

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA SEQUÊNCIA DE ADIÇÃO DE PRECURSORES NA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS NÚCLEO-CASCA DE CDTE/ZNSE

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

FREIRE; Mércia dos Santos¹, PEREIRA; Maria Goreti Carvalho², PEREIRA; Giovannia Araujo de Lima³, SANTOS; Beate Saegesser⁴

RESUMO

1.RESUMO

Pontos Quânticos (PQs) são nanocristais de materiais semicondutores que se encontram em regime de confinamento, apresentando propriedades ópticas únicas. Por se tratar de estruturas nanométricas ($\sim 2-10$ nm), os PQs possuem elevada razão área superficial/volume e, portanto, defeitos de superfície advindos de ligações incompletas que podem comprometer significativamente suas propriedades fluorescentes. A modificação superficial dos PQs com camadas de outro material semicondutor é uma alternativa para reduzir esses defeitos de superfície. Nesse contexto, no presente trabalho foram testadas diferentes metodologias de revestimento com ZnSe, de PQs de CdTe estabilizados com ácido mercaptosuccínico (MSA), em meio aquoso, almejando heteroestruturas do tipo núcleo-casca, com alta eficiência de fluorescência. Na etapa de formação da casca foi investigada a influência da temperatura e da sequência de adição dos precursores, avaliando-se o efeito na intensidade de emissão dos PQs. Os resultados obtidos mostram que a temperatura e a forma de adição dos precursores influenciam de forma decisiva na formação da casca. A melhor condição experimental obtida neste trabalho consiste na adição alternada dos precursores em 5 alíquotas, a 30 °C. Nesta condição, sugere-se que houve a formação núcleo-casca, devido ao aumento da intensidade de emissão do PQ, superior a 300%. Desta forma, este estudo reforça a importância do estudo das condições experimentais para o controle do processo de modificação superficial de PQs para uma emissão otimizada.

2.ABSTRACT

Quantum dots (PQs) are nanocrystals of semiconductor materials that are in a confinement regime, presenting unique optical properties. Due to their small dimensions, ($\sim 2-10$ nm), PQs have a high surface area / volume ratio and, therefore, surface defects arising from incomplete surface bonds that can significantly compromise their fluorescent properties. The superficial modification of PQs with layers of another semiconductor material is an alternative to reduce these surface defects. In this context, in the present work, different methodologies of ZnSe coating, of CdTe PQs stabilized with mercaptosuccinic acid (MSA), in aqueous medium, were tested, aiming at core-shell heterostructures, with high fluorescence efficiency. In the shell formation stage, we investigated

¹ UFPE, quimicamercia@gmail.com

² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com

³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br

⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com

the influence of temperature and the sequence of addition of the precursors, evaluating the effect on the emission intensity of the PQs. The results obtained show that the temperature and the way of adding the precursors have a decisive influence on the formation of the shell. The best experimental condition obtained in this work consists of the alternating addition of precursors in 5 aliquots, at 30 °C. In this condition, we suggest a successful core-shell formation, due to the increase in the intensity of PQ emission, greater than 300%. Thus, this study reinforces the importance of studying experimental conditions to control the process of superficial modification of PQs for an optimized emission.

Keywords: Core-shell, Quantum Dots, CdTe / ZnSe.

3. INTRODUÇÃO

O estudo de materiais na escala nanométrica vem se destacando ao longo dos anos, e isso se deve à possibilidade de sintonização de suas propriedades ópticas e eletrônicas. Dentre esses materiais temos os Pontos Quânticos (PQs), nanocristais de materiais semicondutores que apresentam um tamanho que podem variar entre 2 e 10 nm a depender de sua natureza (PEREIRA et al, 2016). Esses nanocristais apresentam propriedades ópticas singulares ao entrarem em regime de confinamento quântico. Neste regime de tamanho PQs sofrem efeito da quantização, que acontece quando a dimensão do material for próxima ou menor que o raio de Bohr do éxciton, causando algumas mudanças em suas propriedades físico-químicas (SURANA et al, 2014; PEREIRA et al, 2016).

As propriedades ópticas dos PQs permitem uma ampla área de aplicação, que vai de dispositivos optoeletrônicos a aplicações biológicas. Como, por exemplo, o uso de PQs em dispositivos fotovoltaicos com a finalidade de converter, mais eficientemente, energia solar em energia elétrica; assim como nanomarcador biológico substituindo os corantes orgânicos; e em aparelhos eletrônicos como em telas planas utilizadas em televisores (YANG et al, 2020; ANH e DOONG, 2018; PARRAVICINI et al, 2020).

Apesar da vasta aplicação desses materiais, os mesmos possuem uma maior razão área superficial/volume, fazendo com que em sua superfície tenham menos átomos de coordenação adjacentes e mais ligações livres, gerando defeitos intrínsecos de superfície. Esses defeitos causam baixa eficiência quântica desses nanocristais, pois os elétrons excitados em vez de relaxar emitindo fótons com a energia próxima ao do band gap, ficam aprisionados nos níveis energéticos oriundos dos defeitos, reduzindo a eficiência quântica de emissão e, podendo ainda, causar um alargamento assimétrico da banda (BABENTSOV e SIZOV, 2008; JÚNIOR, 2015).

Assim, como uma alternativa para minimizar esses defeitos de superfície, surge a possibilidade de modificação química superficial. Este processo pois além possibilitar o aumento do rendimento quântico de emissão, pode também melhorar sua fotoestabilidade e reduzir a toxicidade dos PQs. Diversas formas de passivação de superfície já foram descritas na literatura, entre elas: silanização, fotoativação e a formação de uma casca com outro semicondutor. Destacando-se a última, a formação da heteroestrutura do tipo núcleo-casca tem despertado bastante interesse, pois consiste em revestir o nanocristal (núcleo) com outro semicondutor formando uma casca. O material formado possui as mesmas características ópticas do núcleo, porém com a superfície modificada, aumentando a recombinação excitônica e portanto, a intensidade de luminescência dos PQs. (VASUDEVAN et al, 2015).

Os primeiros trabalhos voltados para aplicação de PQs núcleo – casca datam de meados da década de noventa. Desde então, a síntese desses materiais vem aumentando gradativamente. Existem diversos protocolos

¹ UFPE, quimicamercia@gmail.com

² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com

³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br

⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com

de síntese, de baixa complexidade, em sua maioria. A estrutura núcleo-casca pode ser classificada de acordo com o alinhamento das bandas de condução e banda de valência. A estrutura CdTe-ZnSe é classificada como do tipo II, ou seja, o *band gap* do semicondutor do núcleo (CdTe, possui $E_g = 1,49$ eV) é menor que o semicondutor presente na casca (ZnSe, possui $E_g = 2,69$ eV) (LI et al, 2015).

Na obtenção dessas heteroestruturas alguns fatores devem ser considerados, como temperatura e adição de precursores. Para qualquer reação, a temperatura é importante, pois influencia diretamente na cinética de formação do material. A frequência e modo de adição dos precursores (i.e. rápido, lento, concentrado, diluído) também se faz importante, visto que cada material possui uma taxa de nucleação. Logo, a forma de adição dos precursores pode influenciar no crescimento efetivo da casca (LI et al, 2015; GHOSH CHAUDHURI e PARIA, 2012; LIU et al, 2018).

Diante disso, o presente trabalho teve como intuito investigar a influência da temperatura e da sequência de adição dos precursores na formação de uma heteroestrutura do tipo núcleo-casca CdTe/ZnSe, de forma a otimizar as propriedades ópticas finais dos PQs.

4.METODOLOGIA

4.1Preparação dos PQs de CdTe-MSA

PQs de CdTe foram preparados em meio aquoso aplicando uma metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisas NanoBio/UFPE (VIEGAS et al, 2019). Brevemente, num balão de 100 mL dissolveu-se CdCl_2 (0,20 mmol) em água e, em seguida, adicionou-se 0,24 mmol de MSA sendo ajustado o pH desta mistura para $\sim 10,5$ com solução de NaOH (2 mol.L⁻¹). O sistema foi purgado com N_2 por 30 min. Adicionou-se 5 mL de $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Te}$ (0,10 mmol), seguido de 0,114 g de NaBH_4 (3 mmol) dissolvido em 5 mL de água. O sistema foi agitado por 5 h, a 90 °C, sob atmosfera inerte.

4.2 Modificação superficial do PQ de CdTe-MSA baseado em Li et al (2015).

Em 10 mL do sistema coloidal CdTe-MSA previamente sintetizado foi adicionado o $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04 mmol em 25 mL), MSA (0,05 mmol em 25 mL), $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Se}$ (0,5 mmol em 2 mL) e NaBH_4 (3,7 mmol em 2 mL), em cinco distintas formas de adição:

1. Cada precursor foi adicionado uma única vez;
2. O volume das soluções dos precursores foi dividido em 10 adições;
3. O volume dos precursores foi dividido em 5 adições;
4. O volume dos precursores foi dividido em 2 adições;

Após todas as adições, nas diferentes condições acima descritas, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 110 min, com diferentes temperaturas de síntese: 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C.

4.3 Caracterização óptica

Todas as amostras foram submetidas a caracterização óptica, por espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis (espectrofotômetro Evolution 600, Thermo Scientific) e espectroscopia de fluorescência (fluorímetro LS 55, PerkinElmer), com excitação em 488 nm. Através dos espectros de absorção eletrônica foram estimados os tamanhos dos PQs, aplicando-se a equação empírica proposta por Dagtepe, et al (2007) e Rogach, et al (2007), a qual utiliza o primeiro máximo de absorção, para definição de tamanho.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidas suspensões coloidais de CdTe-MSA, com características semelhantes aos dados da literatura, nos quais os métodos foram

¹ UFPE, quimicamercia@gmail.com

² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com

³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br

⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com

baseados, ou seja, coloração e aspecto límpido e com tamanho médio de $d = \pm 3$ nm. As propriedades ópticas do resultado obtido através de adição única dos precursores, a $T = 30$ °C, encontra-se representado na Figuras 1 as quais apresentam os perfis de absorção e emissão dos PQs originais (linha preta) comparados aos sistemas passivados. Os PQs passivados apresentaram deslocamento espectral um aumento de intensidade de fluorescência de 166% quando comparados com os PQs não passivados (PQ), com manutenção de seu tamanho original.

Figura 1 - Espectros de absorção (a) e de emissão ($\lambda_{exc} = 488$ nm) (b) do PQ de CdTe (linha em preto) e da tentativa de revestimento (S, linha em azul).

Fonte:

Autoria própria

Em seguida, utilizando as condições da tentativa de revestimento para o sistema “S”, foi investigada a forma de adição dos precursores, pois cada material possui uma dinâmica de crescimento e a ordem de adição dos reagentes pode afetar tanto a nucleação quanto o crescimento do retículo da casca (GHOSH CHAUDHURI e PARIA, 2012). Ao observar os espectros de emissão das amostras obtidas, verifica-se que a condição de síntese S não se mostrou reprodutível em outro PQ, isso pode ser visto na amostra S_1, onde foi utilizada a mesma condição da amostra S. Na Figura 2 e Tabela 1 constam os dados espectrais da absorção e emissão do PQ e das amostras modificadas. É possível verificar que a maioria das tentativas apresentaram uma baixa intensidade de emissão e um leve deslocamento do primeiro máximo de absorção para comprimentos de onda menores.

Figura 2 - Espectros de absorção (a) e de emissão (b) dos PQs CdTe passivados utilizando-se diferentes formas de adições dos precursores: S_1= 1 adição; S_2 = 10 adições; S_3 = 5 adições; S_4= 2 adições. $\lambda_{exc} = 488$ nm.

Fonte:

Autoria própria

Tabela 1 - Propriedades ópticas dos PQs e das tentativas de seu revestimento alterando a forma de adição

Das tentativas relacionadas à forma de adição, apenas a amostra S_3 apresentou um aumento significativo na intensidade de emissão, enquanto os demais apresentaram intensidade inferior a dos PQs originais. Desta forma, a partir deste momento foi adotada a forma de adição da amostra S_3 (5 adições) nas tentativas seguintes.

Um fator que se mostra bastante relevante em sínteses de revestimento é a temperatura. Alguns estudos relatam que a temperatura influencia diretamente no crescimento de nanopartículas, seja devido à influência sobre a solubilidade do material precursor ou, até mesmo, à afinidade com o ligante de superfície, alterando a cinética da reação (CHANG et al, 2013 ;JING et al, 2016). Levando em consideração estes estudos prévios da literatura foi realizado um estudo da melhor condição em função da temperatura de síntese, a qual foi variada de 30 a 90 °C, com um intervalo de 10 °C entre elas utilizando-se a melhor condição de síntese obtida até o momento (S_3). Na Figura 3 pode-se observar os perfis de absorção e emissão para essas sínteses.

¹ UFPE, quimicamercia@gmail.com

² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com

³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br

⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com

Figura 3 – (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$) observadas durante a passivação de PQs de CdTe, aplicando-se diferentes temperaturas de síntese: S_30 = 30 °C; S_40 = 40 °C; S_50 = 50 °C; S_60 = 60 °C; S_70 = 70 °C; S_80 = 80 °C e S_90 = 90 °C.

Fonte:

Autoria própria

De acordo com o espectro de absorção, é perceptível que com o aumento da temperatura há um deslocamento do máximo de absorção para a direita (de 25 nm para 40 °C, até 40 nm para 90 °C) indicando que houve modificação do núcleo, ou seja, com maior aquecimento sugere-se que houve um crescimento do PQ original, visto que temperaturas mais altas podem afetar a densidade de adsorção do estabilizante na superfície do PQ, fazendo com que o mesmo se “misture” com os novos precursores para a formação da casca (XUAN et al, 2009; LI et al, 2015). Juntamente com o deslocamento do primeiro máximo de absorção também houve um deslocamento da banda emissão para comprimentos de onda maiores proporcional ao aumento da temperatura. Além disso, as tentativas com temperaturas mais altas apresentaram menores intensidades quando comparadas com o PQ original, conforme pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades ópticas dos PQs e das tentativas de formação de casca alterando a temperatura da reação: S_30 = 30 °C; S_40 = 40 °C; S_50 = 50 °C; S_60 = 60 °C; S_70 = 70 °C; S_80 = 80 °C e S_90 = 90 °C.

O método testado S_30 demonstrou uma intensidade bastante superior que as demais (+361%) (Tabela 2) sugerindo que a condição com a temperatura mais baixa se mostrou mais eficiente para o processo de passivação. No estudo da temperatura foi utilizada a condição da amostra S_3, que apresentou melhor resultado no estudo da sequência de adição dos precursores, mostrando-se reprodutível quando aplicada em outro PQ.

6.CONCLUSÃO

Através do presente estudo, foi possível obter PQs de CdTe aniônicos modificados superficialmente, onde a partir do controle de determinadas propriedades experimentais observou-se um aumento expressivo da intensidade de fluorescência. A partir dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que a temperatura e a forma de adição dos precursores influenciam na cinética de modificação superficial de PQs. Para o melhor resultado observou-se a frequência de adição dos precursores da formação da “casca” de ZnSe divididas em 5 adições e temperatura reacional de 30 °C. Essas conclusões foram baseadas nas caracterizações ópticas, absorção e emissão, mostrando a importância do estudo dos fatores experimentais na formação de heteroestruturas núcleo-casca, para a obtenção de PQs com propriedades ópticas otimizadas, que possam ser posteriormente utilizados como marcadores fluorescentes eficientes.

7.REFERÊNCIAS

ANH, Nguyen Thi Ngoc; DOONG, Ruey-an. One-step synthesis of size-tunable gold@ sulfur-doped graphene quantum dot nanocomposites for highly selective and sensitive detection of Nanomolar 4-Nitrophenol in aqueous solutions with complex matrix. ACS Applied Nano Materials, v. 1, n. 5, p. 2153-2163, 2018.

BABENTSOV, V.; SIZOV, F. Defects in quantum dots of IIB-VI semiconductors. Opto-Electronics Review, v. 16, n. 3, p. 208-225, 2008.

¹ UFPE, quimicamercia@gmail.com

² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com

³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br

⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com

CHANG, Liang-Yi et al. Low-temperature solution-processed solar cells based on PbS colloidal quantum dot/CdS heterojunctions. *Nano letters*, v. 13, n. 3, p. 994-999, 2013.

DAGTEPE, Pinar et al. Quantized growth of CdTe quantum dots; observation of magic-sized CdTe quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 41, p. 14977-14983, 2007.

GHOSH CHAUDHURI, Rajib; PARIA, Santanu. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews*, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012.

JING, Lihong et al. Aqueous based semiconductor nanocrystals. *Chemical reviews*, v. 116, n. 18, p. 10623-10730, 2016.

JUNIOR, Milton Lopes de Lana. Produção e Caracterização de Pontos Quânticos de CdS em meio aquoso. 2015. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

LI, Yansheng et al. Water-soluble fluorescent CdTe/ZnSe Core/Shell Quantum Dot: aqueous phase synthesis and cytotoxicity assays. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 15, n. 6, p. 4648-4652, 2015.

LIU, Yun et al. Origins of the stokes shift in PbS quantum dots: impact of polydispersity, ligands, and defects. *ACS nano*, v. 12, n. 3, p. 2838-2845, 2018.

PARRAVICINI, Jacopo et al. Quantum Confinement in the Spectral Response of n-Doped Germanium Quantum Dots Embedded in an Amorphous Si Layer for Quantum Dot-Based Solar Cells. *ACS Applied Nano Materials*, v. 3, n. 3, p. 2813-2821, 2020.

PEREIRA, M. G. C. et al. Quantum Dots. In: Margarita Sanchez-Dominguez, Carlos Rodriguez-Abreu. (Org.). *Nanocolloids - A Meeting Point for Scientists and Technologists*. Elsevier, v. 1, p. 131-158, 2016.

ROGACH, Andrey L. et al. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 40, p. 14628-14637, 2007.

SURANA, Karan et al. Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 6, p. 4188-4193, 2014.

VASUDEVAN, D. et al. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 636, p. 395-404, 2015.

VIEGAS, Isabelle Moraes Amorim et al. Multivariate optimization of optical properties of CdSe quantum dots obtained by a facile one-pot aqueous synthesis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 6, n. 6, p. 1350-1360, 2019.

XUAN, Shouhu et al. Preparation, characterization, and catalytic activity of core/shell Fe₃O₄@ polyaniline@ Au nanocomposites. *Langmuir*, v. 25, n. 19, p. 11835-11843, 2009.

YANG, Jeehye et al. High-resolution patterning of colloidal quantum dots via non-destructive, light-driven ligand crosslinking. *Nature communications*, v. 11, n. 1, p. 1-9, 2020.

8.AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES, CNPq e FACEPE.

PALAVRAS-CHAVE: Núcleo-casca, Pontos Quânticos, CdTe/ZnSe

¹ UFPE, quimicamercia@gmail.com
² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com
³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br
⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com

¹ UFPE, quimicamerica@gmail.com
² UFPE, mgoreticpereira@gmail.com
³ UFPE, giovannia.pereira@ufpe.br
⁴ UFPE, beate.saegesser@gmail.com