

## TEM STUDIES OF ZnS NANOPARTICLES OBTAINED BY WET CHEMICAL REACTION

M. C. Di Stéfano<sup>1\*</sup>, E. D. Cabanillas<sup>2</sup>, A. B. Trigubo<sup>1-3</sup>, C. Rodríguez Torres<sup>4-5</sup>, N.E. Walsøe de Reca<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires.

<sup>2</sup> CONICET, CNEA, Dto. de Combustibles Nucleares.

<sup>3</sup> CONICET-CINSO-CITEDEF: J. B. de La Salle 4397 (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires.

<sup>4</sup> IFLP- CONICET

<sup>5</sup> Universidad Nacional de La Plata.

\*e-mail: cdistefano1952@yahoo.com

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Mayo 2010.

Publicado: Mayo 2010.

### ABSTRACT

ZnS is a useful II-VI compound for optical devices. Due to its strong fluorescence and high resistance to electric fields, it is a material with interesting applications for solar cells, IR windows, lasers and sensors. ZnS has a low excitonic Bohr radius (2.5 nm) so their nanoparticles are appropriate to produce small bio-molecular probes for fluorescence and laser scanning microscopy. Despite progress in the synthesis of the nanocrystalline ZnS many unresolved problems still remain. The origin of the visible luminescence, besides the band gap emission observed in many nanoparticles is still uncertain. In this work, ZnS nanocrystals were obtained by a wet chemical reaction. The reagents used were ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and thiourea respectively for Zn and S. The surfactant agent was 20% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and the solvent was ethylene glycol. The reaction aliquots were collected for various periods of time starting from the onset of the synthesis and redispersed in methanol for optical characterization. The samples were studied by transmission electron microscopy (TEM). The X-ray diffraction (XRD) shows that the crystal has a zinc blend structure and reveals the nanoscale crystals size. TEM micrographs show the presence of large particles of Zn(OH)<sub>2</sub> (250 nm) and nanometric particles of ZnS (around 15 nm). The spatial distribution of ZnS particles indicates that spinodal decomposition takes place. The solution therefore separates spontaneously into two phases, starting with small fluctuations and proceeding without a nucleation barrier.

**Keywords:** quantum dots, nanoparticles, wet chemical reaction, capping agents, TEM.

### ESTUDIO MEDIANTE TEM DE NANOPARTÍCULAS DE ZnS OBTENIDAS POR PRECIPITACIÓN DESDE UNA SOLUCIÓN

#### RESUMEN

El ZnS es un compuesto II-VI ampliamente utilizado en dispositivos optoelectrónicos. Por sus propiedades fluorescentes y resistencia eléctrica es un material que puede ser empleado en celdas solares, ventanas de IR, lasers y sensores. El ZnS posee un radio de Bohr muy bajo (2.5 nm). Por lo que sus nanopartículas son apropiadas para producir pequeñas sondas para microscopía de barrido láser y fluorescente. A pesar de los avances alcanzados en la síntesis de ZnS nanométrico quedan aún problemas por resolver. En este trabajo el ZnS nanocristalino se obtiene por precipitación desde una solución. Se uso ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y tiourea como precursores de Zn y S respectivamente. Como agente surfactante se usó solución 20 % de hidróxido de tetrametil amonio (TMAH) y como solvente etilenglicol. Se tomaron alícuotas a distintos tiempos de reacción y se dispersaron en metanol para su caracterización óptica. Las muestras se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La difracción de rayos x (XRD) muestra que los cristales tienen una estructura blanda de zinc y tamaño nanométrico (aproximadamente 15 nm). Mediante TEM se determinó la presencia de partículas de mayor tamaño (250 nm) de Zn(OH)<sub>2</sub>. En una instancia inicial del proceso se detectó un crecimiento espinodal en el sistema, caracterizado por la ausencia de barrera de nucleación en la generación de los centros cristalinos.

**Palabras claves:** confinamiento cuántico, nanopartículas, precipitación desde solución, agente surfactante, TEM.

#### INTRODUCCIÓN

El ZnS es un compuesto semiconductor II-VI, tipo n.

Como nanocristal, posee la particularidad que su ancho de banda aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula, debido a los efectos del confinamiento cuántico [1]. Las nanopartículas constituyen un estado intermedio entre las estructuras moleculares y los

materiales cristalinos masivos. El ZnS, empleado como punto cuántico (0D) es un material de banda directa y fuerte fluorescencia, con importantes aplicaciones tecnológicas en una amplia gama de dispositivos optoelectrónicos: detectores de infrarrojo, diodos de emisión de luz (LED) en la longitud del azul y el verde,

celdas solares [2]. Se caracteriza por su alta velocidad de respuesta. En biología y en medicina se utiliza como cubierta (capping) de partículas de CdSe. La estructura nanocristalina core/shell de CdSe/ZnS está en estudio para su aplicación en diagnóstico y tratamiento del cáncer. Se trata de una estructura compuesta de dos semiconductores que permite un alto grado de control sobre el rendimiento cuántico y la respuesta espectral de la emisión luminiscente. La eficiencia cuántica es muy alta (puede superar el 50 %) [3]. La pasivación superficial es mucho más eficiente que la lograda con recubrimientos orgánicos [1].

Dentro de las técnicas de síntesis de nanopartículas, la precipitación a partir de suspensiones coloidales es el método más extendido, en particular para los materiales II-VI, dada su escasa solubilidad. La ventaja de estos métodos es que los precursores en solución se mezclan en una escala atómica, la difusión es rápida y las distancias son pequeñas. La síntesis puede hacerse en condiciones cercanas a las ambientales (no requiere temperatura o presiones extremas). Esto permite trabajar con equipos sencillos de bajo costo y peligrosidad. Es un método fácilmente adaptable a los requerimientos de la producción masiva y es factible su implementación a escala industrial, sin riesgos ni costos importantes.

A pesar de estas ventajas, que han llevado al desarrollo de técnicas y estudios referidos al tema, quedan aún numerosos problemas por resolver. Los más importantes son obtener una distribución de tamaño suficientemente estrecha, para poder utilizar los efectos cuánticos, y controlar los defectos superficiales, ya que un nanocrystal tiene una relación superficie-volumen muy elevada.

Las etapas básicas en estos procesos son: solvatar las especies reactivas y los aditivos (estabilizadores), formar núcleos estables a partir de la solución y controlar el crecimiento de estos núcleos.

El objetivo es generar la formación simultánea de una gran cantidad de núcleos estables, que experimenten poco crecimiento adicional. Si esto se logra, las partículas estarán dispersas y su tamaño será nanométrico. Para que esto ocurra se adicionan los

estabilizadores, moléculas surfactantes que evitan que las partículas precipitadas solvaten y vuelan a precipitar, originando partículas más grandes. Los surfactantes pueden ser moléculas orgánicas o inorgánicas (con estructura polimérica o con capacidad quelante), que tengan la propiedad de rodear los núcleos y originar cluster aislados, impidiendo su crecimiento o redisolución [4].

En este trabajo estudiamos el efecto de un agente surfactante, del tipo de los aniones cuaternarios, sobre el crecimiento de ZnS a partir de una solución coloidal, originada por precursores solubles, con distintos tiempos de reacción. El objetivo es establecer las condiciones óptimas de crecimiento en cuanto al tiempo de reacción y demás factores físico-químicos involucrados en el proceso.

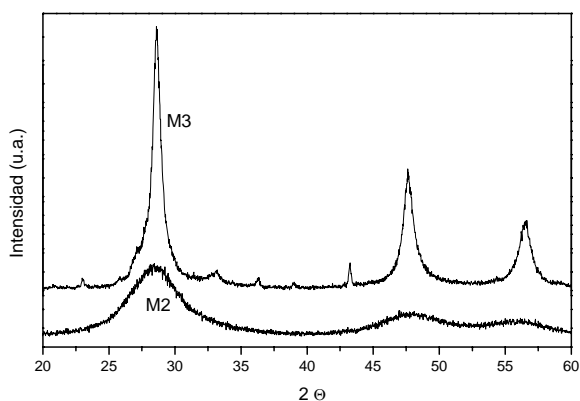
## MATERIALES Y MÉTODOS

El ZnS se obtuvo por precipitación [5]. Como precursor del Zn se usó  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (15 mmol) y como precursor del S tiourea (15 mmol). El solvente utilizado fue etilenglicol (EG) 99 % (Sigma Aldrich). El  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 10 ml de solución 20 % de hidróxido de tetra metil amonio (HTMA) se disolvieron en 100 ml de EG y se llevaron a 100 °C con agitación constante. En otro recipiente, la tiourea fue disuelta en 100 ml de EG y llevada a 100 °C. Las dos soluciones se mezclaron y bajo constante agitación se llevó la mezcla a 130 °C. El pH de la solución se ajustó al valor de 9 mediante el agregado de soluciones diluidas de HCl y NaOH. Se recogieron alícuotas a los 30 minutos, 1 hora y 3 horas de iniciada la reacción. Se siguieron dos métodos distintos de crecimiento que difieren en la modalidad de mezclado: crecimiento controlado, verificando la estabilidad de los parámetros con el agregado de cada gota (método termodinámico), y rápido corrigiendo directamente el estado final de la mezcla (método cinético). Las muestras obtenidas mediante el método termodinámico se denominaron M1, M2 y M3, corresponden a 30 min, 1 h y 3 h respectivamente, las obtenidas mediante el método cinético M10, M11 y M12, con igual relación en cuanto a los tiempos de

reacción. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microsonda electrónica dispersiva en energía (EDXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), operado a 100 kV con filamento de W (Philips EM300). Se estudió la absorción UV de dispersiones en metanol y los efectos de dispersión de luz.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

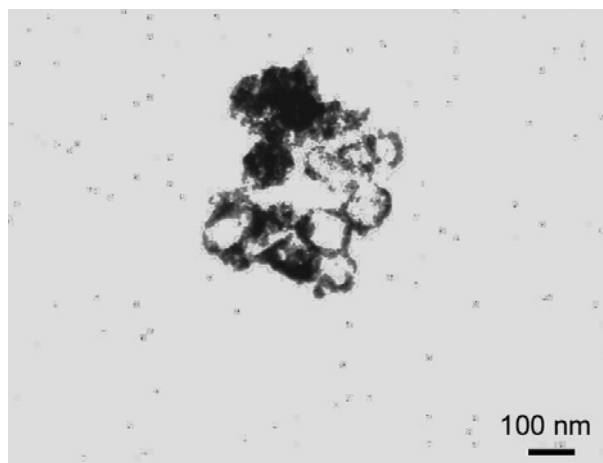
En la Fig.1 se muestran los XRD de M2 y M3.



**Fig. 1.** XRD de las muestras obtenidas por el método termodinámico con 1 h y 3 h de crecimiento

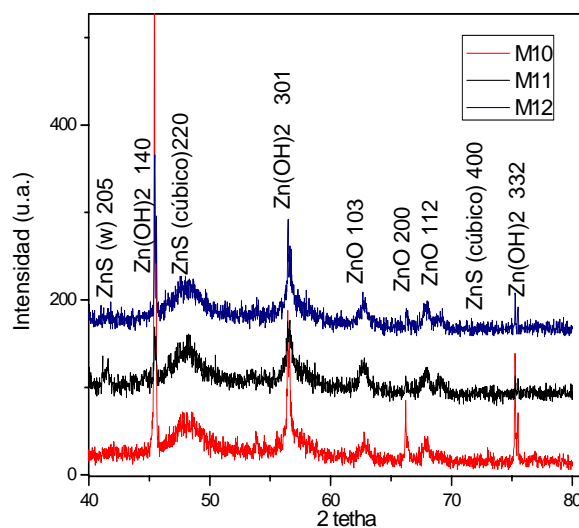
En M1 (no mostrado aquí) el tamaño de partícula es tan pequeño que sólo se distingue el pico a  $28,22^\circ$ , correspondiente al plano (111) (esfalerita). El resto del difractograma no permite observar crecimiento cristalino. Para M2 y M3 se distinguen los picos correspondientes a los planos (111), (220) y (311) (esfalerita). En M3 se observan también cuatro picos de muy baja intensidad que corresponden ZnS en la forma cristalina wurtzita. La precipitación de las dos formas cristalinas, esfalerita y wurtzita, es frecuente cuando se trabaja con material nanocrystalino [4]. Estos picos corresponden a los planos (103), (211) y (212). El cuarto pico, ubicado en el ángulo  $43,51^\circ$ , no corresponde a un plano identificado dentro de la estructura cristalina wurtzita. En la figura 2 (micrografía por TEM) se observa la presencia de aglomerados de nanopartículas.

En el estudio de la composición a partir de EDS se verifica que M1 presenta una relación Zn:S estequiométrica, mientras que en M2 y M3 es superior



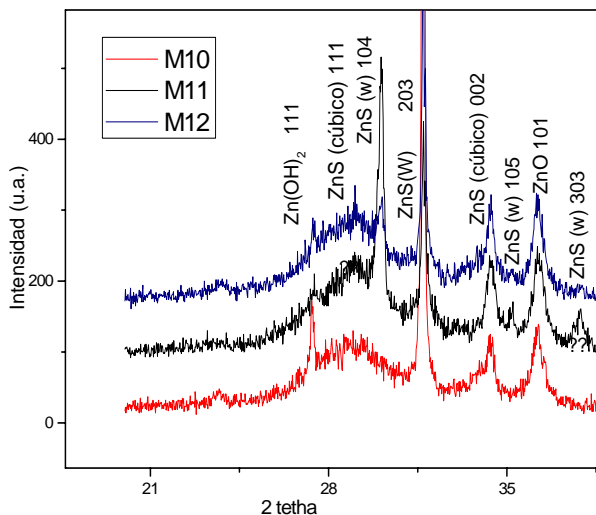
**Fig. 2.** Micrografía por TEM de la muestra obtenida por el método termodinámico con 1 h de crecimiento

a 1, indicando la presencia de vacancias superficiales de  $S^{2-}$  situación que suele darse en las nanopartículas [3]. Las figuras 3 y 4 muestran los difractogramas de las muestras crecidas por el método cinético. El XRD de M10 muestra la presencia de partículas de ZnO,  $Zn(OH)_2$  y ZnS (wurtzita) de mayor tamaño (250 nm) y una base de partículas nanométricas de ZnS (esfalerita). La formación de  $Zn(OH)_2$  y ZnO se debe a la precipitación rápida, que no permite controlar estrictamente el pH. Un pH elevado y la precipitación rápida son condiciones convenientes para obtener nanopartículas pero pueden formar productos secundarios [5].

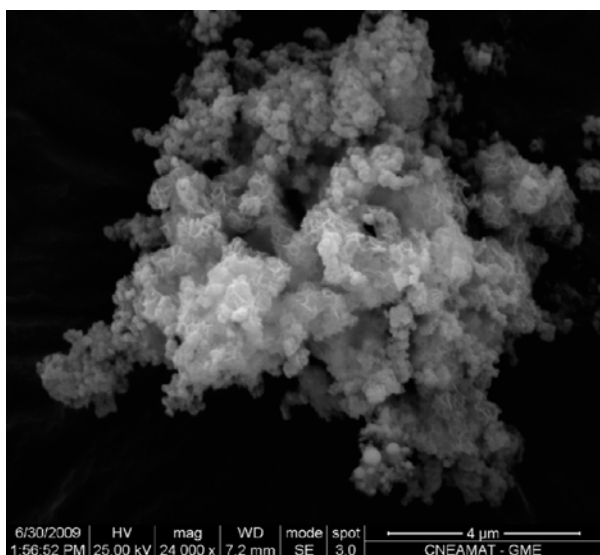


**Fig. 3.** XRD de las muestras obtenidas por el método cinético con 0,5 h, 1 h y 3 h de crecimiento, 1ª parte.

El estudio SEM de las muestras permite observar el aglomerado de partículas nanométricas (Figuras 5 y 6). La imagen TEM de M10 muestra un crecimiento espinodal en esta primera parte de la reacción, sin barrera de nucleación (Figura 7).

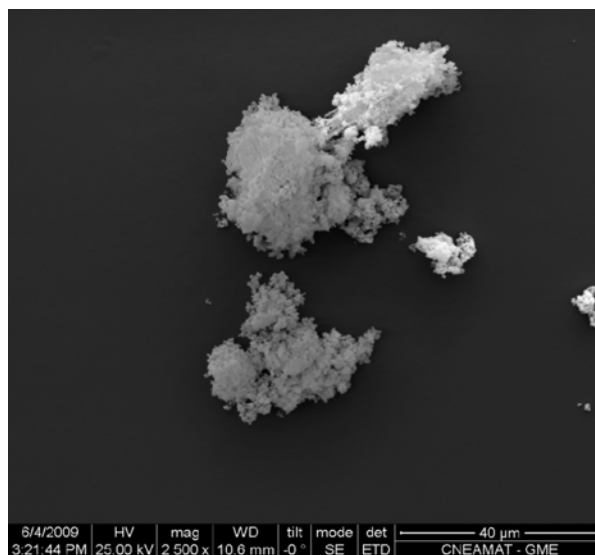


**Fig. 4.** XRD de las muestras obtenidas por el método cinético con 0,5 h, 1 h y 3 h de crecimiento, 2ª parte.

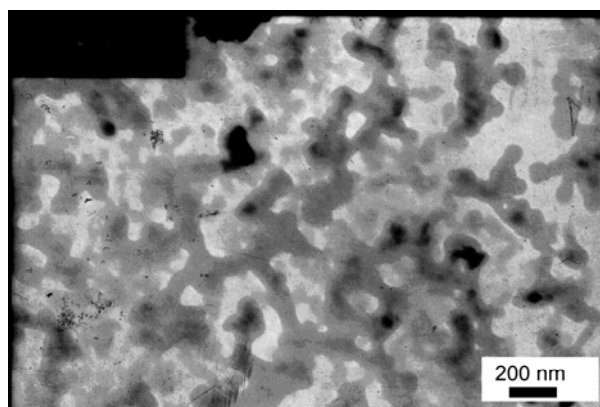


**Fig. 5.** Imagen SEM de la muestra obtenida por el método cinético con 0,5 h de crecimiento.

Además se observa la presencia de plaquetas (denominadas dominios en el crecimiento espinodal), de aproximadamente 60 nm, formación característica de los compuestos del Zn, de estructura hexagonal. La difracción de electrones (Ver Figura 8) determinó que se trata del plano (0001) de dicha estructura. Estas estructuras son las que en DRX dan los picos delgados.



**Fig. 6.** Imagen SEM de la muestra obtenida por el método cinético con 1 h de crecimiento.



**Fig. 7.** Crecimiento espinodal de la muestra crecida por el método cinético con 0,5 h de crecimiento.

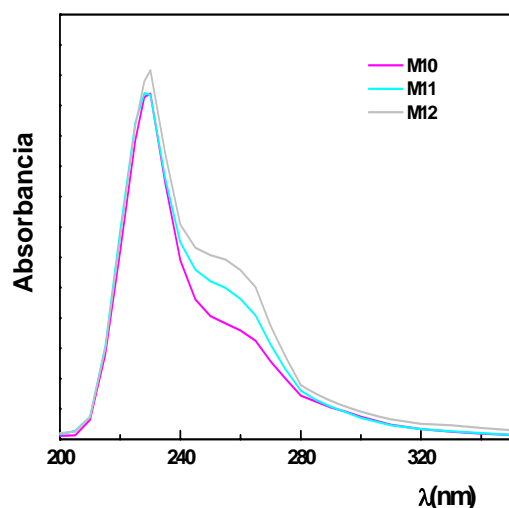


**Fig. 8.** Patrón de difracción de electrones de la muestra obtenida por el método cinético con 0,5 h de crecimiento, según plano [0001].

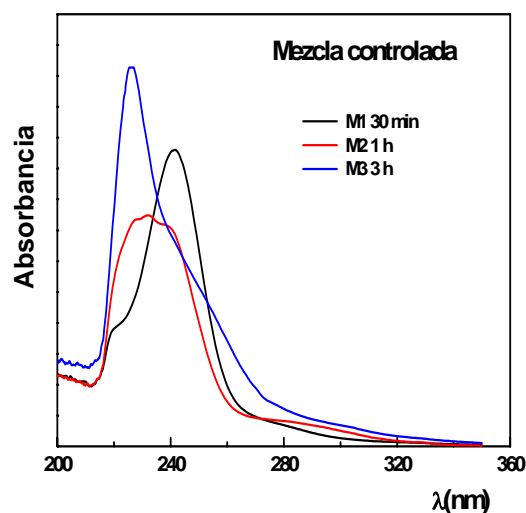
De los valores de composición obtenidos a partir del EDS, se verificó una relación 2:1 en la composición molar Zn:S, consistente con la formación inicial de partículas grandes de ZnO y Zn(OH)<sub>2</sub>, si bien escasas en número, significativas en cuanto a su masa. El EDX de M12 dio una relación Zn:S de 1,3:1, indicando el posible aumento de ZnS.

Se separó las partículas de mayor tamaño obtenidas (óxido, hidróxido y ZnS (wurtzita)) mediante el empleo de filtros Millipore, con tamaño de poro 100 nm.

La figura 9 muestra las curvas de absorción UV de las muestras M1, M2 y M3. El pico de absorción de M1 se centra en 240 nm lo que corresponde a un ancho de gap de 5.1 eV. En el caso de M3, el pico está en 227 nm (5.5 eV). En M2 se obtiene una superposición de picos que dan una especie de meseta que se extiende entre 227 y 240 nm, indicando un estado de transición entre M1 y M3, para la muestra con una hora de crecimiento. Los anchos de banda determinados son del orden de los calculados por EMA (Effectivem Mass Aproximation) [6] para partículas de alrededor de 2 nm. El pico bien definido obtenido a las 3 horas de crecimiento, a 227 nm, denota la estabilidad del sistema al alcanzar el equilibrio (Figuras 9 y 10).



**Fig. 9.** Absorción UV de las muestras obtenida por el método termodinámico con 0,5 h, 1 h y 3 h de crecimiento respectivamente.



**Fig. 10.** Absorción UV de las muestras obtenida por el método cinético con 0,5 h, 1 h y 3 h de crecimiento respectivamente.

En el caso de las muestras obtenidas por el método cinético filtradas (Figura 10), las curvas de absorción UV presentan un máximo en 230 nm, valor aproximado al obtenido para M3. Se observa que no hay cambios notables en las mismas según el tiempo de reacción lo que indicaría que a los 30 min de reacción se alcanza un tamaño de partícula que no progresa en el tiempo.

## CONCLUSIONES

La obtención de ZnS nanocrystalino a partir de una suspensión coloidal, empleando ZnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O y tiourea como precursores, es un método conveniente. El HTMA fue efectivo como agente surfactante. El pH mantenido en el valor de 9 permite obtener nanopartículas, pero es necesario no exceder ese valor para evitar la precipitación de partículas de Zn(OH)<sub>2</sub> y ZnO. Esto puede controlarse mezclando las soluciones de precursores lentamente, controlando estrictamente el valor de los parámetros de crecimiento. Pero de este modo se obtienen escasos centros de crecimiento. Mediante el método de precipitación rápida esto se logra pero la dificultad en mantener las condiciones de crecimiento origina la formación de sustancias no deseadas, que es necesario eliminar por filtración. El tiempo de crecimiento permite estabilizar el sistema, siendo el óptimo alrededor de 1 hora. Los estudios

estructurales y de caracterización verificaron la obtención de un material estable y de alta pureza.

## REFERENCIAS

- [1] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, L. Polenta P. Fernández, J. Piqueras. (1996) "Compensation and deep levels in II-VI compounds" *Mat. Sci. Eng. B* 42:302-305.
- [2] N. Kumbhojkar, V. V. Nikesh, A. Kshirsagar, S. Mahamuni. (2000) "Photophysical properties of ZnS nanocluster" *J. Appl. Phys.* 88:6260-6264.
- [3] T. V. Torchynska. (2009) "Interface states and bio-conjugation of CdSe/ZnS core-shell quantum dots" *Nanotechnology*, 20:095401.
- [4] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus. (1990) "Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media" *J. Am. Chem Soc.*, 112(4):1327-1332.
- [5] Motlan, Guanghua Zhu, K. Drozdowicz-Tomsia, K. McBean, M. R. Phillips, E. M. Goldys. (2007) "Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal synthesis" *Optical Materials* 29:1579-1583.
- [6] J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes. (2000) "Size selected ZnS nanocrystallites: synthesis, structure and optical studies" *Chem. Mater.* 12(4):1018-1024.