

# MÀSTER EN QUÍMICA DE MATERIALS APLICADA

Curs 2012-2013

## Treball Final de Màster

### SÍNTESI DE NANOESTRUCTURES HÍBRIDES Au-SEMICONDUCTOR

Mariona Dalmases Solé

Tutor: Dr. Albert Figuerola Silvestre





## ÍNDEX

INTRODUCCIÓ .....	3
OBJECTIUS .....	9
DISCUSSIÓ DE RESULTATS .....	11
NANOFLORES D'Au-CdSe-CdTe .....	11
DÍMERS D'Au-Cu <sub>2-x</sub> Se .....	16
DÍMERS D'Au-Ag <sub>2</sub> Se .....	24
PART EXPERIMENTAL .....	31
CONCLUSIONS .....	37
BIBLIOGRAFIA .....	39



## INTRODUCCIÓ

En els últims anys el camp de les nanoestructures està esdevenint un dels més estudiats arreu degut a les noves i fascinants propietats que ofereixen aquests materials, diferents de les dels materials *bulk* anàlegs. Les més destacables són la fluorescència observada en quantum dots (QDs)<sup>1</sup> de materials semiconductors i en nanopartícules (NPs) dopades amb terres rares<sup>2</sup>, les propietats superparamagnètiques que solen presentar per exemple els nanocristalls d'òxid de ferro<sup>3</sup> i les propietats plasmòniques que exhibeixen generalment la majoria de NPs de metalls nobles<sup>4</sup>. A més, aquestes propietats depenen de la mida i la forma de les NPs.

Aquest treball es centra en dos d'aquests tipus de materials: QDs de semiconductors i NPs d'or.

Els semiconductors són uns materials que en el seu diagrama de bandes presenten un *band gap*, una zona prohibida entre la banda de valència i la de conducció. L'energia d'aquest *band gap* ( $E_g$ ) és característica de cada semiconductor i és l'energia mínima necessària per excitar un electró de la capa de valència a la de conducció. Amb l'absorció d'un fotó d'energia igual o superior a  $E_g$  té lloc l'excitació de l'electró a la banda de conducció i la creació d'un forat a la banda de valència.

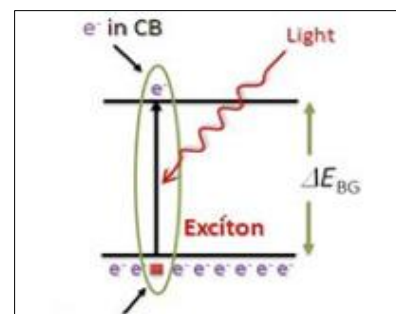


Figura 1: Esquema d'un excitó.

Aquest electró (carregat negativament) i el forat (carregat positivament) s'atrauen mútuament i formen un enllaç electrostàtic forat-electró anomenat excitó (Figura 1). Els excitons tenen una mida concreta dins del cristall definida pel diàmetre de l'excitó de Bohr que pot anar des d'1 nm a 100 nm depenent del material. Quan la mida de la nanopartícula és més petita que la de l'excitó, la càrrega es veu confinada espacialment, fet que augmenta la seva energia. Aquest fenomen s'anomena confinament quàntic i el presenten la majoria dels semiconductors nanoestructurats. A més, aquests materials solen presentar un altre fenomen: la recombinació radiativa,



Figura 2: Canvi del color d'emissió d'una solució col·loïdal de QDs de CdSe depenent de la mida [Ref. 1].

responsable de la fluorescència que presenten la majoria dels semiconductors a escala nano. Consisteix en la recombinació de l'electró i el forat que destrueix l'excitó donant lloc a l'emissió d'un fotó<sup>5</sup>.

Els semiconductors nanoestructurats, degut al confinament quàntic, presenten una  $E_g$  dependent de la mida de la NP, és a dir, poden absorbir i emetre en diferents longituds d'ona en un rang ampli de l'espectre electromagnètic que va des de l'infraroig fins a l'UV, depenent únicament de la mida, la forma i la composició (Figura 2 i Figura 3). Aquest fet, juntament amb altres propietats òptiques i electròniques com ara coeficients d'absorció grans, rendiments quàntics de fluorescència elevats i una bona estabilitat en front dels mecanismes de desactivació dóna a aquest tipus de materials un gran ventall d'aplicacions en, bàsicament, dos grans camps. Per un costat, en el camp de l'optoelectrònica<sup>6</sup> es poden utilitzar en dispositius emissors, per exemple els díodes emissors de llum (*Light Emitting Diode, LED*)<sup>7,8</sup> i els làsers<sup>9</sup>; en dispositius fotodetectors<sup>10,11</sup> o en cel·les solars<sup>12,13</sup>. Per l'altre, en el camp de la biomedicina<sup>14</sup>: gràcies a les seves propietats fluorescents i fotoelectroquímiques es poden utilitzar com a sensors en bioanàlisi d'un gran nombre de molècules amb una elevada sensibilitat i especificitat<sup>15</sup>, com a sistemes de diagnòstic<sup>16</sup> i tractament de malalties<sup>17</sup> o fins i tot com a font d'alliberament controlat de fàrmacs<sup>18</sup>.

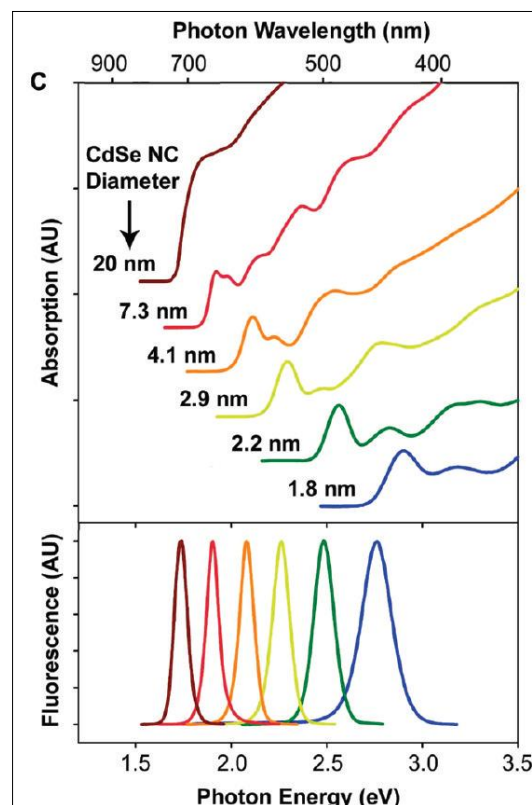
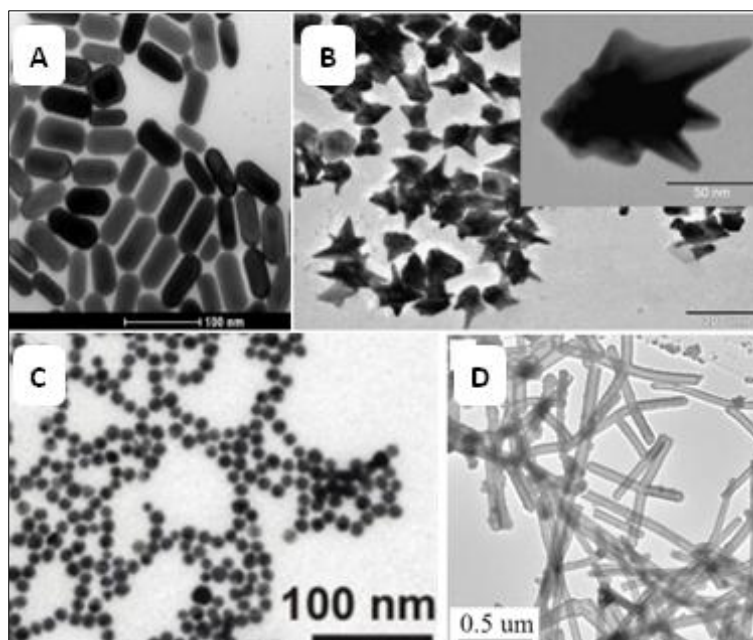


Figura 3: Espectres d'absorció i emissió de QDs de CdSe [Ref. 5].

L'or nanoestructurat és un dels materials més estudiats degut a les seves nombroses aplicacions en el camp de la biomedicina. Per exemple, com a sensors òptics o electroquímics per a la detecció d'ions metàl·lics, d'anions, de molècules orgàniques petites, proteïnes, etc.<sup>19</sup>; en diagnòstics clínics de diverses malalties (càncer, Alzheimer, hepatitis B, diabetis...) o bé, fins i tot, en teràpies de càncer, d'angiogènesi, d'artritis reumàtica<sup>20</sup>... Es pot sintetitzar amb moltes formes diferents depenent del mètode de síntesi: nanopartícules, nanocilindres, nanoestrelles, tetrapods... (Figura 4). Un dels seus trets més distintius és el plasmó que presenta en el visible (~500 nm). Els plasmons superficials localitzats són característics de les nanopartícules de metalls nobles. Aquest fenomen, anomenat ressonància plasmònica superficial localitzada (*localized surface plasmon resonance*), és degut a la interacció entre els electrons superficials de l'or i la llum; a causa del camp electromagnètic generat per la llum incident, els electrons de la capa de conducció comencen a fluctuar i generen una

oscil·lació de la densitat de càrrega superficial que entra en ressonància amb els fotons de la llum. La interferència que poden produir algunes molècules en aquest fenomen dóna a les nanoestructures d'or un gran potencial per un tipus de sensors basats en aquest efecte (sensors de gasos, de pH)<sup>21</sup>.



**Figura 4:** Imatges de microscòpia electrònica de transmissió (MET) de nanoestructures d'Au.

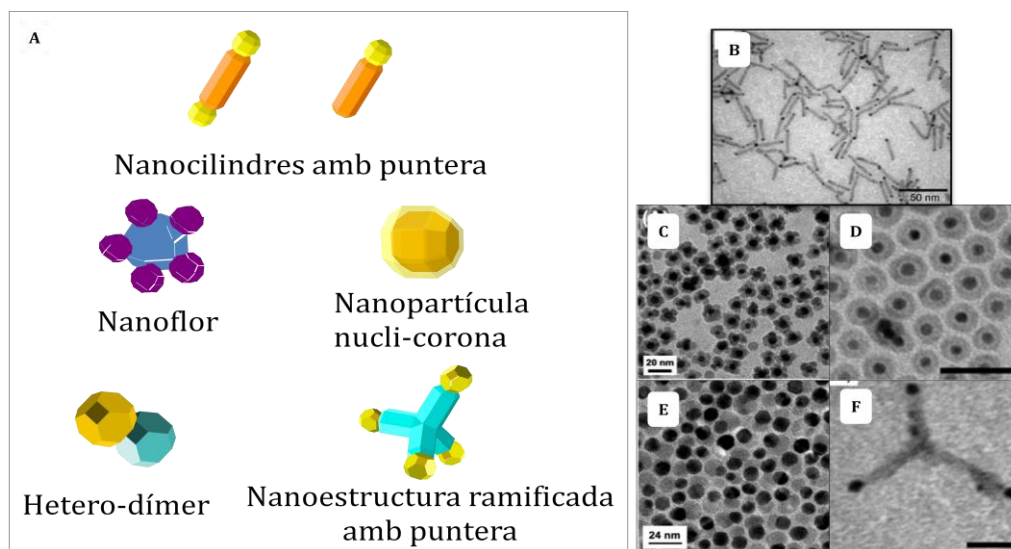
**a) Tetrapods** (Qiu, Y. et al. *Materials Letters* **2011**, 65, 2022-2024).

**b) Nanoesferes** (Zhao, P. et al. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 638-665).

**c) Nanocilindres** (Hormozi-Nezhad, M.R. et al. *Analytica Chimica Acta* **2013**, 779, 14-21).

**d) Nanoestrelles** (Melnikau, D. et al. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, 8, 134).

Les propietats que ofereixen els materials nanoestructurats és un dels seus grans avantatges, ja que els donen una gran funcionalitat en diverses aplicacions. Aquesta funcionalitat, però, pot ser augmentada significativament amb la incorporació de més d'un material en una mateixa nanoestructura. Les nanoestructures híbrides no només combinen les propietats dels materials que les componen, sinó que a més en presenten



**Figura 5:** a) Reconstrucció 3D de diferents tipus de nanoestructures híbrides b) Nanocilindres de CdSe amb puntera d'Au (Ref. 23) c) Nanoflors d'Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Ref. 24) d) Nanocristalls nucli-corona d'Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Ref. 25) e) Dímers d'Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Ref. 24) f) Nanoestructura ramificada de CdSe amb puntera d'Au (Ref. 23).

de noves degut als nous fenòmens que es generen a la interfase entre els diferents dominis<sup>22</sup>.

Hi ha molt tipus de nanoestructures híbrides (Figura 5). Per exemple nanocilindres de semiconductor amb puntera metàl·lica<sup>23</sup>, dímers metall-magnètic<sup>24</sup>, NPs esfèriques nucli-corona magnètic-metall<sup>25</sup>, etc.

Aquest treball es centra en nanoestructures híbrides Au-semiconductor. La interfase entre els dos materials, tal com s'ha comentat anteriorment, pot variar les propietats dels materials. Per exemple, la fluorescència del semiconductor pot veure's afectada de dues maneres diferents. Per un costat, pot augmentar significativament degut a l'increment de la interacció amb la llum prop de la superfície del metall. Per l'altre, pot ser desactivada a causa de la transferència d'energia o d'electrons entre el domini semiconductor i el metàl·lic, aquest fenomen s'anomena descàrrega no radiativa. Però també se'n poden crear de noves. En aquest cas potser la més important és la distribució espacial dels transportadors de càrrega (l'electró i el forat). Els electrons queden confinats en el domini metàl·lic i els forats en el del semiconductor, aquest

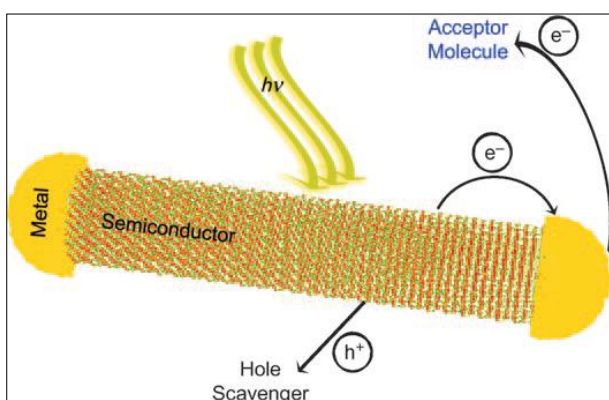


Figura 6: Nanocilindre de semiconductor amb punteres de metall, exemple de la millora de separació de càrregues [Ref.26].

fenomen millora la separació de càrregues i augmenta notablement l'eficiència fotocatalítica i de recollida d'energia. Normalment, el semiconductor absorbeix un fotó i crea un parell electró-forat, llavors es dona la separació de càrregues quan l'electró es transfereix al domini metàl·lic (Figura 6). Aquests electrons, o bé poden utilitzar-se en la reducció d'alguna molècula (fotocatàlisi)<sup>26</sup>, o bé per la generació d'energia fotovoltaica.

Concretament s'han sintetitzat tres tipus de nanoestructura Au-semiconductor. En primer lloc, una amb dos calcogenurs de cadmi com a semiconductors, el CdSe i el CdTe. Aquest tipus de semiconductors són uns dels més estudiats gràcies a les seves interessants propietats òptiques: presenten absorció i emissió en la zona del visible dependent de la mida de la partícula, com més petita és la partícula, més confinada està la seva energia i la longitud d'ona a la qual absorbeix i emet és més petita. A més, són fàcils de sintetitzar gràcies a l'alta disponibilitat dels precursors i la simplicitat de cristallització.

En segon lloc, s'ha treballat amb seleniür de coure,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . La seva estructura és molt similar a la del CdSe, però les seves propietats són bastant diferents. El més destacable



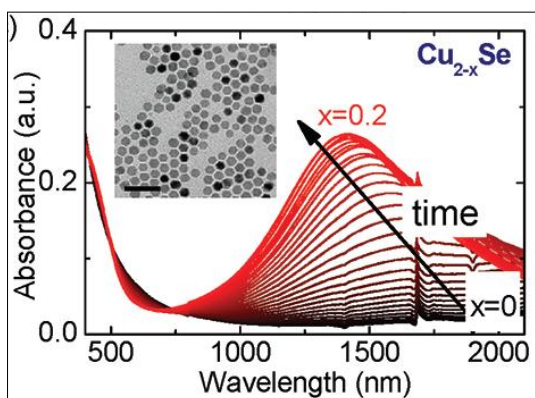


Figura 7: Modificació del plasmó del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  amb el grau d'oxidació parcial del compost [Ref.27].

és que no presenta fluorescència, però, en canvi, té una banda d'absorció de caràcter plasmònic en la regió de l'infraroig. Aquest plasmó superficial localitzat, semblant al que presenten els metalls nobles com l'Au, és degut a la parcial oxidació que pateixen els ions Cu(I) i es pot modificar segons el grau d'oxidació parcial del compost<sup>27</sup> (Figura 7). Aquesta oxidació parcial, a més, també pot modificar les propietats electròniques del material<sup>28</sup>. Aquest

semiconductor presenta unes aplicacions molt semblants a les dels calcogenurs de cadmi, però el plasmó a l'infraroig li dona un avantatge en el camp del fotovoltaic ja que pot cobrir aquesta regió de l'espectre solar. A més, el teixit dels éssers vius és transparent a la radiació infraroja, de manera que es poden utilitzar en aplicacions biomèdiques on sigui necessària l'absorció de radiació sense danyar el teixit<sup>29</sup>.

Finalment, s'ha treballat amb un altre semiconductor que també absorbeix en la regió de l'infraroig, l' $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Aquest semiconductor pot presentar dues formes polimòrfiques a pressió atmosfèrica: una fase ortoròmbica ( $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ ) amb un *band gap* petit a baixa temperatura i una fase cúbica ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ ) a alta temperatura amb una temperatura de transició de 133°C. Les propietats elèctriques són diferents en cada fase<sup>30</sup> i això li dona nombroses aplicacions en el camp de l'electrònica, per exemple en dispositius de memòria<sup>31</sup>. A més, l'alta conductivitat elèctrica, l'elevat coeficient de Seebeck i la baixa conductivitat tèrmica que presenta la fase ortoròmbica la converteix en un bon material per a aplicacions termoelèctriques<sup>32</sup>. Addicionalment, el pic d'emissió que presenta en la regió de l'infraroig pot ser modificat depenent de les condicions de síntesi del material i de la mida obtinguda, cosa que li dona un gran nombre d'aplicacions en el camp de la biomedicina<sup>33</sup>. Tanmateix, en alguns casos, depenent de la mida, la forma i el tipus de síntesi, aquesta emissió pot quedar disminuïda o suprimida<sup>34,35</sup>.

En el camp de la nanotecnologia, un dels factors més importants és la síntesi de les nanopartícules. Al tenir propietats dependents de la mida i la forma, és indispensable tenir-ne un bon control. Els mètodes de síntesi col·loïdal en dissolució per descomposició tèrmica de precursors

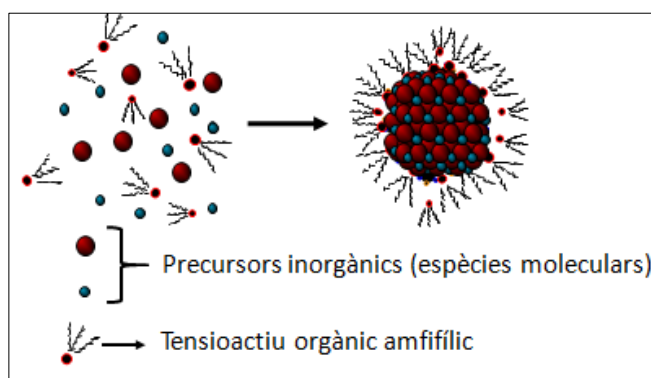


Figura 8: Representació esquemàtica de la formació d'una NP a partir de precursors moleculars.

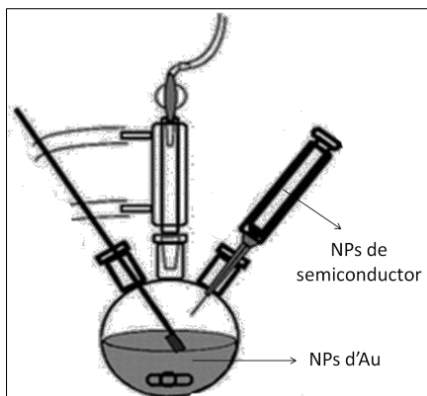


Figura 9: Esquema de reacció del mètode *hot injection*.

organometàl·lics, entre d'altres, permeten aquest control. En aquests, la síntesi es duu a terme en dissolució col·loïdal i en la majoria dels casos donen lloc a productes solubles, fet molt útil a l'hora de treballar amb les NPs sintetitzades. Concretament, en les síntesis dutes a terme en aquesta recerca s'ha utilitzat el mètode *hot injection*. Aquest mètode permet un bon control gràcies a que, generalment, és capaç de separar els processos de nucleació dels cristalls i creixement d'aquests afavorint la homogeneïtat de la mostra. Consisteix

en injectar un o més reactius dins del matràs de reacció on hi han els altres reactius a temperatura elevada. Són necessaris tres components bàsics: uns precursors moleculars que donaran lloc a les NPs en descompondre a alta temperatura (Figura 8), un dissolvent que tingui un punt d'ebullició elevat, ja que la síntesi es durà a terme a altes temperatures, i un tensioactiu que controli la mida i la forma de les nanopartícules i que n'eviti l'agregació. Generalment es treballa sota atmosfera inert amb una línia Schlenck de  $N_2$  perquè alguns dels reactius utilitzats o productes sintetitzats són sensibles a l'aire (Figura 9)<sup>36</sup>.

Una altre mètode que també s'ha utilitzat en una de les síntesis és l'intercanvi catiónic. Consisteix en intercanviar els cations d'un compost per uns altres donant lloc a un material nou. Aquest mètode és un dels més utilitzats en la síntesi en estat sòlid gràcies a la seva simplicitat i eficiència. Últimament s'està començant a emprar en el camp de la nanotecnologia<sup>37</sup>. Generalment permet un bon control del mida i la forma perquè si els cations són de mida similar, la NP manté la mateixa estructura<sup>38</sup>.

A tall de recapitulació, en aquest treball es sintetitzaran nanoestructures híbrides formades per or i diferents semiconductors; uns materials novedosos amb propietats molt interessants aplicables en diferents camps.

## OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest treball és la síntesi i caracterització de nanoestructures híbrides or-semiconductor amb la finalitat d'obtenir un material que presenti un ampli rang d'absorció i una òptima separació de càrregues per potencials aplicacions en dispositius optoelectrònics.

Per aconseguir aquest tipus de nanoestructures s'han plantejat dues estratègies. Per un costat, la inclusió de més d'un semiconductor en una mateixa estructura. Per l'altre, l'ús de semiconductors que absorbeixin en la zona de l'infraroig.

Concretament, els objectius del treball són cinc. En primer lloc la síntesi i caracterització de les NPs simples d'Au, CdSe, CdTe,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  i  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Aquestes nanopartícules s'utilitzaran com a materials de partida en les successives síntesis.

En segon lloc, la síntesi de nanoestructures híbrides amb or i dos semiconductors de cadmi i la seva posterior caracterització.

En tercer lloc l'estudi de la viabilitat de l'ús de NPs com a precursors en les síntesis tipus *hot injection*.

En quart lloc, la síntesi de nanoestructures d'or amb semiconductors que absorbeixen en la zona de l'infraroig, concretament amb el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  i l' $\text{Ag}_2\text{Se}$ , i l'estudi de la viabilitat i reproduïbilitat d'aquestes síntesis.

Finalment, la caracterització dels materials obtinguts en aquestes últimes síntesis.



## DISCUSSIÓ DE RESULTATS

En aquesta recerca s'han sintetitzat tres tipus de nanoestructures híbrides metall noble-semiconductor. En els tres casos s'ha utilitzat l'or com a metall noble i s'ha anat variant els semiconductors utilitzats.

### Nanoflors d'Au-CdSe-CdTe

Els semiconductors escollits per a començar a treballar han estat els calcogenurs de cadmi perquè són materials que s'han estudiat molt en els darrers anys, tant des del punt de vista de materials simples com híbrids<sup>39,40</sup>. Concretament s'ha optat per treballar amb el CdSe i el CdTe, intentant-los combinar en una mateixa estructura juntament amb Au amb la finalitat d'obtenir un material amb un major rang d'absorció en la regió del visible de l'espectre electromagnètic. Aquesta síntesi es va dur a terme anteriorment en el grup<sup>41</sup>; bàsicament, el que s'ha fet en aquesta secció del treball ha estat reproduir el mateix procediment i caracteritzar millor el producte.

La síntesi d'aquestes nanoestructures s'ha dut a terme mitjançant el mètode *hot injection*. Però, a diferència del procediment tradicional, que utilitza espècies moleculars com a precursors, en aquesta recerca s'han usat NPs com a precursors. De manera que, en primer lloc, s'han sintetitzat i caracteritzat aquests materials. Per aquesta primera nanoestructura se'n necessiten tres: NPs d'Au, QDs de CdSe i QDs de CdTe.

Les NPs d'or metàl·lic sintetitzades tenen forma esfèrica i un diàmetre d'uns 15 nm aproximadament, tal i com es pot observar en les imatges de microscòpia electrònica de transmissió (MET) (Figura 10). El seu espectre d'absorció UV-Vis (Figura 11) presenta el pic plasmònic, vora els 500 nm, característic d'aquest metall que, a més a més, li dona el particular color vermell que presenta quan es troba dispersat en toluè.

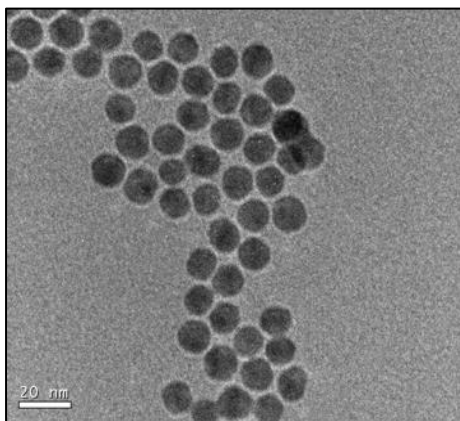


Figura 10: Imatge MET de les NPs d'Au.

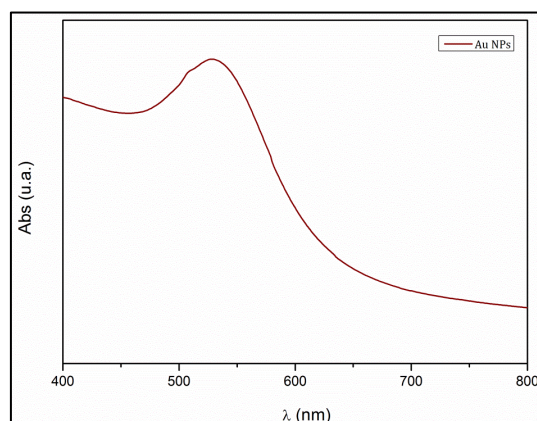


Figura 11: Espectre d'absorció UV-Vis de les NPs d'Au.

La concentració de nanopartícules d'Au en la mostra és de  $0.26 \mu\text{M}$ , concentració calculada a partir de les dades obtingudes per espectroscòpia d'emissió atòmica per plasma d'inducció acoblat (ICP-AES).

Els QDs de CdSe i CdTe sintetitzats també tenen forma esfèrica i depenent del temps de reacció la seva mida varia. En aquest treball s'han sintetitzat dues mostres de QDs de CdSe i una de CdTe. Aquests materials, a diferència de les NPs d'Au, no s'han caracteritzat per MET perquè es tracta d'una síntesi molt estudiada i el producte queda perfectament caracteritzat per espectroscòpia d'absorció UV-Vis i fluorescència (Figura 12). A més a més, tampoc és necessària l'anàlisi per ICP-AES per al càlcul de la concentració de NPs en dispersió ja que aquesta es pot calcular directament a partir de la llei de Lambert-Beer. El coeficient d'extinció molar es pot estimar, juntament amb el diàmetre de la nanopartícula, utilitzant càlculs empírics a partir de la longitud d'ona i la intensitat del pic excitònic<sup>42</sup>. S'ha calculat la concentració de QDs de les dispersions obtingudes i el diàmetre d'aquests, els valors es recullen a la Taula 1.

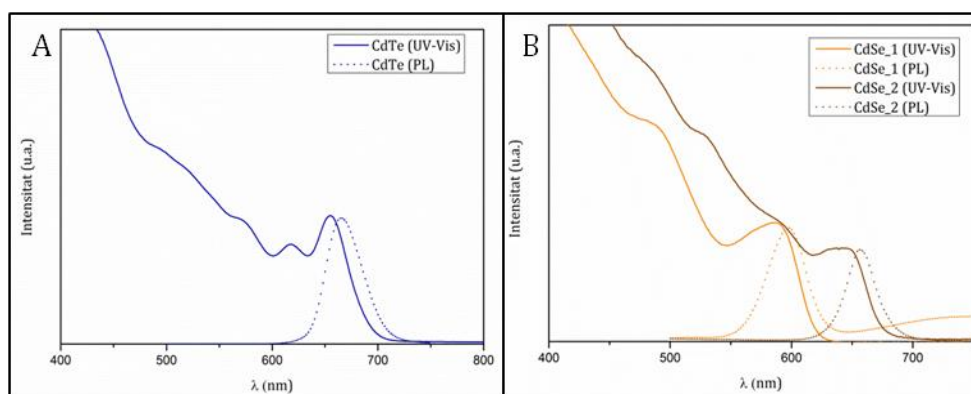


Figura 12: Espectres d'absorció UV-Vis i de fluorescència dels QDs de A) CdTe B) CdSe.

Taula 1: Dades experimentals dels QDs de CdSe i CdTe.

	$\lambda$ d'absorció (nm)	$\lambda$ d'emissió (nm)	Diàmetre NP (nm)	[NPs] ( $\mu\text{M}$ )
<b>QDs CdSe_1</b>	587	598	4.1	61.4
<b>QDs CdSe_2</b>	644	656	7.3	21.3
<b>QDs CdTe</b>	656	665	4.5	220

La síntesi de les nanoestructures híbrides Au-CdSe-CdTe consisteix en la injecció de les dissolucions dels dos semiconductors en la dissolució d'Au a alta temperatura en presència de dodecilamina (DDA) com a tensioactiu. El mecanisme pel qual es formen nanoestructures d'AuCdX (on X pot ser S, Se o Te) en aquestes condicions de reacció va ser estudiat anteriorment en el grup. Els QDs es disgreguen al ser injectats a alta temperatura i formen un complex molecular estable amb el tensioactiu, en aquest cas la DDA. Seguidament el CdSe i el CdTe recristal·litzen sobre una de les cares del cristall

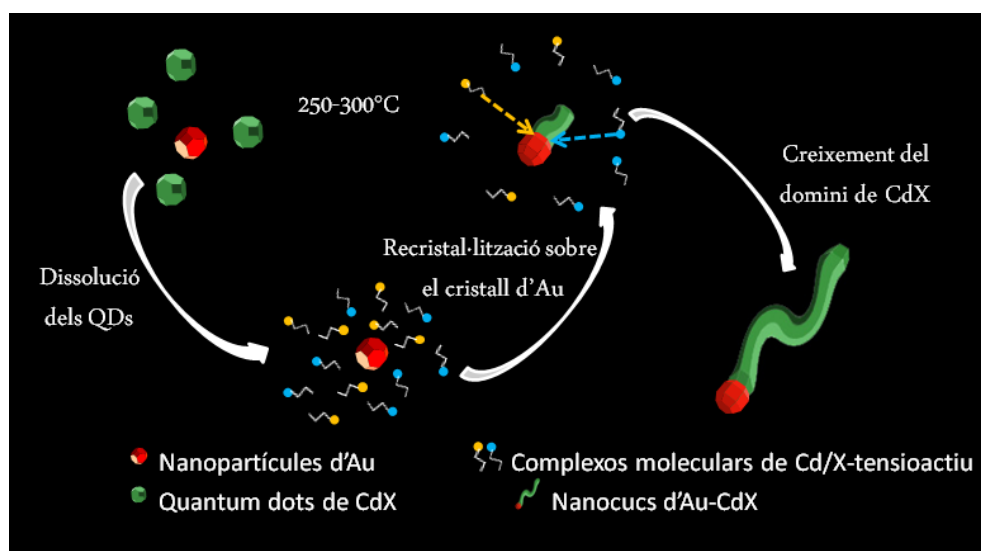


Figura 13: Esquema del mecanisme de creixement de les nanoestructures Au-CdX on X és un calcògen (S, Se o Te).

d'au formant una interfase entre els dos materials, donant lloc a les nanoestructures híbridades. En la Figura 13 es mostra un esquema d'aquest mecanisme. Depenent del nombre de cares per on creixi el material i la forma del domini que creix es poden obtenir diferents tipus d'heteroestructures: dímers, cucs, flors...<sup>41</sup>

Aquesta síntesi es divideix en dues etapes. En primer lloc, el desgasament de la dispersió d'au i la injecció dels QDs de CdSe. S'han utilitzat els QDs de CdSe de 4 nm perquè són els que més s'assemblaven als QDs utilitzats en les síntesis anteriors. Com es pot observar en la imatge MET (Figura 14) en aquesta primera etapa de la síntesi s'obtenen unes nanoestructures híbridades en forma de dímers d'au-CdSe.

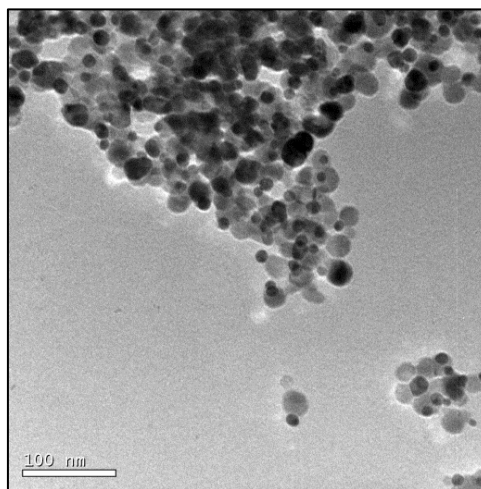


Figura 14: Imatge MET dels dímers d'au-CdSe.

En segon lloc, la injecció dels QDs de CdTe.

Amb la injecció del segon semiconductor, la nanoestructura evoluciona fins a una estructura en forma de flor on, segons es pot apreciar a les imatges MET (Figura 14), l'au es troba al centre de la nanoestructura i els dos semiconductors han crescut a sobre seu en forma de pètals.

A més de la caracterització per MET de baixa resolució, aquest materials s'ha caracteritzat per tres tècniques més. Primerament, per difracció de raigs X (DRX). Aquesta tècnica dóna informació sobre els compostos presents en la mostra, la seva cristal·linitat i la fase en què es troben.

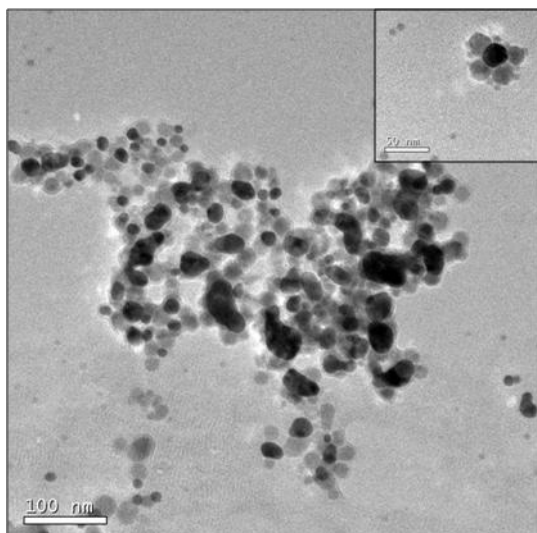


Figura 15: Imatges MET de les nanoflors d'Au-CdSe-CdTe.

En el diagrama de DRX enregistrat (Figura 15) s'hi observen dos tipus de pics, uns molt estrets i intensos que corresponen a l'Au en fase cúbica i uns altres menys intensos i més amples pertanyents als semiconductors (el CdTe i el CdSe amb fase hexagonal). Aquest resultat confirma la coexistència dels tres materials en la mostra i dóna una idea sobre la seva mida de partícula. Sembla que l'Au està força agregat perquè els seus pic són molt estrets, mentre que l'amplada dels pics pertanyents als calcogenurs de cadmi indica que els seus dominis cristal·lins són més petits<sup>43</sup>.

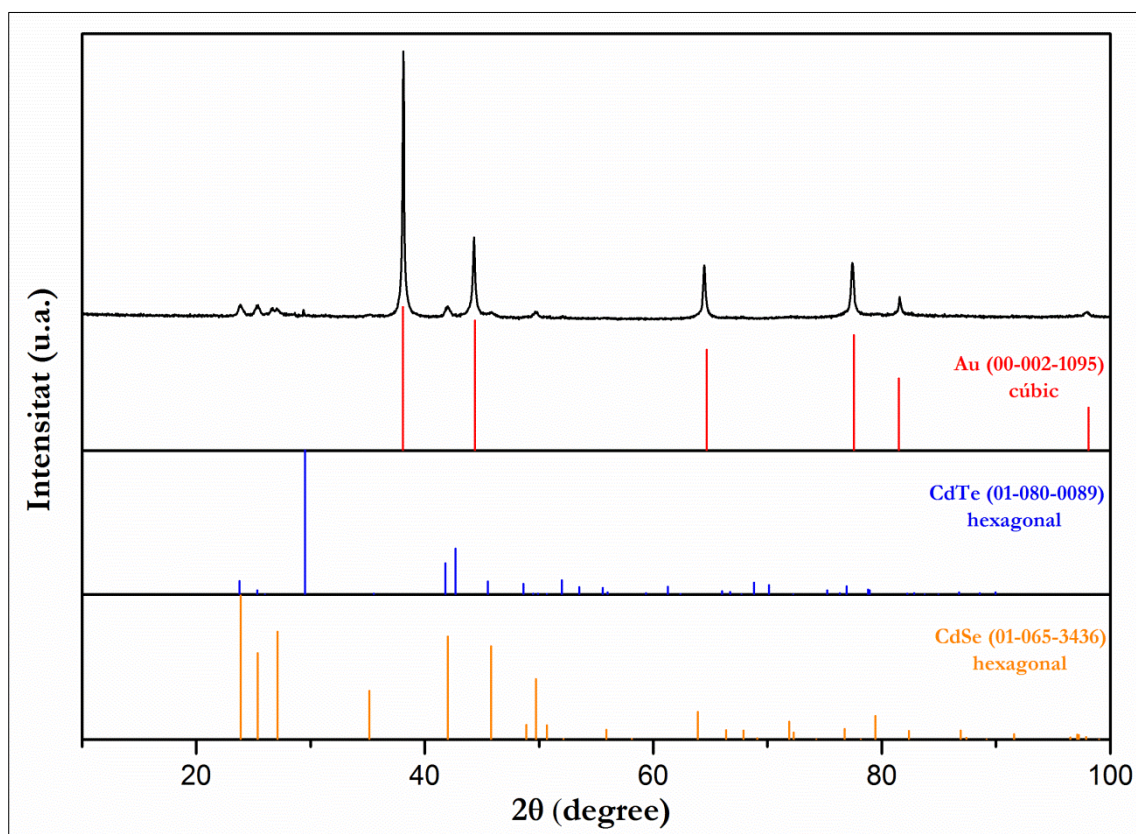
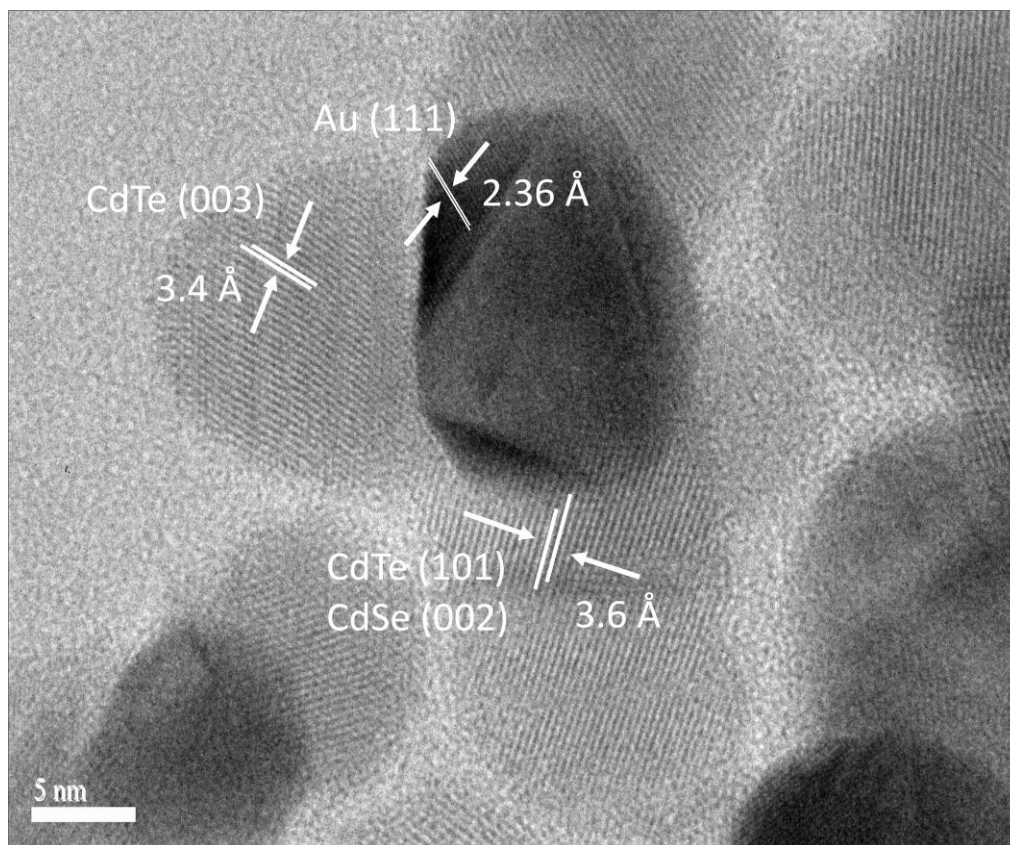


Figura 16: Diagrama de DRX de les nanoflors d'Au-CdSe-CdTe i de l'Au, el CdTe i el CdSe de referència.

En segon lloc s'ha dut a terme l'anàlisi de les imatges de MET d'alta resolució (Figura 16). Aquestes imatges van ser preses per una mostra sintetitzada anteriorment en el grup. Vist que les mostres són similars, s'han utilitzat les imatges com si fossin de la mostra sintetitzada en aquest treball.



Mitjançant l'anàlisi de les imatges s'han extret les distàncies entre els plans cristal·lins que s'observen en cada domini. A partir d'aquestes dades s'han indexat els plans, és a dir, s'ha relacionat la distància interplanar amb la família de plans que representen. Per a fer aquesta comparació s'han usat els mateixos patrons de referència utilitzats en la DRX.



**Figura 17:** Imatge MET d'alta resolució de les nanoflors d'Au-CdSe-CdTe amb la indexació dels plans cristal·lins i les distàncies entre aquests.

Els resultats obtinguts en l'estudi, mostrats en la Figura 17, verifiquen les suposicions sobre la disposició dels diferents materials en l'estructura que s'ha comentat anteriorment: l'or al centre i els semiconductors envoltant-lo. La diferenciació entre els dos semiconductors és difícil perquè la seva estructura cristal·lina i els seus paràmetres de cel·la són molt semblants i, per tant, les seves distàncies interplanars també. No obstant amb col·laboració amb el departament de MET aplicada als materials dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona s'està duent a terme una tomografia de la mostra que donarà una representació en 3D d'aquesta, acoblada amb anàlisi química. Això permetrà la distinció dels materials que componen els diferents pètals de les nanoestructures.

En últim terme, s'ha realitzat la caracterització òptica de la mostra per espectroscòpia d'absorció i fluorescència UV-Vis (Figura 18). En l'espectre d'absorció s'observa com el material presenta una banda ampla al llarg de tota la regió del visible. Aquest resultat pot ser degut a dos factors. Per un costat, el fet de tenir una estructura composta per tres materials que absorbeixen en diferents zones de l'espectre electromagnètic provoca el solapament de les bandes d'absorció característiques de cada compost. Per l'altre, la dispersió de mides de les estructures i dels dominis eixampla les bandes i contribueix al seu solapament. Pel que fa a l'espectre de fluorescència, s'observa com els pics d'emissió característics dels semiconductors desapareixen degut a la formació de les interfases Au-semiconductor que extingeixen els fenòmens de recombinació responsables de la fluorescència.

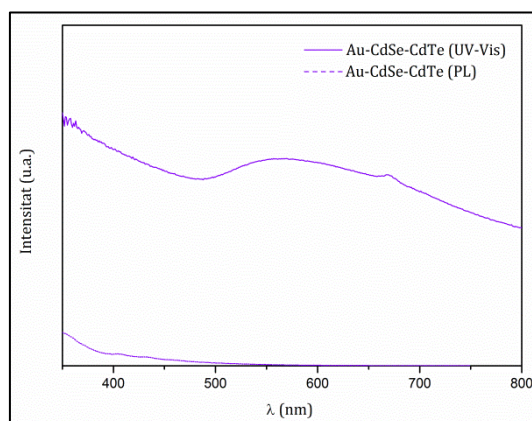


Figura 18: Espectres d'absorció UV-Vis i de fluorescència de les nanoflors d'Au-CdSe-CdTe.

Els resultats obtinguts d'aquest material són molt prometedors en diferents aspectes. S'ha aconseguit fer créixer dos semiconductors diferents sobre una mateixa estructura d'Au que permet ampliar el rang d'absorció del material. No obstant, com que tant l'or com els calcogenurs de cadmi només absorbeixen a la regió del visible, aquestes estructures no poden cobrir la zona de l'infraroig. Amb aquest objectiu, s'ha decidit continuar treballant amb un semiconductor que absorbeixi en aquesta regió.

El  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  és un bon candidat perquè, a més de tenir el pic excitònic característic del semiconductor a la zona del visible<sup>44</sup>, presenta una banda plasmònica a la regió de l'infraroig proper (NIR)<sup>27</sup>. A més, en comparació amb el cadmi, el coure és un element menys tòxic. Addicionalment, cal destacar que la seva síntesi és més ecològica i econòmica que la dels calcogenurs de cadmi ja que s'evita l'ús de fosfines. La trioctilfosfina (TOP) i l'òxid de trioctilfosfina (TOPO) es substitueixen per l'1-octadecè (ODE) i l'oleilamina (OLAm), un dissolvent i un tensioactiu molt menys nocius per al medi ambient i més assequibles econòmicament.

### Dímers d'Au- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

Els QDs de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  de partida presenten una geometria regular, en molts casos hexagonal, i una mida aproximada de 10 nm segons es pot apreciar en la imatge MET de la Figura 19.

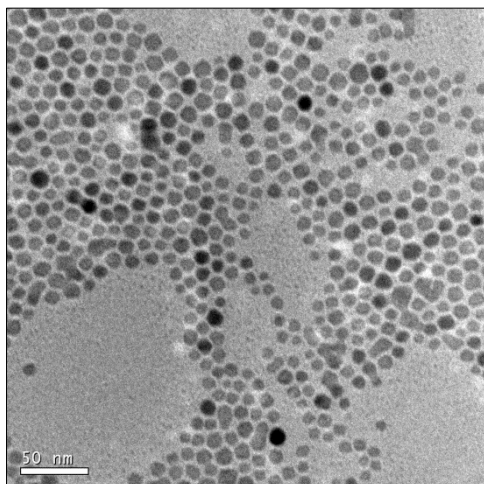


Figura 19: Imatges MET dels QDs de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

La síntesi de nanoestructures de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ha estat publicada recentment<sup>44</sup>, però la seva combinació amb dominis metàl·lics per a l'obtenció de nanopartícules híbrides segueix sent un repte avui en dia. Per tant l'objectiu principal d'aquesta secció és estudiar-ne la viabilitat de la síntesi i quin és el millor mètode. A raó de la similitud entre aquest semiconductor i els calcogenurs de cadmi, la síntesi model per a l'obtenció de nanoestructures  $\text{Au-Cu}_{2-x}\text{Se}$  que s'ha proposat està basada en la síntesi de nanoestructures híbrides  $\text{Au-CdSe}$  realitzada anteriorment en el grup<sup>41</sup> i que també va servir com a patró per la síntesi de les nanoflors.

L'espectre d'absorció UV-Vis-NIR (Figura 20) mostra clarament el pic plasmònic distintiu d'aquest material, cap als 1100 nm. A més, també s'observa una banda d'absorció en la regió del visible, concretament a 415 nm, corresponent al pic excitònic característic dels semiconductors degut a la transició dels electrons de la banda de valència a la de conducció.

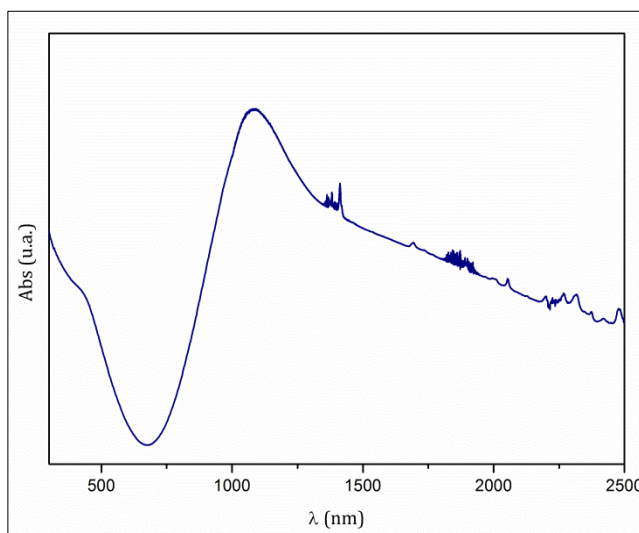


Figura 20: Espectre d'absorció UV-Vis-NIR dels QDs de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

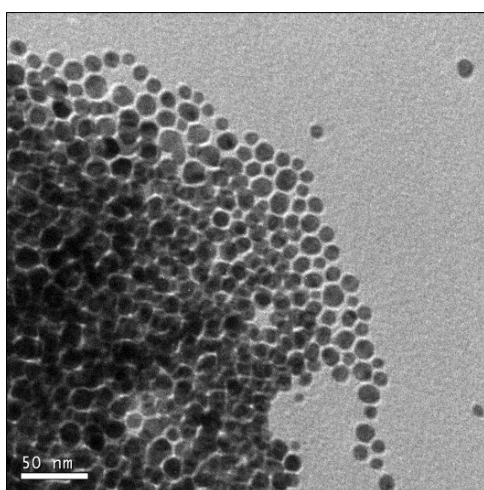


Figura 21: Imatge MET de l'alíquota extreta a 150°C de la mostra d' $\text{Au-CuSe1}$ .

Atès que el semiconductor utilitzat és desconegut en el camp de les nanoestructures híbrides  $\text{Au-semiconductor}$ , no se sap quina és la seva temperatura òptima d'injecció, de manera que en la primera síntesi que s'ha dut a terme (mostra  $\text{Au-CuSe1}$ ) s'han injectat els QDs a baixa temperatura (120°C). A continuació s'ha anat augmentant lentament la temperatura fins a 200°C tot extraient alíquotes cada 25°C per tal d'estudiar el comportament del material a cada temperatura. Aquest examen s'ha dut a terme

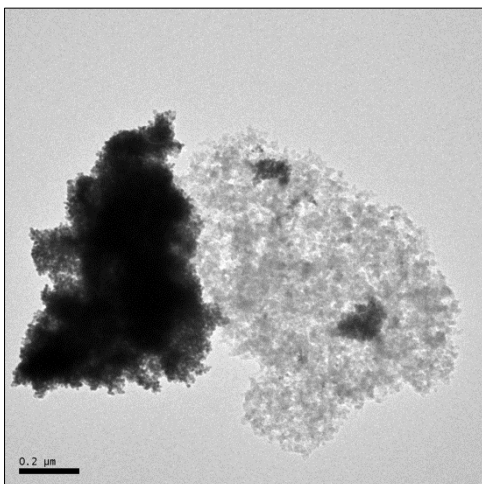


Figura 22: Imatge MET de la mostra d'Au-CuSe1.

mitjançant l'observació de les alíquotes al MET. En les imatges MET de les alíquotes extretes a temperatures baixes, menors a 200°C, no s'ha observat cap canvi aparent respecte les imatges de les NPs d'Au inicials. Simplement s'han vist NPs de forma esfèrica fosques dispersades per tota la reixeta (Figura 21). En canvi en les imatges MET de la mostra final, que ha estat reaccionant una estona a 200°C, s'ha observat com els dos materials comencen a alterar-se. En la major part de la reixeta els dos materials s'han agregat per separat, tal i com es pot veure en la Figura 22. Però, en una petita zona s'hi han observat nanoestructures híbrides. En la imatge MET (Figura 23) s'hi poden observar aquestes nanoestructures amb forma de cuc. Sembla que l'Au ha mantingut la seva forma esfèrica, domini fosc, i el semiconductor ha crescut a sobre d'una de les cares del cristall d'Au amb forma allargada com si fos una cua. L'agregació del material conduiria al descart de la mostra, no obstant, l'observació de nanoestructures híbrides, encara que sigui en una zona molt petita, confirma la possibilitat d'obtenir el material desitjat, de manera que en les següents síntesis s'han anat variant diferents paràmetres amb l'objectiu d'obtenir una mostra híbrida homogènia amb la menor quantitat d'agregats possible.

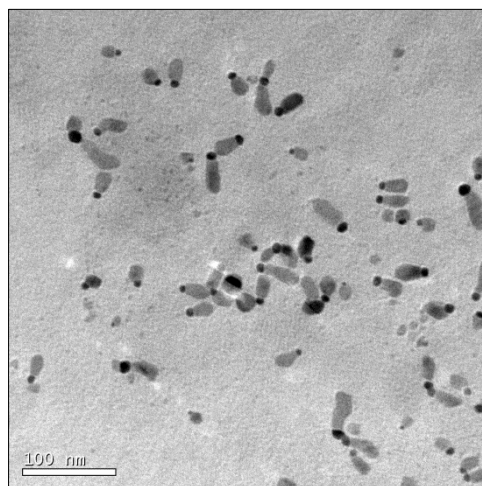


Figura 23: Imatge MET dels nanocucs d'Au-Cu<sub>2,2</sub>Se de la mostra Au-CuSe1.

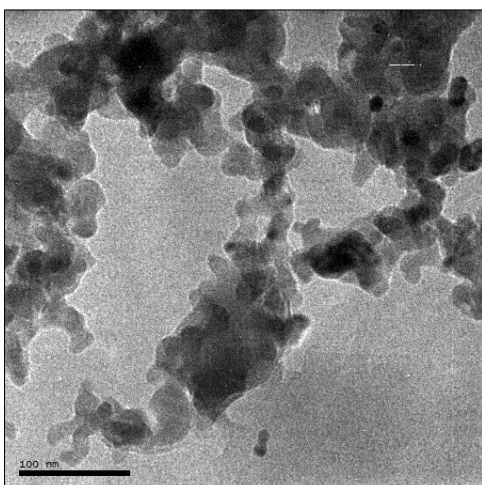


Figura 24: Imatge MET de la mostra d'Au-CuSe2.

Tal com s'ha comentat anteriorment, la idea d'aquestes síntesis és la dissolució dels QDs i la seva posterior recristal·lització sobre de l'or. Amb la finalitat d'intentar afavorir més la dissolució, en la següent mostra que s'ha sintetitzat, mostra Au-CuSe<sub>2</sub>, s'ha injectat el semiconductor a elevada temperatura (250°C). Abans d'arribar a la temperatura d'injecció, la dissolució de NPs d'Au, inicialment de color vermell, ha precipitat donant lloc a una solució incolora i un precipitat fosc: sembla que les NPs

d'Au s'han agregat abans de la injecció dels QDs.

En la caracterització per MET (Figura 24) s'han observat uns cúmuls de material que confirmen aquesta suposició.

L'augment de la temperatura en comptes de facilitar la dissolució dels QDs sembla que ha afavorit l'agregació de l'Au. Per tal d'intentar evitar aquest fet i, a més a més, continuar afavorint la dissolució i posterior recristal·lització dels QDs s'ha disminuït la temperatura d'injecció fins a 180°C. En aquesta síntesi, mostra Au-CuSe<sub>3</sub>, la dissolució de NPs d'Au ha arribat en bon estat a la temperatura d'injecció, ha perdut una mica el color vermell característic però no s'hi ha observat precipitat.

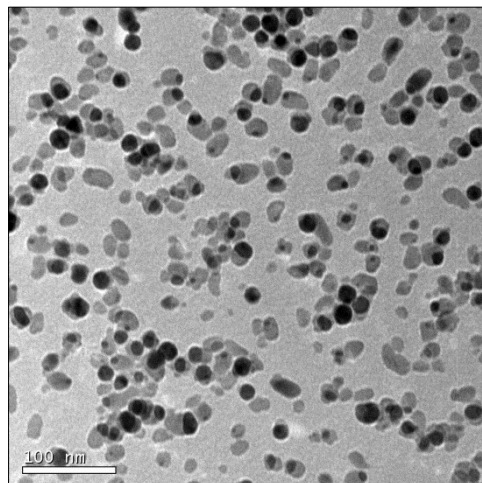


Figura 25: Imatge MET de la mostra d'Au-CuSe<sub>3</sub>.

En aquesta prova, tal i com es pot observar en la imatge MET (Figura 25) s'ha obtingut una mostra de nanoestructures híbrides. Igual que en els nanocucs observats anteriorment, sembla que l'Au ha mantingut la forma esfèrica i que el semiconductor ha crescut sobre seu. Ara bé, es veu clarament que la llargada del material semiconductor és molt més reduïda: en comptes de nanocucs, s'han obtingut dímers. Probablement aquest fet estigui relacionat amb el temps de reacció, bastant més curt en aquesta ocasió.

La mostra s'ha caracteritzat per difracció d'electrons i MET d'alta resolució. Seria interessant també una caracterització estructural per DRX i òptica per espectroscòpia d'absorció UV-Vis-NIR però a causa de la poca mostra obtinguda no ha estat possible.

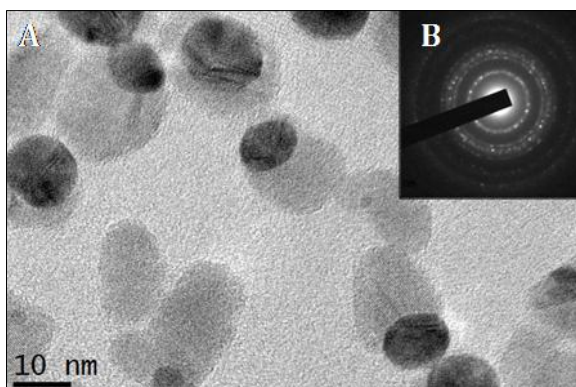
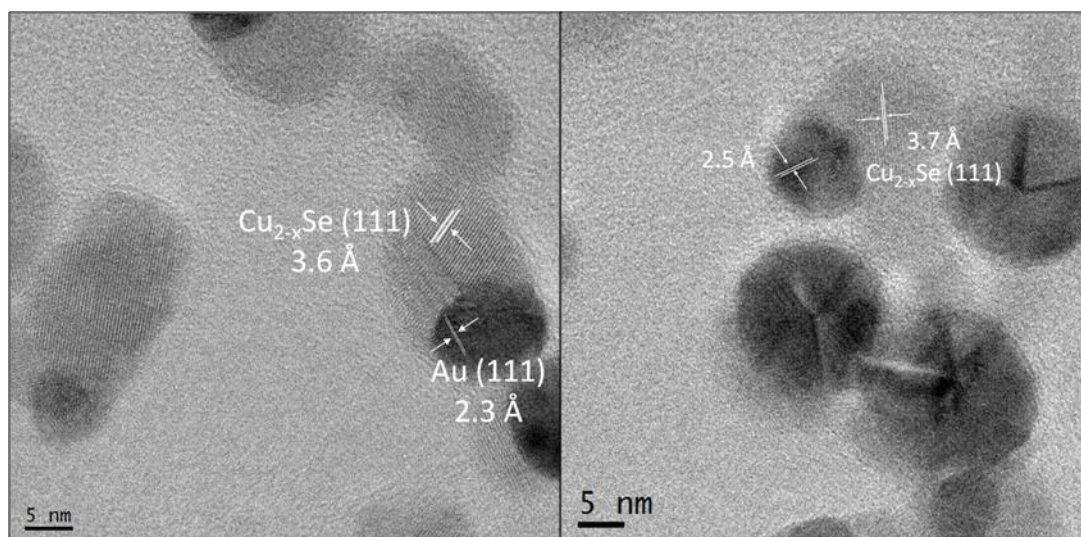


Figura 26: A) Imatge MET d'alta resolució B) Patró de difracció d'electrons de la mostra d'Au-CuSe<sub>3</sub>.

S'ha realitzat una anàlisi cristal·lina del patró de difracció d'electrons (Figura 26B) i de les imatges de MET d'alta resolució (Figura 26A). Les distàncies interplanars obtingudes i la seva indexació s'han recopilat a la Taula 2. Aquestes anàlisis han permès comprovar que realment el domini esfèric fosc és d'Au i el més allargat i clar és de Cu<sub>2-x</sub>Se (Figura 27).

Taula 2: Distàncies interplanars de referència (Au: 00-002-1095, Cu<sub>2</sub>Se: 01-088-2043) i obtingudes en els anàlisis cristal·lins de la difracció d'electrons i les imatges de MET d'alta resolució (HRTEM)

Au [hkl]	d <sub>referència</sub> (Å)	d <sub>difracció d'é</sub> (Å)	d <sub>HRTEM</sub> (Å)	Cu <sub>2-x</sub> Se [hkl]	d <sub>referència</sub> (Å)	d <sub>difracció d'é</sub> (Å)	d <sub>HRTEM</sub> (Å)
[111]	2.36	2.33	2.3-2.5	[111]	3.28	3.77	3.4-3.9
[200]	2.04	1.98	-	[200]	2.84	-	-
[220]	1.44	1.48	-	[220]	2.01	1.98	2.0-2.2
[311]	1.23	1.26	-	[311]	1.71	-	1.71
[222]	1.18	-	-	[222]	1.64	1.63	-
[400]	1.02	1.01	-	[400]	1.42	1.48	-
[331]	0.93	-	-	[331]	1.30	1.32	-
[420]	0.91	-	-	[420]	1.27	1.26	-
[422]	0.83	-	-	[422]	1.16	-	-
[511]	0.78	-	-	[511]	1.09	1.01	-

Figura 27: Imatge MET d'alta resolució dels dímers d'Au-Cu<sub>2-x</sub>Se amb la indexació dels plans cristal·lins i les distàncies entre aquests.

Tanmateix, s'ha observat que alguns dels valors (marcats en vermell), deixant de banda l'error que s'hagi pogut cometre a l'obtenir les distàncies, són lleugerament més elevats que els de les referències. Aquesta divergència pot ser deguda a canvis en la composició del material. Pel que fa a l'Au podria ser a causa de la formació d'un aliatge d'AuCu que té una distància de 2.6 Å (família de plans [110], referència 00-035-1357) Durant la reacció, una petita part d'ions coure poden haver difós dins l'estructura de l'Au. En la bibliografia està reportat un estudi sobre materials híbrids d'Au-CdSe on un previ aliatge d'AuCd hauria afavorit el creixement del semiconductor<sup>45</sup>. En quant al Cu<sub>2-x</sub>Se, la parcial oxidació dels ions Cu(I) a Cu(II) podria produir un lleuger canvi en l'estructura que augmentaria les distàncies interplanars<sup>27</sup>. En una estructura de CuSe es poden arribar a detectar distàncies de 4.31 Å (família de plans [004], referència 00-

034-0171). S'ha observat que l'orientació relativa entre els plans observats dels dos dominis en diferents dímers són iguals, cosa que porta a pensar que hi ha un creixement epitaxial del semiconductor. No obstant, per confirmar aquesta hipòtesi seria necessària una caracterització més exhaustiva.

Atès que en aquesta síntesi s'han aconseguit les nanoestructures desitjades, a continuació s'han dut a terme unes quantes síntesis a fi d'obtenir més mostra. Malgrat que s'ha seguit el mateix procediment, no s'ha obtingut el resultat esperat. S'han obtingut mostres amb els dos materials agregats, semblants a la mostra Au-CuSe<sub>2</sub>. S'han anat variant lleugerament les temperatures d'injecció dels QDs de Cu<sub>2-x</sub>Se, però el resultat tampoc ha millorat. Bàsicament es pot dir que el principal problema en la síntesi d'aquests sistemes és l'agregació dels materials. Amb l'objectiu d'evitar-la en les següents síntesis s'ha

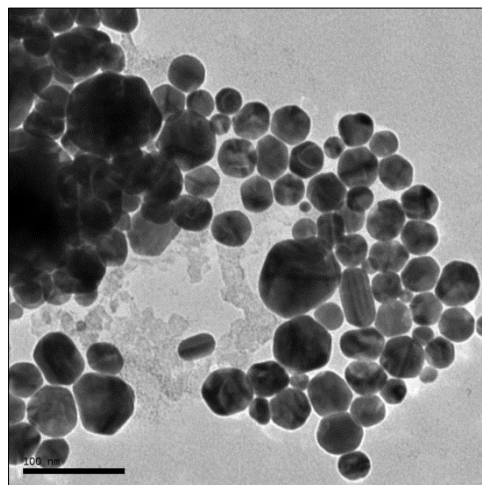


Figura 28: Imatge MET de la mostra d'Au-CuSe<sub>4</sub>.

augmentat la quantitat de tensioactiu, ja que el tensioactiu, en aquesta síntesi la DDA, és el component que manté les partícules en suspensió i separades entre si. S'han realitzat dues proves amb dues quantitats més elevades de tensioactiu. Les mostres obtingudes (mostres Au-CuSe<sub>4</sub>) s'han caracteritzat per MET. En les imatges MET (Figura 28) s'han observat unes NPs molt grans, que al presentar un major contrast cal pensar que són d'au, i unes agregacions amb menor contrast, segurament de Cu<sub>2-x</sub>Se. El gran augment de la mida de les NPs d'au porta a pensar que l'increment de la quantitat de tensioactiu ha millorat l'estabilitat de les NPs d'au, ja que no es veuen agregades, però també ha afavorit el fenomen de maduració d'Ostwald (Figura 29). En aquest fenomen, les partícules més petites, al tenir una energia superficial major es disgreguen i es dipositen en les partícules més grans, amb menor energia superficial, de manera que l'energia del sistema es redueix significativament. En altres paraules, les partícules petites desapareixen i les grans augmenten la seva mida<sup>46</sup>.

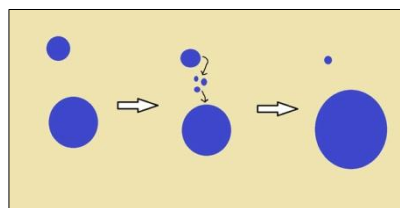


Figura 29: Esquema del fenomen de maduració d'Ostwald.

A continuació, s'ha fet una última prova amb DDA, mostra Au-CuSe<sub>5</sub>. En aquesta síntesi s'han utilitzat temperatures d'injecció i reacció diferents entre elles. Els QDs de Cu<sub>2-x</sub>Se s'han injectat a 180°C i el sistema s'ha deixat reaccionar a temperatura una mica més baixa: 160°C. En la caracterització per MET (Figura 30) s'ha observat que el resultat és millor que el dels últims casos, s'hi poden veure força dímers, però estan molt agregats. De manera que s'ha seguit provant amb la variació d'altres paràmetres.

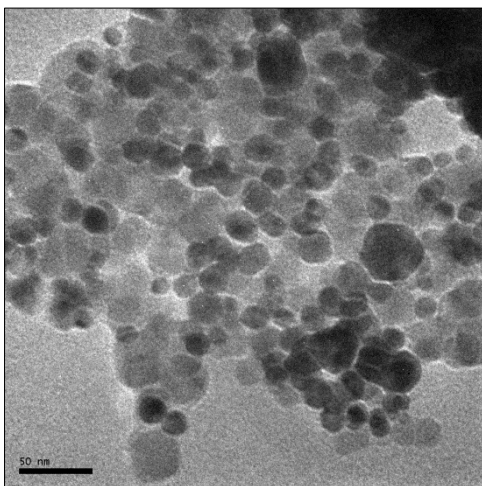


Figura 30: Imatge MET de la mostra d'Au-CuSe5.

Vist que realment és possible obtenir la nanoestructura desitjada però que és molt difícil de reproduir-la utilitzant DDA com a tensioactiu, el següent pas ha estat canviar de tensioactiu. El tensioactiu escollit és l'octilamina (OctAm), una amina de cadena més curta que la DDA. Amb aquest tensioactiu s'han dut a terme tres síntesis amb les tres quantitats utilitzades amb la DDA. Recopilant el més important que s'ha observat en aquests intents, es pot dir que l'OctAm no millora en cap sentit el resultat. En els tres casos s'ha observat una agregació dels materials i cap nanoestructura híbrida. En la imatge MET (Figura 31) es mostra, una de les mostres sintetitzades (Au-CuSe6).

Tenint en compte que l'amina de cadena curta tampoc ha funcionat, s'ha planejat un altre canvi de tensioactiu. En aquesta ocasió, però canviant completament la seva naturalesa. S'ha optat per l'àcid oleic (OLAc), un àcid carboxílic de cadena llarga. A causa de la manca de temps només s'ha pogut realitzar una sola prova amb aquest tensioactiu. S'ha utilitzat directament la quantitat més elevada utilitzada en les proves anteriors i s'ha fet la injecció a alta temperatura (220°C). La mostra d'Au-CuSe7 s'ha caracteritzat, igual que en tots els casos anteriors, per MET de baixa resolució. En les imatges MET (Figura 32)

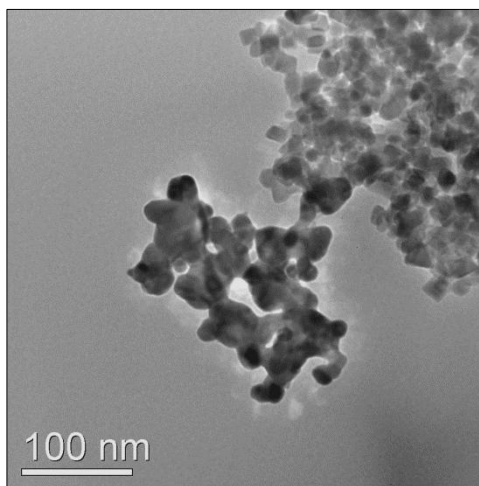


Figura 31: Imatge MET d'una de les mostres d'Au-CuSe6.

es pot observar com en aquesta síntesi sí que s'han obtingut dímers, tot i que no estan tant dispersats com en la mostra d'Au-CuSe3. Com que és la mostra més semblant a la

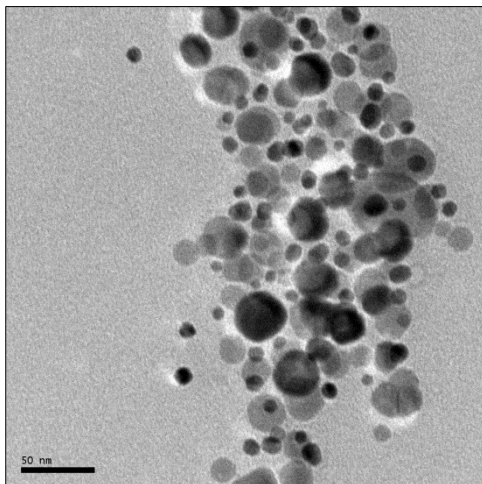


Figura 32: Imatge MET de la mostra d'Au-CuSe7.

Au-CuSe3 i per tenir una millor caracterització del material, s'ha caracteritzat per DRX. El diagrama de DRX (Figura 33) mostra clarament els pics dels dos materials. D'una banda s'observen els pics de l'Au, estrets i intensos. Per l'altra, els del Cu<sub>2</sub>Se menys intensos i una mica més amples. En els pics corresponents a aquest material es pot apreciar que al seu costat hi ha un pic més petit desplaçat lleugerament cap a angles menors, que corresponen a distàncies més grans entre els



plans cristal·lins. Aquest fet és degut a la parcial oxidació de l'ió Cu(I) a Cu(II)<sup>27</sup> i ja s'havia observat en les anàlisis cristal·lines de la difracció d'electrons i les imatges MET d'alta resolució de la mostra Au-CuSe3.

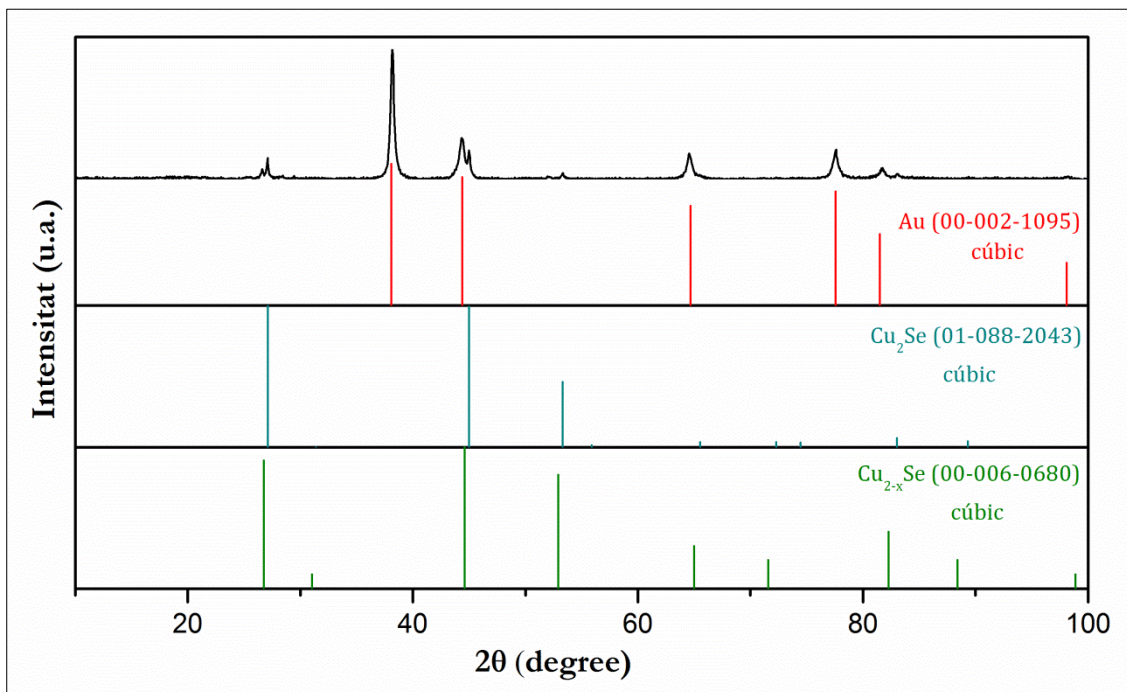


Figura 33: Diagrama de DRX de la mostra d'Au-CuSe6 i de l'Au, el Cu<sub>2</sub>Se i el Cu<sub>2-x</sub>Se de referència.

Finalment, s'ha dut a terme una última prova amb una mescla de dos tensioactius, DDA i OLAc. Les imatges MET de la mostra obtinguda (Figura 34) posen de manifest que no s'ha obtingut el resultat desitjat: els dos materials s'han agregat.

Recapitulant, es pot observar que l'obtenció d'un material híbrid nanoestructurat d'Au-Cu<sub>2-x</sub>Se és possible, però és bastant complicant, ja que el mètode no és gaire reproduïble. Amb l'estudi de les diferents variables que poden afectar a la síntesi es pot concloure quatre idees. La temperatura òptima d'injecció dels QDs de Cu<sub>2-x</sub>Se està compresa entre 180°C i 200°C i sembla que una temperatura de reacció inferior a aquesta, disminueix l'agregació dels materials. El tensioactiu és un paràmetre molt important, ja que manté les NPs en suspensió i desfavoreix la seva agregació. S'ha observat que els millors tensioactius per aquest tipus de síntesi són la DDA i l'OLAc, però és molt important la quantitat que se n'hi afegeix, ja que un excés de tensioactiu pot induir a fenòmens de maduració d'Ostwald.

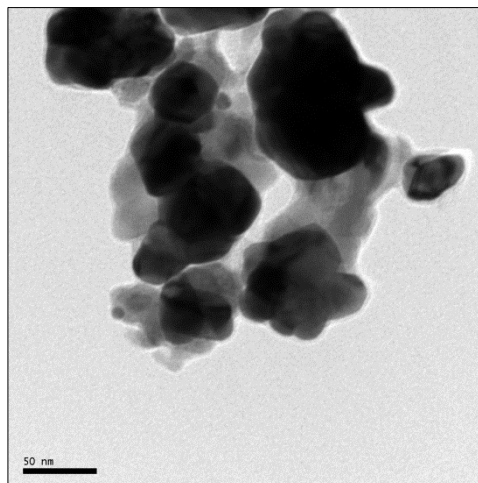


Figura 34: Imatge MET de la mostra Au-CuSe7.

Seguint amb la idea d'aconseguir un material híbrid amb or i un semiconductor que absorbeixi en la zona de l'infraroig s'ha intentat amb un altre semiconductor que absorbeixi en aquesta regió: el seleniür de plata,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

### Dímers d'Au- $\text{Ag}_2\text{Se}$

L' $\text{Ag}_2\text{Se}$ , a diferència de tots els altres semiconductors de partida, no s'ha obtingut pel

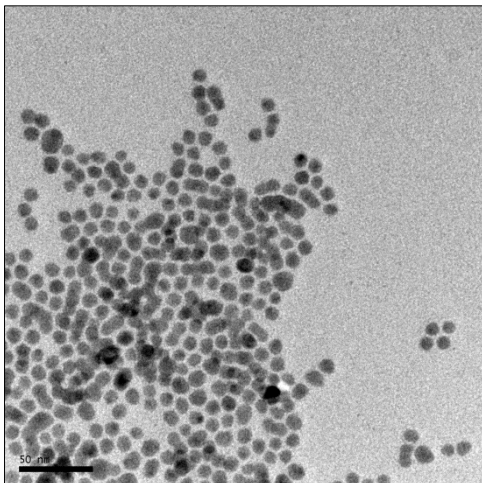


Figura 35: Imatge MET dels QDs de  $\text{Ag}_2\text{Se}$

mètode *hot injection*; sinó per intercanvi catiònic a partir dels QDs de CdSe de 7 nm. S'ha seguit el protocol de síntesi publicat per Robinson i col·laboradors<sup>47</sup> degut a la seva senzillesa, simplement consisteix en afegir una dissolució estoc de plata a la dissolució de QDs de CdSe, i rapidesa ja que el canvi de color que indica l'obtenció dels QDs d' $\text{Ag}_2\text{Se}$  és immediat. Aquest material s'ha caracteritzat morfològicament per MET, estructuralment per DRX i òpticament per espectroscòpia UV-Vis-NIR.

En les imatges MET (Figura 35) s'observa que la majoria de les NPs d' $\text{Ag}_2\text{Se}$  són esfèriques amb un diàmetre de 13 nm aproximadament, tot i que també se'n poden observar algunes d'allargades.

El seu espectre d'absorció UV-Vis-NIR (Figura 36) no mostra cap banda clara d'absorció, simplement un decreixement de la intensitat al llarg de tot el rang del visible i part de l'infraroig. Tanmateix, aquest perfil d'absorció és l'esperat per aquest material, ja que a la bibliografia ha estat reportat en diverses ocasions<sup>33,48</sup>. A més, tampoc presenta cap tipus d'emissió. Tal i com s'ha comentat en la introducció, la fluorescència pot ésser suprimida depenent de la mida, la forma i el tipus de síntesi dels QDs d' $\text{Ag}_2\text{Se}$ <sup>34,35</sup>.

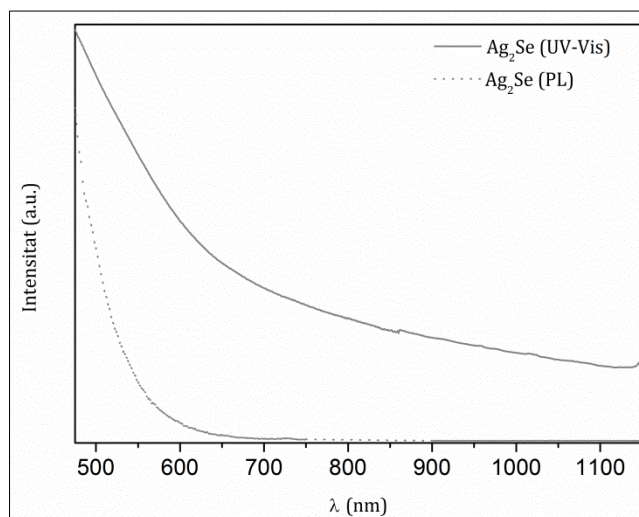


Figura 36: Espectre d'absorció i fotoluminiscència UV-Vis-NIR dels QDs d' $\text{Ag}_2\text{Se}$  dispersats en tetracloroetilè (PCE).

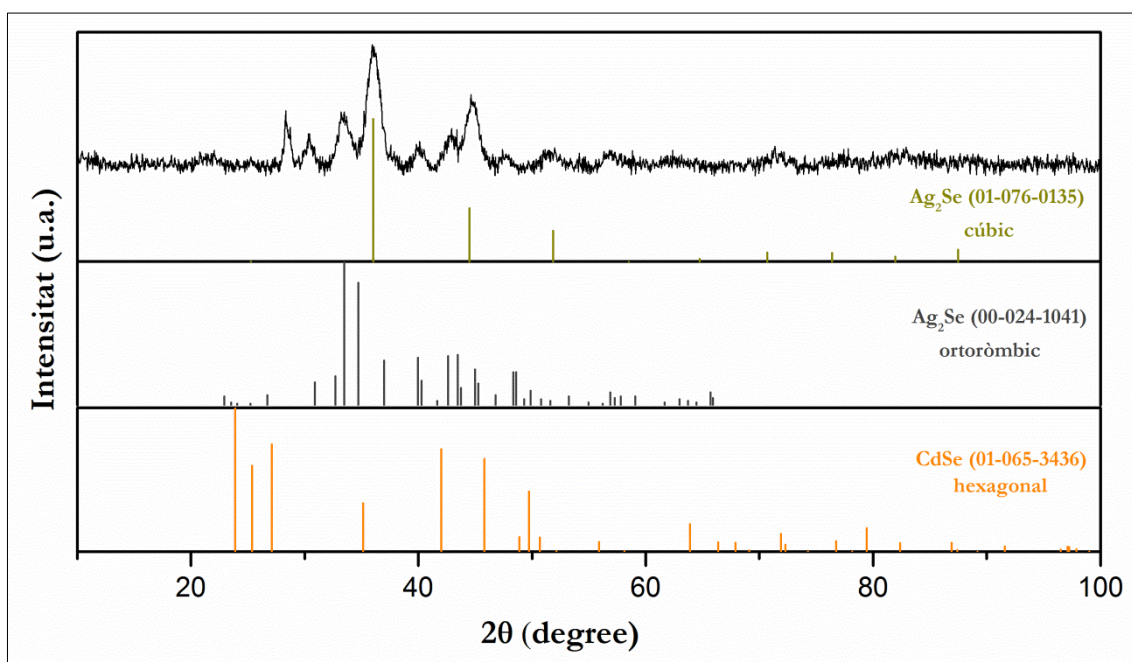


Figura 37: Diagrama de DRX dels QDs d'Ag<sub>2</sub>Se i del Ag<sub>2</sub>Se cúbic i ortoròmbic i del CdSe cúbic de referència.

La caracterització estructural per DRX (Figura 37) posa de manifest la presència de més d'una fase d'Ag<sub>2</sub>Se en la mostra obtinguda. Per un costat, la fase cúbica d'Ag<sub>2</sub>Se queda totalment confirmada, però no acaba de justificar tots els pics. Per l'altre, sembla que una fase ortoròmbica justifica bastant bé la resta de pics intensos del diagrama. Així és que es pot dir que la mostra obtinguda està formada per una mescla de dues fases d'Ag<sub>2</sub>Se, una de cúbica i una d'ortoròmbica. En la majoria de síntesis directes de NPs d'Ag<sub>2</sub>Se descrites en la bibliografia el material cristal·litza en la fase ortoròmbica<sup>33,34</sup>, el que és d'esperar ja que és la més estable a temperatura ambient. Tanmateix els QDs obtinguts en aquest treball mitjançant una reacció d'intercanvi catiònic a partir de QDs de CdSe amb estructura hexagonal mostra una coexistència de les dues fases. El motiu de la presència de la fase cúbica, més estable a alta temperatura, es desconeix pel moment i serà objecte d'estudis posteriors. Addicionalment, amb aquest espectre es confirma que l'intercanvi catiònic ha estat total, ja que no s'observa cap pic corresponent al CdSe de partida.

Vist que en el cas de les nanoestructures d'Au-Cu<sub>2-x</sub>Se la síntesi pel mètode *hot injection* no ha donat resultats massa reproduïbles, en aquest cas s'ha intentat un mètode de síntesi diferent: el creixement d'Au sobre els QDs d'Ag<sub>2</sub>Se a temperatura ambient de forma anàloga a la descrita per Banin i col·laboradors, en la qual van afavorir el creixement de l'Au sobre nanoestructures de calcogenurs de cadmi<sup>23</sup>. S'ha escollit aquest mètode per la seva simplicitat ja que només consisteix en afegir una solució precursora d'Au(III) en la dissolució de QDs d'Ag<sub>2</sub>Se i deixar-ho reaccionar durant un temps concret amb agitació a temperatura ambient. És important destacar que en la dissolució d'Au(III) precursora són imprescindibles dos components: el bromur de tetraoctilamoní (TOAB) que actua com a tensioactiu i com a agent de

transferència de fase, és a dir, que permet la dissolució de la sal precursora d'Au en el dissolvent orgànic, en aquest cas, toluè; i la DDA que també actua com a tensioactiu, però que a més a més, actua com a agent reductor de l'ió Au(III).

Les primeres síntesis que s'han dut a terme han servit per controlar la quantitat d'Au(III) necessària per obtenir una mostra més o menys monodispersa, és a dir, que no hi haguessin QDs sense punta d'Au o bé agregats d'Au a causa de l'excés del material. S'ha observat que la quantitat ideal per sintetitzar una bona mostra és afegir 7.3  $\mu\text{mol}$  d'Au(III) per cada 1  $\mu\text{mol}$  de QDs d'Ag<sub>2</sub>Se.

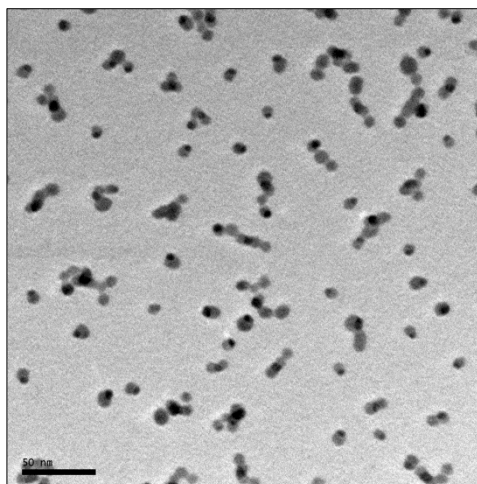


Figura 38: Imatge MET de la mostra d'Au-AgSe1

En la mostra obtinguda a partir de la quantitat d'Au(III) òptima, mostra Au-AgSe1, s'han obtingut nanoestructures en forma de dímer, suposadament d'Au-Ag<sub>2</sub>Se, tal i com es pot observar en la Figura 38.

Per tal de confirmar la composició de la mostra s'ha dut a terme la caracterització per DRX. En el diagrama enregistrat (Figura 39) es poden observar els pics corresponents a l'Au, tot i que són bastant petits. Els pics de l'Ag<sub>2</sub>Se pràcticament no s'observen,

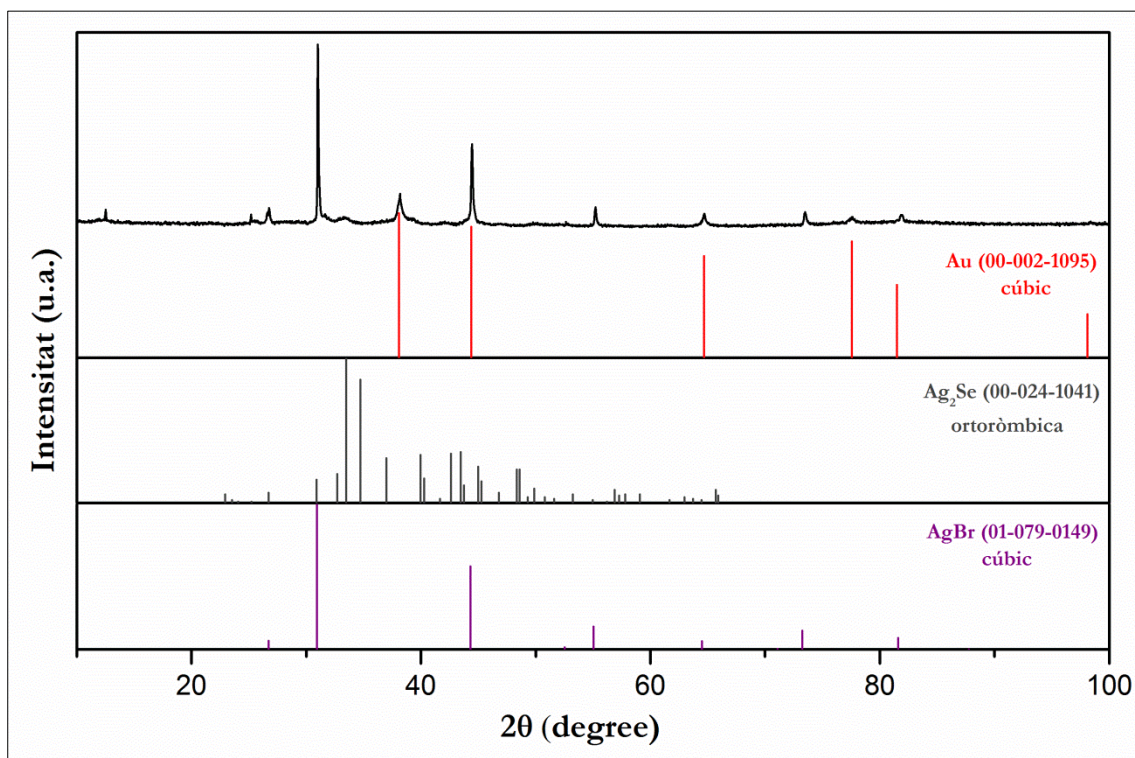


Figura 39: Diagrama de DRX de la mostra d'Au-AgSe1 i de l'Au, l'Ag<sub>2</sub>Se i l'AgBr de referència.

probablement degut a la poca intensitat i l'amplada d'aquests. A més, s'observen clarament uns pics molt intensos corresponents a una fase d'AgBr. Sembla que l'ió Ag(I), en presència dels ions bromur d'un dels tensioactius, el TOAB, ha precipitat en forma d'AgBr, degut a la seva poca solubilitat.

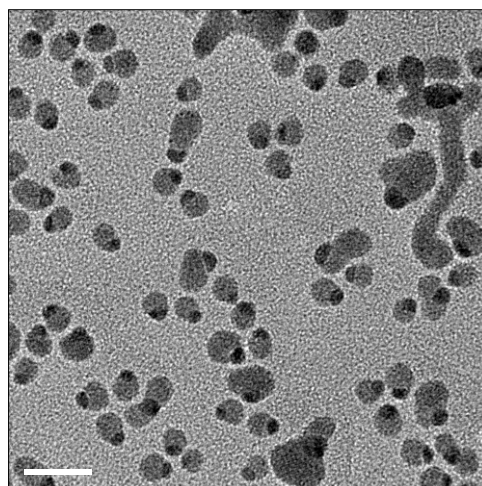


Figura 40: Imatge MET de la mostra d'Au-AgSe.

Amb l'objectiu d'intentar evitar la presència d'AgBr, en la mostra Au-AgSe<sub>2</sub> s'ha utilitzat oleilamina, un tensioactiu sense bromur, per a la dissolució d'Au(III). En aquest cas només és necessari un tensioactiu, ja que l'oleilamina pot dur a terme les dues funcions, la d'agent de transferència de fase i la d'agent reductor.

En les imatges MET de la mostra s'hi poden observar unes nanoestructures molt similars a les de la primera mostra (Figura 40)

En el diagrama de DRX enregistrat (Figura 41) s'observa com en aquest cas no hi ha AgBr, però en canvi hi ha AgCl. Sembla que en aquesta ocasió els ions Ag(I) han precipitat amb la presència dels clorurs del medi provinents de la sal d'Au(III) utilitzada com a precursor. Els pics corresponents a l'Au i l'Ag<sub>2</sub>Se quasi no s'observen perquè són

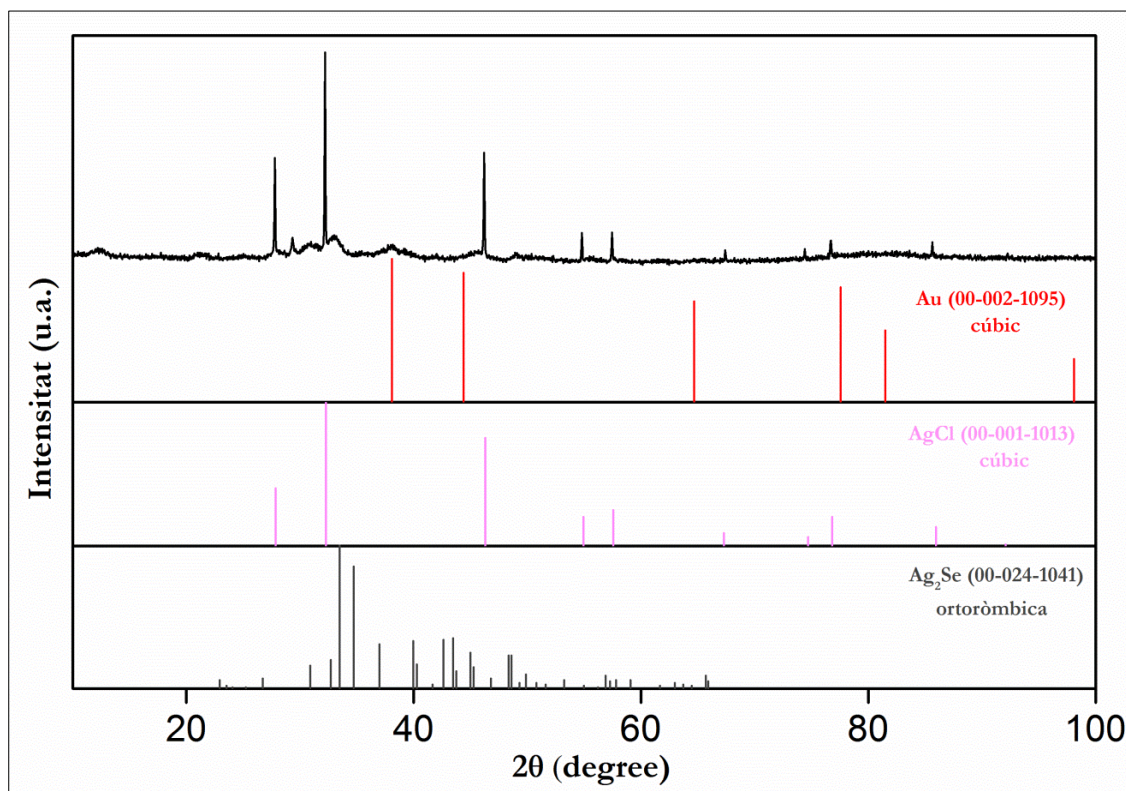


Figura 41: Diagrama de DRX de la mostra d'Au-AgSe<sub>2</sub> i de l'Au, l'AgCl i l'Ag<sub>2</sub>Se ortoròmbic de referència.

poc intensos i amples.

Tant els pics de l'AgBr com els de l'AgCl són molt intensos i estrets. Aquest fet fa pensar que aquests productes que impurifiquen la mostra no estan nanoestructurats<sup>43</sup> i no corresponen per tant, a les NPs que s'observen al MET. Tot i que, tal com s'ha comentat anteriorment, els pics de l'Au i l'Ag<sub>2</sub>Se no s'observen clarament, el color de la mostra (marró fosc) i la diferenciació de dominis en les imatges MET porta a pensar que realment els dímers estan formats pels materials desitjats.

Amb la finalitat de comprovar-ho s'ha caracteritzat la mostra per MET d'alta resolució. En l'anàlisi de les imatges (Figura 42) s'han obtingut, igual que en els altres casos, les distàncies interplanars. Les distàncies obtingudes en el domini fosc són de 2.3-2.4 Å i es poden associar a la família de plans [111] de l'Au. En el domini més clar, s'hi han mesurat diverses distàncies, que van des de 2.6 Å fins a 7.1 Å. Aquestes distàncies, sobretot les més grans, només poden ser degudes a la presència d'Ag<sub>2</sub>Se, ja que la màxima distància entre plans de l'AgCl és 3.2 Å, corresponent a la família [111] (referència 00-001-1013). En canvi les famílies de plans [011], [100] i [110] de l'Ag<sub>2</sub>Se presenten distàncies de 7.9 Å, 7.1 Å i 5.2 Å respectivament.

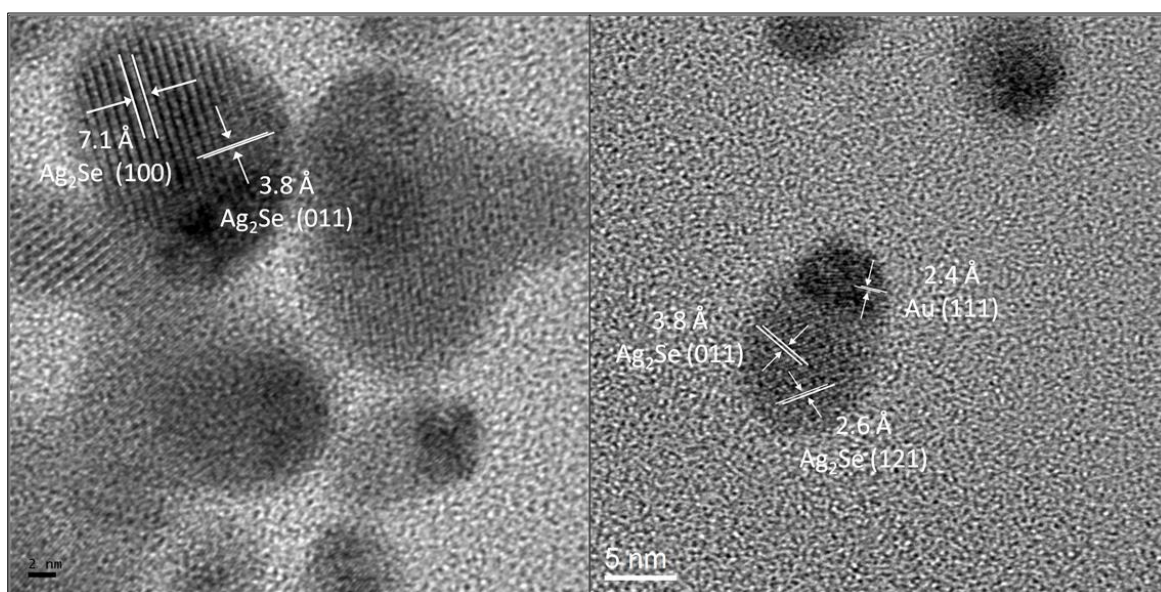


Figura 42: Imatges MET d'alta resolució dels dímers de la mostra d'Au-AgSe amb la indexació dels plans cristal·lins i les distàncies entre aquests.

Adicionalment, s'ha dut a terme una microanàlisi química per fluorescència de raigs X per energia dispersiva (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) per confirmar la presència de plata i seleni en la mostra. En l'espectre EDX enregistrat per una zona de la mostra equivalent a la de la Figura 40 (Figura 43) s'aprecien clarament els pics del Cu i el C (components principals de la reixeta on es diposita la mostra), l'Au, el Se i l'Ag. En la Taula 3 es recullen els valors dels raigs X característics de cada element detectat en l'EDX. Per tant, es pot confirmar la presència en una mateixa zona dels tres elements.

A més, cal destacar que no s'ha detectat la presència de clor, això indica que no està present en els dímers.

Probablement, l'AgCl, tal i com s'ha comentat, es troba en forma microscòpica en la dissolució i no s'observa al MET, no obstant, el cristall, al ser més gran, difracta millor i es pot detectar a la DRX.

Taula 3: Valors dels raig X característics de cada element detectat en EDX

Element	K <sub>α</sub>	K <sub>β</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>β</sub>	M <sub>α</sub>	M <sub>Z1</sub>
Cu	8.05	8.90	0.92	-	-	-
C	0.28	-	-	-	-	-
Au	-	-	9.70	11.6	2.12	1.65
Ag	-	-	2.98	3.15	-	-
Se	11.21	-	1.38	-	-	-

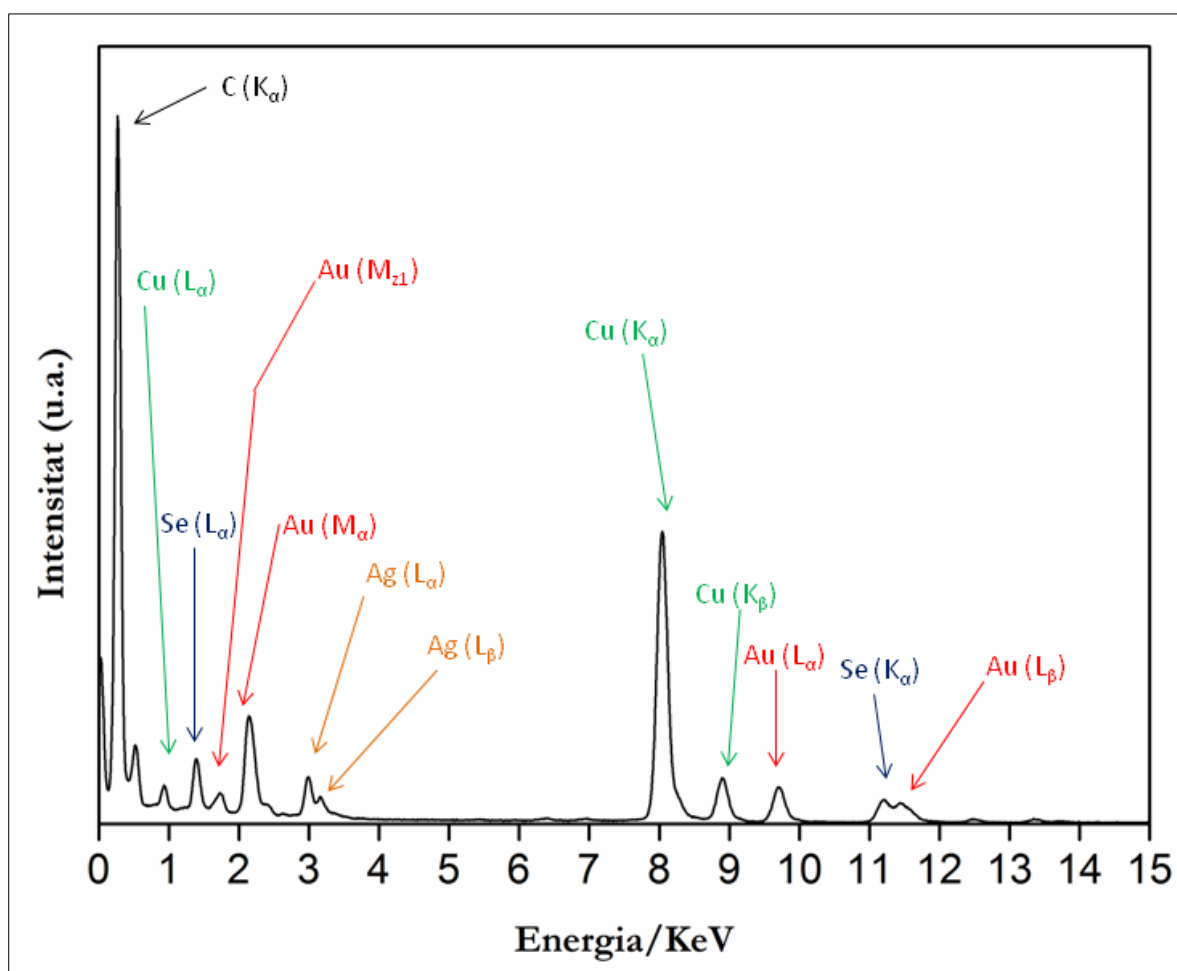


Figura 43: Espectre d'EDX de la mostra d'Au-AgSe2.

Finalment, la mostra s'ha caracteritzat òpticament per espectroscòpia d'absorció UV-Vis-NIR. En l'espectre (Figura 44) simplement s'observa un decreixement de la intensitat a mesura que augmenta la longitud d'ona. Aquest tipus d'espectre és normal, ja que el semiconductor, tal i com s'ha observat anteriorment, no presenta

una banda excitònica clara. Els plasmó de l'au tampoc s'observa. Aquest fet pot ser degut a dos factors. Per un costat al solapament d'aquesta banda amb el creixement d'intensitat característic de l'Ag<sub>2</sub>Se. Per l'altre a la desaparició d'aquesta banda a l'arribar a una mida de partícula d'au crítica<sup>49</sup>.

Resumint, en aquest apartat s'ha

establert un mètode per a la síntesi de dímers d'au-Ag<sub>2</sub>Se senzill i

reproduïble. Cal tenir present però que aquest mètode dona lloc a la precipitació de sals de plata i que serà necessari eliminar aquestes impureses per a poder realitzar futurs estudis d'aquest nou material. El més convenient seria utilitzar un precursor d'or que no contingui ions halur o dur a terme una segona neteja de la mostra amb algun dissolvent o complexant capaç d'eliminar aquestes sals.

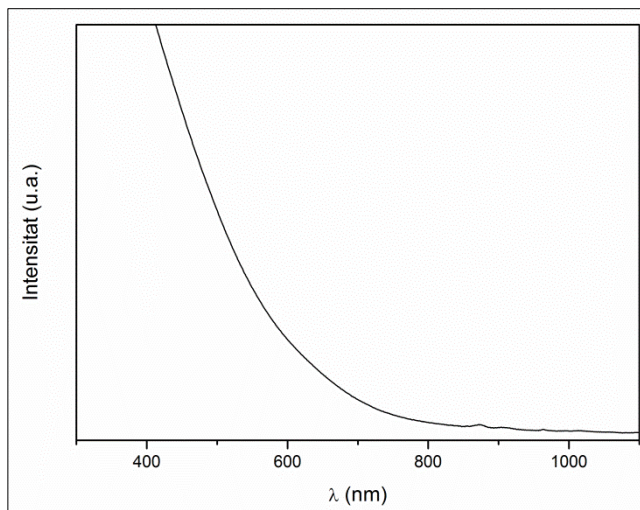


Figura 44: Espectre d'absorció UV-Vis-NIR de la mostra Au-Ag<sub>2</sub>Se.



## PART EXPERIMENTAL

**Reactius:** Òxid de cadmi (CdO; Strem Chemicals, 99%), clorur de coure (I) (CuCl; Strem Chemicals, 99.999%-Cu), clorur d'or (III) trihidratat ( $\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), nitrat de plata ( $\text{AgNO}_3$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), seleni en pols (Se; Strem Chemicals, 99.99%), tel·luri en pols (Te; Strem Chemicals, 99.999%), àcid n-octadecilfosfònic (ODPA; Polycarbon Industries), trioctilfosfina (TOP; Strem Chemicals, 97%), oleilamina (OLAm; Sigma-Aldrich, 70%), dodecilamina (DDA; Sigma Aldrich, 98%), octilamina (OctAm, Sigma-Aldrich, 99%), àcid oleic (OLAc, Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), òxid de trioctilfosfina (TOPO; Strem Chemicals, 99%), bromur de tetraoctilamoní (TOAB, Sigma Aldrich, 98%), 1- octadecè (ODE; Sigma-Aldrich, 90%), toluè (Sigma-Aldrich, 99.9%), metanol (MeOH; Sigma-Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ), isopropanol (i-PrOH; Sigma-Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ), tetracloroetilè (PCE, Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ).

**Nanopartícules de CdSe<sup>50</sup>:** En un matràs de tres boques de 25 mL connectat a la línia Schlenk s'hi posen 60 mg (0.47 mmol) de CdO, 280 mg (0.84 mmol) d'ODPA i 3 g de TOPO i es desgasen sota buit durant 2 hores a 150°C. Seguidament, i sota atmosfera de  $\text{N}_2$ , s'augmenta la temperatura fins a 370°C. Quan la solució està vora 300°C s'injecten 1.5 g (4mmol) de TOP i un cop assoleix els 370°C, una dissolució de 58 mg (0.73 mmol) de Se en 360 mg de TOP. Es deixa reaccionar durant un temps controlat (15 segons en les NPs de 3-4 nm o 10 minuts en les de 7 nm) i es deixa refredar fins a temperatura ambient. Quan la temperatura hagi descendit fins a 100°C s'injecten 5 mL de toluè per evitar que solidifiqui. Finalment s'extreu la dissolució resultant amb una xeringa i es transvasa en un vial tancat sota  $\text{N}_2$ , es porta la mostra a la caixa de guants i es renta. Els rentats de totes les NPs sintetitzades en aquesta recerca es duran a terme de la mateixa forma, però depenent de la síntesi variarà el nombre de rentats i dissolvents utilitzats. Quan tenim la solució obtinguda en un vial s'hi afegeix un volum petit (d'uns mil·lilitres, depenent de la quantitat de mostra que s'hagi obtingut) de dissolvent polar (MeOH o i-PrOH) i es mescla, de manera que s'observarà com les NPs es desestabilitzen amb la presència del dissolvent polar i precipiten. Seguidament es centrifuga la suspensió durant tres minuts a 6500 rpm i es descarta el líquid sobrenedant. El precipitat obtingut es redispersa en un dissolvent apolar (normalment toluè). Aquest procés es repeteix tantes vegades com es cregui convenient. En aquesta síntesi es duen a terme tres rentades de la mostra per precipitació amb MeOH i redispersió en toluè.

**Nanopartícules de CdTe:** [Ref.50] Es duu a terme una síntesi idèntica a la de les NPs de CdSe, però substituïnt el Se per Te (93.4 mg, 0.47mmol).

**Nanopartícules de  $Cu_{2-x}Se$ :** Mètode adaptat del descrit per Kriegel i col·laboradors en [Ref.27]. En un matràs de tres boques de 50 mL connectat a la línia Schlenk es desgasen sota buit durant 1 hora a 120°C 124 mg (1.6 mmol) de Se, 6 mL (18.2 mmol) d'OLAm i 9 mL d'ODE. A continuació, i sota  $N_2$ , s'augmenta la temperatura fins a 180°C. Quan s'assoleix la temperatura s'injecta una dissolució de 129 mg (1.3 mmol) de CuCl en 3 mL d'ODE i 2.6 mL d'OLAm (7.9 mmol). Quan la dissolució inicialment groga s'enfosqueix, s'atura la calefacció, es deixa refredar el matràs, s'extreu la solució amb una xeringa i es transvasa en un vial tancat sota  $N_2$ . Dins la caixa de guants, es renta la mostra tres vegades per precipitació amb i-PrOH i redispersió en toluè.

**Nanopartícules de  $Ag_2Se$ :** Adaptació del mètode usat per Robinson i col·laboradors en [Ref 47]. Es prepara una dissolució de NPs de CdSe (21.3  $\mu$ mol) mitjançant una dilució de la mostra de NPs de CdSe de 7 nm sintetitzada anteriorment: 50  $\mu$ L (0.001 mmol) de la mostra de NPs CdSe inicial en 950  $\mu$ L de toluè. Seguidament s'hi afegeixen 280  $\mu$ L d'una dissolució estoc de plata preparada dissolent 63 mg (0.37 mmol) de  $AgNO_3$  en 3.5 mL de MeOH. Aquest procediment es duu a terme a baixa temperatura, de manera que s'han de refredar les mostres amb antelació, es pot fer a la nevera o amb un bany de gel. Es renta la solució resultant una vegada amb metanol i es redispersa en toluè. Les mostres es poden guardar a temperatura ambient, però han d'estar tapades amb paper d'alumini per resguardar-les de la llum.

**Nanopartícules d'Au:** Procediment adaptat del descrit per Yu i col·laboradors en [Ref. 24]. En un matràs de tres boques de 100 mL connectat a la línia Schlenk s'addicionen 2.2 mL (7 mmol) d'OLAc, 2.2 mL (6.7 mmol) d'OLAm i 30 mL d'ODE, es purga el sistema tres vegades, es desgasen el sistema sota  $N_2$  durant 20 minuts a 120°C i seguidament s'injecta una solució de 60 mg (0.2 mmol) d' $AuCl_3 \cdot 3H_2O$  en 750  $\mu$ L d'OLAm i 7.5 mL d'ODE. S'augmenta la temperatura fins a 150°C i es deixa reaccionar durant 30 minuts. Un cop transcorregut aquest temps es deixa refredar la dissolució, es renta una vegada per precipitació amb i-PrOH i es redispersa en toluè.

**Nanopartícules híbrides d'Au-CdSe-CdTe:** Es mesclen 570  $\mu$ L de la dissolució de NPs d'Au (0.26  $\mu$ M), 325 mg (1.8 mmol) de DDa i 3 mL d'ODE en un matràs de 3 boques de 25 mL connectat a la línia Schlenk i es desgasen durant 1 hora sota buit a 120°C. A continuació, i sota atmosfera de  $N_2$ , s'augmenta la temperatura fins a 250°C. Un cop ha assolit aquesta temperatura s'injecta una dissolució de NPs de CdSe i es deixa reaccionar el sistema durant 1 hora, s'augmenta la temperatura lentament fins a 300°C i es manté a aquesta temperatura durant 30 minuts més. Passat aquest temps s'injecta una dissolució de NPs de CdTe i es deixa reaccionar durant 15 minuts. Finalment es deixa refredar la solució fins a temperatura ambient i es renta dues vegades per precipitació amb volums equivalents d'i-PrOH i es redispersa en toluè. Les dissolucions de nanopartícules de semiconductors que s'injecten es preparen dins de la caixa de guants seguint sempre el mateix procediment. Es mesura el volum de mostra de NPs

desitjat i es posa en un vial, s'hi afegeix una petita quantitat de MeOH per desestabilitzar les NPs i es centrifuga, es descarta el líquid sobrenedant i es redispersa el sòlid amb el dissolvent adequat. En aquest cas, es prepara una dissolució CdSe amb 90  $\mu\text{L}$  de la mostra de NPs de CdSe (61.4  $\mu\text{M}$ ) en 500  $\mu\text{L}$  d'ODE i una de CdTe (220  $\mu\text{M}$ ) amb 30  $\mu\text{L}$  de la mostra de CdTe en 500  $\mu\text{L}$  d'ODE.

**Nanopartícules híbrides Au-Cu<sub>2-x</sub>Se:** En un matràs de tres boques de 25 mL connectat en una línia Schlenk s'introdueixen 275  $\mu\text{L}$  de dissolució de NPs d' Au (0.26  $\mu\text{M}$ ), 325 mg (1.8 mmol) de DDA i 3 mL d'ODE; es desgasen durant 30 minuts a 120°C sota buit i seguidament es deixen sota atmosfera de N<sub>2</sub>. Seguidament s'augmenta la temperatura fins a la temperatura d'injecció, s'hi injecta una dissolució de NPs de Cu<sub>2-x</sub>Se (300  $\mu\text{L}$  de la mostra de Cu<sub>2-x</sub>Se en 1 mL d'ODE) i es deixa reaccionar durant un temps. Finalment es deixa refredar i es renta una o dues vegades per precipitació amb i-PrOH i es redispersa en toluè.

El tipus de tensioactiu (DDA, OctAm, OLAc) i la quantitat utilitzada (Taula 4) juntament amb les temperatures d'injecció i reacció (120°C-220°C) i els temps de reacció s'han anat modificant per tal d'estudiar la seva influència en la síntesi.

Taula 4: Quantitats de tensioactiu utilitzades en les diferents síntesis de nanoestructures híbrides Au-Cu<sub>2-x</sub>Se

Quantitat tensioactiu	1.8 mmol	2.5 mmol	3.5 mmol
Dodecilamina	325 mg	464 mg	649 mg
Octilamina	298 $\mu\text{L}$	413 $\mu\text{L}$	578 $\mu\text{L}$
Àcid oleic	-	-	1115 $\mu\text{L}$

**Nanopartícules híbrides Au-Ag<sub>2</sub>Se:** En aquesta síntesi s'han seguit dos procediments diferents. Els dos procediments es basen en el creixement de l' Au a temperatura ambient. Consisteixen en afegir un volum concret de dissolució d' Au<sup>3+</sup>-amina en una dissolució de 0.001 mmol de NPs de Ag<sub>2</sub>Se. Es deixa reaccionar la mescla durant una hora amb agitació constant. A continuació es renten les mostres una vegada per precipitació amb i-PrOH i es redispersen amb toluè.

En el primer mètode es preparen dues dissolucions estoc: una d' or amb 24 mg (0.07 mmol) d' AuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O i 44 mg (0.08 mmol) de bromur de tetraoctilamoni en 5 mL de toluè i una d' amina amb 140 mg (0.8 mmol) de dodecilamina en 5 mL de toluè. En el moment de fer la reacció amb les NPs d' Ag<sub>2</sub>Se es mesclen dos volums iguals de les dues dissolucions estoc per obtenir una sola dissolució Au-amina.

En el segon mètode, en canvi, es prepara una sola dissolució d' or amb 15 mg (0.04 mmol) d' AuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O i 200  $\mu\text{L}$  (0.6 mmol) d' oleilamina en 2 mL d' octadecè. És important preparar la dissolució just en el moment de fer la reacció perquè l' Au(III) en presència d' amina a temperatura ambient es redueix ràpidament.

S'han utilitzat diferents volums de dissolució Au-amina per poder estudiar l'efecte de la quantitat en aquest tipus de síntesis. (Taula 5)

Taula 5: Volums de dissolució or-amina utilitzats en les diferents síntesis de nanoestructures híbrides Au-Ag<sub>2</sub>Se

Quantitat d'Au <sup>3+</sup>	2.5 μmol	4.9 μmol	7.3 μmol	9.8 μmol
Mètode 1	-	400 μL	600 μL	800 μL
Mètode 2	130 μL	260 μL	385 μL	-

**Caracterització:** Les mostres obtingudes s'han caracteritzat mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (MET), espectroscòpia d'absorció i fluorescència UV-Vis-NIR i difracció de raig X.

Les mostres per a microscòpia electrònica de transmissió han estat preparades per deposició de la mostra en dissolució o suspensió de toluè sobre reixetes de coure amb film de carboni amb un enreixat de 300 mesh. Les reixetes s'han introduït a la columna del microscopi una vegada evaporat el dissolvent. Les imatges MET de baixa resolució han estat enregistrades en un microscopi Hitachi (model H-800-MT) que opera a 200 kV amb un detector X-ray Silicon Drift Chamber (Bruker, resolució 133 eV). L'adquisició de les imatges s'ha realitzat amb una càmera Gatan (model Bioscan). Les imatges MET d'alta resolució han estat enregistrades en un microscopi JEOL JEM 2100 (LaB<sub>6</sub>) que opera a 200 kV amb un detector de Si(Li) amb una àrea activa de 30 mm<sup>2</sup> i una finestra ATW2. L'adquisició de les imatges s'ha realitzat amb una càmera Gatan (model Orius). L'anàlisi de totes les imatges s'ha dut a terme amb el programa informàtic Digital Micrograph versió 1.82.80.

Les mostres per a microanàlisis per EDX s'han preparat igual que les de MET. Les mesures s'han dut a terme en modalitat escombratge (Scanning Transmission Electron Microscopy, (STEM)) amb una grandària de focus de 10-15 nm i un corrent de feix de 15 μA. Els espectres s'han recollit utilitzant una anàlisi per àrea seleccionada amb un temps d'adquisició de 200 s. L'anàlisi de dades s'ha realitzat mitjançant el programa informàtic Quantax SPIRIT 1.8.2 (Röntec).

Les mostres per a espectroscòpia d'absorció han estat precipitades i redispersades en tetracloroetilè perquè aquest dissolvent no absorbeix en la zona de l'infraroig proper. Els espectres d'absorció s'han enregistrat en un equip DA.3 amb un detector de InSb, un divisor de feix de quars i una font de quars. L'equip tenia una obertura de 0.5 mm i una resolució de 4 cm<sup>-1</sup>.

Les mostres per a espectroscòpia de fluorescència han estat precipitades i redispersades en toluè. Els espectres han estat enregistrats en un fluorímetre NanoLog Horiba Jobin Yvon comandat per un software FluorEssence v.3.5.

Les mostres per a difracció de raigs X en pols han estat precipitades, redispersades en cloroform i dipositades en el porta-mostres deixant evaporar totalment el dissolvent. Els diagrames de difracció de raigs X s'han enregistrat en un difractòmetre per a mostres en pols *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1* de geometria  $\theta/2\theta$  de 240 mm de radi *Brag-Brentano*. S'ha utilitzat la radiació  $\lambda=1.5406\text{\AA}$  de la  $K_{\alpha 1}$  del Cu i s'ha treballat a una potència de 45 kV-40 mA. El detector era un *X'Ceerator* amb una longitud activa de  $2.122^\circ$ . S'ha dut a terme un escaneig  $\theta/2\theta$  de  $4$  a  $100^\circ 2\theta$  amb increments de  $0.017^\circ$  i amb un temps de 100 a 50 segons per cada mesura. Els diagrames s'han analitzat mitjançant el programa informàtic *X'Pert HighScore Plus*.

Les mostres per a ICP-AES s'han preparat a partir de 50  $\mu\text{L}$  de les dissolucions analitzades. Aquestes mostres han estat precipitades amb MeOH en un vial de 15 mL. S'ha descartat el líquid sobrenedat i el precipitat s'ha redispersat amb cloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) i s'ha deixat assecar completament en el forn a  $90^\circ\text{C}$ . Seguidament s'hi han afegit 2.5 mL d'aigua regia i 0.7 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , s'ha segellat el vial i s'ha deixat digerir la mostra durant 48 hores a  $90^\circ\text{C}$ , fins a la seva completa dissolució. A continuació es transfereix la solució en un matràs aforat de 25 mL i es dilueix amb aigua milli-Q. Finalment, les mostres s'han diluït 5 vegades més abans de la seva quantificació. La determinació de la composició i la concentració de les mostres s'ha utilitzat un espectròmetre Optima 3200 RL Perkin Elmer.



## CONCLUSIONS

Primerament, es pot concloure que els materials nanoestructurats simples d'Au i diferents semiconductors (CdSe, CdTe,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  i  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) han estat sintetitzats i caracteritzats amb èxit. Són mostres monodisperses i que presenten les propietats característiques de cada material.

S'han sintetitzat tres tipus de nanoestructures híbrides. Per un costat, combinant dos semiconductors en el mateix material s'han obtingut unes nanoestructures en forma de flors d'Au-CdSe-CdTe. Per l'altre, amb semiconductors que absorbeixen en l'infraroig s'han obtingut dos tipus de dímers, uns d'Au- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  i uns altres d'Au- $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Les nanoflors d'Au-CdSe-CdTe s'han sintetitzat seguint el procediment estudiat anteriorment en el grup. Aquest material no presenta fluorescència a causa de la desactivació dels fenòmens de recombinació, però sí una banda d'absorció ampla que abasta tota la regió del visible.

La síntesi dels dímers d'Au- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  s'ha dut a terme seguint un procediment molt semblant al de les nanoflors. En aquest cas però, és poc reproducible. Tractant-se d'un material nou s'han estudiat els diferents paràmetres o condicions de síntesi que afecten a la formació de les NPs desitjades. La temperatura d'injecció òptima està entre els 180-200°C per afavorir la disgregació dels QDs i la temperatura de reacció, per tal d'evitar l'agregació, ha d'estar una mica per sota. La presència de tensioactiu és molt important en aquest tipus de processos ja que manté els compostos en dissolució i n'evita l'agregació. S'han identificat la DDA i l'OLAc com a millors tensioactius; és imprescindible, però, controlar la quantitat de tensioactiu ja que un excés pot induir a fenòmens de maduració d'Ostwald en les NPs d'Au.

La utilització de NPs com a precursors en les síntesis *hot injection* és viable, però és molt important conèixer molt bé els paràmetres que afecten la síntesi per poder afavorir una bona disgregació del material i posterior recristal·lització d'aquest. En aquest sentit és important identificar la temperatura òptima d'injecció i reacció i la quantitat de tensioactiu que varien segons el material semiconductor que s'injecta.

Els dímers d'Au- $\text{Ag}_2\text{Se}$  s'han obtingut per un mètode totalment diferent que involucra la nucleació heterogènia de l'Au a temperatura ambient sobre els QDs d' $\text{Ag}_2\text{Se}$ . El mètode és molt més ràpid i senzill però la mostra s'obté impurificada amb sals de plata. Les nanoestructures dimèriques obtingues no contenen aquestes sals de plata, però de tota manera, la seva eliminació és important per a poder realitzar més estudis del material.

Els tres materials han estat caracteritzats morfològicament per MET, estructuralment per DRX i òpticament per espectroscòpia d'absorció i fluorescència UV-Vis-NIR. Aquesta caracterització ha confirmat l'obtenció dels materials desitjats en els tres casos.

En un futur, seria convenient seguir amb aquesta línia d'investigació ja que els materials híbrids or-semiconductor, tal i com s'ha comentat al llarg del treball, són de gran interès degut a la potencial millora de la separació de càrregues i de l'augment del rang d'absorbiment que presenten. Un millor estudi de la síntesi dels dímers d'Au-Cu<sub>2</sub>-<sub>x</sub>Se és molt important per a poder obtenir un procediment reproduïble i que pugui donar una quantitat de mostra suficient per a poder realitzar una millor caracterització del material. Pel que fa als dímers d'Au-Ag<sub>2</sub>Se s'hauria de modificar lleugerament la síntesi amb la finalitat d'obtenir un material sense impureses. Un cop optimitzades aquestes dues síntesis seria interessant el desenvolupament d'una metodologia per a la preparació de nanoestructures amb or i més d'un semiconductor, on un dels semiconductors absorbís a la zona del visible i l'altre a la de l'infraroig.



---

**BIBLIOGRAFIA**

- <sup>1</sup> Gaponik, N.; Hickey, S.G.; Dorfs, D.; Rogach, A.L.; Eychmüller, A. *Small* **2010**, 6, 1364-1378
- <sup>2</sup> Chen, G. Y.; Ohulchansky, T. Y.; Kumar, R.; Agren, H.; Prasad, P.N. *ACS Nano* **2010**, 4, 3163-3168
- <sup>3</sup> Mahmoudi, M.; Simchi, A.; Imani, M.; Milani, A.S.; Stroeve, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14470-14481
- <sup>4</sup> Hutter, E.; Fendler, J. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1685-1706
- <sup>5</sup> Smith, A.M.; Nie, S. *Accounts of chemical research* **2010**, 43, 190-200
- <sup>6</sup> Talapin, D.V.; Lee, J.L.; Kovalenko, M.V.; Shevchenko, E.V. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 389-458
- <sup>7</sup> Jung, H.; Chung, W.; Lee, C. H.; Kim, S.H. *Applied Optics* **2013**, 52, 1992-1997
- <sup>8</sup> Mashford, B.S.; Stevenson, M.; Popovic, Z.; Hamilton, C.; Zhou, Z.; Breen, C.; Steckel, J.; Bulovic, V.; Bawendi, M.; Coe-Sullivan, S.; Kazlas, P.T. *Nature photonics* **2013**, 7, 407-412
- <sup>9</sup> Xing, G.; Liao, Y.; Wu, X.; Chakraborty, S.; Liu, X.; Yeow, E.K.L.; Chan, Y.; Sum, T.C. *ACS Nano* **2012**, 6, 10835-10844
- <sup>10</sup> Lin, C.; Wang, D.; Tu, K.; Jiang, Y.; Hsieh, M.; Chen, C.; Chen, C.; *Applied Physics Letters* **2011**, 98, 263509
- <sup>11</sup> Konstantatos, G.; Howard, I.; Fischer, A.; Hoogland, S.; Clifford, J.; Klen, E.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature* **2006**, 442, 180-183
- <sup>12</sup> Shenoudaa, A. Y.; Rashada, M.M.; Chowb, L. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 563, 11736-11751
- <sup>13</sup> Milliron, D.J.; Gur, I.; Alivisatos, A.P. *MRS Bulletin* **2005**, 30, 41-44
- <sup>14</sup> Shao, L.; Gao, Y.; Yan, F. *Sensors* **2011**, 11, 11736-11751
- <sup>15</sup> Algar, R.; Susumu, K.; Delehanty, J.B.; Medintz, I.L. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 8826-883
- <sup>16</sup> Akinfievaa, O.; Nabieva, I.; Sukhanova, A. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* **2013**, 86 1-14
- <sup>17</sup> Chua, M.; Panb, X.; Zhanga, D.; Wua, Q.; Pengc, J.; Hai, W. *Biomaterials* **2012**, 33, 7071-7083
- <sup>18</sup> Probst, C.E.; Zrazheyskiy, P.; Bagalkot, V.; Gao, X. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2013**, 65, 703-718
- <sup>19</sup> Saha, K.; Agasti, S.S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V.M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2739-2779
- <sup>20</sup> Boisselier, E.; Astruc, D. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1759-1782
- <sup>21</sup> Mayer, K.M.; Hafner, J. H. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3828-2857
- <sup>22</sup> Costi, R.; Saunders, A.E.; Banin, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4878-4897
- <sup>23</sup> Mokari, T.; Rothenberg, E.; Popov, I.; Costi, R.; Banin, U. *Science* **2004**, 304, 1787-1790
- <sup>24</sup> Yu, H.; Chen, M.; Rice, P.M.; Wang, S.X.; White, R.L.; Sun, S. *Nano Lett.* **2005**, 5, 379-381
- <sup>25</sup> Shevchenko, E.V.; Bodnarchitk, M.I.; Kovalenko, M.V.; Talapin, D.V.; Smith, R.K.; Aloni, S.; Heiss, W.; Alivisatos, A.P. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4323-4329

- <sup>26</sup> Costi, R.; Saunders, A.E.; Elmalem, E.; Salant, A.; Banin, U. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 637-641
- <sup>27</sup> Kriegel, I.; Jiang, C.; Rodríguez-Fernández, J.; Schaller, R.D.; Talapin, D.V.; da Como, E.; Feldmann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1583-1590
- <sup>28</sup> Riha, S.C.; Johnson, D.C.; Prieto, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1383-1390
- <sup>29</sup> Hessel, C.M.; Pattani, V.P.; Rasch, M.; Panthani, M.G.; Koo, B.; Tunnell, J.W.; Korgel, B.A. *Nano Lett.* **2011**, 2560-2566
- <sup>30</sup> Schoen, D.T.; Xie, C.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4116-4117
- <sup>31</sup> Jang, J.; Pan, F.; Braam, K.; Subramanian, V. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3573-3576
- <sup>32</sup> Wang, H.; Chu, W.; Wang, D.; Mao, W.; Pan, W.; Guo, Y.; Xiong, Y.; Jin, H. *Journal of Electronic Materials* **2011**, *40*, 624-628
- <sup>33</sup> Zhu, C.; Jiang, P.; Zhang, Z.; Zhu, D.; Tian, Z.; Pang, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1186-1189
- <sup>34</sup> Ge, J.; Xu, S.; Liu, L.; Li, Y. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3672-3677
- <sup>35</sup> Wang, D.; Xie, T.; Peng, Q.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4016-4022
- <sup>36</sup> Kwon, S.G.; Hydeon, T. *Small* **2011**, *7*, 2685-2702
- <sup>37</sup> Jain, P.K.; Amirav, L.; Aloni, S.; Alivisatos, A.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9997-9999
- <sup>38</sup> Li, H.; Zanella, M.; Genovese, A.; Povia, M.; Falqui, A.; Giannini, C.; Manna, L. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4964-4970
- <sup>39</sup> Figuerola, A.; van Huis, M.; Zanella, M.; Genovese, A.; Marras, S.; Falqui, A.; Zandbergen, H.W.; Cingolani, R.; Manna, L. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3028-3036
- <sup>40</sup> Carbone, L.; Jakab, A.; Khalavka, Y.; Sönnichsen, C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3710-3714
- <sup>41</sup> *Colloidal Synthesis of Hybrid Metal-Semiconductor Worm-Like Nanostructures Using Gold and Cadmium Chalcogenide Quantum Dots as Precursors*; Tesis Màster de Nanociència i Nanotecnologia de Víctor Fernández-Altable; Institut de Nanociència i Nanotecnologia de la Universitat de Barcelona (IN2UB)
- <sup>42</sup> Yu, W.W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 2854-2860
- <sup>43</sup> Klug, H.P.; Alexander, L.E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* John Wiley & Sons: New York, **1962**
- <sup>44</sup> Deka, S.; Genovese, A.; Zhang, Y.; Miszta, K.; Bertoni, G.; Krahne, R.; Giannini, C.; Manna, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8912-8914
- <sup>45</sup> Guardia, P.; Korobchevska, K.; Casu, A.; Genovese, A.; Manna, L.; Comin, A. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1045-1053
- <sup>46</sup> Gubicza, J.; Lábár, J.L.; Quynh, L.M.; Nam, N.H.; Luong, N.H. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *138*, 449-453
- <sup>47</sup> Robinson, R.D.; Sadtler, B.; Demchenko, D.O.; Erdonmez, C.K.; Wang, L.; Alivisatos, A.P. *Science* **2007**, *317*, 355-358
- <sup>48</sup> Mlambo, M.; Moloto, M.J.; Moloto, N.; Mdluli, P.S. *Materials Research Bulletin* **2013**, *48*, 2196-2200
- <sup>49</sup> Varnavski, O.; Ramakrishna, G.; Kim, J.; Lee, D.; Goodson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16-17
- <sup>50</sup> Carbone, L.; Nobile, C.; De Giorgi, M.; Della Sala, F.; Morello, G.; Pompa, P.; Hytch, M.; Snoeck, E.; Fiore, A.; Franchini, R.; Nadasan, M.; Figuerola, A.; Chiodo, L.; Kudera, S.; Cingolani, R.; Krahne, R.; Manna, L. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942-2950