

Introdução

Nanocristais de semicondutores, conhecidos como *Quantum dots* (QDs), têm sido amplamente empregados na montagem de dispositivos eletrônicos, como LEDs e células solares. Esses materiais apresentam alta absorvidade e emissão luminosa, que podem ser moduladas a partir do controle de tamanho e formato dos QDs. Os objetivos iniciais deste projeto foram sintetizar nanopartículas de CdS, CdSe e ZnSe. Contudo com objetivo de trabalhar com semicondutores que não envolvam metais pesados, este trabalho foi focado no ZnSe. Como o tamanho das partículas altera de forma significativa suas propriedades, principalmente ópticas, torna-se importante estudar o crescimento dessas nanopartículas através de parâmetros como tempo de reação e temperatura de síntese. Para aplicação destes materiais como sensibilizadores de células solares, têm-se o band gap ajustável através do controle de tamanho da partícula, o que permite a absorção em uma faixa de diferentes comprimentos de onda. O sistema de funcionamento de um dispositivo solar encontra-se esquematizado na Figura 1.

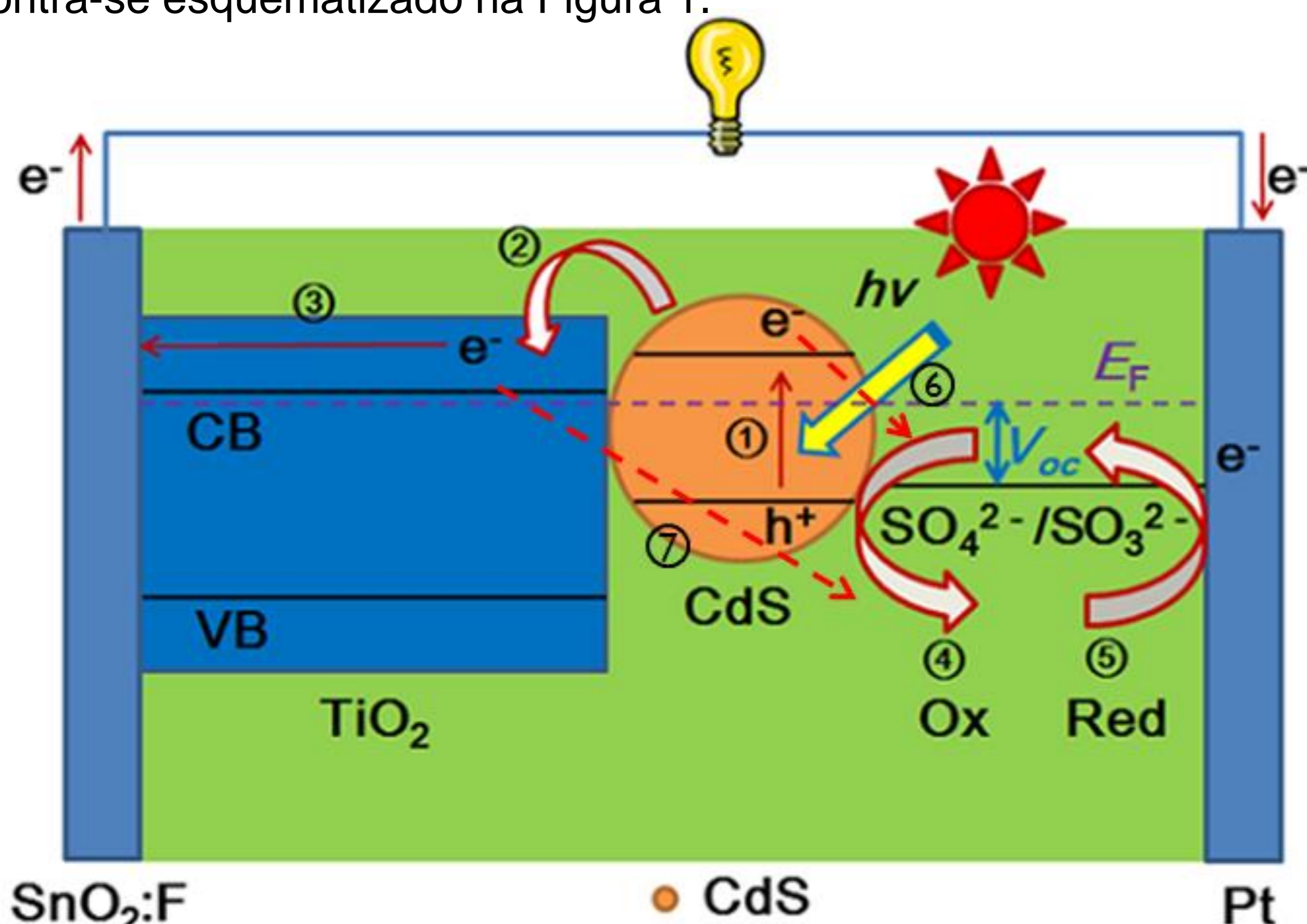


Fig.1. Configuração de uma Célula Solar Sensibilizada por QDs de CdS e seus processos de geração, transferência e transporte dos portadores de carga.¹

Procedimento Experimental

A síntese dos nanocristais de seleneto de zinco foi realizada pelo método de injeção a quente². Em um balão de três bocas foram adicionados ácido oleico, acetato de zinco e difenil-éter (10mL). Essa solução foi degaseificada e aquecida até a temperatura de reação. Em um frasco uma solução contendo selênio (0,21g) e trioctilfosfina (1,3mL) foi preparada e aquecida até 60 °C e injetada em um balão contendo o precursor de zinco. Para avaliação do efeito da temperatura de reação no crescimento das nanopartículas, a reação foi realizada nas temperaturas de 170 °C, 190 °C e 210 °C.

Avaliou-se também a influência do tempo de reação, utilizando-se tempos de 30min, 1h, 2h e 3h.

Para avaliação da influência da concentração das soluções precursoras de zinco, foram utilizadas duas proporções molares de 1:2 e 1:20 entre acetato de zinco e ácido oleico.

Resultados e Discussões

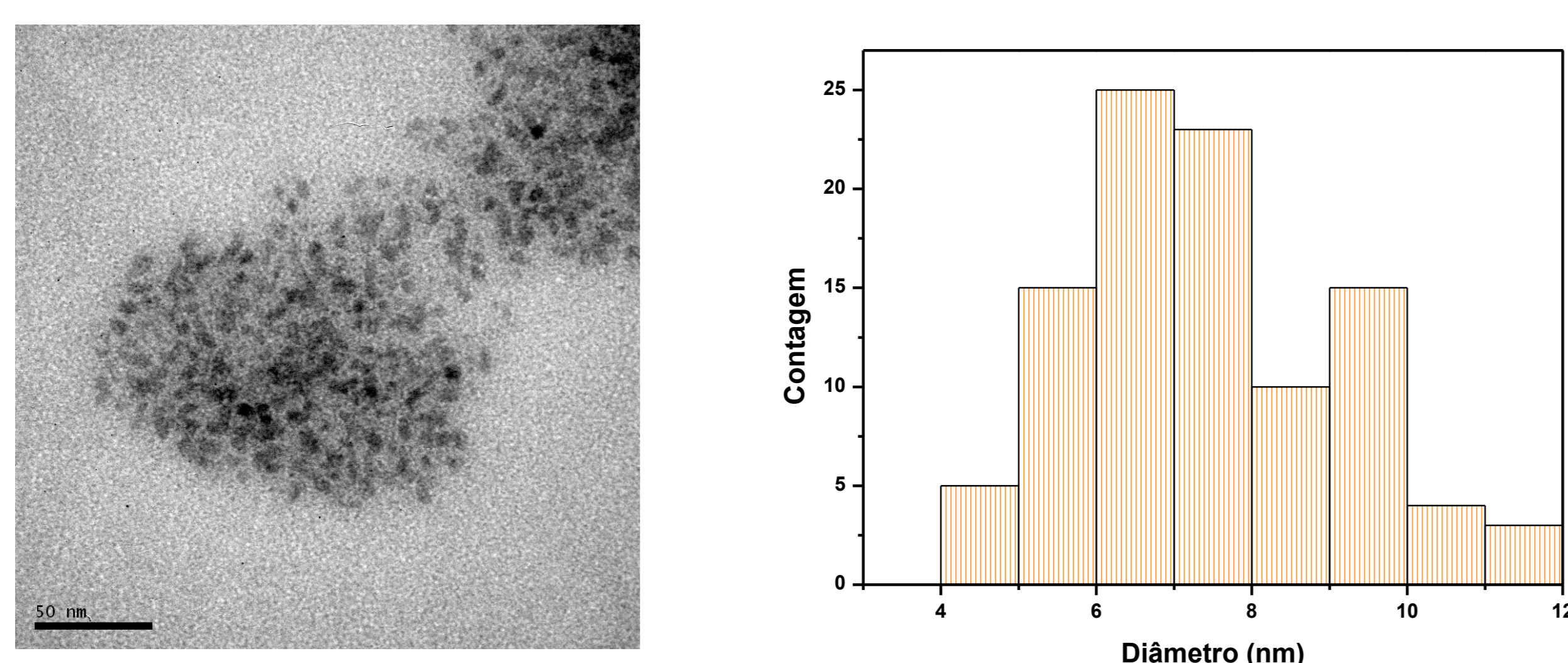


Fig. 2: Microscopia Eletrônica de Transmissão e histograma do diâmetro médio dos quantum dots de ZnSe sintetizados a 210°C e proporção molar 1:2. O diâmetro médio encontrado foi de 7,5 nm com desvio padrão de 1,7 nm.

Para obter uma estimativa do tamanho médio dos nanocristais foi utilizado o modelo da Aproximação da Massa Efetiva (equação abaixo). A principal vantagem dessa análise é sua simplicidade, pois depende apenas da análise do espectro de absorção.

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R}$$

A Tabela 1 mostra os resultados comparativos para o tamanho das partículas de acordo com a variação dos parâmetros de síntese estudados. Pode-se dizer que com o aumento da temperatura de síntese e da proporção molar entre acetato de zinco e ácido oleico, houve uma elevação do diâmetro das nanopartículas. A Figura 2 mostra, como exemplo, a imagem obtida por MET com a respectiva distribuição de tamanhos dos QD sintetizados em uma determinada condição de síntese.

Tabela 1. Band gap óptico obtido a partir de análise UV-Vis e diâmetro das partículas obtido através do modelo de aproximação da massa efetiva.

Temperatura (°C)	Parâmetros de Reação		Resultados	
	Razão (AcZn/AO)	Tempo (h)	Bandgap (eV)	Diâmetro (nm)
170	1:2	0,5	3,67	3,00
		1	3,64	3,04
		2	3,19	4,06
	1:10	0,5	3,71	2,94
		1	3,52	3,24
		2	3,05	4,68
190	1:2	0,5	3,68	2,98
		1	3,16	4,18
		2	3,12	4,34
	1:10	3	3,07	4,58
		1	3,19	4,06
		2	2,84	6,78
210	1:2	3	2,82	7,20
		0,5	2,95	5,40
		1	2,92	5,68
	1:10	2	2,95	5,40
		3	2,92	5,68
		0,5	2,97	5,22
		1	2,93	5,58
		2	2,93	5,58
		3	2,91	5,80

Conclusões

Utilizando o método de síntese de injeção a quente foi possível sintetizar QD de seleneto de zinco, utilizando variações nos parâmetros da síntese para que fosse possível realizar um estudo do crescimento das nanopartículas. Dessa forma, foi possível concluir que, a medida que o tempo de reação aumenta, se obtém partículas maiores e com uma distribuição de tamanhos mais larga. Pode-se observar também que utilizando uma menor concentração de ácido oleico, obtém-se partículas com tamanho menor e distribuição de tamanhos mais estreita, sendo que isso ocorre devido a redução da solubilidade do monômero na solução.

Bibliografia

- (1) Zhou, J., Song, B., Zhao, G. Dong, W, Han, G, Appl. Phys. A, 107, 2012, 321-331
- (2) Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. Chemical Reviews, 114(15), 7610-30.

Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq, CAPES, CME/UFRGS e CNANO/UFRGS.