francia, Europa, XIII secolo.

A seconda della dimensione del cristallo le vetrate assumevano colorazioni differenti:



Figura 1.2 vetri di licurgo con due differenti illuminazioni, 400 d.C, British Museum

particelle d'oro con un diametro di 70 nm facevano assumere alla vetrata un colore rosso-rubino, mentre particelle grandi 100nm davano una colorazione giallo-oro. **[step]**

Le particelle d'oro, infatti, a seconda della loro dimensione assorbono la radiazione luminosa, a determinate frequenze generando uno spettro di assorbimento diverso. **[tor]**.

I vetrai medievali avevano studiato approfonditamente le tecniche utilizzate dai vetrai romani nel 400 d.C i quali, in modo inconsapevole, avevano utilizzato la dispersione di particelle d'oro nel vetro **[step]**; un esempio è il vaso di Licurgo (**fig 1.2**) che assume una colorazione rossa se esposto alla luce e verde se illuminato dall' interno; tale vaso è



Figura 1.3 vetro rosso rubino, Kunckel,Germania,1689,Museo delle arti Decorative,Praga

composto da soda calcica e silice, con inoltre 0,5 % di aggiunta di altri materiali: 40 parti per milione di oro e 300 parti per milione di argento.**[maz10]**

Nel 1689 Kunckel, famoso alchimista e chimico dell'epoca, realizzò un vaso rosso rubino per mezzo di un precipitato d'oro ( cloruro d' oro)**[maz10]**,illustrato in **fig. 1.3**

Ovviamente la grandezza di questi primi nano-cristalli non era ben controllata, portando a una disomogeneità nella composizione del materiale.

Tentativi più controllati di inserire nano-particelle all' interno di una matrice di un altro materiale iniziarono negli anni '70 del secolo scorso e si sono intensificati negli ultimi vent'anni.**[bimb01]**

Nel 1969 Tzu ed Esaki costruirono il primo superreticolo, composto da una sequenza di strati di materiali semiconduttori differenti, con spessori nanometrici per ciascun materiale, controllabili su scala atomica. **[bimb01]**

## 1.2 Quantum well (pozzo quantico)

Nel 1972 Charles Hanry progettò un'eterostruttura<sup>1</sup> **[trecc01]** costituita da un materiale semiconduttore posto tra due strati di un altro materiale semiconduttore ma con una band gap maggiore.(**fig 1.4**) **[irn]**

---

<sup>1</sup> struttura realizzata alternando strati di materiali molto sottili dalle diverse proprietà elettriche.

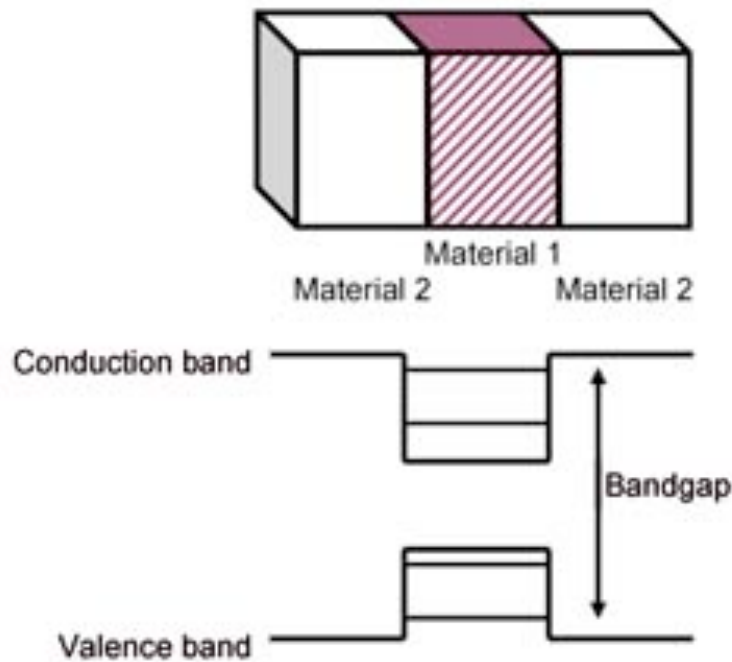


Figura 1.4 diagramma della band gap di un quantum well

In questo modo i portatori di carica, confinati in una regione planare, non erano più liberi di muoversi nelle tre dimensioni (**fig. 1.5**) con la conseguente formazione di un gas elettronico bidimensionale il cui andamento delle bande di energia è illustrato in **fig. 1.6** [wiki03].

Tali strutture vennero chiamate *quantum well* (o pozzo quantico) [bimb01]

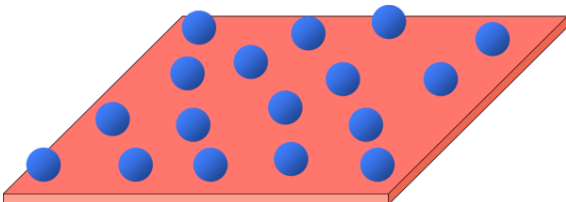


Figura 1.5 Gas di elettroni confinato in due dimensioni

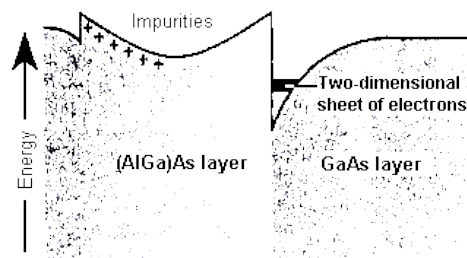


Figura 1.6 Andamento dell' energia in un gas bidimensionale elettronico

Nel *quantum well*, se lo strato centrale è sufficientemente sottile, i livelli energetici non sono continui come in un bulk (materiale massivo), ma diventano discreti.

Ad esempio, si possono creare dei pozzi quantici inserendo uno strato di GaAs in un bulk di AlGaAs<sup>2</sup> [mas02]

Nel 1974 Dingle confermò sperimentalmente ciò che Hanry aveva predetto osservando direttamente lo spettro d' assorbimento di un pozzo quantico.

Lo spettro d'assorbimento è lo spettro<sup>3</sup> prodotto per assorbimento di radiazioni elettromagnetiche di certe frequenze da parte di una sostanza; per misurarlo si usa uno strumento detto spettrofotometro che produce un grafico dell' intensità della radiazione assorbita in funzione della lunghezza d' onda.

Lo spettro di emissione, invece misura la radiazione emessa da un corpo. [irn]

### 1.3 Diodo laser



L'anno successivo Dingle e Hanry brevettarono il diodo laser (fig 1.7), dove il mezzo attivo è un materiale semiconduttore (in genere una giunzione pn, illustrata in fig 1.8).[irn,mas02]

Figura 1.7 diodo laser confrontato con una moneta da un penny per un raffronto di scala

---

<sup>2</sup> GaAs: arseniuro di gallio, materiale inorganico semiconduttore composto dalla combinazione di elementi chimici arsenico e gallio. AlGaAs, arseniuro di gallio e alluminio, materiale semiconduttore con una grande band-gap [wiki15]

<sup>3</sup> Gamma di onde di frequenza definita, in cui è possibile scomporre radiazioni elettromagnetiche. La luce visibile può essere scomposta in uno spettro di onde elettromagnetiche monocromatiche con frequenza diversa, attraverso un prisma,[wiki04]

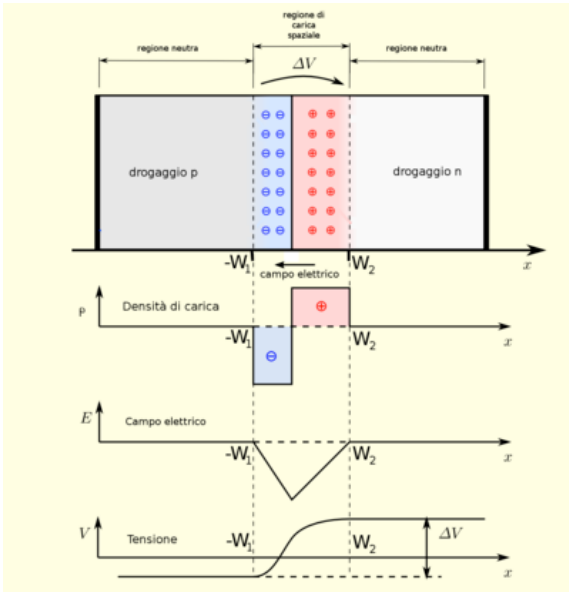


Figura 1.8 Giunzione pn e relativa densità di carica, campo elettrico e tensione in funzione dello spazio

Quando la giunzione pn viene polarizzata direttamente, le lacune della regione p (qui le lacune sono le cariche maggioritarie) vengono iniettate nella regione n (dove gli elettroni sono le cariche maggioritarie); analogamente gli elettroni vengono iniettati nella regione p;

E' possibile che l'elettrone vada a rioccupare il posto occupato dalla lacuna; in tal caso si parla di *ricombinazione spontanea* e ogni volta che avviene, un fotone viene emesso;

L'energia del fotone in questione è pari alla differenza tra i livelli energetici della lacuna e dell'elettrone coinvolti; il fenomeno è illustrato in **fig 1.9**

L'emissione spontanea è necessaria nella fase iniziale del funzionamento del laser.

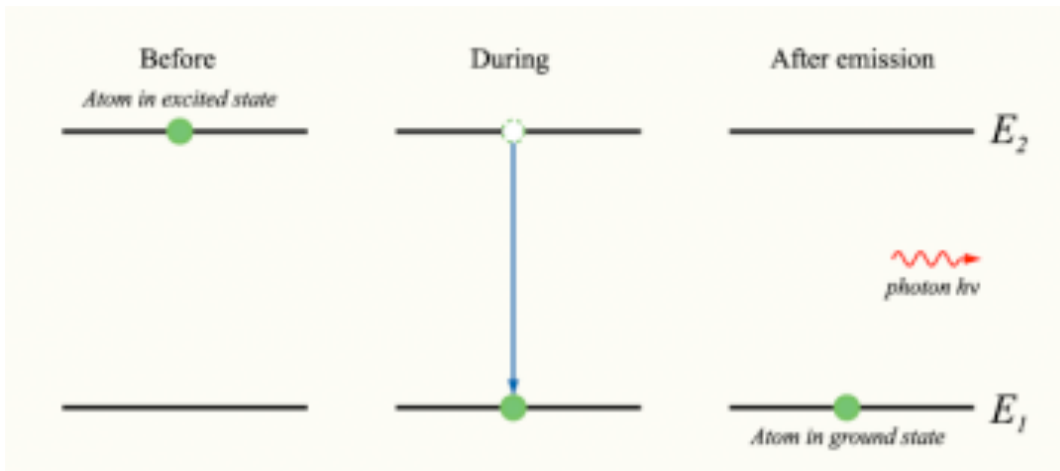


Figura 1.9 schematizzazione del fenomeno di emissione spontanea

Si parla di *emissione stimolata* quando un fotone, con una certa direzione passa vicino ad un elettrone che si trova in uno stato ad alta energia, stimola la ricombinazione di questo con una lacuna, con la conseguente emissione di un fotone con frequenza, fase e direzioni uguale; il fenomeno è illustrato in **fig 1.10**

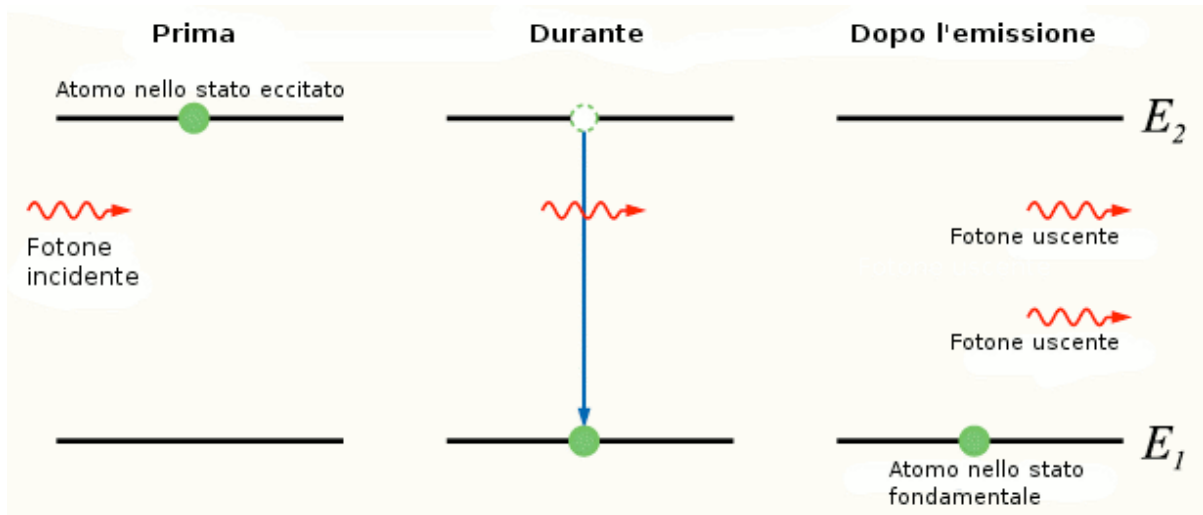


Figura 1.10 schematizzazione del fenomeno di emissione simulata

Alla fine del processo avremo due fotoni con la stessa frequenza, fase e direzione. [astr]  
 Nei diodi laser si realizza sulla superficie del cristallo una guida d'onda; la luce viene fatta passare attraverso questa cavità. Parte della luce verrà amplificata per effetto dell'emissione stimolata e parte verrà persa per assorbimento; se il guadagno è maggiore della perdita il diodo inizierà ad emettere luce [astr,wiki01], come in fig 1.11



Figura 1.11 diodo laser in funzione



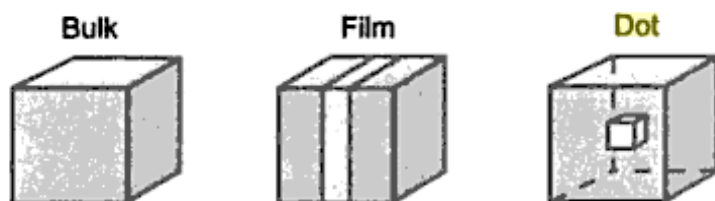
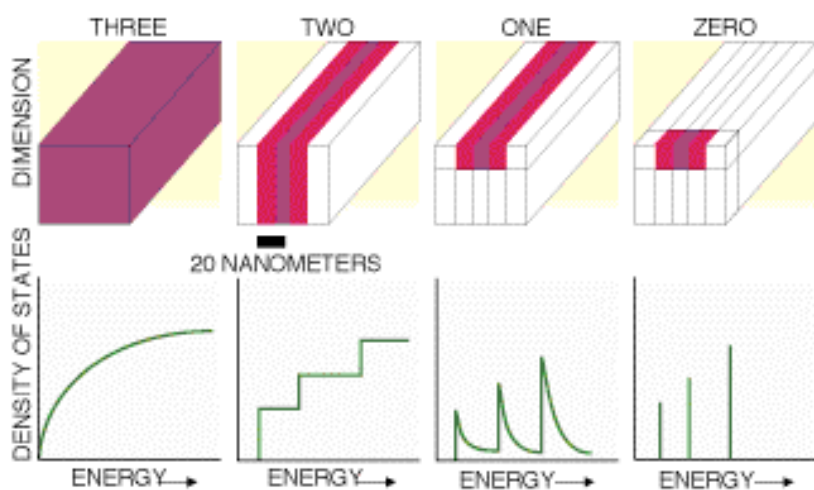


Figura 1.12 schematizzazione della struttura di un bulk, quantum well e quantum dot

Verso la fine degli anni '80 la maggior parte delle conoscenze su eterostrutture e pozzi quantici erano ormai consolidate e gli studi iniziarono a orientarsi verso strutture di dimensioni ridotte: fili quantici e punti quantici, la cui struttura è illustrata in **figura 1.12** [bimb01]

La completa riduzione delle due dimensioni “infinite” dei quantum well a valori atomici permise di confinare gli eccitoni<sup>4</sup> in tutte e tre le dimensioni; questo fatto ha alterato il classico modello degli stati energetici permessi che non sono più continui ma discreti.



In un semiconduttore bulk le bande di conduzione e di valenza sono separate da una certa “energy gap” e la densità degli stati elettronici nella banda di valenza (e conduzione) è continua; un quantum dot invece è caratterizzato da stati discreti

Figura 1.13 densità degli stati in un bulk, quantum well, quantum wire, e quantum dot come quelli di un atomo, con

<sup>4</sup> eccitone, è una quasi particella descrivente lo stato eccitato di un solido; in un semiconduttore può essere visto come uno stato legato di elettrone e lacuna che interagiscono mediante la forza di Coulomb.

energie che dipendono dallo spigolo del quantum dot .[bimb01,mas02].

Gli andamenti della densità degli stati<sup>5</sup> di bulk, quantum well, quantum dot sono illustrati in **fig. 1.13**.

La Band-gap di un conduttore esteso e di un punto quantico sono mostrati in **fig. 1.14**

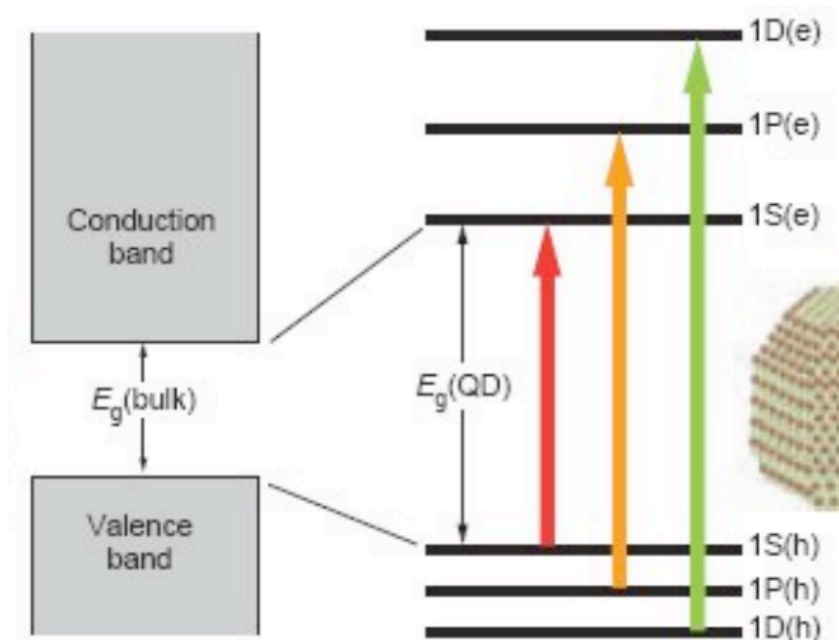


Figura 1.14 livelli energetici in un bulk(a destra) e in un quantum dot (a sinistra)

Gli effetti del confinamento quantico in strutture di questo tipo vennero osservati sperimentalmente attorno al 1985 da A. Efros e da A. I. Ekimov; [ree93]

Essi, osservando campioni di vetro contenenti cadmio o selenio, notarono un comportamento ottico inusuale; [ree93].

Ekimov suppose che, a causa del forte calore, i nanocristalli del semiconduttore precipitassero e che il

confinamento quantico desse origine agli inusuali comportamenti ottici.(vedere paragrafo 2.1)

Sempre negli stessi anni, negli USA venivano condotti esperimenti analoghi da Brus presso i laboratori Bell, dove egli riuscì a confermare sperimentalmente ciò che Ekimov aveva predetto. [ree93]

Brus ottenne una sostanza colloidale<sup>6</sup> di nanocristalli, mediante la precipitazione di soluzioni contenenti nanocristalli fatti di materiale semiconduttore. [ree93]

<sup>5</sup> la densità degli stati, in funzione dell' energia è il numero dei livelli di energia permessi per unità di volume del materiale, nell'intervallo di energie tra  $E$  e  $E + dE$ . [wiki11]

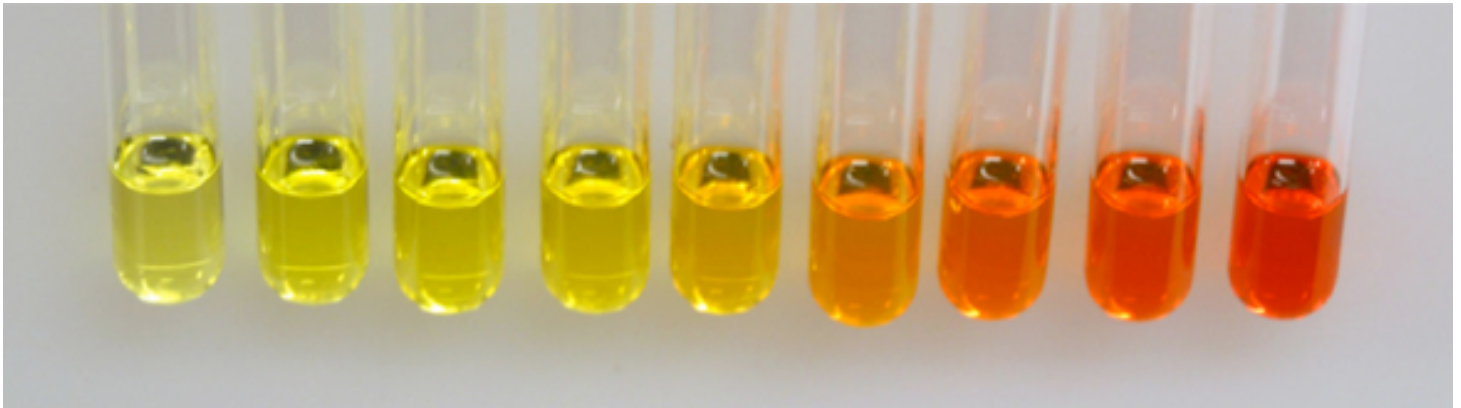
<sup>6</sup> Sostanza costituita da particelle più grandi di un atomo ma comunque non visibili ad occhio nudo, disperse in un'altra sostanza [trecc02]



Arrestando il processo ad un certo istante, Brus e colleghi ottenevano la misura desiderata in un range tra i 15 e i 500 angstrom e i cristalli avevano una variazione della misura di circa il 15 %.[ree93]

Una descrizione più precisa di tale procedimento è descritta al paragrafo 3.1

Punti quantici in soluzione colloidale sono raffigurati in **figura 1.15**.[mas02]



**Figura 1.15** quantum dots di CdSe in sintesi colloidale

Nel 1987 Reed realizzò il primo punto quantico con la tecnica della litografia (di cui parlerò *nel paragrafo 3.2*) e coniò il termine “quantum dot”.

A partire dagli anni '90 si sono affinate le tecniche di controllo della morfologia (dimensione, forma e densità) e della composizione chimica.

Di conseguenza si è aperto il ventaglio delle possibili applicazioni di queste strutture: i ricercatori hanno condotto studi per applicazioni in transistor, celle solari, LED e diodi laser; essi hanno condotto studi riguardanti l'applicazione dei punti quantici nel campo della biologia e della diagnostica per immagini.[irn,mur01]

## Capitolo 2 CAPITOLO DUE: Proprietà ottiche

Gli esperimenti ottici si sono rivelati molto utili per studiare le assolutamente uniche proprietà elettroniche dei quantum dots.

Osservando lo spettro di un punto quantico si nota una correlazione tra la dimensione del punto quantico e della luce emessa.

La spiegazione fisica è il confinamento quantico[reed93].

### 2.1 Confinamento quantico

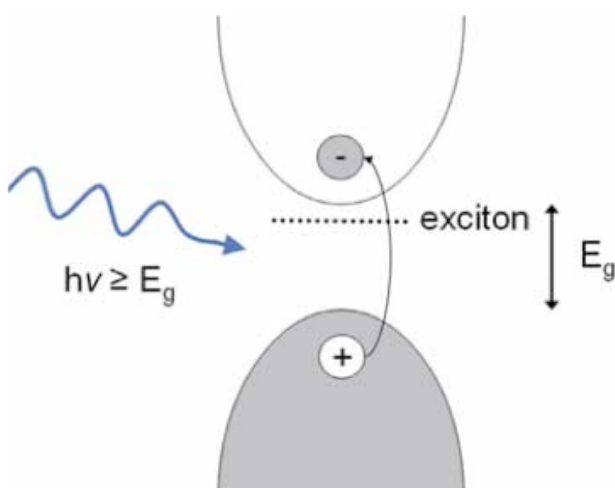


Figura 2.1 Schematizzazione del passaggio di un elettrone da banda di valenza a banda di conduzione [smy11].

In un semiconduttore esteso, eccitando un elettrone, questo può passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione; questo porta alla formazione di una coppia elettrone-lacuna (tale fenomeno è illustrato in fig 2.1).

La separazione spaziale tra elettrone e lacuna viene detta raggio di Bohr e ha misure tipicamente comprese tra 1-10 nm.[smy11].

Il confinamento quantico è un fenomeno che avviene quando il raggio di un nanocristallo di semiconduttore diventa confrontabile con il raggio di Bohr; è detto forte quando il raggio del cristallo è minore del raggio di Bohr il quale risulta essere confinato nel materiale. [smy11].

L'elettrone ora non è più libero di muoversi ma è costretto ad orbitare attorno alla lacuna. L' eccitone può ora essere descritto come se fosse un atomo di idrogeno, ovvero un atomo formato da un nucleo (lacuna) e un elettrone. [bimb01].

I livelli di energia ora non hanno più un andamento continuo come in un semiconduttore esteso ma risultano discreti: non tutti i livelli energetici sono possibili per il quantum dot [smy11].

## 2.2 I punti quantici e la fluorescenza

La proprietà di molti corpi di emettere una radiazione se colpiti da un'altra radiazione viene detta fluorescenza; la lunghezza d'onda della radiazione emessa, dipende da quella della radiazione eccitante e dalla natura della materia [trecc08] e può avvenire che la radiazione assorbita sia ultravioletta e quella emessa visibile.

La differenza tra la lunghezza d'onda della radiazione emessa e di quella assorbita viene detta *Spostamento di Stokes*.

I punti quantici hanno molte proprietà sia delle molecole fluorescenti (fluoruro)<sup>7</sup>, sia dei materiali semiconduttori; [trecc09]

Se confrontiamo lo spettro di assorbimento di CdSe<sup>8</sup> quantum dots, con quello del

Rhodamine<sup>9</sup> 640 (fig 2.2) si nota come quest'ultimo assorba solo in una ristretta finestra spettrale, mentre i quantum dots assorbono ogni fotone con un'energia superiore alla loro band-gap; i coloranti inoltre tendono ad avere uno Shift di Stokes molto modesto a significare che la lunghezza d'onda a cui emettono è molto vicina alla lunghezza d'onda che assorbono (quindi luce emessa e luce assorbita sono difficilmente

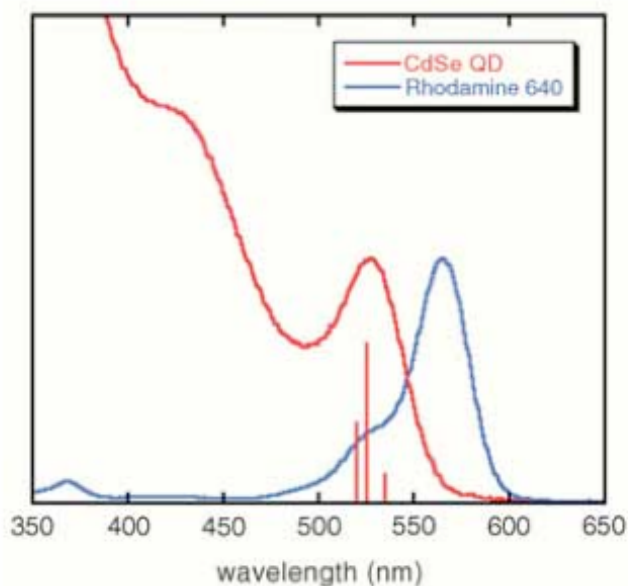


Figura 2.2 spettro di assorbimento di un punto quantico(rosso) e del Rhoadmine 640(blu)

<sup>7</sup> molecole con la proprietà della fluorescenza; molecole fluorescenti sono: platinocianuro di bario, tungstato di calcio[trecc09]

<sup>8</sup> Seleniuro di cadmio

<sup>9</sup> colorante molto usato in diverse applicazioni biologiche come la microscopia a fluorescenza [wiki07]

distinguibili), e ciò richiede filtri spettrali di alta qualità per eliminare la luce d'eccitazione in applicazioni come la spettroscopia per fluorescenza.

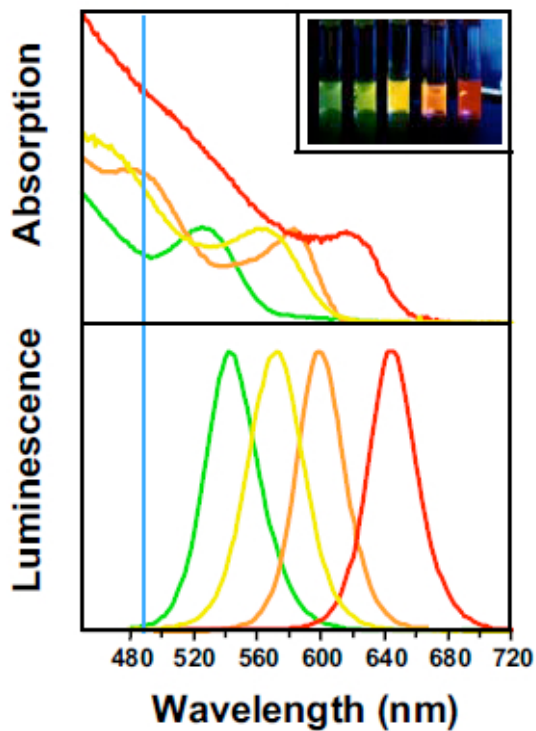


Figura 2.3 spettro di emissione e di assorbimento di punti quantici a diversa grandezza: rossi più grandi, blu più piccoli

Se irraggiamo un punto quantico con luce ultravioletta, questo emetterà luce con una certa lunghezza d'onda che dipende dalla grandezza del punto.

Lo spettro di assorbimento e di emissione di punti quantici a diverse grandezze è raffigurato in **fig 2.3**.

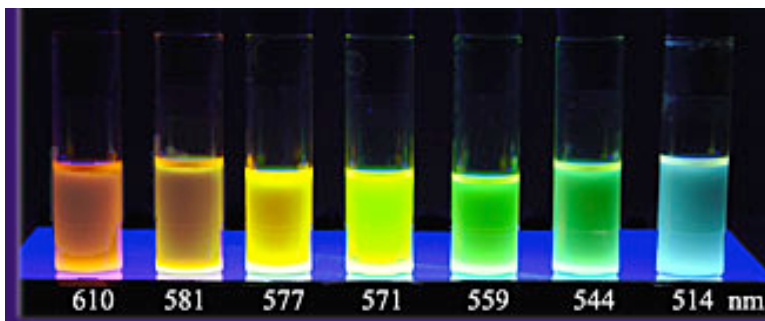


Figura 2.4 Punti quantici irradiati da luce con lunghezza d'onda di 365 nm

La **fig. 2.4** mostra i risultati di un esperimento, dove cristalli di seleniuro di cadmio sono stati prodotti, raccolti e dispersi nel toluene.

La sorgente eccitante è costituita da lampade UV che operano a 365 nm.

Il campo di emissione varia in un intervallo compreso tra i 514 nm a destra, e i 610 nm a sinistra.

Tutti i cristalli sono dello stesso materiale e sono stati trattati con acido oleico e differiscono solo nelle dimensioni.

I cristalli che emettono la luce blu hanno un raggio di circa 2 nm, i verdi di 3 nm e i rossi di 5 nm. **[view]**

L'ampiezza della banda proibita è inversamente proporzionale al raggio del punto e determina l'energia e quindi il colore, della luce emessa. **[med01]**

Negli ultimi vent'anni, i punti quantici sono stati realizzati con diversi materiali semiconduttori; a seconda del materiale utilizzato i quantum dots emettono radiazioni in regioni differenti dello spettro elettromagnetico:

-CdSe e CdTe QDs emettono nello spettro visibile

-ZnSe e ZnS QDs emettono nell'ultravioletto

-PbSe e PbTe e PbS QDs emettono nell'infrarosso. **[smy11]**

## 2.2 Emissione luminosa di un singolo punto quantico

I singoli punti quantici, presentano una fluorescenza "ad intermittenza", caratteristica comune della maggior parte dei fluorofori (molecole con la proprietà della fluorescenza).

Se sottoposto ad eccitazione costante, un singolo punto quantico passa da uno stato "luminoso" *on* ad uno stato scuro *off* come mostrato in **fig. 2.5**.

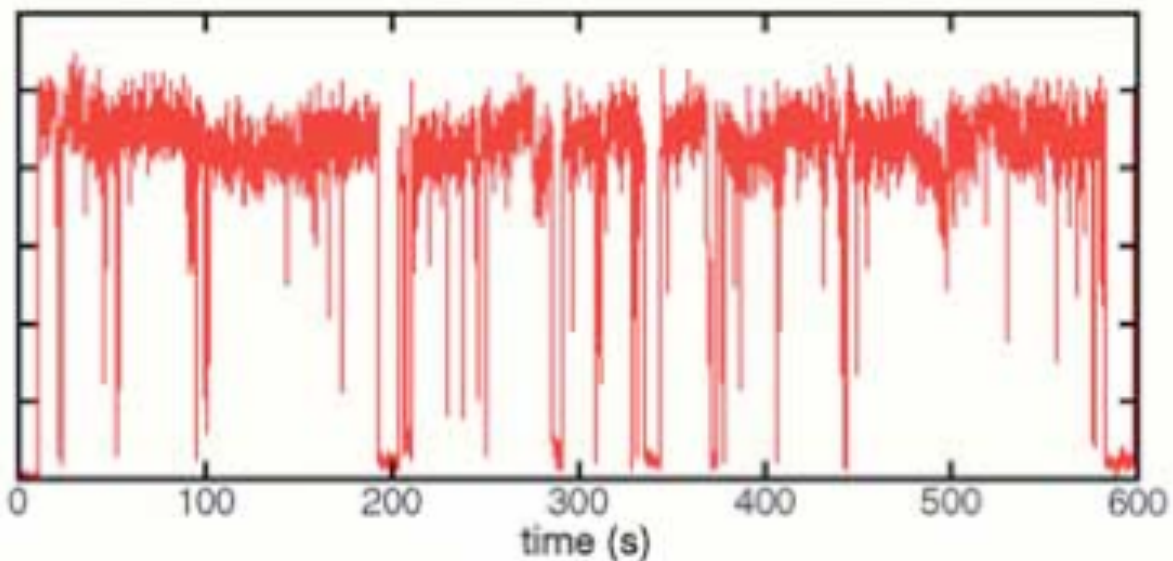


Figura 2.5: andamento dell' intensità della fluorescenza nel tempo, di un singolo punto quantico eccitato a 488 nm,

Il comportamento “lampeggiante” è probabilmente dovuto alle cariche intrappolate sulla superficie del punto quantico.

Infatti anche una singola carica intrappolata su quantum dot e osservata tramite un microscopio a effetto tunnel<sup>10</sup> risulta avere un comportamento molto simile.; dunque queste cariche probabilmente sono la causa dello stato “off”.

Tuttavia, l'osservazione di un insieme di punti quantici per quanto riguarda questo fenomeno, diventa molto complessa ed è necessario fornirsi di modelli statistici in grado di approssimare il fenomeno. **[smy11]**

---

<sup>10</sup> microscopio a effetto tunnel: serve per analizzare la superficie di un campione conduttore o semiconduttore drogato; come sensore viene utilizzata una punta cresciuta su di un cristallo singolo di tungsteno; a questo punta viene applicato un piccolo potenziale rispetto al campione. Quando la punta è abbastanza vicina al campione, per effetto tunnel, una corrente scorre tra la punta verso il campione. **[wiki13]**

## Capitolo 3 PRODUZIONE

Vi sono numerose tecniche che consentono di sintetizzare molti materiali non organici nella forma di agglomerati atomici, con dimensioni che possono variare da pochi atomi ad alcuni milioni e forme che possono variare dalla struttura cristallina, alla struttura amorfa. Queste tecniche permettono di realizzare oggetti nanometrici di dimensione praticamente costante e di forma controllata.

Alla fine del processo produttivo i punti quantici possono apparire sia sotto forma di

polvere (**fig. 3.1**) sia in soluzione. (**fig. 1.15 e fig. 2.4**)

La preparazione di nanocristalli uniformi in composizione, grandezza, forma e struttura interna è fondamentale per poter studiare con successo le proprietà di queste strutture che dipendono fortemente dalla dimensione. **[mur01]**



Figura 3.1 punti quantici in forma solida

Le tecniche di produzione maggiormente utilizzate sono le seguenti:

- Sintesi colloidale
- Litografia
- Tecniche epitassiali



### 3.1 SINTESI COLLOIDALE

I punti quantici colloidali vengono sintetizzati a partire da un composto reagente immerso in una soluzione, come nei processi chimici tradizionali.

Nelle prossime pagine verrà inizialmente illustrato il procedimento, più generale, per preparare nanocristalli colloidali.

In seguito verrà mostrato un esperimento condotto dalla NorthWestern University di Chicago dove viene mostrato, passo dopo passo, la creazione di nanocristalli di materiali semiconduttori con il metodo della sintesi colloidale.

Illustrerò ora la tecnica generale per preparare nanocristalli colloidali (sia di materiale metallico, che di materiale semiconduttore) di forma, misura e struttura interna controllate. La sintesi di una soluzione che avviene ad alte temperature (100°-300°) è seguita da una fase dove vengono separati i campioni di nanocristalli dispersi nella soluzione; tali strutture hanno un diametro che può variare da 1 a 15 nm circa.

Ogni nanocristallo<sup>11</sup> è costituito da un nucleo inorganico ricoperto da un monostrato di materiale organico.

La preparazione di una soluzione fornisce un metodo di produzione di nanocristalli con caratteristiche uniformi.

Uno schema generale per preparare campioni di nanocristalli monodispersi (con una deviazione standard inferiore al 5% per quanto riguarda la grandezza), richiede un unico e breve evento di nucleazione (meccanismo attraverso il quale avviene la cristallizzazione<sup>12</sup>), seguito da una lenta crescita dei nuclei già esistenti.

Questo fenomeno è ottenuto aggiungendo rapidamente un reagente all'interno di un recipiente contenente un solvente molto caldo.

La temperatura della soluzione è sufficientemente elevata per decomporre i reagenti, facendo avvenire quindi, un processo di nucleazione spontanea.

---

<sup>11</sup> Cristallo di qualsiasi materiale avente dimensione compresa tra il nanometro e le decine di nanometri. **[wiki06]**

<sup>12</sup> Fenomeno dove composti disciolti in un solvente si solidificano, disponendosi in strutture cristalline ordinate; il fenomeno è illustrato in **fig 3.3 [wiki06]**



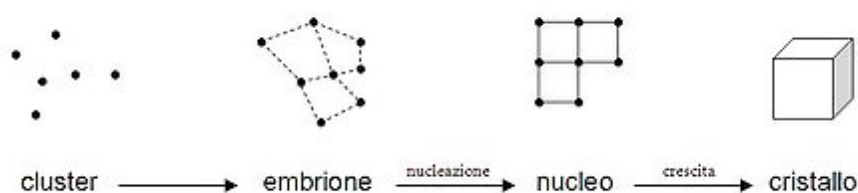


Figura 3.2 processo di cristallizzazione

Dopo la nucleazione, la concentrazione delle specie scende sotto il livello di supersaturazione (concentrazione a cui avviene la nucleazione) e nuovo materiale può essere aggiunto.

Un metodo alternativo consiste nel mettere i reagenti in un recipiente che si trova ad una temperatura abbastanza bassa da non far avvenire alcuna reazione apprezzabile.

Aumentando gradualmente e in modo controllato la temperatura, si accelerano le reazioni chimiche e si produce la supersaturazione richiesta; a causa della veloce nucleazione si scende nuovamente sotto il livello di supersaturazione.

A seconda di come viene regolata la temperatura, è possibile far sì che la velocità a cui i reagenti reagiscono sia minore o uguale alla velocità a cui il materiale si aggiunge ai nuclei già esistenti; in questo modo non si raggiunge più lo stato di supersaturazione e non si formano più nuovi nuclei.

Il controllo delle condizioni della reazione (tempo, temperatura, concentrazione) può essere usato per controllare la grandezza dei nanocristalli e per produrne in serie.

In generale la grandezza dei nanocristalli aumenta sia aumentando il tempo di reazione, poiché viene aggiunto più materiale sulla superficie dei nanocristalli, sia aumentando la temperatura, poiché aumenta la velocità di aggiunta di nuovo materiale ai nuclei già esistenti.

Il processo si arresta congelando la soluzione; vengono poi aggiunte sostanze non solventi e il tutto viene centrifugato; in seguito i nanocristalli vengono isolati.

I nanocristalli di Selenite di Piombo (PbSe), esempio di quantum dot, sono sintetizzati iniettando rapidamente una soluzione (a temperatura ambiente) di oleato di piombo ( $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ ) tricoctilfosfina ( $\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ) in una soluzione contenente difenil etero ( $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) a  $150^\circ\text{C}$ ; il tutto viene poi rapidamente mescolato.

Dopo l'iniezione, piccoli cristalli di PbSe (grandezza < 2nm) cominciano il processo di nucleazione e iniziano a crescere, anche se la temperatura della soluzione scende sotto gli 80°C a causa dell'aggiunta dei reagenti a temperatura ambiente.

Aumentando la temperatura della soluzione si accelera la velocità di crescita dei nanocristalli e temperature maggiori sono usate per creare nanocristalli più grandi: temperature della soluzione comprese tra i 90° e i 220° vengono usate per calibrare la grandezza dei cristalli dai 3.5 nm fino ai 15 nm.

I cristalli possono venire isolati dalla soluzione in circa 15 minuti dalla prima iniezione.

Alla fine la soluzione viene congelata, vengono aggiunti alcoli a catena corta<sup>13</sup> per permettere la flocculazione, processo chimico-fisico che porta alla formazione di un sistema colloidale in cui la fase solida tende a separarsi formando dei fiocchi di sospensione, che in questo caso sono i nanocristalli; la separazione dei cristalli avviene in seguito con un'operazione di centrifuga. [mur01]

Punti quantici in soluzione colloidale sono illustrati in **fig 3.3**

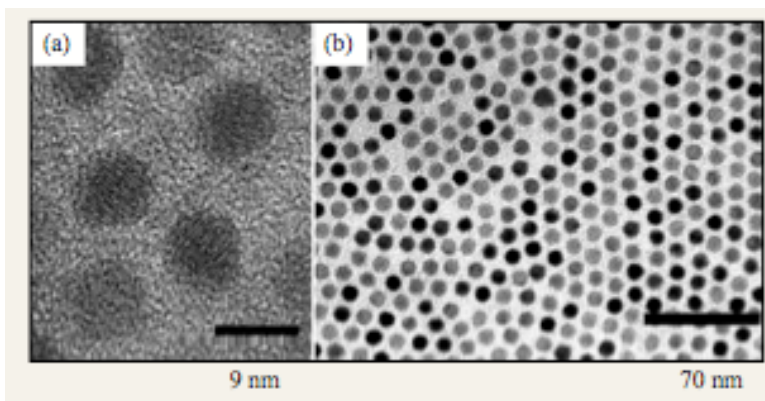


Figura 3.3 Nella figura 3.3-a si vedono NCs di PbSe grandi 8 nm; il reticolo cristallino interno è chiaramente visibile; la figura 3.3 b, in risoluzione minore mostra un insieme di QDs.

---

<sup>13</sup> Composti organici aventi formula bruta  $C_n(H_{(2n+2)}O)$ ; un esempio di alcol a catena corta è l'etanolo  $C_2H_5OH$

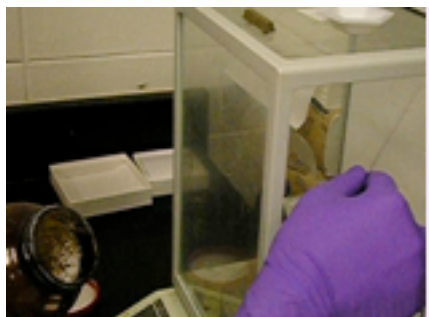
### 3.1.1 Esperimento di sintesi colloidale

#### MATERIALE:

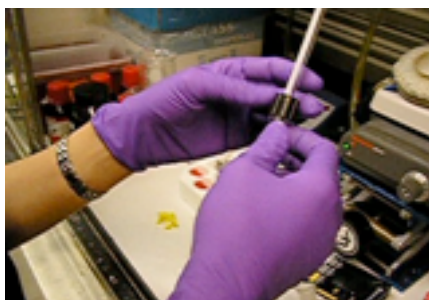
- CdO
- Selenio
- TDPA (acido tetradecil-fosfonico)
- TOPO(ossido di trioctilfosfina)
- TOP( trioctilfosfina)<sup>14</sup>



Pesare 0,062 g di CdO e 0,278 g di TDPA e inserirle in una boccia a 3 colli.



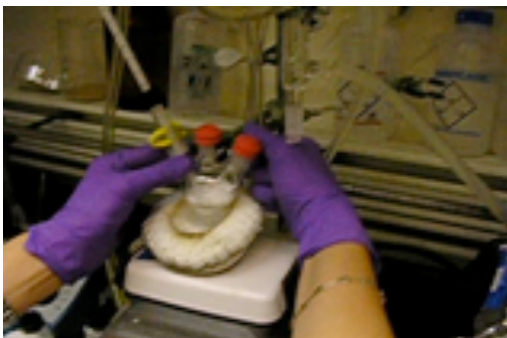
Nella stessa boccia aggiungere 3.678 g di TOPO



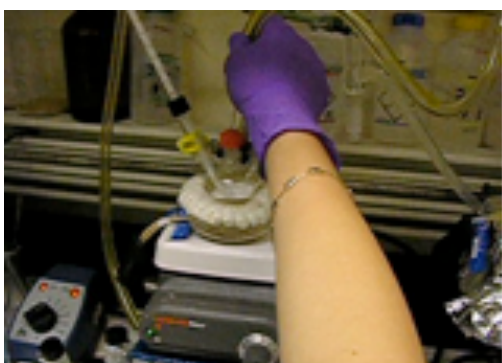
Chiudere gli altri due colli con un tappo di gomma

---

<sup>14</sup>CdO:Ossido di cadmio è un solido bruno-rossastro inodore e tossico; *Selenio*: elemento chimico, peso atomico 34; *ossido di trioctilfosfina*: composto organofosforico con formula  $OP(C_8H_{17})_3$ ; *trioctilfosfina*: solvente con formula  $P(C_8H_{17})_3$ ; acido tetradecil fosfonico:  $C_{18}H_{37}O_4P$

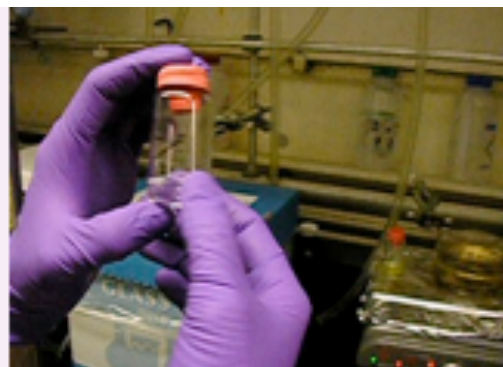


Posizionare la boccia sul fornello e portare la miscela ad una temperatura di 320°C per sciogliere il CdO



Inserire l' ago di una siringa nel tappo di gomma del collo centrale e collegare la siringa ad un emettitore di gas azoto.

Inserire un ago di siringa nell' altro collo;iniettare gas azoto per 15-20 minuti.



Mentre il CdO si dissolve,aggiungere 0,041 g di Se a 3 ml di TOPO in una provetta;portare la soluzione a 150°C per sciogliere il Se



La miscela di CdO, TDPA e TOPO inizia a diventare rossa. Continuare a scaldarla



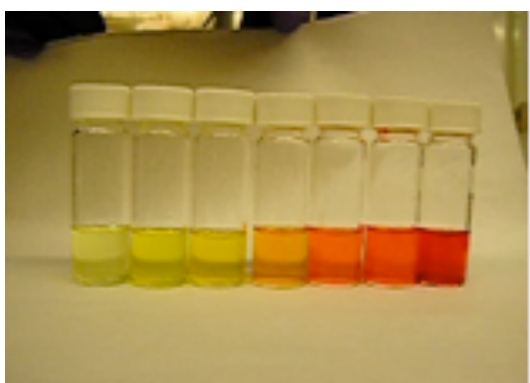
Dopo circa un paio d' ore la soluzione diventa trasparente. Mantenere la temperatura attorno ai 260°-270°C



Inserire (con una siringa) circa 2ml della soluzione TOP-Se



La soluzione diventerà arancione dopo circa un minuto e dopo 15 minuti circa diventerà di colore rosso.



Diluire la soluzione di nanoparticelle di CdSe (approssimativamente 1:3 con esano).

Altre due tecniche molto diffuse per la fabbricazione dei punti quantici sono la tecnica litografica e la tecnica epitassiale.

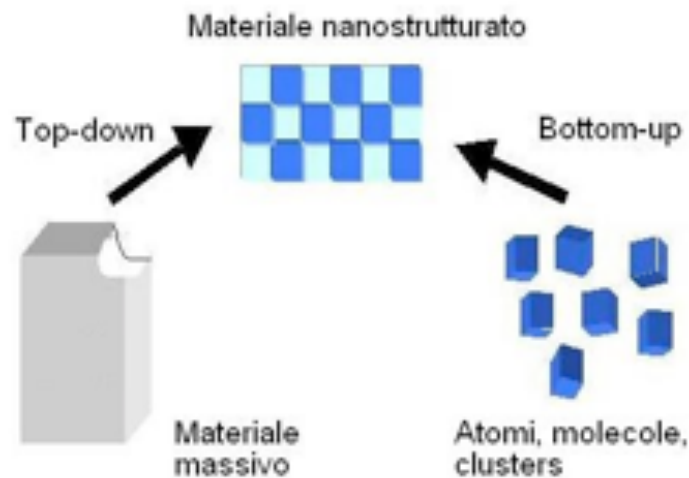


Figura 3.4 I due approcci alla base della produzione delle nanostrutture: la riduzione progressiva della dimensione a partire da materiali macroscopici mediante processi di tipo litografico (top-down) oppure l'assemblaggio di componenti su scala atomica quali atomi, molecole o cluster (bottom-up).

Queste due tecniche hanno due approcci opposti: la litografia ha un approccio "top-down", che consiste nel ridurre strutture a grandezze atomiche tramite processi fisici; la tecnica epitassiale è invece basata su un procedimento "bottom-up", che consiste nell'assemblare in modo controllato molecole o aggregati di molecole per costruire strutture a grandezza nanometrica. **[nan]**

I concetti di bottom-up e top-down sono illustrati in **fig. 3.4**

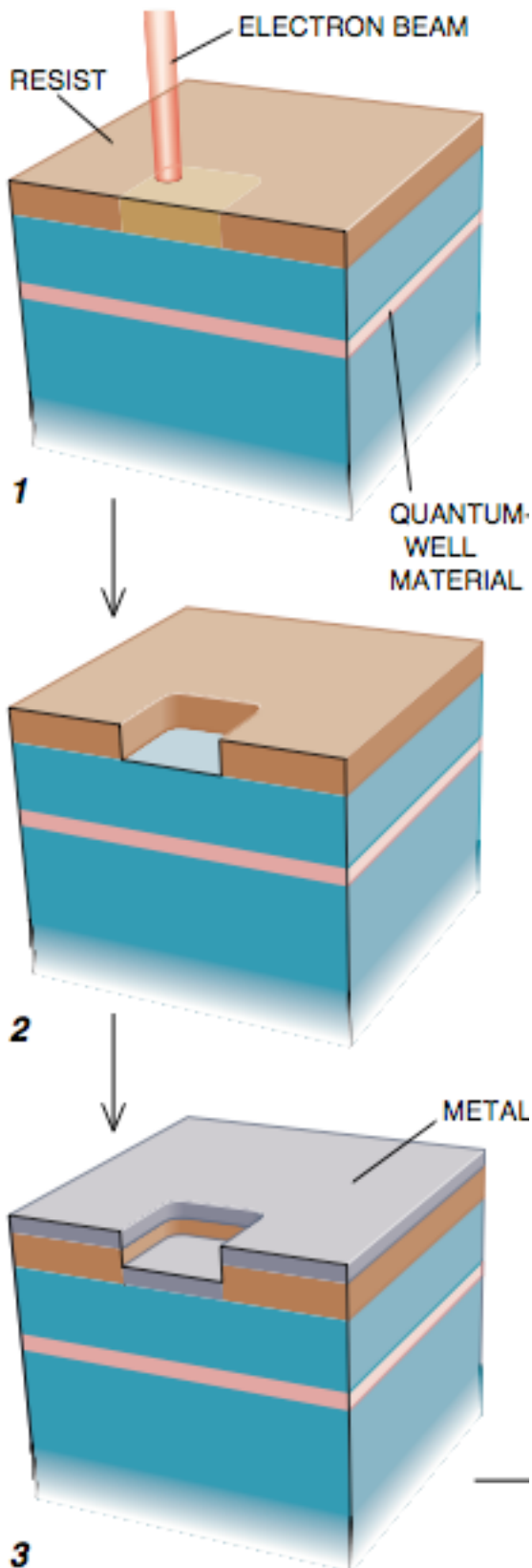
### 3.2 LITOGRAFIA: approccio top-down

Il primo a utilizzare con successo questa tecnica per la costruzione di un quantum dot fu Mark Reed nell'agosto del 1987.

La fotolitografia è un processo costituito da diversi passi di mascheramento e di incisione.



Qui di seguito è illustrato il procedimento per la realizzazione di un punto quantico tramite la litografia a fascio elettronico. (fig. 3.5 e 3.6)

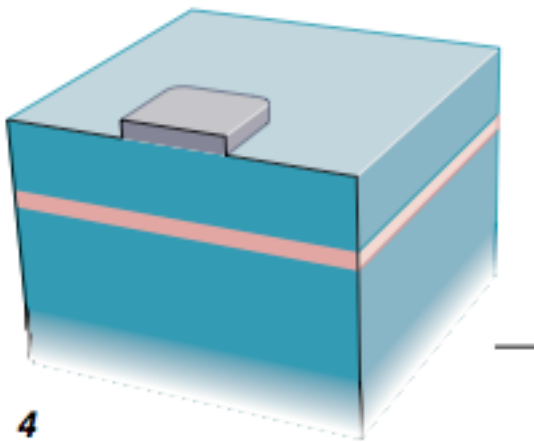


1. Un fascio di elettroni scansiona la superficie del semiconduttore, ricoperto da uno strato molto sottile di materiale polimerico (*resist*). All' interno del blocco semiconduttore c' è uno strato di una altro materiale con band-gap minore (quantum well material)

2. Il resist viene rimosso dove il fascio ha disegnato il pattern.

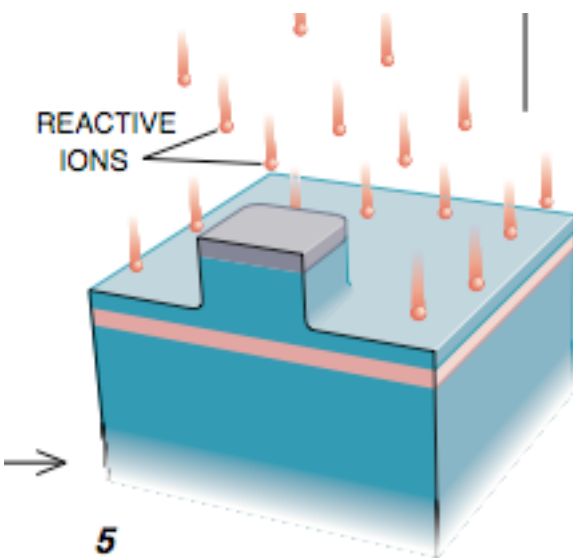
3. Uno strato metallico viene posto sopra la superficie appena ottenuta.

Figura 3.5 alcuni passi del processo di litografia



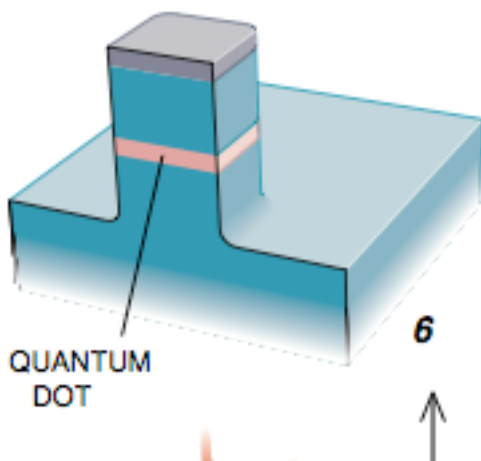
4. Un solvente rimuove il resist rimanente, lasciando il metallo solamente dove il fascio elettronico aveva scansionato il resist.

4



5. Il processo di etching (rimozione del materiali) viene effettuato da ioni reattivi che agiscono su tutto il blocco di materiale tranne dove è presente il metallo

5



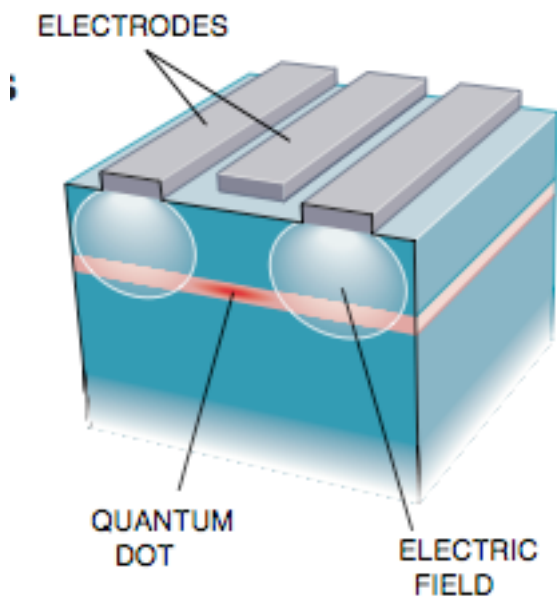
6. Quello che rimane è proprio il quantum dot.

QUANTUM DOT

6

Figura 3.6 altri passi del processo di litografia





Un approccio alternativo consiste nell'appoggiare su un blocco costituito da materiale semiconduttore (con in mezzo materiale con band-gap minore) una maschera di elettrodi; **(fig. 3. 7)**

Quando viene applicata una tensione, si creerà un campo elettrico indotto dall'esterno che si somma a quello preesistente.

Tale campo farà espellere gli elettroni del layer in mezzo, tranne in certe regioni molto piccole; la grandezza di queste regioni può essere modificata

Figura 3.7 metodo di sintesi di punti quantici, alternativo alla litografia

calibrando in modo opportuno il voltaggio **[ree93,slid]**

Punti quantici ottenuti per litografia sono mostrati in **fig. 3.8**

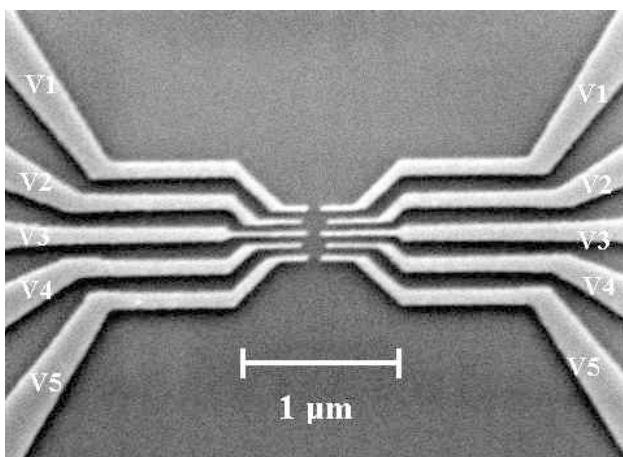


Figura 3.8 due punti quantici ottenuti per litografia collegati a 10 elettrodi

### 3.2 CRESCITA EPITASSIALE

La crescita epitassiale consiste nella deposizione di sottili strati di materiale semiconduttore sopra un substrato massivo (cristallino) in grado di indirizzarne la crescita e di determinare le proprietà strutturali. [uniel]

Il modo di procedere, definito bottom-up, è opposto al modo di procedere della litografia.

Ci sono tre modalità di crescita epitassiale

1. *Volmer-Weber* (crescita ad isole tridimensionali): si ha nucleazione di piccoli aggregati sopra la superficie del substrato; le interazioni tra substrato e depositato sono più deboli rispetto a quelle all'interno del depositato (**fig. 3.10 a**)
2. *Frank-van der Merwe* (strato per strato): in questo caso il legame depositato-substrato prevale tra quello interno al depositato, quindi gli atomi del depositato si legano al substrato prima di cominciare a formare il secondo livello. (**fig. 3.10 b**)
3. *Stransky-Krastanov* (SK, strato più isola): è una modalità intermedia tra le due sopracitate ed è quella più utilizzata per costruire i punti quantici; inizialmente si ha la crescita per strati; raggiunto un certo valore, inizia la crescita per isole tridimensionali; Con la tecnica SK, i punti quantici realizzati hanno una forma piramidale e la base ha una grandezza compresa tra i 15-20 nm e un'altezza di 5 nm circa; la densità dei QD varia tra  $10^9$  e  $10^{10}$  per  $\text{cm}^2$ . [unipd, wiki09] (**fig. 3.10c**)

Una simulazione di costruzione di punti quantici tramite questo metodo è mostrata in **fig.**

### 3.9

Figura 3.9 simulazione di punti quantici ottenuti con tecnica epitassiale

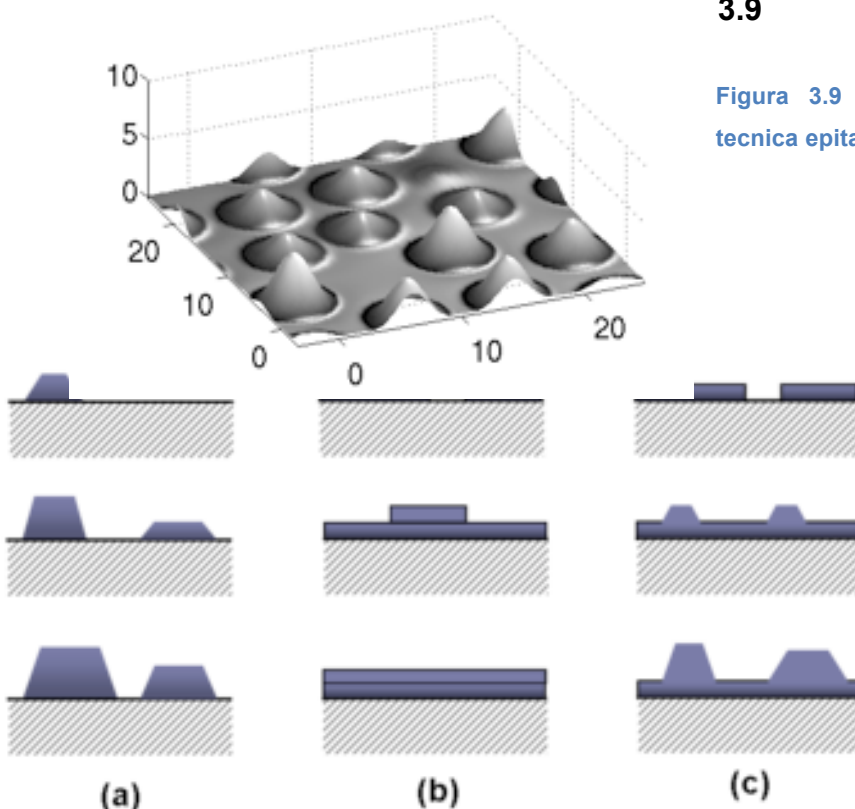


Figura 3.10 vista in sezione dei modi di crescita sopra descritti a: Volmer-Weber; b: Frank-van der Merwe, c: Stransky-Krastanov

### 3.2.1 Molecular beam epitaxy (MBE)

Esistono varie tecniche che sfruttano la crescita epitassiale; per fabbricare punti quantici viene usata spesso una tecnica chiamata *molecular beam epitaxy* [zit04] e si basa sulla crescita di Stransky-Krastanov.

L'epitassia a fascio molecolare è una tecnica basata sull'interazione di un fascio di atomi e molecole con un substrato cristallino in condizioni di ultra-alto-vuoto (UHV)<sup>15</sup>, in modo tale che non siano presenti urti tra molecole e atomi degli elementi che incidono sul substrato. [uniro]

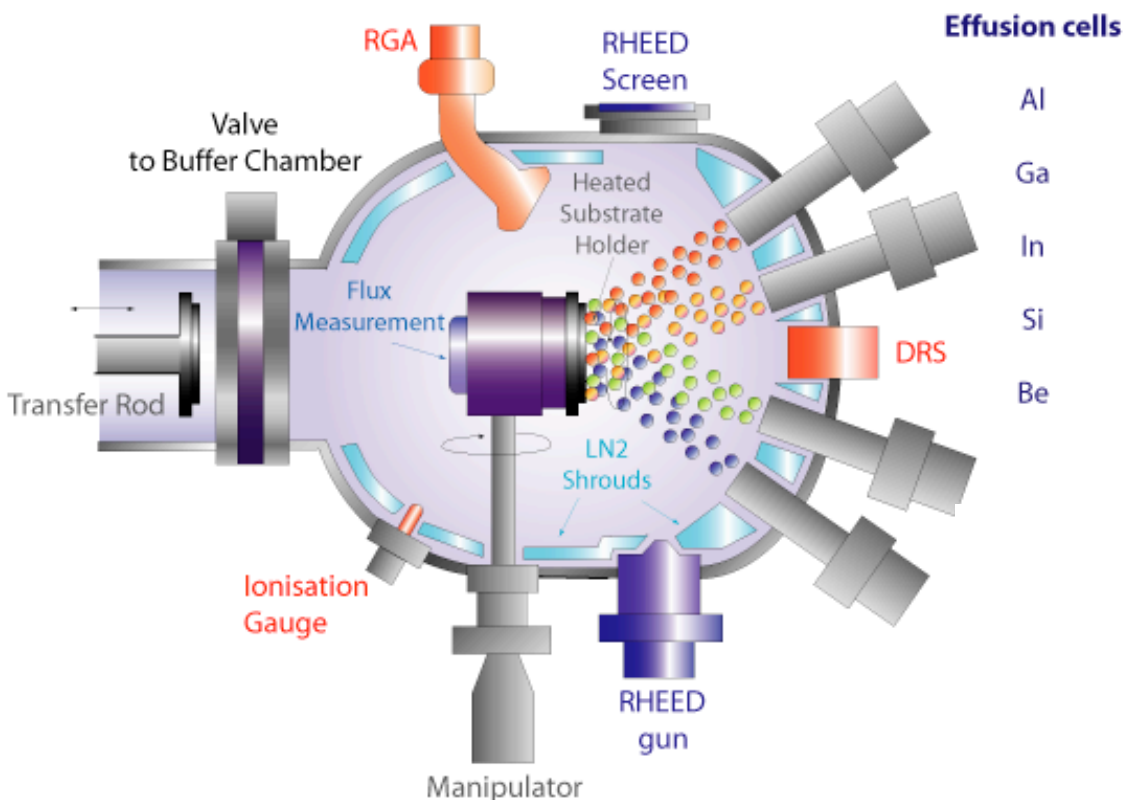


Figura 3.11 macchina per la MBE;schemizzazione

La macchina per MBE ,illustrata in **fig. 3.11**, è costituita da una camera centrale di diametro circa 1 metro tenuta sotto condizione di UHV.

<sup>15</sup> Tecnicamente il vuoto è l' assenza di materia in un certo volume; esistono vari tipi di vuoto a seconda della pressione all' interno del volume; nell' ultra alto vuoto le pressioni variano  $10^{-5}$  e  $10^{-9}$  Pa; 1 Pa = 0,00750 Torr [trecc10]

La pressione all' interno della camera è di circa  $10^{-11}$  Torr ed è mantenuta da un sistema di pompe **[uniro]**.

Inoltre le condizioni di bassa pressione permettono di monitorare in tempo reale la crescita del materiale tramite tecniche di misura adeguata, quali la diffrazione degli elettroni.

Nella macchina sono presenti dei forni a efflusso, effusion cell, che servono per far sublimare gli elementi, i quali, sotto forma di fasci molecolari, si andranno a depositare sul substrato.

La natura del flusso incidente sul substrato, può essere controllata chiudendo e aprendo i diaframmi posti davanti ai vari forni ad efflusso.

Il substrato è in grado di ruotare attorno ai due assi, in modo da orientarsi verso i forni e poter meglio regolare l'uniformità dello strato accresciuto **[zit04]**

La superficie del quantum dot in formazione viene monitorata in tempo reale con una tecnica chiamata RHEED (Reflection high-energy electron diffraction); tale tecnica sfrutta la diffrazione degli elettroni che inizia quando un fascio monoenergetico di elettroni colpisce la superficie del cristallo. Il fascio è generato da un emettitore di elettroni presente nella parte superiore della macchina MBE.

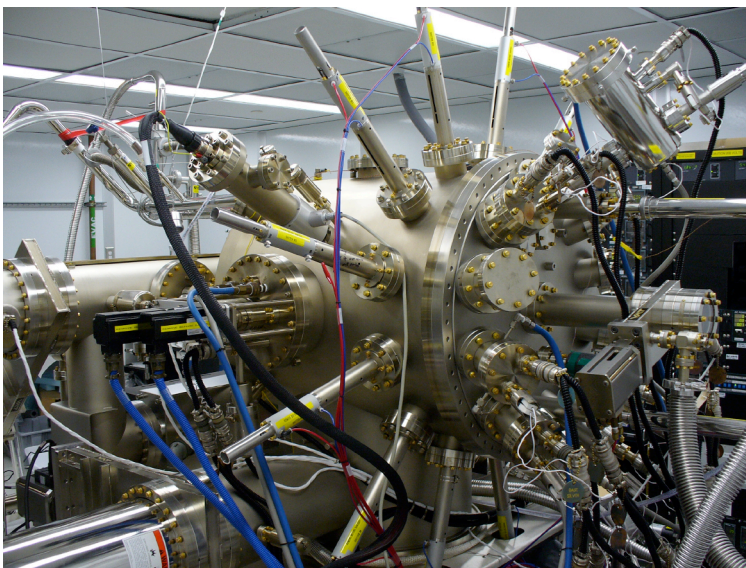


Figura 3.12 macchina per la MBE

Gli svantaggi di tale tecnica sono tuttavia la lentezza del procedimento e gli alti costi. **[zit04]**

Una foto di un macchinario MBE è presente in **fig. 3.12. [uniro]**.

## Capitolo 4 APPLICAZIONI

### 4.1 BIOLOGIA



Figura 4.1 Cellula dell' immunoglobulina illuminata da QDs

dot come etichettatore è illustrato in **fig. 4.1**.

I punti quantici sono un nuovo tipo di tracciante fluorescente e hanno numerosi vantaggi:

- sono molto più luminosi delle sostanze usate in precedenza
- emissione isotropa (costante in ogni direzione)
- richiedono condizioni meno restrittive d' illuminazione
- durata di vita maggiore
- una sola sorgente luminosa può essere usata per l'eccitazione simultanea di diversi QD che assumeranno colori diversi, a seconda della loro grandezza e potranno essere usati simultaneamente per svolgere diverse funzioni di tracciamento.

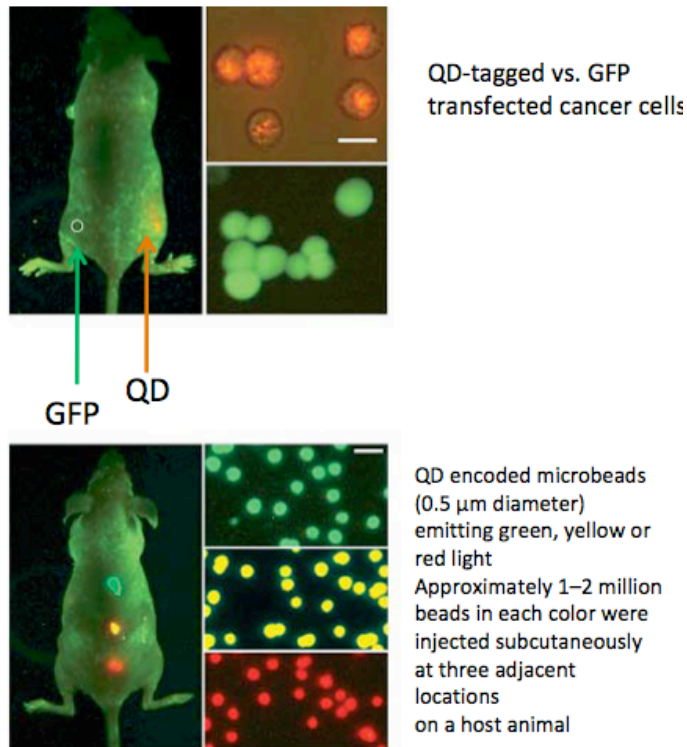
---

<sup>16</sup> tecnica di formazione di immagini biomediche utilizzate per diagnosi e in alcuni casi anche a scopo terapeutico.[trecc04]



Ad oggi, QD biocompatibili sono stati usati con successo come sentinelle per mappare i linfonodi, per il targeting tumorale, come tracciante delle cellule metastatiche nei ratti. (fig. 4.2)

L' utilizzo dei QD come sonde fluorescenti è stato reso possibile sintetizzando punti quantici in grado di rimanere fluorescenti anche in ambiente acqueo e legandoli poi a



molecole affini a specifiche strutture biologiche.

I punti quantici devono dunque essere resi idrosolubili. [bent09]

Per fare ciò il metodo più usato consiste nel sostituire i ligandi<sup>17</sup> superficiali, con ligandi quali tioli<sup>18</sup>;

[mazu09]

Un'altra necessità per l'utilizzo dei punti quantici in campo biologico è quella di riuscire ad attaccare sulla loro superficie certe molecole biologiche in grado poi di legarsi ad altre biomolecole presenti nell'organismo.

Figura 4.2 in vivo imaging con l' utilizzo di QDs

<sup>17</sup> atomo, molecola o ione che generalmente dona i suoi elettroni per creare un legame [wiki11]

<sup>18</sup> composti organici simili agli alcoli in cui l'atomo di ossigeno è sostituito da un atomo di zolfo; hanno formula generale R-SH.

#### 4.1.1 QDs applicati all' imaging molecolare e all' oncologia

Un aspetto importante da considerare è che i quantum dots possono essere regolati per emettere nella regione dello spettro infrarosso [zan] (NIR) ovvero ad una lunghezza d'onda compresa tra i 700 nm e 1 nm, anche in quei tessuti dove l' autoflorescenza<sup>19</sup> è molto ridotta e la luce eccitante deve penetrare molto in profondità.



Figura 4.3 linfonoda reso visibile dal QD

La superiorità dei punti quantici a infrarossi (che emettono a 850 nm [wiki04]) è stata dimostrata nella mappatura di *linfonodi sentinella*<sup>20</sup> (SLN), procedura comune nella chirurgia del cancro al seno, in base alla quale i linfonodi vicini all' organo malato vengono monitorati ai fini di verificare la presenza di eventuali cellule cancerogene.

I punti quantici ad infrarossi vengono iniettati nei topi vivi per sfruttare la loro luminescenza; infatti essi illuminano dall' interno in modo tale da facilitare l' intervento chirurgico.(fig. 4.3)

L' individuazione di un linfonodo sentinella e la sua eventuale rimozione, viene mostrata in tempo reale e senza bisogno dei tradizionali coloranti o traccianti.

Questa tecnica ha permesso di ridurre il taglio necessario per rimuovere gli SLNs incriminati.

Questi vantaggi hanno mostrato come i punti quantici potrebbero rapidamente diffondersi per la mappatura e la rimozione di cellule malate negli umani.

Nonostante i vantaggi dell' utilizzo di punti quantici NIR, l'utilizzo di oggetti fluorescenti in vivo può ancora essere difficoltoso a causa dell'autoflorescenza tissutale, che in certi casi rende meno agevole l'interpretazione dei risultati.

---

<sup>19</sup> I tessuti se irradiati ad una certa lunghezza d' onda sono in grado di emettere luce; le cellule cancerose emettono una luce diversa rispetto alla cellula sana; l' autoflorescenza, secondo recenti studi è dovuta a fluorofori endogeni; tali sostanze se irradiate ad una lunghezza d' onda compresa tra 350-400 nm emettono ad una lunghezza d' onda compresa tra i 350-600 nm. [mazze03]

<sup>20</sup> Struttura del sistema linfatico con la funzione di filtrare la linfa che gli arriva tramite i vasi del sistema linfatico; i linfonodi sentinella sono i primi ad essere raggiunti da eventuali metastasi. [trecc05]

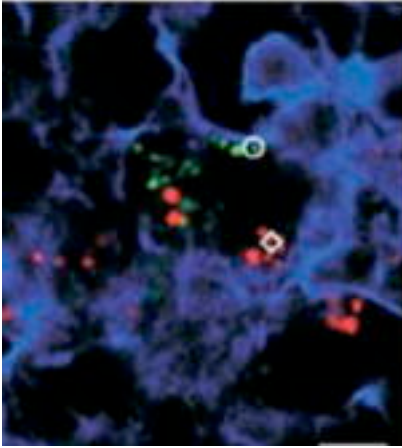


Figura 4.4 QDs di diversa grandezza usati in simultanea

Per aggirare il problema è stato sfruttato il fenomeno della *Bioluminescence Resonance Energy Transfer* (BRET), processo biologico di trasferimento non radioattivo di energia ad un accettore fluorescente da un donatore fluorescente.

I processi di questo tipo sono diffusi negli organismi bioluminescenti: ad esempio nel *Celenterato Renilla Reniformis*, il donatore luciferasi (enzima coinvolto nel processo della bioilluminazione), che emette ad una luce blu, trasferisce energia ad un'altra proteina fluorescente (Gfp) determinando una luce verde nello spettro.

Inoltre la BRET, non necessitando di illuminazione radioattiva esterna, può essere usata anche per effettuare misure in cellule fotosensibili (ad esempio quelle della retina) o che presentano elevata fluorescenza; inoltre è un processo molto efficiente (l'efficienza viene misurata in termini di rapporto tra l'emissione dell'accettore e quella del donatore) [min].

In alcuni esperimenti sono stati utilizzati punti quantici coniugati a luciferasi, che si illuminano senza il bisogno di sorgenti di illuminazione esterna.

I luciferasi, appena si legano al substrato celenterazina emettono luce blu ad ampio spettro e tale luce è sufficiente ad eccitare i quantum dots.

La tecnica dei quantum dots bioluminescenti elimina totalmente il problema dell'autofluorescenza dei tessuti perché non sono necessarie luci esterne.

Il prossimo passo è aumentare la precisione delle rilevazioni che rendono i punti quantici e i coloranti NIR strumenti molto potenti.

Inoltre marcando le cellule cancerogene con punti quantici è stato possibile studiare dal vivo il diffondersi di un tumore.

Usando un modello ben costruito di cellule metastatiche in un topo, è stato dimostrato che è possibile seguire la distribuzione di cellule tumorali di melanoma B-16.

L'imaging spettrale dei quantum dots ha permesso il tracciamento simultaneo di diverse popolazioni di cellule (marcate con i punti quantici) nel loro ambiente naturale e nello stesso animale.(fig.4.4)



Lo svantaggio dell' utilizzo dei punti quantici nelle tecniche di imaging è l' alta tossicità dei materiali utilizzati nella loro creazione.

Ad oggi quindi tali tecniche non possono essere utilizzate nell'uomo, ma le ricerche condotte di recente stanno cercando di risolvere il problema.

In ogni caso il loro utilizzo negli animali è indispensabile per comprendere i processi molecolari di base evidenziando e comprendendo più a fondo i meccanismi patologici negli esseri viventi. [ben09]

#### 4.1.2 QDs per il test del DNA<sup>21</sup>



Figura 4.5 Filamento di DNA

Spesso è necessario verificare le condizioni ereditarie di un paziente riguardo una certa malattia (come ad esempio la fibrosi cistica) e per far questo si confronta un campione del DNA del paziente con il codice genetico relativo ad una certa condizione patologica.

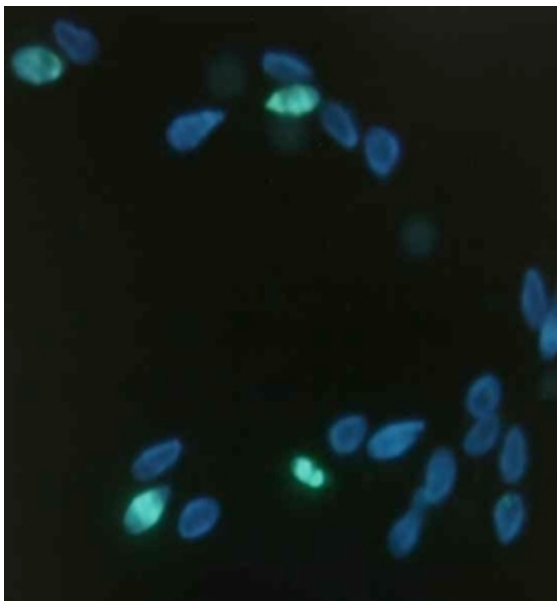


Figura 4.6 Filamenti di DNA illuminati da QDs

La comparazione in genere viene fatta, unendo due filamenti di DNA (**fig. 4.5**) provenienti da sorgenti diverse, (un filamento contiene la mutazione patogena, l'altro filamento appartiene al paziente); I due filamenti di DNA tenderanno ad unirsi; il tempo che ci mettono i due filamenti a formare la doppia elica, determina la loro relazionalità: più velocemente avviene la reazione, più i due filamenti sono simili.

Fino ad ora, per individuare i doppi filamenti di DNA sono stati utilizzati coloranti fluorescenti per etichettarli. (**fig 4.6**)

---

<sup>21</sup> Acido desossiribonucleico, acido nucleico contenente le informazioni genetiche che servono per la sintesi di RNA e proteine, entrambi indispensabili per il funzionamento di un organismo vivente. [trecc06]

Tuttavia la sensibilità di questa tecnica è sempre stata limitata.

Arben Merckoki e i suoi colleghi hanno superato questo limite usando i punti quantici come etichettatori, rimuovendo inoltre la necessità di dissolvere chimicamente i campioni prima del test.

Nei loro test hanno unito un filamento di DNA, contenete una mutazione che causa la fibrosi cistica, con un punto quantico di solfuro di cadmio (CdS); successivamente l' hanno posto tra due elettrodi-serigrafati, assieme al filamento di DNA del paziente.

Quando i due filamenti si uniscono, trasportano anche il punto quantico con un conseguente cambiamento della corrente che passa tra i due elettrodi.

Il vantaggio di questa nuova tecnica è che non è più necessaria un'analisi chimica, poiché gli elettrodi serigrafati permettono un'analisi diretta. **[phy]**.

### 4.1.3 Quantum Dots applicati alla neurologia



Figura 4.7 cellule neuronali

I quantum dots possono anche essere impiegati nel campo della neurologia. Sono stati ad esempio utilizzati per monitorare gli effetti della terapia con cellule staminali per trattare danni cerebrali dovuti a traumi o infarti.

(Una foto di cellule neuronali è presente in **fig. 4.7**)

I ricercatori hanno utilizzato con successo i quantum dots per etichettare e tracciare il comportamento delle cellule staminali impiantate in ratti con lesioni cerebrali.

Prima dell'iniezione le cellule staminali erano state etichettate con punti quantici biocompatibili che emettono luce vicina agli infrarossi con una lunghezza d'onda più lunga, che più facilmente penetra i tessuti; questo ha permesso ai ricercatori di monitorare il comportamento delle cellule staminali all'interno del cervello dopo il trapianto, usando un computer con un sistema di imaging 3D.

Con questa tecnica sono stati in grado di capire come tali cellule si muovono e si aggregano tra loro all'interno dell'area danneggiata.

La fluorescenza aumenta gradualmente raggiungendo il picco massimo dopo quattro settimane e rimane visibile fino ad otto settimane dopo l'iniezione.

Questa nuova tecnica è non invasiva e le ricerche in corso stanno cercando di capire se nuove tecniche simili possono essere inventate ed utilizzate nell'uomo. **[med02]**

### 4.1.3 Individuazione della troponina I

L'individuazione tempestiva di alti livelli di troponina I nel sangue è estremamente importante per la rilevazione di un danno al muscolo cardiaco; in un soggetto normale il valore plasmatico di troponina I è pressoché nullo.



Figura 4.8 troponina legata al muscolo cardiaco

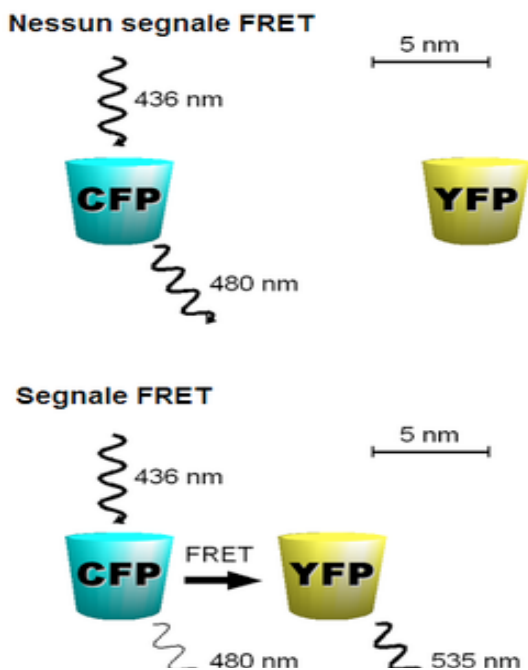


Figura 4.9 funzionamento della FRET

Tale proteina, contenuta nelle cellule muscolari cardiache, viene rilasciata nel sangue in caso di danno miocardico e si lega alle cellule muscolari cardiache, come illustrato in **fig. 4.8.[oei]**.

Un metodo per rivelare la presenza di troponina I è usare biosensori ottici.

Un biosensore è un trasduttore costituito da un elemento biologicamente attivo e sensibile (ad esempio un enzima) e da una parte elettronica.

L'elemento biologico (l'enzima) interagisce con il substrato da analizzare fornendo un segnale ottico, elettrochimico, ecc., che il trasduttore converte in segnale elettrico.

I biosensori per la troponina I sfruttano il fenomeno della FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer), che consiste nel trasferimento energetico tra fluorofori; è simile alla BRET con la differenza che richiede illuminazione dall'esterno.

Nella FRET il donatore viene eccitato da una radiazione luminosa ad una determinata

lunghezza d'onda.

Se donatore e accettore sono abbastanza vicini (**fig 4.9 in basso**), l'accettore emetterà una radiazione e sarà possibile individuare un segnale FRET; in caso siano distanti (**fig. 4.9 in alto**), non si avrà alcun segnale.[wiki08]

Per individuare la troponina I, una proteina etichettata con un accettore viene legata ad un anticorpo etichettato con un donatore; quando l' anticorpo è esposto alla troponina I (antigene), questo cambia forma; di conseguenza donatore e accettore si avvicinano e un segnale FRET viene emesso.

I quantum dots vengono utilizzati come donatori perché la loro emissione è più duratura e può essere misurata più facilmente rispetto ai tradizionali fluorofori [mazu09]; inoltre il tempo di risposta è molto veloce (meno di 1 minuto)

#### 4.1.4 I rischi delle applicazioni biomedicali

L'accumulo e l'assorbimento di nanoparticelle all'interno delle cellule può creare gravi alterazioni del loro normale funzionamento poiché possono venire distrutte importanti vie del trasporto intracellulare.

I ricercatori hanno scoperto che le nanoparticelle possono interrompere il trasporto di sostanze essenziali per la vita, con il conseguente mutamento della fisiologia e del

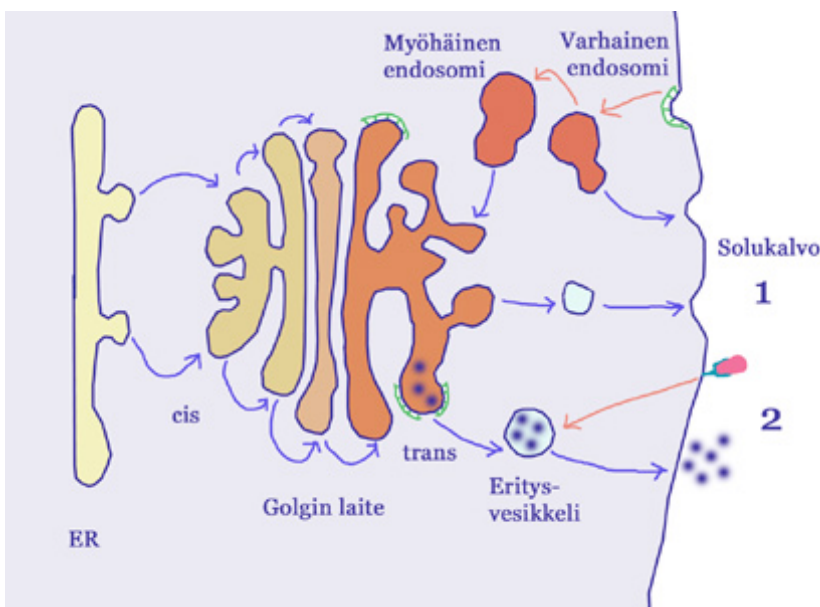


Figura 4.11 funzionamento dell' endosoma

comportamento della cellula.

Essi hanno lavorato su nanoparticelle di grandezza compresa tra i 30-100 nm di diametro, grandezza tipicamente usata per il trasporto di medicinali e del DNA all'interno della cellula.

Le proteine che trasportano ferro all'interno delle cellule, continuano a farlo anche se legate a punti quantici; Il 99% delle proteine non etichettate

con un punto quantico, uscirà dalla cellula e potrà essere riciclato, invece una proteina legata al quantum dot rimarrà all'interno della cellula.

Queste proteine andranno ad accumularsi nella cellula alterandone il comportamento.

L'endosoma, (il cui funzionamento è illustrato in **fig. 4.11**), è un corpuscolo cellulare deputato all' endocitosi, ovvero al trasporto fuori e dentro la cellula, di tutte quelle sostanze (macromolecole e corpuscoli) non in grado di entrare-uscire dalla cellula attraverso i meccanismi di trasporto di membrana. [wiki02]

I ricercatori hanno dimostrato che le nanoparticelle legate alle proteine interrompono il trasporto di sostanze vitali fuori e dentro la cellula, causando pericolosi cambiamenti; Infatti le proteine devono passare all' interno di tubi veramente sottili (chiamati tubuli) per poter entrare all' interno dell' endosoma e le nanoparticelle che si legano a tali proteine sono troppo grandi per poter entrare e/o uscire dall' endosoma stesso.

Di questi rischi bisogna tener conto nelle ricerche future. **[med04]**

Un altro rischio è che i quantum dots possono potenzialmente penetrare nella pelle in presenza di abrasioni aprendo la problematica della salute di chi lavora nell' industria dei punti quantici, o fa ricerca sulle potenziali applicazioni di questi.**[med03]**

## 4.2 Quantum dots LED

I diodi ad emissione luminosa( LED) sono una sorgente luminosa molto più efficiente<sup>22</sup> delle comuni lampadine, in termini di energia , durata e robustezza.

I LED sono dispositivi di materiali a semiconduttore e il colore della luce che essi producono dipende dal materiale utilizzato; rivestendo i LED con fosfori si possono ottenere LED a luce bianca; tali lampadine hanno 4 volte l' efficienza di quelle comuni ad incandescenza, ma, la qualità della luce emessa è minore; un modo per risolvere tale problema è proprio l' utilizzo di punti quantici di fosforo di diversa grandezza.

Le lampade a quantum-dot-LED attualmente sul mercato hanno una qualità del colore molto soddisfacente, infatti basandosi sulla scala CRI <sup>23</sup>(*Color Rendering Index*) esse totalizzano 90 punti contro i 75 dei comuni LED.**[smy11]**

---

<sup>22</sup> per efficienza luminosa si intende il rapporto tra flusso luminoso e potenza di ingresso; viene misurata in lumens/watt

<sup>23</sup> *color rendering*: effetto di una sorgente luminosa sull' aspetto di colori, in comparazione con una sorgente luminosa di riferimento.

#### 4.2.1 Display a punti quantici

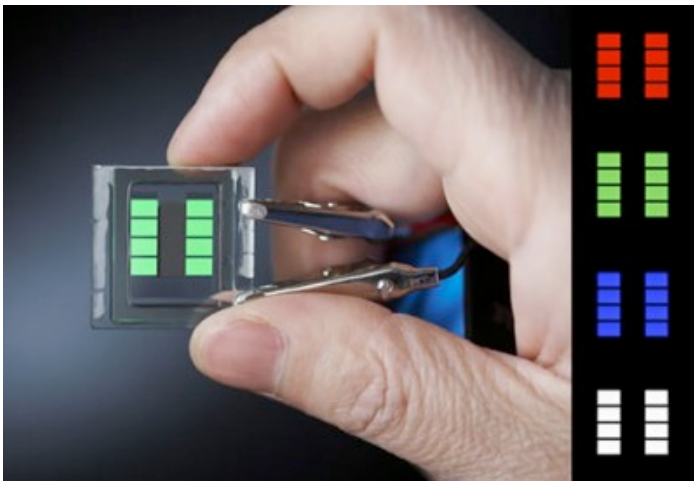


Figura 4.12 QD display

I display a punti quantici (QD-Display, **fig. 4.12**) emettono luce quando vengono sollecitati o da una fonte luminosa, o da corrente elettrica.

Nel 2006 è stato prodotto con successo un quantum dot display. **[emc]**

I punti quantici emettono luce monocromatica al contrario dei tradizionali LED (negli LCD e negli OLED invece un pixel rosso emette

anche altri colori) e questo conferisce brillantezza al colore.

Variando le dimensioni del punto quantico è possibile regolare con facilità la lunghezza d'onda attorno alla quale è centrata l'emissione fotonica; grazie a questa versatilità in fase di produzione, è possibile così con facilità usare tutto lo spettro luminoso visibile.

Gli schermi a punti quantici inoltre consumerebbero molto meno rispetto agli LCD infatti negli schermi LCD ogni pixel è retroilluminato da una luce bianca e i pixel scuri si limitano a bloccare questa luce.

Con questa nuova tecnologia invece, si accendono solo i pixel che servono e questo conferisce anche maggior definizione di colori: mentre negli LCD il nero è in realtà grigio scuro, negli schermi di questo tipo i pixel neri non emettono luce.

##### 4.2.1.1 Quantum dots vs OLED

Gli schermi a OLED (*Organic Light Emitting diode*) sono dei dispositivi otticamente attivi che sfruttano l'elettroluminescenza dovuta ad elementi organici; hanno la capacità di emettere luce propria senza la necessità di componenti aggiuntivi per essere illuminati: questo li rende molto sottili e maneggevoli. **[trecc03]** Un esempio di schermo OLED è presente in **fig. 4.13**.

Gli schermi a punti quantici promettono di essere più duraturi rispetto agli OLED e inoltre potrebbero essere molto meno costosi.





Figura 4.13 display OLED

Uno svantaggio considerevole degli OLED è il costo e la breve durata che limita l'utilizzo di questa tecnologia solo ai piccoli schermi. [emc,bull06]

### 4.3 DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI

Un dispositivo fotovoltaico è in grado di convertire l'energia solare in energia elettrica sfruttando l'effetto fotovoltaico, di cui si parlerà nel prossimo paragrafo.

L'elemento base di tale sistema è la cella fotovoltaica, costituita da una sottile lastra di materiale cristallino (in genere silicio) opportunamente trattata: una faccia verrà drogata aggiungendo atomi pentavalenti (drogaggio di tipo n), l'altra faccia verrà drogata con atomi trivalenti (drogaggio di tipo p) [ene] [wiki10]

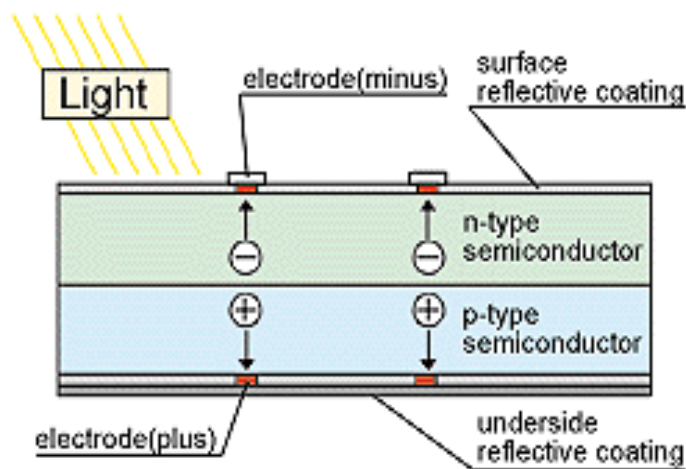


Figura 4.14 Cella fotovoltaica

#### 4.3.1 Funzionamento di una cella solare e problema dell'efficienza

In una cella solare (fig. 4.14), il materiale drogato negativamente (tipo n), contenente elettroni in eccesso nella banda di conduzione, forma una giunzione con il materiale drogato positivamente (tipo p), contenente lacune in eccesso nella banda di

valenza.

Quando un fotone, con un'energia pari a quella della band gap, viene assorbito dall'elettrone, l'elettrone passa alla banda di conduzione, lasciando una lacuna in banda di valenza (si genera un eccitone).

Sia elettrone, sia lacuna, si spostano per la presenza del campo elettrico della giunzione, ma in direzioni opposte.



Il problema è dato dal fatto che, se un fotone con energia maggiore della band-gap colpisce la cella, esso viene assorbito e l'energia in eccesso viene sprecata e dissipata in calore. (fig 4.15)

In una struttura di questo tipo l'efficienza teorica è del 30% e quella reale del 25%.%.  
[smy11]

#### 4.3.2 Punti quantici come celle solari

I punti quantici sono una soluzione al problema dello spreco di energia in calore; che cosa succederebbe se un fotone con energia doppia rispetto alla band-gap desse origine ad una coppia di elettroni?

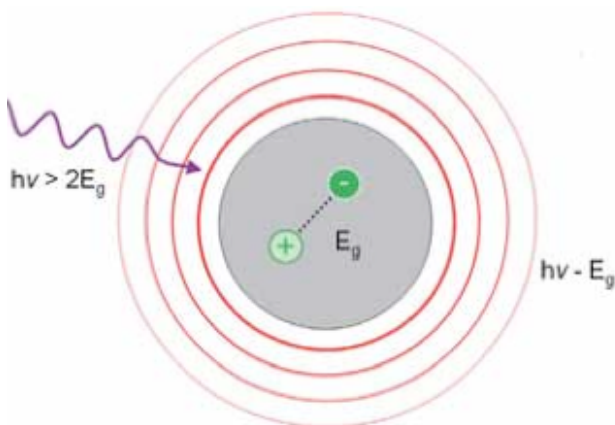


Figura 4.15 Un fotone ad alta energia è assorbito da un punto quantico, creando una coppia elettrone-lacuna, l'energia in eccesso viene dissipata in calore

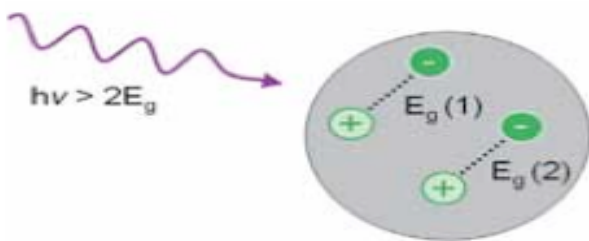


Figura 4.16 Un fotone ad alta energia è assorbito da un punto quantico, creando due coppie elettrone-lacuna

origine ad una coppia di elettroni?

Tale fenomeno (illustrato in fig. 4.16) viene detto *generazione di eccitoni multipli* (MEG) e può avvenire in un semiconduttore esteso, anche se con un'efficienza bassa, poiché l'energia richiesta per far avvenire il processo è inaccessibile alla maggior parte dello spettro solare. [smy11]

Rimane ancora motivo di dibattito se il confinamento quantico possa aumentare l'efficienza dell'effetto MEG tanto da avere effetti considerabili nella pratica.

In ogni caso i punti quantici costituiscono un enorme vantaggio nei dispositivi fotovoltaici perché permettono di regolare con precisione il valore della band-gap, che dipende dalla grandezza del nanocristallo: questo vuol dire che la lunghezza d'onda a

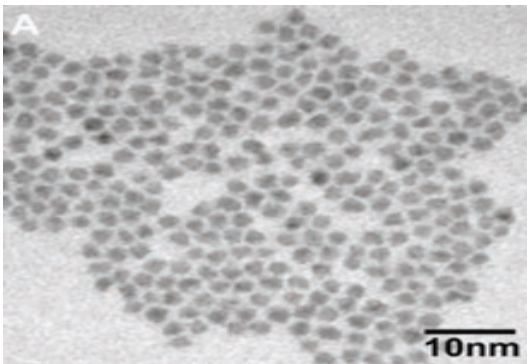
cui essi assorbiranno o emetteranno radiazioni, può essere regolata a piacere.

Tanto più grande è la misura del quantum dot, tanto maggiore è la lunghezza d'onda della luce assorbita ed emessa; viceversa, tanto più piccola è la misura quanto minore è la lunghezza d'onda.

In tal modo c'è una band-gap ottima che può essere raggiunta utilizzando punti quantici di diversa misura, così da avere la massima conversione energia solare-energia elettrica possibile.

Un altro vantaggio dei punti quantici è che questi possono essere modellati in varie forme, o in fogli o in array tridimensionali; questa caratteristica è invece assente nei tradizionali materiali semiconduttori che sono più rigidi e difficili da modellare.

Inoltre possono essere facilmente combinati con polimeri organici e coloranti.



**Figura 4.17** Punti drogati: in questa immagine, punti quantici di arseniuro di indio, grandi 3.3 nm, sono stati drogati con atomi di argento, permettendo materiale di tipo n ricco di elettroni

Nonostante tutti questi vantaggi, non si è ancora riusciti a costruire una cella a punti quantici efficiente.

Nelle celle solari, le coppie elettrone-lacuna che si creano devono stare separate per poter entrare all'interno del circuito elettrico.

Nelle celle costruite con i punti quantici un numero considerevole di elettroni e di lacune si ricombinano con una diminuzione dell'efficienza.

Drogando i nanocristalli si potrebbe ovviare a tale problema.

Non è così facile però drogare i punti quantici: i materiali droganti normalmente usati, Boro e Fosforo, sono troppo grandi; Un nanocristallo grande 4nm contiene circa 1000 atomi, aggiungendo pochi atomi questi possono uscire dal nanocristallo.

Un esempio di punti quantici drogati è mostrato in **fig. 4.17**.

I ricercatori sono riusciti a drogare quantum dot con ioni di magnesio (Mg), che però non introducono elettroni o lacune in più; quantum dots di tipo n sono stati ottenuti iniettando direttamente elettroni. [smy11] [sis][ham11][pat11]

## 4.2 Quantum Dots flash memory

I punti quantici possono rivelarsi utili non solo per dispositivi ottici e biomedici, ma anche per la registrazione di dati.

Attualmente sono due i tipi di memoria a semiconduttore più diffusi:

1. *Dinamic-random-access-memory (DRAM)*: è una memoria volatile con un tempo di accesso veloce (inferiore a 20 ns) e una buona durata (più di  $10^{15}$  cicli di lettura/scrittura), ma il bit che è memorizzato come carica, dopo poco (10 ms circa) **[smy11]**, viene perso; serve quindi serve un'operazione di ripristino (refresh) che consiste in un'operazione di lettura del bit memorizzato, seguita da un'operazione di scrittura; un ciclo di referesh dura circa 1-4 ms [26]; i cicli di refresh fanno aumentare molto il consumo di energia.
2. *Flash-memory*: memoria non volatile con tempi di scrittura (nell'ordine dei microsecondi) maggiori rispetto a quelli delle memorie DRAM; la durata è inferiore ( $<10^6$  cicli scrittura/lettura); il dato però viene conservato fino a 10 anni senza bisogno dei cicli di refresh, con consumi di energia minori,

Le ricerche negli ultimi anni si sono scontrate con il compromesso tra velocità di lettura/scrittura e tempo di conservazione del dato.

Le memorie a punti quantici sono un'interessante alternativa per risolvere tale compromesso.

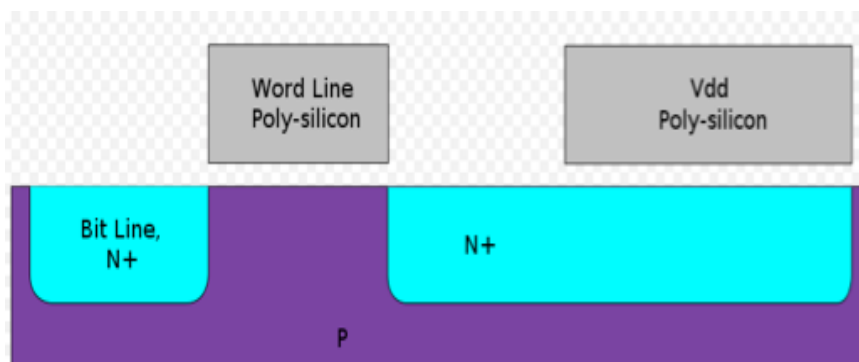


Figura 4.18 memoria a semiconduttore

Nella tradizionale struttura, illustrata in **fig 4.18**, le bande di energia per l'immagazzinamento della carica, sono fisse.

Nella struttura a punti quantici invece, applicando un voltaggio di polarizzazione, è possibile

cambiare l'andamento delle bande di energia che nel quantum dot è discreto.

Osservando la **fig. 4.19** a sinistra si vede l'immagazzinamento di una carica; nella figura centrale viene applicato un voltaggio e la "capture-barrier" viene eliminata: un uno viene registrato; per l'operazione di eliminazione si applica un campo elettrico forte che estrae gli elettroni dal punto quantico. **[smy11]**

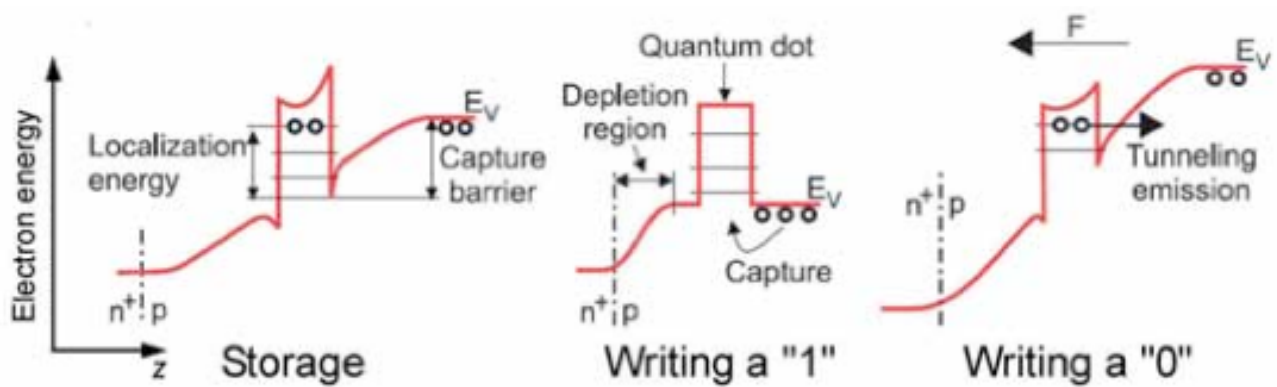
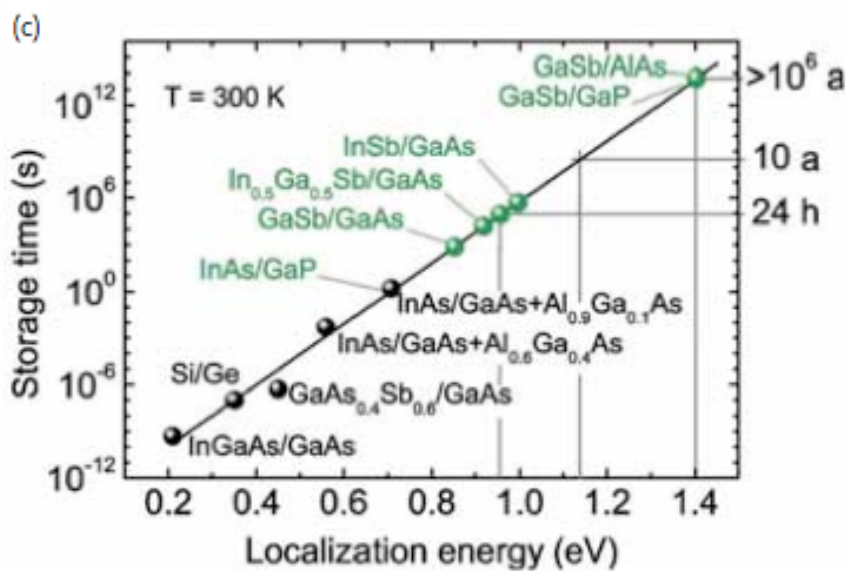


Figura 4.19 registrazione, scrittura e cancellazione di un nit in una quantum-dot-flash memory



Il grafico presente in **fig. 4.40**, illustra i dati sperimentali (cerchi neri) e le predizioni (cerchi verdi) dei tempi di registrazione di un bit per vari quantum dots.

Figura 4.20 grafico che illustra le velocità di registrazione sia sperimentale che teorica

## CONCLUSIONE

Il presente elaborato, ha messo in luce come i punti quantici siano una tecnologia versatile e interessante.

Numerose sono le loro possibili applicazioni, che spaziano in diversi settori: biologia, medicina, ingegneria energetica e informatica.

Approfondire e sviluppare le conoscenze in questo campo porterà sicuramente a importanti ripercussioni nella vita quotidiana: l'utilizzo di tali nanostrutture nelle tecniche di diagnostica per immagini ad esempio, porterà ad una conoscenza molto più approfondita di patologie delle quali non si ha ancora una completa consapevolezza;

In questi ultimi anni la ricerca di fonti di energie alternative e più rispettose dell'ambiente, sta diventando sempre più necessaria e i punti quantici sembrerebbero fornire un interessante contributo alla soluzione al problema.

Anche le applicazioni nel campo dell'informatica sono promettenti: prototipi di memorie non volatili molto veloci, che sfruttano il fenomeno del confinamento quantico, aprono interessanti prospettive in questo settore.

Tuttavia gli ostacoli sono molti (tossicità per applicazioni in campo medico, problema del drogaggio per applicazioni nei sistemi fotovoltaici, ecc.).

Ciò non deve essere visto come un ostacolo, ma come un punto di partenza, uno stimolo ad indagare e a ricercare le soluzioni a questi problemi che, se superati, porterebbero ad importanti sviluppi nel mondo scientifico e a proficue conseguenze sullo sviluppo tecnologico.

Un altro aspetto su cui la ricerca deve indagare, sono i metodi di produzione: riuscendo ad abbassare i costi e velocizzando i processi produttivi si potrà arrivare ad una diffusione di tale tecnologia su larga scala, evitando così il rischio che i punti quantici rimangano una "tecnologia di nicchia" troppo costosa.

## BIBLIOGRAFIA

- P. Mazzoldi, *Fisica e....dalla leggenda dei materiali alla magia del vetro,"Il nuovo sagggiatore"*, Novembre 2010,47-60 [mazz10]
- D. Bimberg, M. Grundmann, M.N. Ledentsov, *Qunatum Dot Heterostructures*, WileyWest Sussex, 2001.[bimb01]
- Y. Masumoto, T. Takagahara, *Semiconductor Quantum Dots*, Springer, Berlin,2002 [mas02]
- J.A.Smyder, T.D.Krauss,*Coming attractions for semiconductor quantum dots*, "Materials Today", Settembre 2011,382-396 [smy11]
- C.B.Murray,S.Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A.Beley, C.R.Kagan, *Colloidal synthesis of nanocrystal and nanocrystal superlattices*, "IBM J.Res & Dev", Gennaio 2001, 47-56 [mur01]
- M.Reed, *Quantum Dots*, "Scientific America", Gennaio 1993,119-123 [ree93]
- E. Di Zitti, D.Ricci,D.D.Caviglia,*Nanotecnologie e ICT: Potenzialità e prospettive*, "Mondo digitale",Settembre 2004, 3-19. [zit04]
- E. U. Rafailov,M.A.Cataluna,E. A. Avrutin *Ultrafast Lasers Based on Quantum Dot Structures: Physics and Device*,Wiley,-VCH, Weinbeim,2011 [raf11]
- J.Yang, S.R. Dave, X. Gao, *Quantum Dot Nanobarcoedes: Epitaxial Assembly of Nnaoparticle-Polymer Complexese in Homogeneous Solution*, "Pum Med Central Journals", <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2632979/>> [yan]

- L.A.Bentolia, Y.Ebenstein,S.weiss, *Quantum Dots for In Vivo Small-animal Imaging*, < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3081879/>>, 2009 [ben09]
- F. Mazzeo, P.Forestieri, *Trattato di chirurgia oncologica*, Padova, Piccin, 2003 [mazze03]
- S.Mazumder, R.Dey,K.K.Mitra, S.Mukhejee, G.C.Das, *Review:Biofunctionalized Quantum Dots in Biology and Medicine*, "Jornualy of Medicine", 2009, 1-17 [mazu09]
- P.Patel, *Quantum Dots as Solar Cells:N-type and p-type semiconductir nancrystals could pave the way for new types of solar cells*, "Technology review", Aprile 2011 <<http://www.technologyreview.com/energy/37248/>> [pat11]
- T. Hamilton, *Spray-on Solar Goes DDouble-decker*, "technology review", Luglio 2011,< <http://www.technologyreview.com/energy/37938/>> [ham11]
- K. Bullis, *Display a nanocristalli* , "Technoloy review Italia", settembre 2006, <<http://technologyreview.it/index.php?p=article&a=681>> [bull06]



## SITOGRAFIA

- <http://www.news-medical.net/health/Quantum-Dot-Optical-Properties.aspx> [med01]
- <http://www.news-medical.net/news/20110325/Quantum-dots-allow-stem-cell-therapy-monitoring-for-brain-injury.aspx> [med02]
- <http://www.news-medical.net/news/2008/07/02/39709.aspx> [med03]
- <http://www.news-medical.net/news/20110824/Scientists-discover-nanoparticles-can-disrupt-intracellular-transport-pathways.aspx> [med04]
- [http://www.steppa.net/html/scienza\\_arte/scienza\\_arte26.htm](http://www.steppa.net/html/scienza_arte/scienza_arte26.htm) [step]
- [http://www.torinoscienza.it/dossier/curiosando\\_tra\\_le\\_attivita\\_4057](http://www.torinoscienza.it/dossier/curiosando_tra_le_attivita_4057) [tor]
- <http://www.irnova.se/tech/qwip.htm> [irn]
- <http://astrolab.altervista.org/articoli/laser.html> [astr]
- <http://www.viewsfromscience.com/documents/webpages/nanocrystals.html> [view]
- <http://www.nanotec.it/nanotecnologie.htm> [nan]
- [unieletronica.altervista.org/materiale/materiali/Epitassia.pdf](http://unieletronica.altervista.org/materiale/materiali/Epitassia.pdf) [uniel]
- [dspace-roma3.caspur.it/bitstream/2307/152/3/cap2.doc](http://dspace-roma3.caspur.it/bitstream/2307/152/3/cap2.doc) [dspace]
- <http://www.slideshare.net/sougatapahari/21-p-fotolitografia> [slid]

- [http://online.scuola.zanichelli.it/alt/materiali/biologia/Glossario/S/G\\_spettro\\_di\\_assorbimento.htm](http://online.scuola.zanichelli.it/alt/materiali/biologia/Glossario/S/G_spettro_di_assorbimento.htm) [zan]
- <http://www.i-sis.org.uk/QDAUESC.php> [sis]
- <http://it.emcelettronica.com/dopo-gli-oled-arriva-nuovo-schermo-punti-quantici> [emc]
- <http://www.minerva.unito.it/Chimica&Industria/SR/AppLumin/Applicazioni05.htm> [min]
- <http://www.enerpoint.it/solare/fotovoltaico/tecnologia/cella-fotovoltaica.php> [ene]
- <http://physicsworld.com/cws/article/news/37388> [phy]
- [www.die.uniroma1.it/dispense/tecnologie/cap5.pdf](http://www.die.uniroma1.it/dispense/tecnologie/cap5.pdf) [uniro]
- [www.chimica.unipd.it](http://www.chimica.unipd.it), *“approfondimenti della dinamica delle interfasie” (slides)* [unipd]
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Laser\\_diode](http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_diode) [wiki01]
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Endosoma\\_1](http://it.wikipedia.org/wiki/Endosoma_1) [wiki02]
- [http://en.wikipedia.org/wiki/2DEG\\_12](http://en.wikipedia.org/wiki/2DEG_12) [wiki03]
- <http://it.wikipedia.org/wiki/Spettro> [wiki04]
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Linfonodo\\_sentinella](http://it.wikipedia.org/wiki/Linfonodo_sentinella) [wiki05]
- <http://it.wikipedia.org/wiki/Cristallizzazione> [wiki06]
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine> [wiki07]

- [http://it.wikipedia.org/wiki/Trasferimento\\_di\\_energia\\_per\\_risonanza](http://it.wikipedia.org/wiki/Trasferimento_di_energia_per_risonanza) [wiki08]
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski%E2%80%93Krastanov\\_growth](http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski%E2%80%93Krastanov_growth) [wiki09]
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Modulo\\_fotovoltaico#Cella\\_fotovoltaica](http://it.wikipedia.org/wiki/Modulo_fotovoltaico#Cella_fotovoltaica) [wiki10]
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A0\\_degli\\_stati](http://it.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A0_degli_stati) [wiki11]
- <http://it.wikipedia.org/wiki/Eccitone> [wiki12]
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio#Microscopio\\_a\\_scansione\\_per\\_effetto\\_tunne](http://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio#Microscopio_a_scansione_per_effetto_tunne)  
I\_28STM.29 [wiki13]
- [http://en.wikipedia.org/wiki/There's\\_Plenty\\_of\\_Room\\_at\\_the\\_Bottom](http://en.wikipedia.org/wiki/There's_Plenty_of_Room_at_the_Bottom) [wiki14]
- [http://it.wikipedia.org/wiki/Arseniuro\\_di\\_gallio](http://it.wikipedia.org/wiki/Arseniuro_di_gallio) [wiki15]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/eterostruttura/> 1 [trecc01]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/stato-colloidale/> [trecc02]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/display/>[trecc03]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/imaging/>[trecc04]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/linfonodo/>[trecc05]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/dna/>[trecc05]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/codice-genetico/>[trecc07]

- <http://www.treccani.it/enciclopedia/cellula-staminale/> [trecc08]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/fluorescenza/39> [trecc08]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/fluoruro/> [trecc09]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/vuoto/> [trecc10]
- <http://www.treccani.it/enciclopedia/nanocristallo/> [trecc11]
- <http://www.oeige.com/gdu/esami/tropo.php> [oei]