

Ficha Técnica

Metodologías para la obtención de puntos cuánticos de cristales semiconductores de CdSe (Methodologies for CdSe semiconductor quantum dots synthesis)

Por Torresan, M. F.;¹ Vázquez, C.I.;² Benavente Llorente, M.V.;³ Baruzzi, A.M.;⁴ Iglesias, R.A.⁵

riglesias@fcq.unc.edu.ar

¹ Becaria de doctorado – INFIQC. ² Becaria de postdoctorado – INFIQC. ³ Estudiante de practicanato – INFIQC. ⁴ Profesor Titular; Investigador Principal – INFIQC. ⁵ Profesor Adjunto; Investigador Adjunto – INFIQC.

Resumen:

El estudio de puntos cuánticos (QDots) de semiconductores de CdSe es de gran interés debido a los efectos de confinamiento cuántico que permiten variar la energía del "band gap", E_{gap} (banda prohibida; es decir, la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción) de los nanocristales mediante la regulación del tamaño de los mismos a través de diversos métodos sintéticos. Existe una amplia variedad de metodologías de síntesis, dentro de las cuales la más comúnmente utilizada es el método de inyección en caliente.

En este trabajo se expone la síntesis de puntos cuánticos de CdSe llevada a cabo mediante una de las tantas variantes de este método.

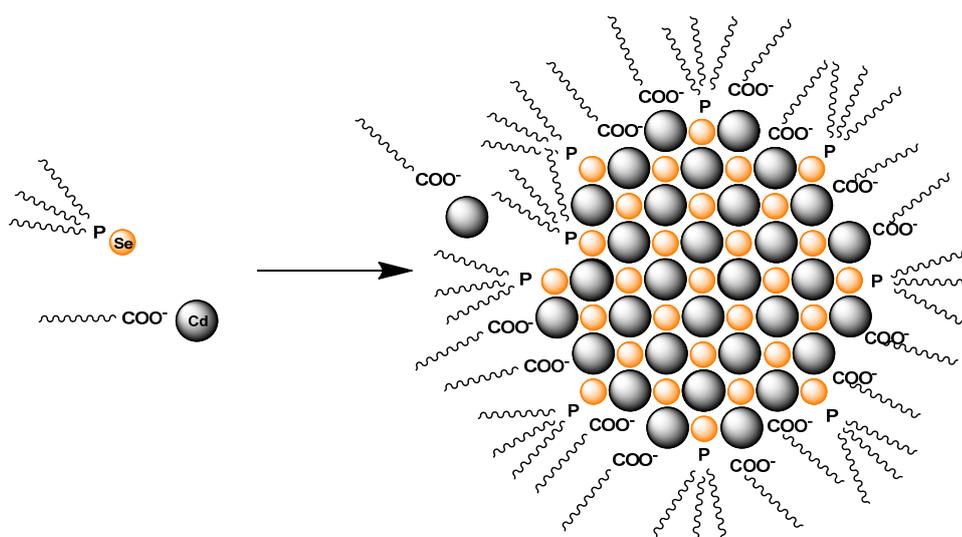
Abstract:

There is an increasing interest in the study of CdSe quantum dots because of their size tunable properties derived from quantum confinement effect. Perhaps, it is the optical band gap the most remarkable property that can be controlled by the size of the particles. There is a large number of synthetic methods, among which the most used is the hot injection method, discussed with some detail in this communication.

Palabras clave

Punto cuántico. Nanocristal semiconductor. CdSe.

Resumen gráfico



Los semiconductores nanoestructurados, presentan propiedades ópticas y electrónicas diferentes a las del material masivo [1,2]. Cuando estos nanocristales poseen tamaños menores al radio de Bohr típico del excitón del material masivo¹, surgen efectos de confinamiento de cargas en el cristal [3]. Estos sistemas, denominados puntos cuánticos (QDots), presentan confinamiento cuántico en las tres dimensiones produciendo la discretización de los niveles de energía de las bandas [4]. En la Figura 1 se esquematiza la dependencia del band gap con el tamaño de los nanocristales semiconductores.

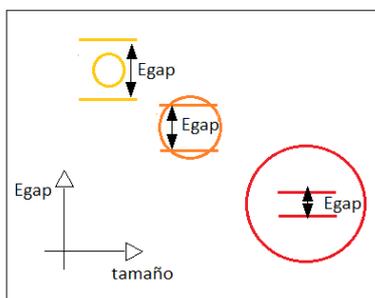


Figura 1. Variación del E_{gap} en función del tamaño de los QDots.

Las propiedades particularmente diferenciadas del material masivo de estos nanocristales han abierto distintas posibilidades de aplicación en el desarrollo de LEDs (del inglés, *Light Emission Diodes*), celdas solares y marcadores fluorescentes en sistemas biológicos [5-7].

El desarrollo en las metodologías sintéticas permite controlar las propiedades de estos materiales mediante la variación del tamaño, composición y estado cristalino.

Existen diversos métodos utilizados para la síntesis de estos puntos cuánticos de CdSe, en particular, uno de los más utilizados es el de inyección en caliente, "Hot Injection Method" [8]. Este método consiste en la inyección de un precursor de Se que se encuentra a temperatura ambiente a un precursor de Cd preparado en un reactor a alta temperatura ($\sim 230^\circ\text{C}$). La inyección de un precursor frío en el caliente sumada a la nucleación de semillas de los nanocristales de CdSe, la cual es endotérmica, genera una disminución de la temperatura de la mezcla de reacción la cual es fundamental para que el proceso de nucleación sea instantáneo y se logren muestras de nanocristales

de CdSe altamente monodispersas y de buena calidad. Los núcleos formados crecen en función del tiempo de reacción, manteniendo alta la temperatura de la mezcla de reacción. La velocidad de crecimiento está gobernada por el transporte y descomposición de los precursores organometálicos, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Thomson [9]. El agotamiento de los precursores da lugar al fenómeno que se conoce como maduración de Ostwald u "Ostwald ripening", que consiste en la disolución de los nanocristales más pequeños (que poseen una alta energía superficial) lo que produce el aumento del tamaño promedio de los nanocristales y una disminución concomitante del número de los mismos. A diferencia del crecimiento, el mecanismo de nucleación de estos nanocristales, aún no ha sido explicado en detalle debido a la falta de datos experimentales confiables [10]. En la Figura 2B, se muestra un gráfico que representa la variación de la concentración de precursores en función del tiempo de reacción, que resume las diferentes etapas de formación de los nanocristales.

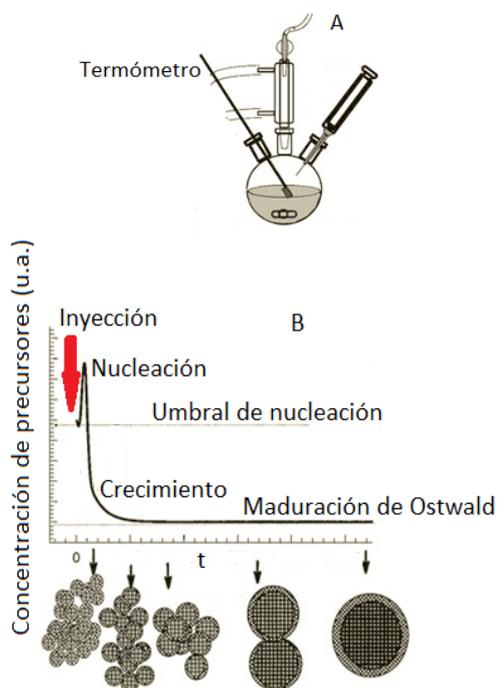


Figura 2. (A) Esquema del arreglo experimental generalmente utilizado en los métodos de inyección en caliente para la síntesis de QDots. (B) Esquema de las diferentes etapas involucradas en la nucleación y crecimiento de los QDots durante la reacción de síntesis.

¹ Al excitar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción se genera un par electrón-hueco que interactúa electrostáticamente (excitón). El radio de Bohr es la distancia a la que se encuentran esas cargas.

El método de inyección en caliente posee diversas variantes en cuanto a los precursores de Cd y Se empleados, el solvente de reacción, el cual

puede ser coordinante o no coordinante, la naturaleza del "capping" o estabilizante utilizado y las temperaturas a las cuales se producen la inyección y el crecimiento.

En este trabajo, la síntesis de QDots de CdSe se realizó utilizando como precursores CdO y Se metálico, acomplejados con trioctilfosfina (TOP) y ácidos grasos (oleico y mirístico) respectivamente. Como solvente no coordinante se utilizó 1-octadeceno. Tanto la preparación de los precursores como la totalidad de la síntesis fueron llevadas a cabo bajo flujo constante de N_2 . La reacción de formación de los nanocristales es iniciada por la inyección del precursor Se-trioctilfosfina (a temperatura ambiente) dentro del reactor de síntesis conteniendo el precursor de cadmio a $230^\circ C$ [12].

Esta metodología de síntesis fue seleccionada por varias razones:

- Los reactivos empleados son relativamente fáciles de conseguir y de bajo costo en comparación con los utilizados en otras variantes de síntesis [13]; además, se requiere un reactor de síntesis relativamente sencillo (Fig. 2A).

- Esta metodología de síntesis permite la extracción de alícuotas a diferentes tiempos de crecimiento, con lo cual en una sola síntesis es posible conseguir muestras de nanocristales de diferentes tamaños con una distribución de tamaños angosta.

- Se utiliza el CdO como precursor del Cd, el cual es mucho menos tóxico y delicado en cuanto a su manipulación en comparación con compuestos alquil - cadmio ($Cd(Me)_2$), históricamente utilizados [13]. Debido a que la reactividad del CdO es mucho menor a la de los organometálicos, se debe lograr una "activación" del mismo mediante el acomplejamiento del Cd con un ácido fosfónico o graso. Cuando se mezcla el ácido oleico o mirístico con el CdO, se genera la especie acomplejada R-carboxilato de cadmio, en la cual el Cd está en su estado Cd^{2+} , especie activa para la generación de los nanocristales. De igual forma, el selenio metálico es reducido y acomplejado por la TOP. Se estima que tanto el ácido graso como la TOP conforman el "capping" de los nanocristales luego de haberse generado durante la síntesis, impidiendo así su precipitación y aglomeración.

- Una vez terminada la síntesis, los QDots pueden ser fácilmente separados del crudo de reacción (solvente no coordinante: 1-octadeceno + precursores que quedaron sin reaccionar) mediante sucesivas etapas de lavado con etanol absoluto y centrifugado [14].

Durante la síntesis se deben tener en cuenta ciertas precauciones. En primer lugar el selenio metálico es sumamente tóxico por lo cual se debe manipular extremando los cuidados. Además, la TOP se comercializa en recipientes de vidrio sellados con un septum, por lo cual es importante compensar con un gas inerte el volumen extraído de TOP, evitando que ingrese aire ya que es fácilmente oxidable a óxido de trioctilfosfina, el cual forma un precipitado blanco en el fondo del recipiente (es recomendable preparar el precursor de Se en una caja de guantes). Por esta misma razón, la síntesis de nanocristales debe realizarse en atmósfera de nitrógeno de alta pureza, ya que de lo contrario, algunos de los precursores sufren riesgo de oxidarse.

Caracterización de los QDots obtenidos:

En la Figura 3 se observan fotografías de muestras de QDots de CdSe extraídas a diferentes tiempos de crecimiento. Puede observarse que las muestras presentan diferentes colores que van desde amarillo hasta rojo a medida que el tamaño de los puntos cuánticos aumenta.

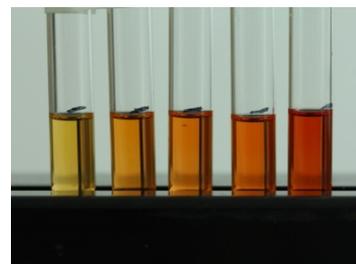


Figura 3. Fotografía de muestras de QDots de CdSe extraídas a diferentes tiempos de crecimiento.

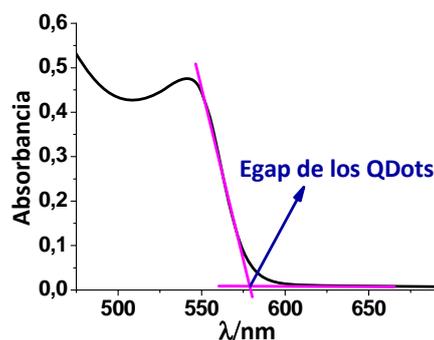


Figura 4. Determinación de la Egap de los QDots a partir de su espectro de absorción.

A partir de los espectros de absorción de las muestras de QDots, puede obtenerse la Egap que está relacionada con el tamaño de los mismos.

El valor de E_{gap} puede ser determinado a partir del flanco de absorción tal como se muestra en la Figura 4.

Como ya se mencionó anteriormente, este valor de E_{gap} depende del tamaño de los QDots y existen varios modelos teóricos y empíricos que los relacionan. El más ampliamente conocido es el modelo de Brus, el cual considera que el excitón dentro del nanocrystal se comporta según el modelo mecano-cuántico de una partícula en un pozo de potencial. En este modelo se realizan ciertas aproximaciones:

- 1) El nanocrystal es esférico con radio R .
- 2) El interior del nanocrystal es un medio con propiedades uniformes y no hay cargas puntuales ni espacios ocupados más que el electrón excitado y el hueco.
- 3) La energía potencial fuera del nanocrystal es infinita, por lo cual el hueco y el electrón siempre se encuentran espacialmente confinados a las dimensiones del nanocrystal.

El modelo de Brus concluye en la siguiente expresión para cuantificar la E_{gap} del semiconductor nanocrystalino:

$$E_{gap(NC)} = E_{gap(Bulk)} + \frac{h^2}{8m_0R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{CdSe}R}$$

En la ecuación R corresponde al radio del nanocrystal, h es la constante de Planck, m_e^* es la masa efectiva del electrón, m_h^* es la masa efectiva del hueco, e es la carga del electrón y, ϵ la permitividad dieléctrica. Si bien el modelo de Brus coincide con resultados experimentales para nanopartículas de radio mayor a 3nm, presenta desviaciones considerables para nanopartículas de menor tamaño, las cuales se deben a que en el planteo del hamiltoniano no se consideran efectos de la red cristalina en la banda de valencia ni la interacción de intercambio entre el hueco y el electrón [4].

Un modelo empírico ampliamente utilizado es el de Yu, que correlaciona E_{gap} de dispersiones de QDots y medidas directas de tamaño de cristales obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución y patrones de difracción de rayos X [15]. En la Figura 5 se muestran los tamaños estimados por ambos métodos.

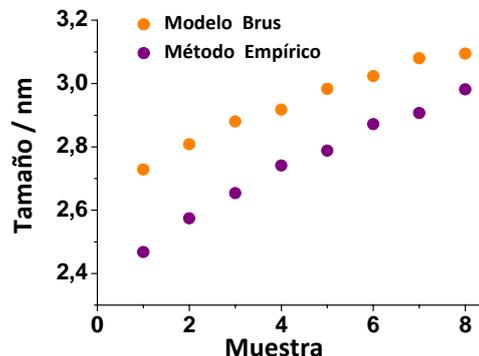


Figura 5. Relación entre el tamaño y la E_{gap} de los QDots según los modelos de Brus y de Yu.

Otra metodología de caracterización de QDots es mediante espectroscopia de fluorescencia, ya que como puede observarse en la Figura 6, cuando son irradiados con luz ultravioleta, presentan emisión fluorescente.

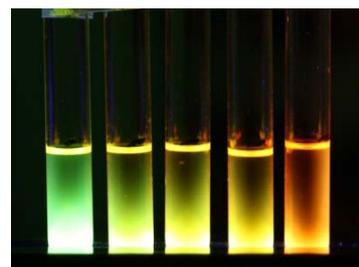


Figura 6. Fotografía de muestras de QDots de CdSe extraídas a diferentes tiempos de crecimiento (Figura 3) irradiadas con luz UV.

La forma de los espectros de emisión fluorescente constituye una medida característica de la calidad y distribución de tamaño de los nanocrystalinos preparados. Los espectros de emisión que muestran un solo pico angosto, como los que se muestran en la Figura 7, denotan alta calidad y monodispersión de los nanocrystalinos.

Puede ocurrir que bajo ciertas circunstancias de síntesis, principalmente debidas a la impurificación de los precursores de reacción, se pueden obtener dispersiones de QDots con espectros de emisión complejos. Concretamente, los espectros de emisión fluorescente pueden presentar bandas anchas a mayores longitudes de onda, las cuales se adjudican a emisión desde "estados trampa". Estos estados energéticos se encuentran en la banda prohibida de energía (Fig. 8A) y se deben principalmente a imperfecciones en los cristales sintetizados.

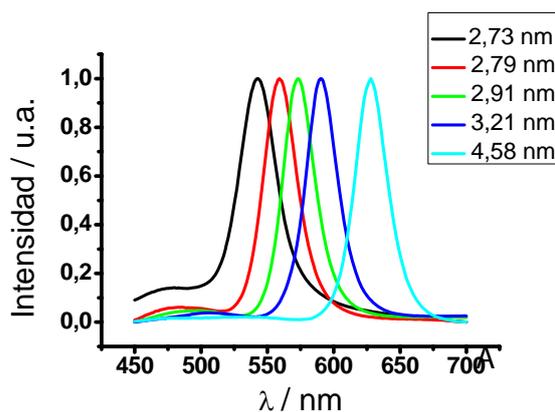


Figura 7. Espectros de emisión fluorescente a 410 nm de las muestras de la Figura 6.

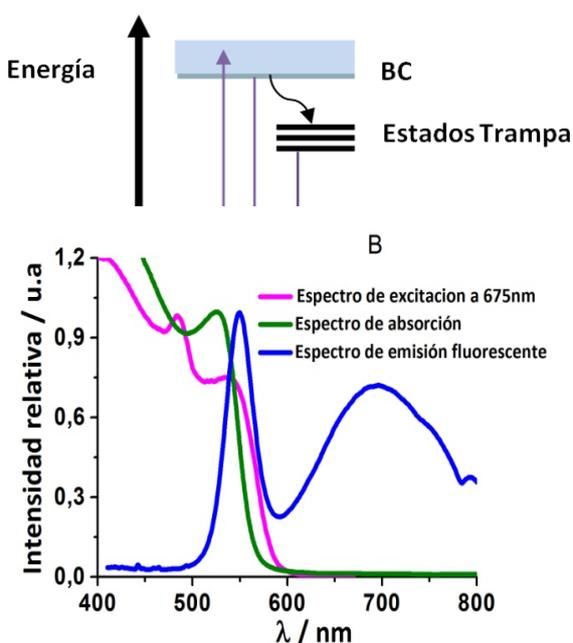


Figura 8. A) Esquema de bandas de energía de QDots con estados trampa B) Espectros de emisión fluorescente, de excitación a 675 nm y de absorción de muestra de QDots que presentan estados trampa.

Puede observarse en la Figura 8B que la banda ancha adjudicada a la emisión desde estados trampa no se corresponde con ningún proceso de absorción o excitación, lo cual indica que estos estados son únicamente accesibles a través de la relajación desde la banda de conducción.

En cuanto a la calidad evaluada a través de los espectros de emisión fluorescente de las diferentes muestras de QDots sintetizadas, puede concluirse que se obtienen nanocristales de alta calidad (que se denota en la ausencia de estos "estados trampa") cuando se utiliza en la síntesis

ácido oleico altamente puro o ácido mirístico. El ácido oleico es susceptible a la oxidación [16] ya que posee una insaturación y es posible que las impurezas que se generan por la oxidación dificulten el proceso de estabilización de los QDots, lo cual genera nanocristales imperfectos. Por otro lado, el ácido mirístico, al ser un ácido graso saturado, es menos probable que se oxide y se generen impurezas por lo cual funcionaría mejor como estabilizante.

Referencias:

[1] Weller, H. *Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 41.
 [2] Nozik, A. J.; Williams, F.; Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Micic, O. I. *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 397.
 [3] Kippenny, T.; Swafford, A. L.; Rosenthal, S. J. *J.C.A.* **79** (2002) 1094.
 [4] Brus, L. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2555.
 [5] Algar, W. R.; Krull, U. J. *Anal Bioanal Chem* **398** (2010) 2439.
 [6] Demir, H. V.; Nizamoglu, S.; Erdem, T., Mutlugun, E.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Nano Today* **6** (2011) 632.
 [7] Rühle, S.; Shalom, M.; Zaban, A. *ChemPhysChem* **11** (2010) 2290.
 [8] de Mello Doneg, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. *Small* **1** (2005) 1152.
 [9] Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* **28** (1987) 65.
 [10] Peng, Z.A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 3343.
 [11] Boatman, E. M.; Lisensky, G. C.; Nordell, K. J. *J. C. E.* **82** (2005) 1697.
 [12] I. Geissbuhler, Tesis: "Cadmium selenide nanocrystals for specific interactions with biomolecules" École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza, **2005**.
 [13] Peng, Z.A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 183.
 [14] Lee, H. Y.; Yum, J.; Leventis, H. C.; Zakeeruddin, S. M.; Haque, S. A.; Chen, P.; Seok, S. I.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 11600.
 [15] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X.; *Chem. Matt.* **15** (2003) 2854.
 [16] Ravindra L. Arudi, R. L.; Sutherland, M. W.; Bielski, B. H. *J. Lipid Res.* **24** (1983) 485.