



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE SELENETO DE ZINCO

Marcelle Fernandes da Silva<sup>1</sup>  
Fabio Baum<sup>2</sup>  
Ester Schmidt Rieder<sup>3</sup>

### Resumo

A síntese de nanocristais com propriedades ópticas tem sido objeto de estudo devido as suas propriedades, já que estes materiais em escala nanométrica apresentam propriedades diferentes daquelas apresentadas na forma macroscópica. O ZnSe, como nanopartícula semicondutora, possui muitas aplicações tecnológicas, como sua utilização em LEDs e laser emissores de luz azul, para a gravação de dados utilizados na tecnologia Blue Ray™, comunicações submarinas e na área de espectroscopia. Os nanocristais coloidais de ZnSe apresentam bandas de emissão fotoluminescentes na região do azul do espectro visível, sendo possível ajustar o comprimento de onda dessa emissão de acordo com o tamanho do nanocristal. As nanopartículas de ZnSe foram sintetizadas pelo método de injeção a quente, utilizando como precursores um complexo zinco-oleato e selênio-trioctilfosfina (TOP-Se), em uma solução de difenil-éter. Para avaliação do efeito do tempo de reação, amostras foram retiradas em intervalos distintos, até o término da reação em 3 horas. Partindo da evidência que a formação dos nanocristais se divide nas etapas de nucleação e crescimento das nanopartículas, combinado com o tempo de reação, para investigar esse efeito no crescimento dos nanocristais, uma amostra foi retirada com 30 minutos de reação e após isso a cada hora do meio reacional. Como outro parâmetro investigado foram utilizados diferentes temperaturas durante a síntese, de modo a perceber a influência desta mudança no crescimento das nanopartículas. A partir das análises dos espectros de absorção UV-visível, foi possível realizar uma estimativa do tamanho dos nanocristais. E pelo método da Aproximação da Massa Efetiva levando em consideração o tempo de reação constatou-se a formação de partículas entre 3 e 7,5 nm de diâmetro. Esses resultados revelaram uma tendência de crescimento das nanopartículas com o aumento do tempo de reação e da temperatura. A análise para caracterização dos nanocristais revelam que não foi possível obter partículas com estreita distribuição de tamanhos. Imperfeições operacionais tais como, vedação das vidrarias, pressão de vácuo e controle de temperatura, podem ter contribuído para a obtenção de nanopartículas com ampla faixa de tamanho.

Palavras chave: seleneto de zinco, nanocristais, semicondutor.

### INTRODUÇÃO

Seleneto de zinco é um material semicondutor do grupo II-VI, de alto valor de “bandgap”, possuindo propriedades ópticas de fundamental interesse na fabricação de dispositivos ópticos de transmissão e armazenamento de dados, como lasers de luz azul, tais propriedades podem ser customizáveis através do controle de seu tamanho e morfologia.<sup>(1, 2)</sup>

---

1 Aluno do curso de graduação em Química Industrial – Bolsista PROBITI/FAPERGS – marcellefernandesdasilva@gmail.com

2 Mestrando de Engenharia de Materiais - UFRGS - fabio.baum@kaist.ac.kr

3 Orientadora - Curso de Química e PPGEMPS - esterrieder@gmail.com

O tamanho reduzido destes nanocristais resulta em um efeito de confinamento quântico, definido por um aumento no “bandgap”, acompanhado pela quantização dos níveis de energia para valores discretos. Para a maioria dos semicondutores, esse efeito pode ser observado quando o tamanho de partícula é reduzido a poucos nanômetros.<sup>(3)</sup>

Existem vários métodos simples para a síntese de nanocristais de seleneto de zinco, no entanto poucos destes oferecem produtos de qualidade, necessários para estas aplicações.<sup>(2)</sup> O método descrito por Rao *et al.*<sup>(2)</sup> permite a obtenção de nanocristais em temperaturas mais baixas que a maioria das outras rotas de síntese.

Este projeto tem a finalidade de sintetizar nanocristais de seleneto de zinco, identificar suas propriedades ópticas e as variáveis reacionais que influenciam no seu crescimento e dispersividade de tamanho de partícula.

## **METODOLOGIA**

Desde as primeiras tentativas de síntese de nanocristais, diversas técnicas de produção de pontos quânticos coloidais foram desenvolvidas pelos pesquisadores, a fim de produzir nanopartículas com boas propriedades ópticas e eletrônicas.

O método de injeção a quente permite a obtenção de nanocristais com estreita distribuição de tamanhos<sup>(1)</sup>, sendo um dos mais consagrados na síntese de nanocristais de semicondutores em meio orgânico<sup>(4)</sup>. O primeiro trabalho realizado por esse método foi executado pelo grupo de Bawendi em 1993, que sintetizou nanocristais de seleneto de cádmio, utilizando o óxido de trioctilfosfina (TOPO) como solvente e também como agente estabilizante<sup>(4)</sup>. O precursor de selênio foi obtido pela ligação de selênio elementar com a trioctilfosfina (TOP) e, como precursor de cádmio, foi utilizado o dimetil-cádmio<sup>(4)</sup>.

Este método envolve a injeção, em temperatura ambiente, dos precursores no solvente TOPO a 300 °C, o que leva à formação instantânea de núcleos de CdSe. Para evitar a formação contínua de novos núcleos, reduz-se a temperatura até aproximadamente 170 °C. Com isso, obtém-se uma suspensão razoavelmente monodispersa de núcleos de CdSe e quantidades consideráveis de precursores livres de cádmio e selênio. Quando a temperatura é elevada, no entanto abaixo dos 300 °C, um lento crescimento dos núcleos existentes é iniciado, mas sem a ocorrência de nova nucleação. As moléculas do solvente TOPO desempenham um papel de controle da taxa de crescimento dos núcleos, coordenando os precursores de cádmio através da formação de uma barreira estérica para os reagentes. As moléculas de TOPO permanecem ligadas aos átomos de cádmio na superfície do nanocristal, mantendo a solução estericamente estabilizada. O tamanho das nanopartículas de CdSe aumenta com a elevação da temperatura. Após a síntese, os nanocristais são precipitados através da adição de um antissolvente e redispersos em um solvente orgânico apropriado (hexano ou tolueno) para a obtenção de uma suspensão coloidal estável<sup>(5)</sup>.

As etapas de nucleação e crescimento da partícula ocorrem em espaços diferentes de tempo, o que pode ser uma das possíveis razões para a obtenção de nanocristais com estreita distribuição de tamanhos (<10%). Este processo já foi descrito em 1950, por LaMer e Dinegar, para a formação de cristais de enxofre. O trabalho foi baseado em um artigo de Debye, considerando o equilíbrio termodinâmico entre um monômero precursor M e um agregado M<sub>n</sub>. De acordo com esse modelo, os monômeros se combinam, formando núcleos instáveis com maior energia livre de Gibbs, também chamados de embriões. O crescimento desses núcleos aumenta sua energia livre, entretanto, há um tamanho crítico, a partir do qual a energia livre diminui com o aumento da partícula. Esse modelo de nucleação pode ser aplicado qualitativamente ao crescimento de nanopartículas no método de injeção a quente.

Em um primeiro momento, ocorre a supersaturação dos precursores na solução, seguida da formação de núcleos. Após a nucleação inicial, não há a formação de novos núcleos, apenas o crescimento das partículas já existentes<sup>(5)</sup>.

Os principais métodos para caracterização de semicondutores nanocristalinos são a Espectrometria de Absorção UV-Visível, de Fotoluminescência e Difração de Raios-X:

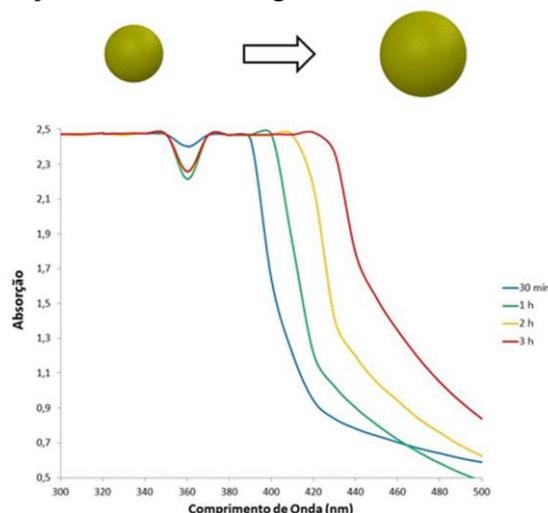
- Espectrometria de absorção Ultravioleta-Visível → A espectrometria de absorção no ultravioleta-visível é uma técnica de análise instrumental que mede a transmitância ou absorbância de radiação eletromagnética ultravioleta e visível, por soluções contidas em uma célula transparente através de um caminho óptico. A análise por espectrometria de absorção UV-Vis é um método rápido e não destrutivo de analisar as propriedades ópticas de transmissão interbandas dos pontos quânticos, a partir da qual pode deduzir-se a estrutura de bandas e, por consequência, o tamanho da partícula.<sup>(6,7)</sup>
- Difração de Raios-X → A difração de raios-X é um método de análise utilizado para determinar qualitativamente a composição e o arranjo cristalino de um composto sólido. Na caracterização de pontos quânticos, esse método é utilizado para identificar a composição, a morfologia e o arranjo cristalino das nanopartículas sintetizadas<sup>(6,8)</sup>.

Para a síntese das nanopartículas, acetato de zinco anidro e ácido oléico em difenil-éter foram combinados em refluxo a 120 °C – 140 °C. O selênio em pó foi aquecido em trioctilfosfina (TOP) a 60 °C – 70 °C, para se obter uma solução cristalina de TOP-Se. Os dois precursores foram misturados sob atmosfera de nitrogênio, variando as temperaturas e tempos reacionais de acordo com o previsto no cronograma deste projeto.

As amostras foram retiradas do meio reacional em diferentes tempos de reação e transferidas para um tubo de centrifugação, onde foi adicionado metanol até perceber-se que a solução ficou turva. Após 10 minutos de centrifugação, o precipitado sedimentou ao fundo do tubo. As nanopartículas então foram redispersas em hexano para posterior análise por espectrometria UV-visível.

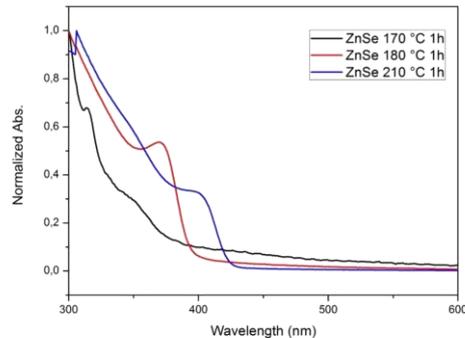
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliação do efeito do tempo na reação de síntese, as amostras obtidas foram retiradas em intervalos, iniciando em meia hora, uma hora, duas horas até o término em três horas. A partir das análises dos espectros de absorção UV-visível, foi possível realizar uma estimativa do tamanho dos nanocristais, que indicou a formação de partículas entre 3 e 7,5 nm de diâmetro. Esses resultados revelaram uma tendência de crescimento das nanopartículas com o aumento do tempo de reação, conforme a Figura 1.



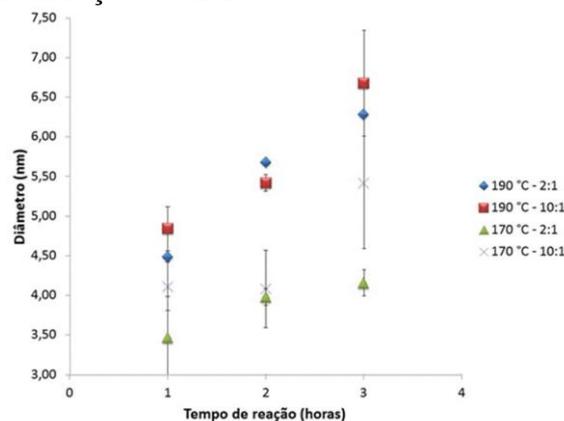
**Figura 1:** Espectro de absorção das nanopartículas de ZnSe formadas a 190°C, razão molar ácido oléico e íon de zinco 10:1.

A partir da caracterização das partículas os espectros também revelaram um aumento significativo do tamanho do nanocrystal com uma temperatura maior de síntese. Comparando as nanopartículas obtidas em sínteses de 180°C, 190°C e 210°C é visível que os espectros das amostras obtidas em maior temperatura apresentam ombros mais para a região do vermelho, o que indica um aumento da nanopartícula, conforme Figura 2.



**Figura 2:** Espectro de absorção das nanopartículas de ZnSe formadas em diferentes temperaturas, razão molar ácido oleico e íon de zinco 10:1.

Outro fator que provocou o aumento das nanopartículas obtidas ao final da reação foi o uso de uma maior proporção molar de ácido oleico em comparação com o íon de  $Zn^{2+}$ . Pois quando foram utilizadas concentrações de 10:1, os nanocristais obtidos apresentaram tamanho superior aqueles com concentrações de 2:1.



**Figura 3:** Diâmetro estimado das nanopartículas de ZnSe x tempo de reação

## CONCLUSÕES

O tamanho do nanocrystal é proporcional ao tempo de reação, ao aumento de temperatura de síntese e uma concentração mais elevada dos precursores.

A análise dos espectros de absorção UV-visível, que trazem picos de absorção bastante largos, ou apenas “ombros”, mostra que não foi possível obter partículas com estreita distribuição de tamanhos. Imperfeições operacionais tais como, vedação das vidrarias, pressão de vácuo e controle de temperatura, podem ter contribuído para a obtenção de nanopartículas com ampla faixa de tamanho.

## REFERÊNCIAS

- 1 – Schiavon, M. A.; Silva, F. O.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A. O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. **Quim. Nova**, v. 33, p.1933-1939, 2010.
- 2 – Rao, K. S.; Singh, N.; Gurunathan, K.; Marimuthu, R.; Munirathanam, N. R., Prakash, T. L.; Khanna, P. K. Nearly Mono-disperse Quantum Dots of ZnSe: Synthesis and Characterization, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal. **Chemistry**, v.37, n.6, p. 497-499, 2007.
- 3 – Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. **Small**, v. 5, n. 2, p. 154-168, 2009.
- 4 – Pinto, A. H. **Síntese de nanopartículas semicondutoras de seleneto de zinco (ZnSe) aquoso e análise dos subprodutos decorrentes dessa síntese**. 2012. 87 f. Dissertação ( Mestrado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- 5 – Vanmaekelbergh, D., Donegá, C. M., Liljeroth, P. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. **Small**, v. 1 n. 12, p. 1152-1162, 2005.
- 6 – Skoog, D. A., Holler, J. F., Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5.ed., Porto Alegre:. Bookman, 2002.
- 7 – Drbohlavova, J., Adam, V, Kizek, R., Hubalek, J. Quantum Dots – Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. **Int. J. Mol. Sci.**, v.10, p.656-673, 2009.
- 8 – Pak, C., Woo, J. Y., Lee, K., Kim, W. D., Yoo, Y., Lee, D. C. Extending the Limit of Low-Energy Photocatalysis: Dye Reduction with PbSe/CdSe/CdS Core/Shell/Shell Nanocrystals of Varying Morphologies under Infrared Irradiation. **J. Phys. Chem. C**, v.116, p. 25407-25414, 2012.