

Síntesis de puntos cuánticos de CdTe mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos

Camacho López M. A. *

Laboratorio de Fotomedicina, Biofotónica y Espectroscopia Láser de Pulsos Ultracortos, Facultad de Medicina, Universidad Autónoma del Estado de México, Jesús Carranza y Paseo Tollocan s/n. Toluca, México, C.P. 50120

Camacho López M. A.

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química Universidad Autónoma del Estado de México, Campus Rosedal, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlaconulco, San Cayetano de Morelos C.P. 50925

Reyes Contreras D., Mayorga Rojas M., Díaz Sánchez L. E., Reyes Contreras A.

Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Instituto Literario 100, Col. Centro, Toluca, C. P. 50000, México

Arrieta Castañeda A.

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, México DF 09340, México

Vilchis Nestor R.

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, San Cayetano, Toluca, Estado de México, CP 50120

Camacho López S.

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Ensenada-Tijuana 3918, Zona Playitas, Ensenada, Baja California, 22860, México

(Recibido: 20 de enero de 2014; Aceptado: 25 de agosto de 2014)

En este trabajo se presentan resultados sobre la caracterización de puntos cuánticos (PCs) en un medio líquido (acetona) obtenidos por ablación láser a partir de un blanco de Teluro de Cadmio (CdTe). La ablación de CdTe se llevó a cabo mediante un láser de Nd-YAG con pulsos láser de 30 picosegundos. Con el propósito de variar la concentración en la solución de PCs, se realizaron experimentos a diferentes tiempos de irradiación. Las soluciones coloidales de CdTe fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis y de fotoluminiscencia. El tamaño y forma de los puntos cuánticos generados se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM, HRTEM), de donde se confirmó la obtención de nanoestructuras con geometría esférica con una distribución de tamaños entre 4 y 200 nm, centrado en 6 nm. El espectro de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos en solución mostró una banda de emisión centrada en 488 nm cuando se excita con luz ultravioleta de 369 nm.

Palabras clave: Puntos cuánticos; Teluro de cadmio; Fotoluminiscencia

In this paper we report results of the characterization of quantum dots (QDs) in acetone solution obtained by laser ablation of a cadmium telluride (CdTe) target. The laser ablation of CdTe was carried out by using pulses of 30 ps from a Nd:YAG laser. With the aim of varying the concentration of QDs in the solution, samples at different irradiation times were obtained. CdTe-colloidal solutions were characterized by UV-Vis and photoluminescence spectroscopy. The size and shape of the quantum dots were obtained by transmission electron microscopy (TEM, HRTEM), showing spherical geometry nanostructures with a size distribution within a range of 4-200 nm, (average diameter of 6 nm. The photoluminescence spectra of CdTe quantum dots solutions show a broad band emission centered at 488 nm when the samples are excited 369 nm.

Keywords: Quantum dots; Cadmium Telluride; Fotoluminescence

1. Introducción

El término punto cuántico (PC) se refiere a estructuras con dimensiones relativamente pequeñas (2-6 nm, 10^2 - 10^5 átomos) [1, 2]. Las nanoestructuras como puntos cuánticos han llamado la atención de numerosos grupos de

investigación debido a sus potenciales aplicaciones como biomarcadores celulares, debido a sus propiedades fotoluminiscentes [3,4]. Una característica esencial de los materiales a escala nanométrica es que sus propiedades electrónicas y ópticas son muy diferentes a aquellas observadas en bulto [1, 5], siendo las propiedades ópticas

de los puntos cuánticos completamente dependientes del tamaño [1, 5, 6]. Por ejemplo, se sabe que el oro en bulto es dorado mientras que nanopartículas de este mismo material en solución coloidal presentan diferentes propiedades de absorción dependientes del tamaño [7, 8].

La respuesta fotoluminiscente de los puntos cuánticos ha sido observada en diversos materiales, tales como CdTe, CdHgTe, CdMnTe, entre otros [9]. Semiconductores como ZnSe, CdS, As_2S_3 , GaAs también han sido ampliamente estudiados [10-12]. Para el Teluro de Cadmio, se ha reportado que su respuesta fotoluminiscente es completamente dependiente del tamaño; por ejemplo, PCs de CdTe con diámetros entre 3 y 6 nm, al ser iluminados con radiación ultravioleta, emiten luz que cubre el espectro visible [6, 9, 13-17]. Algunos estudios han revelado que los PCs de CdTe son tóxicos [16, 17]; para evitar este problema, los PCS de CdTe son encapsulados con polímeros (hidrogeles) biocompatibles o recubiertos con cadenas poliméricas funcionalizadas conservando sus propiedades fotoluminiscentes [15, 18]. Un fenómeno que se ha reportado en PCs de CdTe es la fotoluminiscencia en dos etapas para PCs de dos tamaños (3 nm y 6 nm); en este caso, los PCs pequeños son excitados con luz ultravioleta para dar fotoluminiscencia que a su vez excita a los PCs más grandes, los cuales finalmente presentan fotoluminiscencia en la parte roja del espectro electromagnético [15]. La fotoluminiscencia de los PCs de CdTe es aprovechada en biología y medicina como biomarcadores celulares y de tejido [6, 13-17]. Existen trabajos donde se ha reportado la inhibición casi completa de la toxicidad del CdTe al ser recubierto con PNIPAM para generación de bioimágenes [18].

El tamaño y forma de los puntos cuánticos son características que determinan sus propiedades ópticas. Varios reportes han mostrado que la forma y tamaño de los PCs son dependientes de los parámetros utilizados en cada método de síntesis [6, 9, 15-19]. De esta manera, diversas técnicas químicas han sido empleadas para su síntesis, a saber, síntesis asistida por rayos gamma [19], activación inicial por nucleación heterogénea [20], entre otros. Diversos grupos, recientemente han reportado la síntesis de nanopartículas en solución a partir de diferentes blancos sólidos utilizando pulsos láser [21-28]. Esta técnica ha sido catalogada como un método limpio en la obtención de nanoestructuras, debido a que no genera subproductos químicos como aquellos en síntesis química [25, 27]. Utilizando dicha técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) es posible modificar el tamaño y forma de las nanoestructuras mediante los parámetros de irradiación, a saber, duración del pulso, longitud de onda del pulso, fluencia láser, tiempos de irradiación. Otro factor que permite modificar la forma y tamaño de los PCs es el medio líquido utilizado [21-28]. Mediante la técnica de ALSL, algunos grupos han sintetizado puntos cuánticos de Teluro de Cadmio [25, 16]. Vale la pena señalar que algunos autores han reportado la síntesis de PCs de CdTe

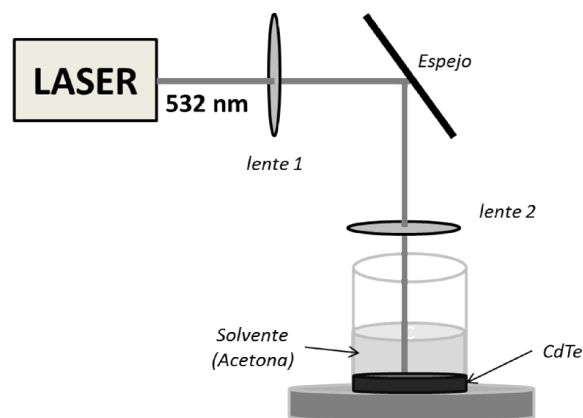


Figura 1. Esquema del arreglo experimental utilizado en la generación de puntos cuánticos de CdTe por ablación láser.

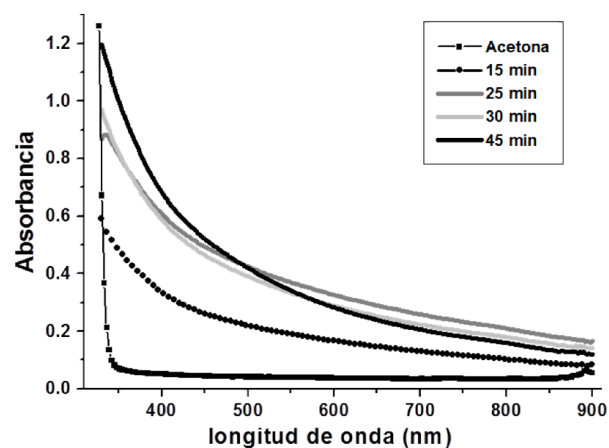


Figura 2. Espectros de absorción UV-Vis de PCs de CdTe en acetona obtenidos con pulsos láser de 30 ps para distintos tiempos de irradiación.

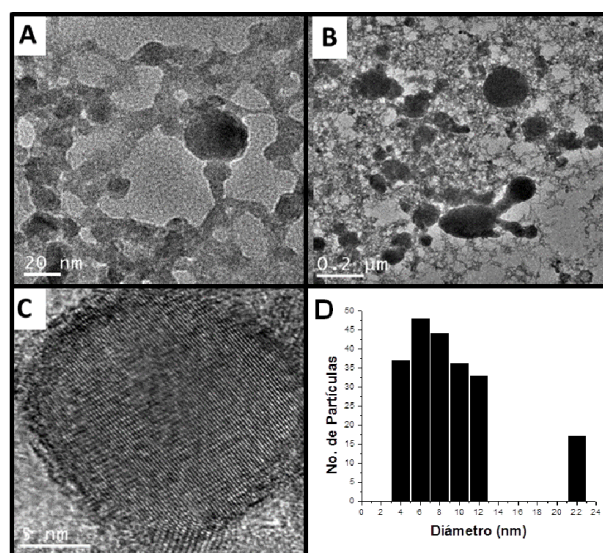


Figura 3. Las micrografías A y B corresponden a imágenes de TEM y la micrografía C a una imagen de HRTEM de los PCs. D muestra la distribución de tamaños de los PCs.

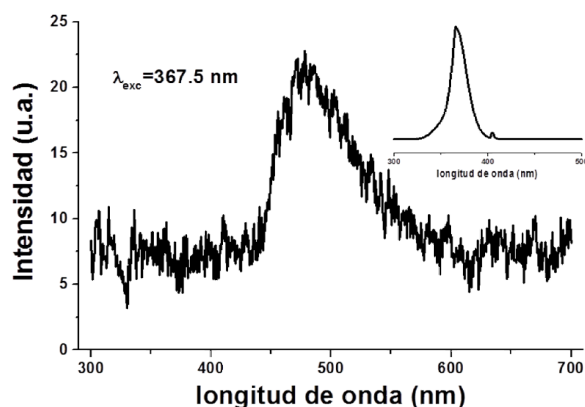


Figura 4 Espectro de fotoluminiscencia de los PCs coloidales en acetona. La gráfica inserta corresponde al espectro de la lámpara de excitación.

[28], encontrando que no presentan fotoluminiscencia. La respuesta fotoluminiscente en los trabajos citados está en función de los tamaños promedio de partícula obtenidos, así como del medio en el cual se encuentran dispersos los puntos cuánticos.

En el presente trabajo reportamos la síntesis de puntos cuánticos de CdTe por la técnica de ablación láser en un medio líquido (acetona). El proceso de ablación se hizo utilizando un láser pulsado de picosegundos. Se presentan resultados de caracterización que incluyen absorción UV-Vis-NIR, microscopía electrónica de transmisión y fotoluminiscencia.

2. Sección Experimental

2.1 Ablación láser de sólidos en líquidos

Para obtener los puntos cuánticos, como blanco se utilizó un disco de Teluro de Cadmio de 2.54 cm de diámetro y 0.375 cm de espesor (99.999 % de pureza, Kurt J. Lesker Co.), Como medio líquido se utilizó acetona (Sigma-Aldrich, Co.). El proceso de ablación del blanco de CdTe se llevó a cabo utilizando un láser de Nd-YAG pulsado (Ekspla) con pulsos de 30 ps de duración a una longitud de onda de 532 nm y a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El tiempo de irradiación del blanco de CdTe se varió en el experimento. El arreglo experimental del proceso de ablación laser de sólidos en líquidos se presenta en la Figura 1.

2.2 Caracterización de las muestras.

Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de 220 a 900 nm utilizando un espectrómetro de doble haz PerkinElmer (modelo: Lambda 650).

Las muestras para TEM, se prepararon dejando evaporar una gota de la suspensión coloidal de nanopartículas de CdTe, sobre rejillas de Cu recubiertas con carbono. La caracterización por TEM y HRTEM fue llevada a cabo con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010

operado a un voltaje de aceleración de 200 kV. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Los experimentos de fotoluminiscencia se realizaron iluminando las muestras coloidales de CdTe con una lámpara ultravioleta (Steren) con una banda de emisión centrada en 369 nm. La emisión de los puntos cuánticos en solución fue medida mediante un espectrofotómetro portátil (Stellar Net, EPP2000). Para evitar tener en el espectro la contribución de la emisión de la lámpara de UV se utilizaron dos filtros de color: KV399+KV450. Cabe mencionar que todos los experimentos de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia se hicieron a temperatura ambiente.

3. Resultados

La Figura 2 muestra los espectros de absorción UV-Vis de los puntos cuánticos de CdTe dispersos en acetona para distintos tiempos de irradiación. Adicionalmente se presenta el espectro correspondiente a la acetona. Los tiempos de irradiación fueron de 15, 25, 30 y 45 minutos. De la Figura 2, puede observarse un claro aumento en la intensidad de absorción cuando el tiempo de irradiación se aumenta de 15 min a 25 min. Los espectros para 25 y 30 min son similares y se observa nuevamente un aumento de la absorción para un tiempo de irradiación de 45 min. Cabe mencionar que las nanopartículas de CdTe en solución muestran buena estabilidad al no aglomerarse y sedimentar, lo cual implica que, si los puntos cuánticos quedan cargados durante su formación, la carga se ve apantallada por el solvente en el cual se encuentran dispersas.

La formación de puntos cuánticos con geometría aproximadamente esférica fue confirmada con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Alta Resolución (HRTEM). Los resultados se muestran en las micrografías de la Figura 3. La distribución de tamaños obtenida de la estadística tomando en cuenta 215 partículas, está centrada en 6 nm (Figura 3-D). Cabe destacar que las imágenes exhiben estructuras con tamaños de hasta 200 nm de diámetro (Figura 3-B). La Figura 3-C muestra una imagen de HR-TEM mediante la cual se confirmó que las nanopartículas corresponden a CdTe. En dicha imagen puede apreciarse los planos cristalinos constituyendo a los PCs, de donde se ha identificado el parámetro de red a , muy cercano al reportado en [29], que es de 0.648 nm a 25 °C en su estructura más común: blenda de zinc (cúbica), lo cual indica que los PCs conservan la estructura cristalina de bulto.

Como se mencionó en la sección 2, la respuesta fotoluminiscente fue evaluada excitando con una lámpara ultravioleta cuya emisión está centrada en 369 nm. De la Figura 4, el espectro de fotoluminiscencia corresponde a una banda ancha de emisión, no muy intensa, localizada entre 430 y 550 nm (azul-verde) centrada en 488 nm (azul). El inserto en la Figura 4 corresponde al espectro de emisión de la lámpara utilizada como fuente de excitación. El pico máximo de la fotoluminiscencia del CdTe en solución está alejado del correspondiente pico máximo de la fuente de excitación (369 nm), por lo que puede

despreciarse contribución alguna de la fuente de excitación al espectro de emisión obtenido. La longitud de onda de emisión, de acuerdo con la literatura, corresponde a puntos cuánticos con tamaños entre 4 y 5 nm, aún cuando éstos han sido sintetizados por otros métodos [4, 14, 25]. El espectro de emisión no simétrico se atribuye a la gran polidispersidad de los PCs sintetizados. El hecho de que la fotoluminiscencia no sea muy intensa puede deberse a la existencia de estructuras muy grandes en la solución, las cuales absorben los fotones de excitación sin contribuir en ninguna forma a la respuesta fotoluminiscente de los puntos cuánticos. Es conveniente resaltar que para asegurar que la emisión observada correspondiera específicamente a los PCs en solución, también se tomaron los espectros de la acetona sola en la celda de cuarzo y de la celda vacía, sin observar respuesta fotoluminiscente.

Resultados reportados recientemente por Semaltianos y colaboradores, evidencian una banda de emisión de PCs de CdTe con diámetros entre 2 y 25 nm centrada en el rojo (652 nm) al excitar con una fuente de luz verde (514 nm). La diferencia en el pico de emisión se debe estrictamente a la longitud de onda de excitación, aunque el líquido utilizado (acetona en nuestro caso, metanol en la referencia citada [25, 26]) también puede jugar un papel importante debido a las propiedades interfaciales CdTe-solvente que puedan generarse. Cabe mencionar que en el trabajo citado, los PCs fueron sintetizados con pulsos láser de femtosegundos, hecho que también puede contribuir significativamente en la respuesta fotoluminiscente de las nanoestructuras obtenidas. Young y colaboradores reportaron fotoluminiscencia fallida en nanopartículas de CdTe (7-10 nm de diámetro promedio) inmersas en acetona y metanol excitando con longitudes de onda entre 250 y 500 nm [28]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo tienen buena concordancia con aquellos reportados en la literatura, lo cual nos invita a seguir trabajando en el área para perfeccionar la técnica de ablación láser en la síntesis de puntos cuánticos.

4. Conclusiones

Se sintetizaron puntos cuánticos de CdTe en un ambiente líquido (acetona) utilizando la técnica de ablación láser. Bajo las condiciones de síntesis utilizadas, los puntos cuánticos obtenidos tienen geometría esférica con una distribución de tamaños entre 4 y 200 nm, centrado en 6 nm, manteniendo su estructura cristalina respecto a la del bulto. Presentan fotoluminiscencia con una banda ancha de emisión centrada en 488 nm, cuando son excitados a una longitud de onda de 369 nm. Los resultados obtenidos muestran que la técnica de ablación láser es una herramienta útil y eficiente en la obtención de puntos cuánticos con respuesta fotoluminiscente. Es preciso mencionar que la implementación de una técnica de separación de los puntos cuánticos por tamaños, pudiendo resultar esto en que la respuesta fotoluminiscente sea más eficiente.

Agradecimientos

Agradecemos a la SIEA-UAEMex, por el apoyo recibido mediante los proyectos 3279/2012M, 3280/2012M, 3281/2012M y 3282/2012M, los cuales forman parte del Megaproyecto denominado “*Aplicación de puntos cuánticos en bioimágenes ópticas y termometría*”.

Referencias

- [1]. X L Huang, Z Labadi, A Hammiche and A Krier; J. Phys. D: Appl. Phys.; **35**, 3091 (2002).
- [2]. A. P. Alivisatos; J. Phys. Chem.; **100**, 13226 (1996).
- [3]. Jianniao Tian, Rongjun Liu, Yanchun Zhao, Qing Xu, Shulin Zhao; J. Colloid Interface Sci.; **336**, 504 (2009).
- [4]. Pingping Li, Shaopu Liu, Shuguang Yan, Xiaoqing Fan, Youqiu He; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects; **392**, 7 (2011).
- [5]. Murray CB, Nirmal M, Norris DJ, Bawendi; Z. Phys. D: At., Mol. Clusters; **26**, 231 (1993).
- [6]. Arup Neogi; IEEE Trans. Nanotech.; **2**, 10 (2003).
- [7]. Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Yukio Nishimura, Masaharu Tsuji; J. Photochem. Photobiol. A: Chem.; **145**, 201 (2001).
- [8]. A. L. González, C. Noguez, and A. S. Barnard; J. Phys. Chem. C; **116**, 14170 (2012).
- [9]. J. Rzeszutek, M. Oszwaldowski, V. Savchuk; Nucl. Instr. And Meth.; **266**, 4766 (2008).
- [10]. K.V. Anikin, N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, V.V. Voronov, A.G. Vitukhnovsky; Chem. Phys. Lett.; **366**, 357 (2002).
- [11]. R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, R. I. Tugushev, T. Usmanov; J. Opt. A, Pure Appl. Opt.; **5**, 409 (2003).
- [12]. R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Rysanyansky, M. Suzuki, H. Kuroda; Appl. Phys. B; **80**, 595 (2005).
- [13]. Grigory Tikhomirov, Sjoerd Hoogland, P. E. Lee, Armin Fischer, Edward H. Sargent and Shana O. Kelley; Nature Nanotech.; **6**, 485 (2011).
- [14]. Eve Dumas, Cherry Gao, Diana Suffern, Stephene E. Bradforth, Nada M. Dimitrijevic and Jay L. Nadeau; Environ. Sci. Technol.; **44**, 1464 (2010).
- [15]. Brett W. Garner, Tong Cai, Zhibing Hu, Moon Kim, and Arup Neogi; Appl. Phys. Express; **2**, 075001 (2009).
- [16]. V. M. Fthenakis, S. C. Morris, P. D. Moskowitz, D. L. Morgan; Prog. Photovolt. Res. Appl.; **7**, 489 (1999).
- [17]. Ting-Ting Fang, Xi Li, Qi-Sui Wang, Zhi-Jun Zhang, Peng Liu, Chao-Can Zhang; Toxicol. Vitro; **26**(7), 1233-9 (2012).
- [18]. Somesree Ghosh Mitra, Tong Cai, David Diercks, Zhibing Hu, James Roberts, Jai Dahiya, Nathaniel Mills, DiAnna Hynds and Santaneel Ghosh; Polymers; **3**, 1243 (2011).
- [19]. C. M. Doudna, M. F. Bertino Frank D. Blum, A. T. Tokuhito, Debduddha Lahiri-Dey, I Soma Chattopadhyay, and Jeff Terry; J. Phys. Chem. ; **107**, 2966 (2003).
- [20]. Paul M. Winkler, Gerhard Steiner, Aron Vrtala, Hanna Vehkamäki, Madis Noppel, Kari E. J. Lehtinen, Georg P. Reischl, Paul E. Wagner and Markku Kulmala; Science; **319**, 1374 (2008).
- [21]. Anne Hahn, Stephan Barcikowski, Boris N. Chichkov; J. Laser Micro Nanoen.; **3**, 73 (2008).
- [22]. Manish Kumar Singh, Mohan Chandra Mathpal, Arvind Agarwal; Chem. Phys. Lett.; **536**, 87 (2012).
- [23]. Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, and Tamotsu Kondow; J. Phys. Chem. B; **10**, 9111 (2000).
- [24]. Peisheng Liu, Weiping Cai, and Haibo Zeng; J. Phys. Chem. C; **11**, 3261 (2008).

- [25]. N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, M. Sharp, G. Dearden, and K. G. Watkins; *Appl. Phys. Lett.*; **95**, 033302 (2009).
- [26]. N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, M. Sharp, P. French, G. Dearden and K. G. Watkins; *EPL*; **84**, 47001 (2008).
- [27]. Sander F. Wuister, Ingmar Swart, Floris van Driel, Stephen G. Hickey, and Celso de Mello Donega; *Nano Lett.*; **3**, 503 (2003).
- [28]. Albert A. Ruth, John A. Young; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; **279**, 121 (2006).
- [29]. N. Abbas Shah, A. Ali, Z. Ali, A. Maqsood, A.K.S. Aqili; *J. Cryst. Growth*; **284**, 477 (2005).