

# Eenvoudige synthese en karakterisatie van CdSe-kwantumdots

Kwantumdots synthetiseren en karakteriseren zijn kleurrijke experimenten voor studenten in de professionele bachelor in de chemie. Door het uitvoeren van dergelijke experimenten verkrijgen studenten meer inzichten in typisch kenmerkende kwantumchemische fenomenen. Kwantumdots zijn namelijk halfgeleidende nanokristallen met unieke eigenschappen die verschillende (potentiële) toepassingen hebben in geneeskunde en in led-technologie. Wanneer kwantumdots worden geëxciteerd, kunnen ze licht emitteren in het zichtbare gebied van het elektromagnetische spectrum. In deze bijdrage bespreken we de resultaten van een studentenonderzoeksproject waarbij er verschillende werkwijzen uit de literatuur werden onderzocht om kwantumdots bestaande uit cadmium/selenium te synthetiseren.

Kwantumdots zijn halfgeleidende nanomaterialen die kenmerkende optische eigenschappen vertonen zoals een heldere luminescentie, een breed excitatieprofiel, nauwe emissiepieken en een uitstekende fotostabiliteit. Absorptie en emissiespectra van kwantumdots kunnen worden afgesteld door de grootte van de nanomaterialen te veranderen. Kwantumdots werden reeds uitvoerig onderzocht voor verschillende toepassingen zoals optische sondes in beeldvorming, temperatuursensoren, in het gebruik van zonnecellen en led-schermen. In het onderwijs kunnen kwantumdots omwille van hun grootte-afhankelijke optische eigenschappen worden ingezet om het 'deeltje-in-een doos'-model te verklaren en dienen ze bijgevolg als uitstekende voorbeelden

om toepassingen binnen kwantumchemie en nanotechnologie mee te illustreren. De luminescerende eigenschappen zijn afkomstig van zogenaamde kwantumbependingen die de veranderingen inhouden van de elektronische en de optische eigenschappen wanneer materialen kleiner worden dan 10 nanometer. Kwantumdots die bestaan uit cadmium (Cd) en selenium (Se) absorberen en emitteren zichtbare straling die studenten toelaten om op een relatief snelle manier grootte-afhankelijke kwantumfenomenen te visualiseren. In deze bijdrage bespreken we de resultaten van een studentenonderzoeksproject waarbij er eenvoudige syntheses werden uitgevoerd van CdSe luminescerende kwantumdots gebaseerd op werkwijzen die werden beschreven door Landry *et al.* (2013) in *Journal of Chemical Education*.

## Algemeen syntheseschema

Het is belangrijk om te noteren dat de chemicaliën die werden gebruikt tijdens dit onderzoeksproject erg toxisch zijn en

er voorzorgsmaatregelen moeten worden genomen als deze experimenten worden uitgevoerd. De studenten werkten tijdens de experimenten in goed ventileerbare trekkasten en droegen naast de gebruikelijke labojassen en labobrillen steeds nitril wegwerphandschoenen. Het afwegen van de chemicaliën gebeurde op een analytische balans die geplaatst was in een afzuigbare kast.

CdSe-kwantumdots kunnen worden bereid door gebruik te maken van een zogenaamde 'warme injectie methode'. Hierbij worden gelijktijdig 'precursor'-oplossingen van cadmium (Cd) en selenium (Se) geïnjecteerd in een verhitte organische groeioplossing van octadecen in een gesloten atmosfeer. Als ze worden toegevoegd, beginnen Cd en Se clusters te vormen van CdSe die geleidelijk uitgroeien tot kwantumdots naarmate de reactie vordert. De 'precursor'-oplossingen kunnen afzonderlijk op voorhand worden bereid. Eveneens kan er tijdens de synthese oleylamine worden toegevoegd om de gevormde nanomaterialen te stabiliseren.

DANIEL MOTYKA, THIBAUD PIERRE en JONAS VAN DE VYVER zijn derdejaarsstudenten chemie aan de UC Leuven-Limburg.

TOM MORTIER is lector chemie aan de UC Leuven-Limburg en redacteur scheikunde van NVOX.



### Werkwijze 1 - Synthese in een organisch solvent zonder oleylamine

De Se-precursor-oplossing werd bereid door ongeveer 100 mg seleniumpoeder af te wegen in een maatbeker van 100 mL en hieraan 5,5 mL trioctylfosfine toe te voegen. Het zwarte metallische selenium lost vrij gemakkelijk op bij kamertemperatuur wanneer er gebruik wordt gemaakt van een magnetisch roerstaafje en een magnetische roerplaat. De Cd precursor-oplossing werd bereid door in een maatbeker van 100 mL ongeveer 53 mg cadmiumacetaatdihydraat, 0,6 mL oliezuur en 5,5 mL octadeceen te mengen en vervolgens op een magnetische roerplaat al roerend de oplossing te verwarmen tot ongeveer 130 °C. De groeioplossing werd bereid door 15 mL octadeceen te brengen in een driehals rondbodempkolf van 100 mL en hieraan een magnetisch roerstaafje toe te voegen. De driehals rondbodempkolf werd geplaatst in een oliebad op een magnetische roerplaat (figuur 1). De oplossing werd vervolgens geroerd en verwarmd tot 165 °C. Wanneer de temperatuur van de groeiop-



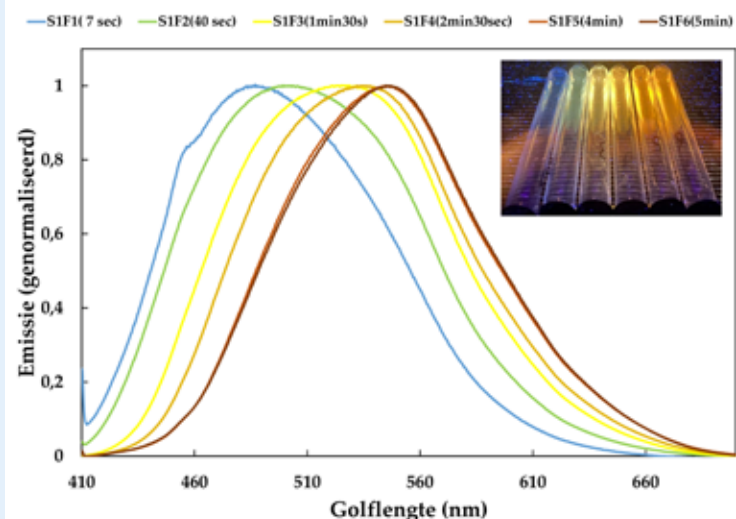
**Figuur 1.** Foto van de proefopstelling die werd gebruikt tijdens de synthese van de CdSe-kwantumdots.

lossing constant bleef, werd er telkens één mL van elke precursor-oplossing gelijktijdig geïnjecteerd in de groeioplossing. De vorming van de CdSe-clusters begint vanaf het moment dat de precursor-oplossingen werden samengevoegd in de groeioplossing. Tegelijkertijd werd er een tijdsopmeting met een chronometer gestart. Over een tijdsbestek van vijf minuten, werden er porties van ongeveer 1 mL uit de reactieoplossing genomen. In het begin werden er sneller stalen genomen om het bereik van de vorming aan kwantumdots en bijbehorende kleuren te kunnen maximaliseren. Nadat de stalen afgekoeld werden, werd de luminescentie van de CdSe-kwantumdots gevisualiseerd met behulp van een korte golflengte UV-Lamp (320 nm) en werden de fotoluminescerende eigenschappen gekarakteriseerd door spectra op te nemen met een Shimadzu RF-5301PC Spectrofluorofotometer. De excitatiegolflengte werd ingesteld op 360 nm. In figuur 2 worden genormali-

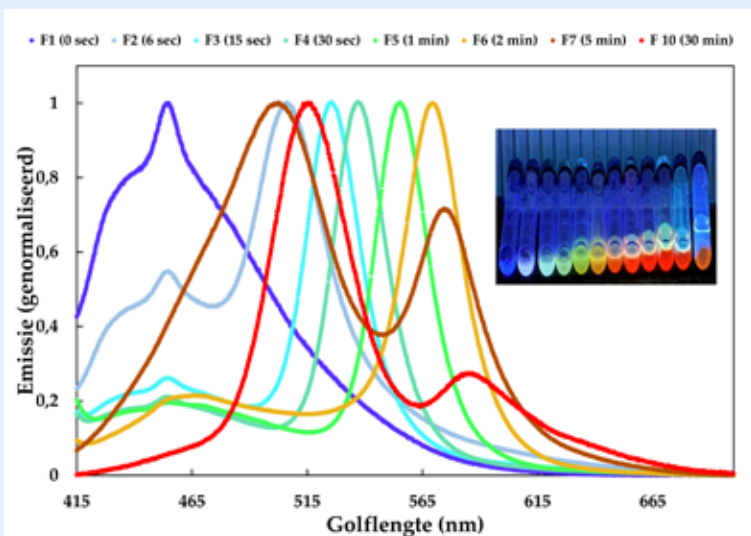
seerde emissiespectra getoond van zes verschillende fracties die werden genomen bij 7 sec; 40 sec; 1 min 30 sec; 2 min 30 sec; 4 min en 5 min met een bijbehorende foto. De maximale emissiegolflengte van de stalen die werden verkregen bij langere reactietijden is opmerkelijk verschoven van 465 nm (na 7 sec) naar 560 nm (na 5 min). Deze verandering van de maximale emissiegolflengte toont de groei van de kwantumdots aan. Als de reactie vroegtijdig wordt gestopt, zullen de gevormde kwantumdots ontzettend klein zijn en bijgevolg licht emitteren bij lage golflengten. Naarmate de halfgeleidende nanomaterialen de kans hebben om te groeien, zal de *band gap* van de halfgeleidende kristallen kleiner worden waardoor de emissiepiek bij hogere golflengten waar te nemen zal zijn.

### Werkwijze 2 - Synthese in een organisch solvent met oleylamine

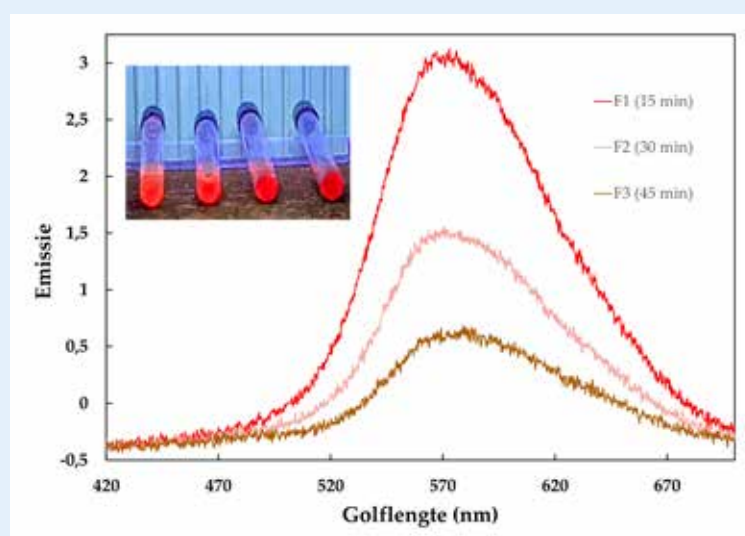
In een tweede synthese werd er ongeveer 0,7 mL oleylamine als bijkomend reagens toegevoegd aan de octadeceen-groeioplossing. De synthese verloopt verder volledig analoog zoals in werkwijze 1. In figuur 3 worden genormaliseerde emissiespectra getoond van acht verschillende fracties die werden genomen bij 0 sec; 6 sec; 15 sec; 30 sec; 1 min; 2 min; 5 min; en 30 min tezamen met een bijbehorende foto. Met de aanwezige oleylamine in de groeioplossing kunnen de oppervlakte eigenschappen van de CdSe-kwantumdots veranderen die aanleiding geven tot zogenaamde *exciton* emissies. Deze veranderende eigenschappen



**Figuur 2.** Genormaliseerde emissiespectra van CdSe-kwantumdots gesynthetiseerd zonder gebruik te maken van oleylamine. Stalen die werden genomen bij langere reactietijden zijn aan de rechterkant weergegeven.



Figuur 3. Genormaliseerde emissiespectra van CdSe-kwantumdots gesynthetiseerd met inbegrip van oleylamine in de octadecen-groeiooplossing.



Figuur 4. Niet-genormaliseerde emissiespectra van CdSe-kwantumdots gesynthetiseerd in waterige oplossingen in aanwezigheid van 3-mercaptopropionzuur.

kunnen worden waargenomen als smallere pieken in de emissiespectra in vergelijking met de emissiespectra uit werkwijze 1. Wanneer de reactietijd toeneemt, verschuiven de piekposities naar langere golflengten waarbij het tijdens deze experimenten mogelijk was om emissiegolflengten waar te nemen tot ongeveer 590 nm. Deze waarnemingen zijn in overeenstemming met het 'deeltje-in-een-doos'-model waarbij grotere dozen kleinere energiekloven bezitten tussen de aangrenzende energieniveaus. Hierdoor zullen grotere kwantumdots emitteren bij langere golflengten. Er werden echter ook kleinere pieken waargenomen in de buurt van 460 nm op de spectra van latere monsters wat suggereert dat er ook op latere tijdstippen kleinere clusters ontstaan. In een volgend onderzoeksproject zouden de gevormde nanomaterialen kunnen worden opgezuiverd met behulp van bijvoorbeeld centrifugatie om na te gaan of deze pieken opnieuw verdwijnen.

### Werkwijze 3 - Synthese in een waterige oplossing

Als nevenproject werd er eveneens getracht om de synthese uit te voeren in waterige oplossingen door aan beide precursoren thionen toe te voegen volgens een procedure beschreven door Parani *et al.* (2017). De Cd-precursor oplossing werd deze keer bereid door in een maatbeker van 50 mL ongeveer 20 mg cadmiumchloridedihydraat en 30 mg 3-mercaptopropionzuur samen te brengen in 20,0 mL gedemineraliseerd water. Aan deze Cd-precursor werd 1 M NaOH-

oplossing toegevoegd tot een pH-waarde van ongeveer 11 werd bereikt. De Se-precursor werd bereid door 10 mg seleniumpoeder te mengen met 150 mg 3-mercaptopropionzuur en op te lossen in 20 mL gedemineraliseerd water. Beiden oplossingen werden samen gebracht in een driehals rondbodempkolf van 100 mL en geroerd waarbij er deze keer gerefluxeerd werd gedurende één uur. Tijdens het refluxeren werden er fracties genomen na 15 min, 30 min en 45 min die steeds werden gekarakteriseerd door emissiespectra op te nemen met een Shimadzu RF-5301PC Spectrofluorofotometer die zijn gevisualiseerd in figuur 4. De excitatiegolflengte werd ingesteld op 400 nm. De maximale emissiegolflengte werd bekomen bij 570 nm dat aanleiding gaf tot specifieke rood luminescerende kwantumdots. We nemen echter duidelijk waar dat de intensiteit van de emissieband afneemt naarmate er langer werd gerefluxeerd. Dit kan hypothetisch worden verklaard dat wanneer er grotere kwantumdots worden gesynthetiseerd, hun aantal daalt waardoor er minder kwantumdots aanwezig zijn om licht te emitteren. We merken op dat er eveneens andere thionen zoals 2-mercaptopropionzuur en 2-mercaptopropionzuur kunnen worden gebruikt in de synthese die aanleiding kunnen geven tot emissiespectra bij verschillende golflengten. Eveneens kan er tijdens toekomstige onderzoeksprojecten nog verder worden gekeken naar de verhoudingen van de gebruikte chemicaliën en kan er worden nagegaan bij welke pH de synthese optimaal dient te gebeuren.

### Besluit

Tijdens een studentenonderzoeksproject over nanotechnologie werden door studenten chemie verschillende werkwijzen bestudeerd om CdSe-kwantumdots te bereiden in organische solventen van octadecen en werden er preliminaire resultaten bekomen van de synthese in waterig milieu. De synthese van kwantumdots zijn zeer kleurrijke experimenten die studenten inzichten geven in kwantumchemische concepten. ●

### BRONNEN

- Landry, M. L., Morrell, T. E., Karagounis, T. K., Hsia, C.-H., Wang, C.-Y. (2013) Simple Syntheses of CdSe Quantum Dots. *Journal of Chemical Education* 91 (2), 274–279.
- Parani, S., Tsolkile, N., Pandian, K., Oluwafemi, O. S. (2017) Thiolated selenium as a new precursor for the aqueous synthesis of CdSe/CdS core/shell quantum dots. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 11151–11162.
- <https://www.nature.com/articles/s41377-020-0268-1>
- <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-6902-x>