

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

***PROPRIETA' SPETTROSCOPICHE DI QUANTUM DOTS A BASE DI
RAME E INDIO NELLA REGIONE OTTICA***

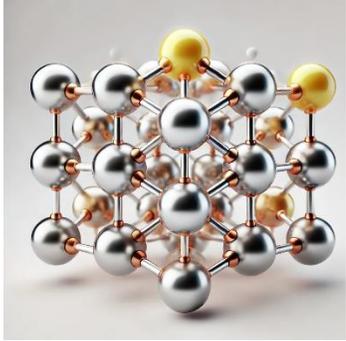
Tutor universitario: Prof. Alessandro Martucci

Tutor aziendale: Prof. Adolfo Speghini

Cotutor aziendale: Dott. Emil Milan

Laureanda: *Arta Filippini Celaj*

Padova, 22/11/2024



In questo elaborato finale verrà studiato come variano le proprietà ottiche dei QDs di CuInS_2 variando il rapporto stechiometrico tra Rame e Indio.

In particolare, sono stati preparati dei campioni a diversi rapporti molari di Rame (Cu) e indio (In), nello specifico sono stati studiati i rapporti 1:1, 1:2 e 2:1, e sono state fatte delle analisi allo spettrofotometro e al spettrofluorimetro per osservare come varia la luminescenza al variare del rapporto molare.

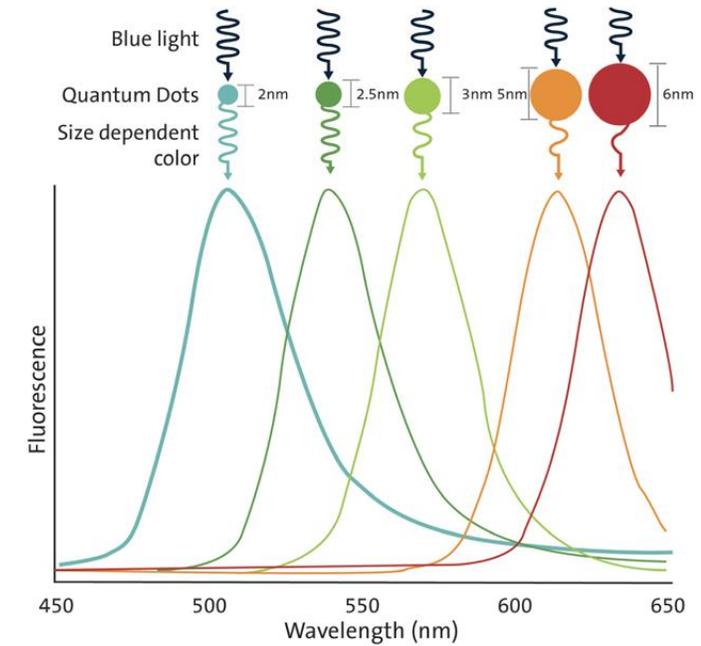
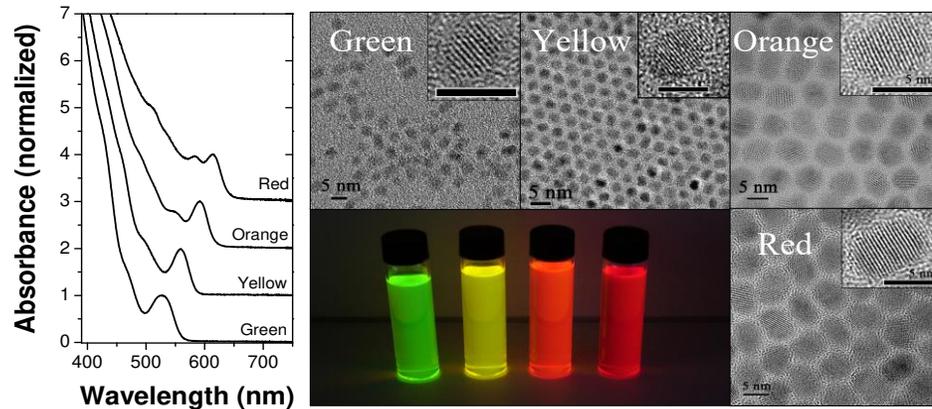


Spettrofotometro Cary 60 UV-Vis
della Agilent Technologies

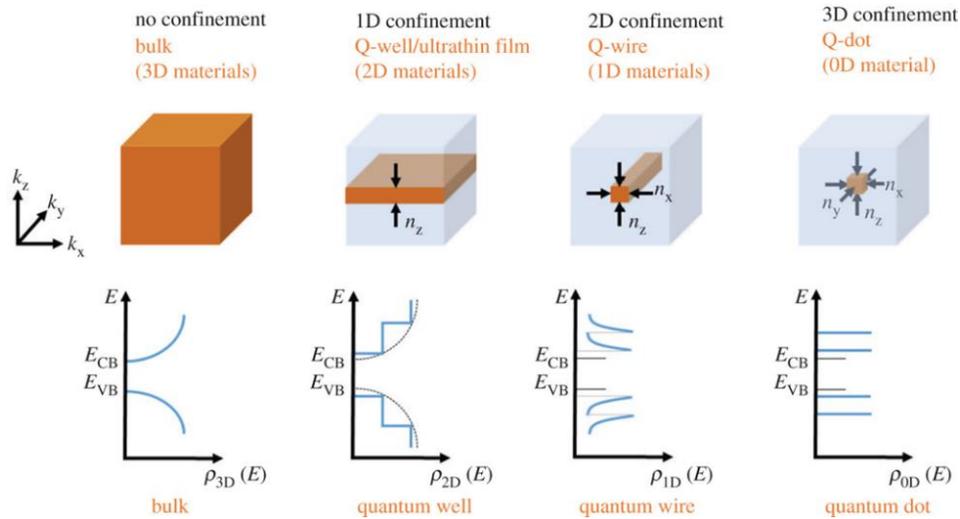


Spettrofluorimetro Jasco FP-8200.

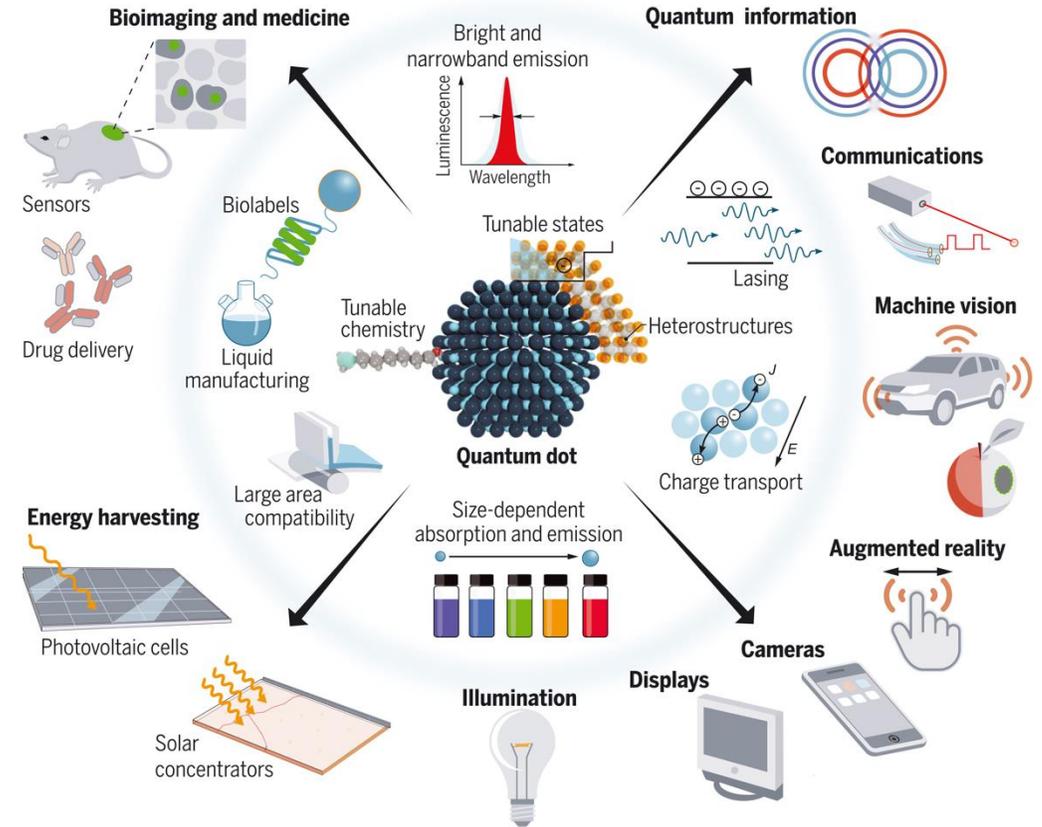
- La nanotecnologia è un ramo della scienza che si occupa dello studio e del controllo della materia su scala nanometrica.
- I nanomateriali sono materiali con almeno una dimensione su scala nanometrica (tra 1 e 100 nm).
- I punti quantici (QDs) sono nanostrutture semiconduttrici di 2-10 nm.



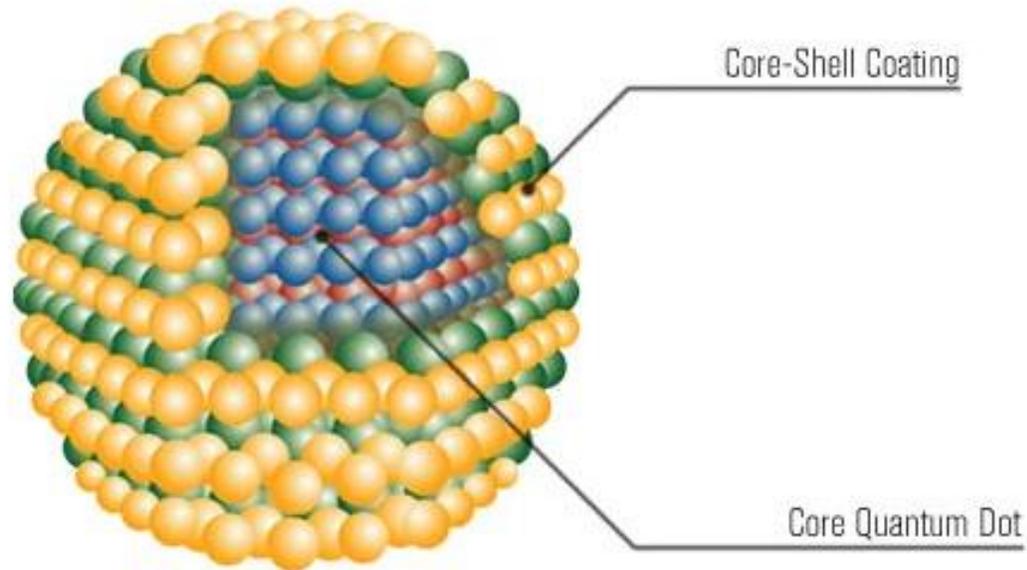
Le loro proprietà dipendono da: dimensione, forma e superficie.



- Grazie alle loro dimensioni ridotte, mostrano effetti quantistici come l'assorbimento e l'emissione di luce.
- L'effetto del confinamento quantico è fondamentale nei QDs.
- Il band gap dipende dalla dimensione del punto quantico



Applicazioni: laser, marcatori biologici, display, fotovoltaico



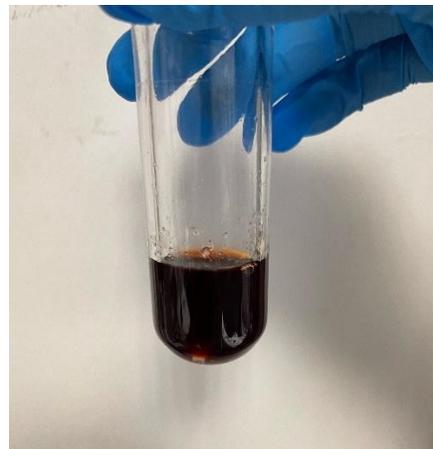
- Il core/shell dei QDs è una struttura composta costituita da nucleo (core) e uno strato esterno, il rivestimento (shell)
- Il rivestimento è fatto con materiali a band gap più ampio e questo migliora l'efficienza quantica di luminescenza
- Rende i QDs più robusti

La sintesi delle nanoparticelle $\text{CuInS}_2@ZnS$ core/shell è stata eseguita utilizzando un reattore a microonde. Sono stati preparati tre rapporti molari di precursori Cu (1:1, 1:2, 2:1).

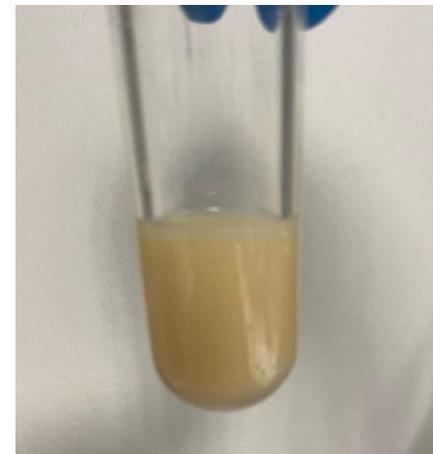
La procedura ha coinvolto:

1. *Preparazione delle soluzioni di precursori:*

- I. *Cu (Cu-DDT):* da CuI in DDT (1-dodecantiolo) con riscaldamento fino a 120°C , mantenimento per 10 minuti e raffreddamento a 55°C .
- II. *S :* DDT (1-dodecantiolo) in ODE (Ottadecene) con riscaldamento fino a 240°C , mantenimento per 10 minuti e raffreddamento a 55°C .
- III. *Zn (Zn-OAm-ODE):* da $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ in Oam (Oleilammina) e ODE (Octadecene) per la crescita della shell con riscaldamento fino a 160°C , mantenimento per 10 minuti e raffreddamento a 55°C .



Precursore di Cu

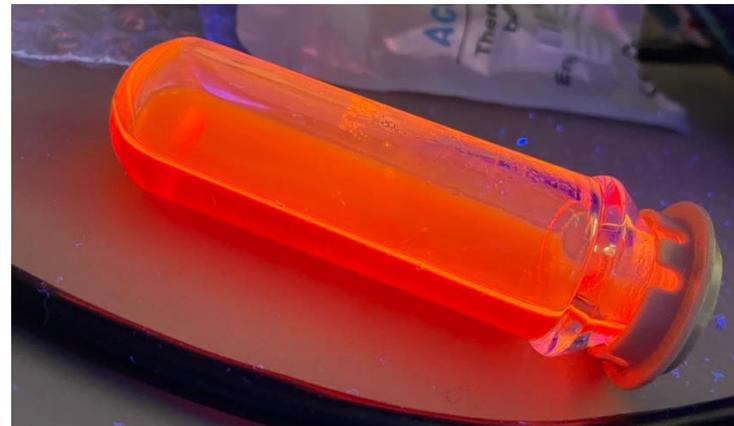


Precursore di Zn

1. **Sintesi del core:** i precursori di S (zolfo) e Cu (rame), insieme all' $\text{In}(\text{Ac})_3$ (indio acetato) vengono mescolati e trattati termicamente con un riscaldamento fino a 230°C , mantenimento per 10 minuti e raffreddamento a 55°C nel reattore per formare i core di CuInS_2 .
2. **Crescita della shell:** viene aggiunto il precursore di Zn per formare la shell di ZnS mediante riscaldamento nel reattore a 230°C , mantenimento per 10 minuti e raffreddamento a 55°C .
3. **Purificazione:** i $\text{CuInS}_2@ZnS$ core/shell QDs sono purificati tramite precipitazione con acetone ed etanolo e ridispersi in cloroformio per ulteriori analisi.



Core/shell: CuInS_2



Eccitazione con lampada UV

Le proprietà dei QDs di Rame e Indio sono state studiate utilizzando:

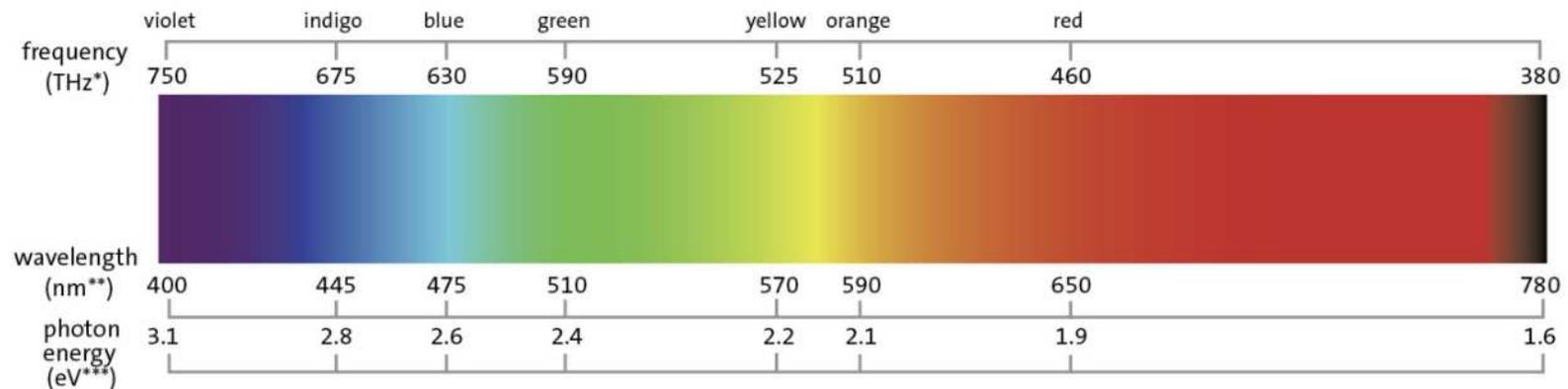
Tecniche spettroscopiche:

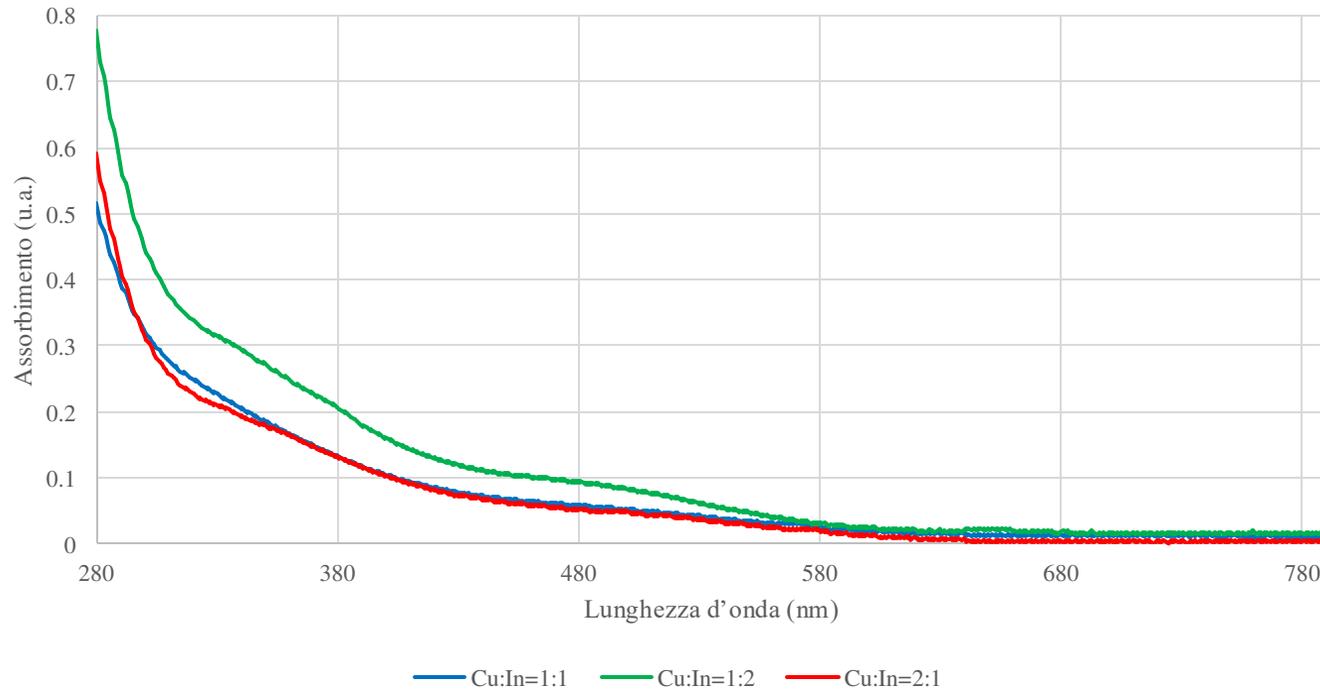
- Spettrofotometro
- Spettrofluorimetro

Analisi strutturali:

- Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)
- Diffrazione a raggi X (XRD)

Light, the visible spectrum





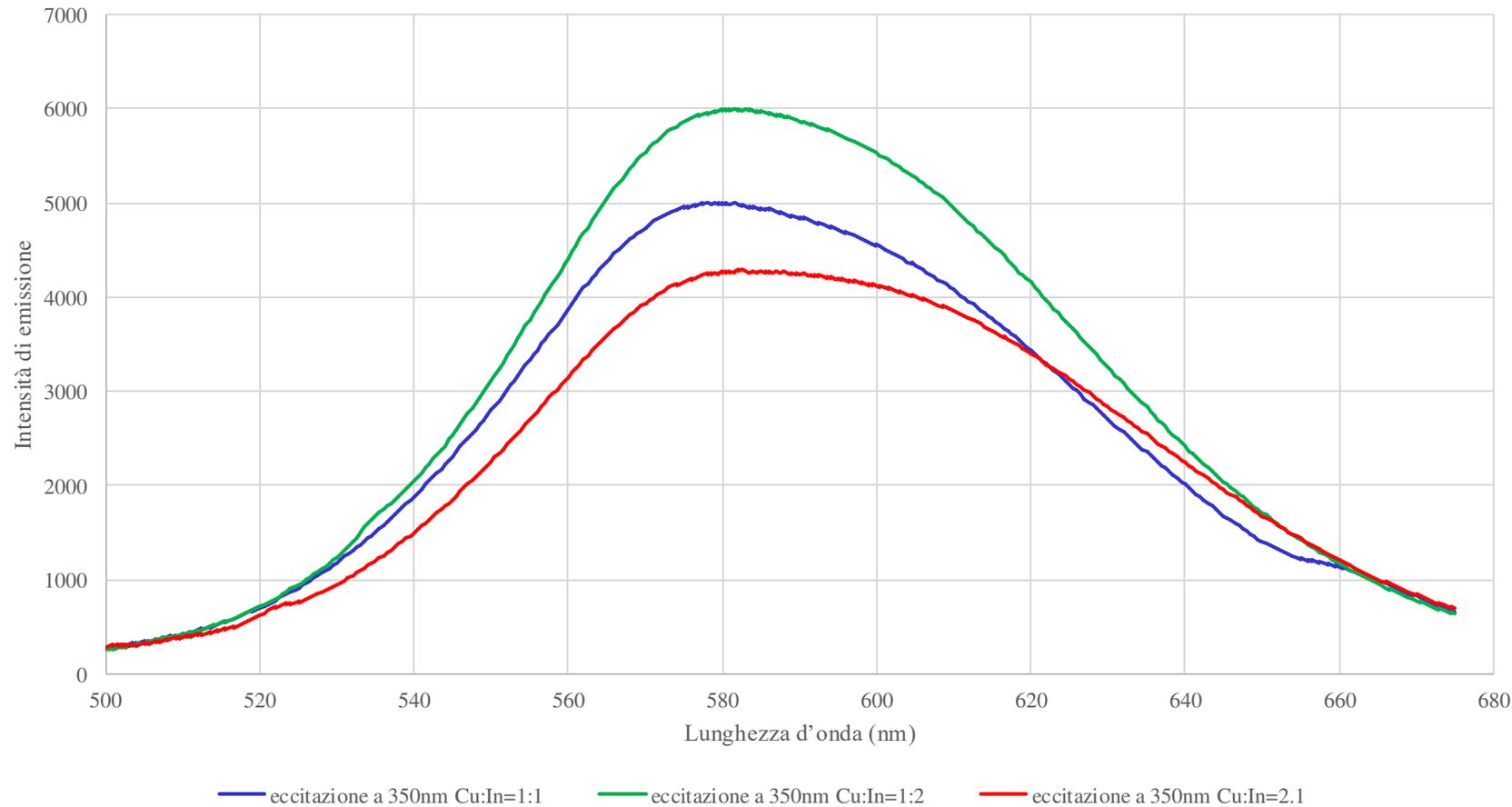
L'analisi spettrofotometrica è stata utilizzata per studiare le proprietà ottiche dei Quantum Dots (QDs) al variare dei rapporti molari di Rame-Indio (Cu:In = 1:1, 1:2, 2:1).

Abbiamo tre spalle nello spettro:

- due a circa 350 nm per i campioni con rapporti 1:1 e 2:1, e
- una a 480 nm, indicando una variazioni nelle proprietà ottiche a seconda del rapporto molare.

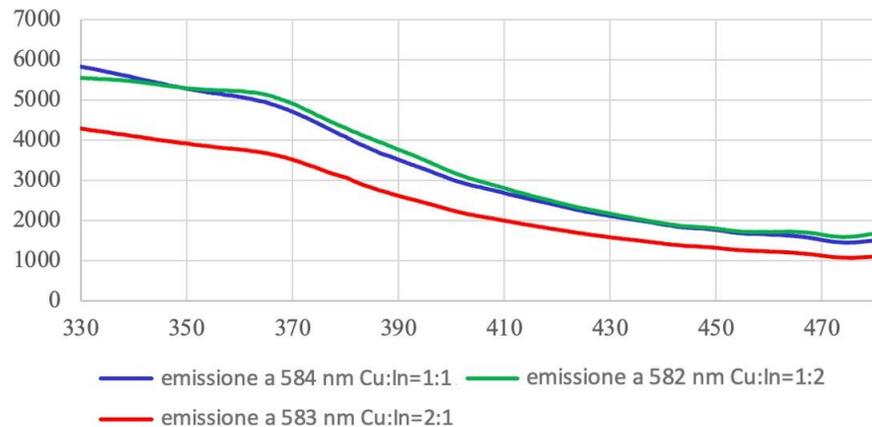
Osservando i grafici allo spettrofotometro posso osservare dove i vari campioni hanno maggiore assorbimento, nel rapporto molare 1:1 si ha maggiore assorbimento a lunghezze d'onda pari a 300 nm, analogamente si ha per il campione 1:2 e 2:1 e quindi si prosegue eccitando a 350 nm.

Spettro di emissione con eccitazione a 350 nm

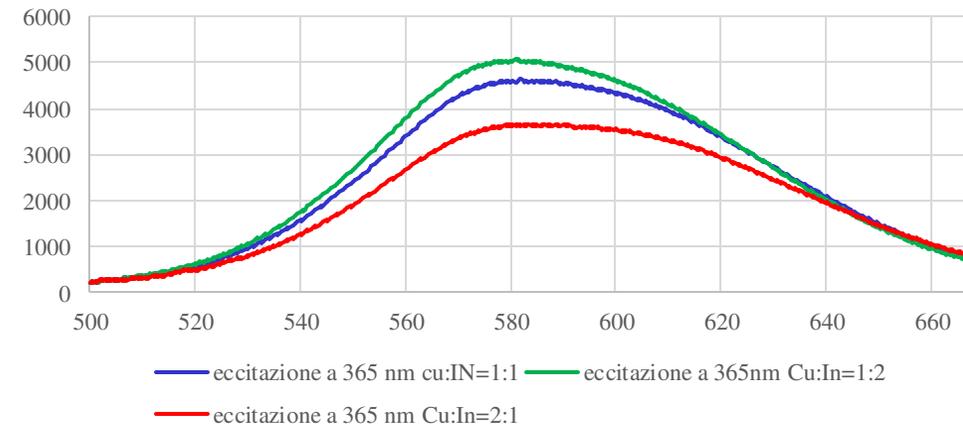


- I campioni sono stati eccitati a 350 nm e tutti mostrano un picco generale intorno ai 570-590 nm, con diverse intensità.
- Il campione Cu:In=1:2 (curva verde) ha emissione più intensa, seguito da Cu:In=1:1 e da Cu:In=2:1.

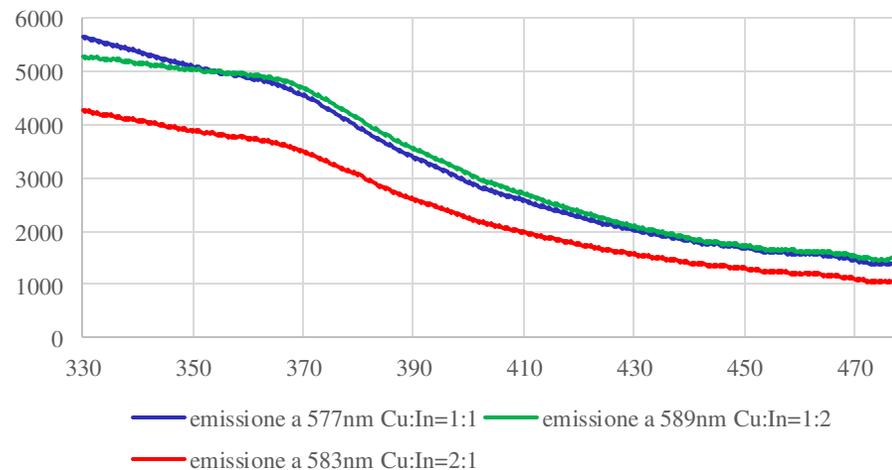
Spettro di eccitazione

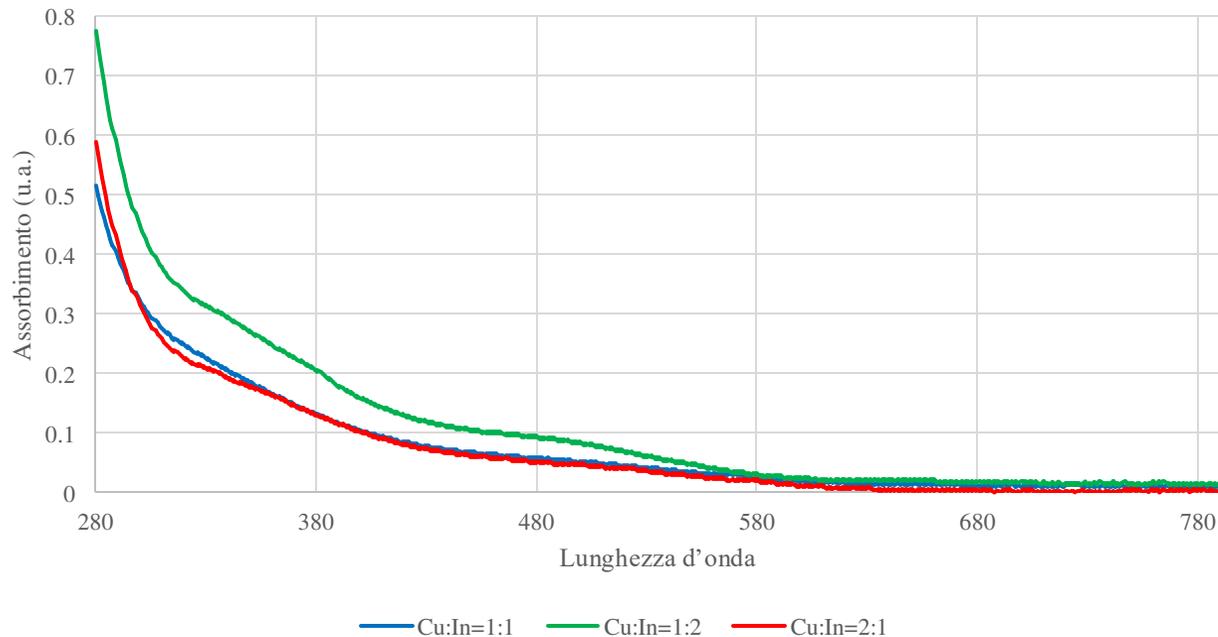


Spettro di emissione



Spettro di eccitazione





Sono stati sintetizzati QDs con 3 rapporti molar Cu:In diversi.

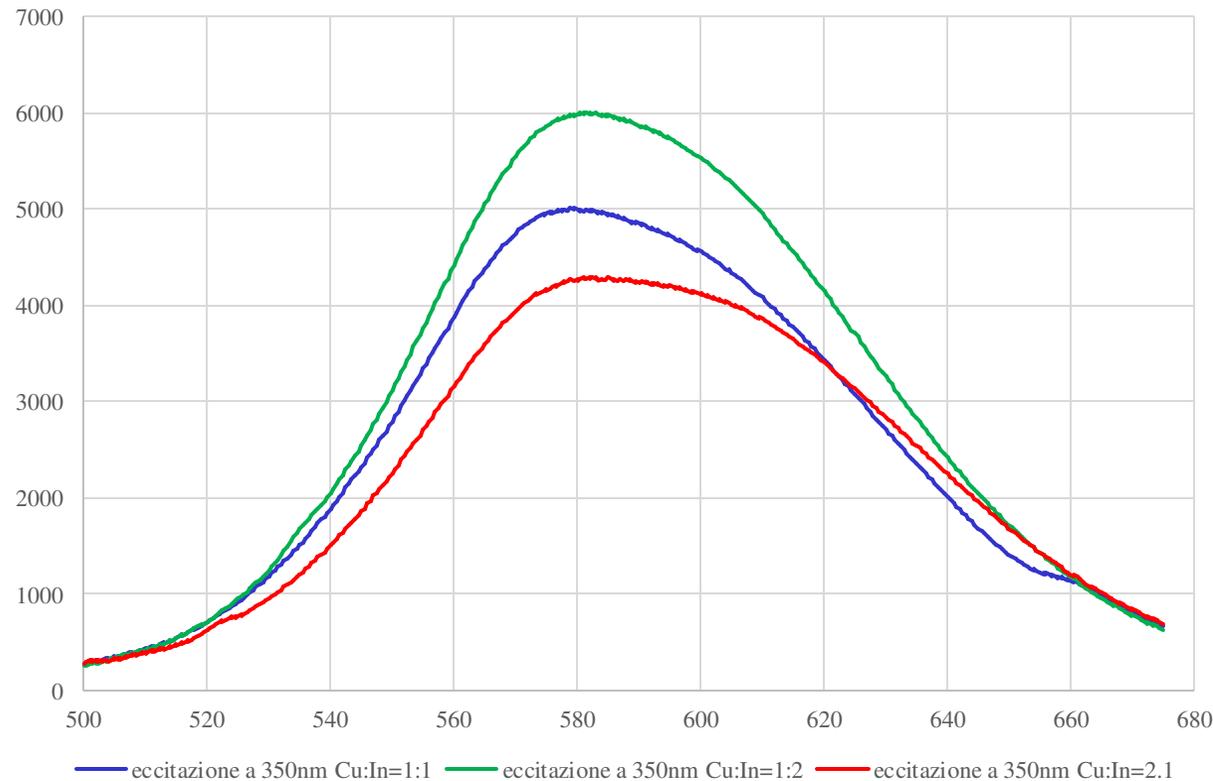
Dagli **spettri di assorbimento** abbiamo osservato che abbiamo un picco intenso nell'UV (280-300 nm), con differenze legate ai rapporti di Cu.

Il campione che assorbe maggiormente è Cu:In=1:2, mentre quello che assorbe meno è il campione Cu:In=2:1.

Dopo i 400 nm, l'assorbimento cala per tutti i campioni, stabilizzandosi a livelli bassi tra 600-700 nm.

Un rapporto Cu:In = 1:2 sembra favorire un maggiore assorbimento nell'UV.

Spettro di emissione eccitando a 350 nm



Lo **spettro di emissione**, con eccitazione a 350 nm, mostra un picco tra 570-590 nm (giallo-arancione) per tutti i campioni, ma con diverse intensità.

Il campione Cu:In=1:2 presenta l'emissione maggiore, mentre il campione Cu:In=2:1 presenta emissione più bassa.

Eccitando a 580 nm e 365 nm si conferma l'emissione più forte per Cu:In=1:2 e la meno intensa per Cu:In=2:1.

L'assorbimento e l'emissione più favorevoli sono quelli per il campione Cu:In=1:2.

VANTAGGI

- ✓ **Assenza di elementi tossici**
- ✓ **Ampia finestra di assorbimento.**
- ✓ **Luminescenza sintonizzabile**
- ✓ **Stabilità**

SVANTAGGI

- ✗ **Efficienza quantica inferiore**
- ✗ **Sintesi complessa**
- ✗ **Limitazioni nella purezza spettrale**

Possibili spunti per un'eventuale continuazione del lavoro potrebbero vertere sulla biocompatibilità di questi QDs, quindi continuare gli studi sulla tossicità e sulla biocompatibilità per stabilire il potenziale uso di questi QDs in ambito biomedico, ad esempio per la diagnostica (bioimaging medico) o il rilascio di farmaci.