

RAY NASCIMENTO MARONESI

**NOVA TÉCNICA PARA A PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS
COLOIDAIS DE CdS EM MEIO PURAMENTE AQUOSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M354n
2016 Maronesi, Ray Nascimento, 1990-
Nova técnica para a produção de pontos quânticos coloidais
de CDs em meio puramente aquoso / Ray Nascimento
Maronesi. – Viçosa, MG, 2016.
vi, 61f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.59-61.

1. Pontos quânticos. 2. Nanoestruturas semicondutoras.
3. Nanotecnologia. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em Física
Aplicada. II. Título.

CDD 22 ed. 537.622

RAY NASCIMENTO MARONESI

**NOVA TÉCNICA PARA A PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS
COLOIDAIIS DE CdS EM MEIO PURAMENTE AQUOSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Defesa: 01 de setembro de 2016

Karolline Ap. de Souza Araújo

Andreza Germana S. Subtil
(Co-orientadora)

Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Todo o trabalho que aqui será exposto não seria possível sem a ajuda de diversas pessoas as quais venho publicamente agradecer. Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Andreza Germana, por toda a sua dedicação, paciência e profissionalismo, por ter conseguido me inspirar e me ajudar a superar algumas dificuldades particulares. Gostaria de agradecer ao professor Marcos da Silva Couto, por todas as suas dicas relacionadas ao laboratório. Ao meu orientador, professor Sukarno Ferreira, por todo o tempo despendido em meu treinamento para a operação do equipamento de AFM. Gostaria de agradecer aos meus amigos e companheiros de laboratório Milton Lana e Diego Lourençoni por todas as boas risadas e dicas valiosas sobre pontos quânticos. Agradeço ao professor Álvaro Vianna pelos contatos que tornou possível a utilização de equipamentos do Departamento de Química da UFV. A todos os envolvidos, professores e alunos, do Departamento de Química pelas medidas de UV-vis. Aos meus amigos especiais que nesta cidade eu fiz e que tornaram esta trajetória única. Agradeço também à minha família que compreendeu e aceitou a distância que nos separou, especialmente à minha mãe, Gelza Ap. Nascimento, que de todas as formas possíveis sempre me ajudou de tão distante e tornou este título possível. Por fim, agradeço à FUNARBE e FAPEMIG pelos recursos indispensáveis para a execução do projeto e a CAPES pela bolsa concedida.

Sumário

Resumo	v
Abstract.....	vi
Capítulo 1 Introdução.....	1
Capítulo 2 Pontos Quânticos	3
2.1 Nanoestruturas Cristalinas	3
2.2 Modelos de quantização.....	6
2.3 Sínteses de Pontos Quânticos Coloidais.....	8
2.4 Aplicações dos pontos quânticos	12
Capítulo 3 Técnicas experimentais de caracterização	17
3.1 Fotoluminescência	17
3.2 Absorbância	20
3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	22
Capítulo 4 Metodologia	24
4.1 Preparação das amostras	24
4.2 Preparação das soluções precursoras	25
4.3 Amostras: Pontos Quânticos Coloidais de CdS	26
4.4 Caracterizações ópticas	28
4.4.1 Fotoluminescência	28
4.4.2 Absorbância	29
4.5 Caracterização Morfológica	29
4.5.1 Preparação das amostras para as medidas de AFM	29
4.5.2 Processo experimental para obtenção de imagens de AFM dos pontos quânticos coloidais.....	30
4.6 Ferramenta analítica para a determinação de tamanhos	31
Capítulo 5 Resultados.....	32

5.1 Produção de pontos quânticos coloidais em meio puramente aquoso: aspectos gerais.	32
5.2 Caracterização óptica.....	35
5.2.1 Medidas de fotoluminescência.....	35
5.2.2 Medidas de absorbância.....	45
5.3 Resultados analíticos para o cálculo dos tamanhos dos pontos quânticos.	49
5.4 Caracterização morfológica: medidas de AFM.....	52
Capítulo 6 Conclusão.....	57
Capítulo 7 Referências	59

RESUMO

Maronesi, Nascimento Ray, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2016.
Nova técnica para síntese de pontos quânticos coloidais de CdS em meio puramente aquoso. Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Coorientadora: Andreza Germana da Silva Subtil

A produção dos nanocristais semicondutores, também chamados pontos quânticos (PQs), teve destaque na década de 1970 por meio do desenvolvimento da técnica de crescimento por feixes moleculares. Devido a sua expressiva característica óptica tamanho-dependente, este tipo de material atraiu muitas expectativas e diversas aplicações foram sendo desenvolvidas nas mais variadas áreas, de dispositivos optoeletrônicos à nanobiotecnologia. Em função deste grande interesse, diversas técnicas de produção, inclusive rotas químicas, foram surgindo de modo a simplificar a síntese e aumentar a qualidade das amostras. O nosso trabalho consistiu em estabelecer uma nova rota de síntese química para pontos quânticos coloidais de CdS, a qual demos o nome de “síntese em meio puramente aquoso”, por ela ocorrer totalmente em solvente aquoso. Apesar de existentes na literatura pontos quânticos produzidos em meio aquoso, segundo o nosso conhecimento em todos os processos de síntese são necessários procedimentos experimentais difíceis e controlados tais como: refluxo sob atmosfera inerte, controle de pH, controle de temperatura, ao contrário de nossa síntese, que se mostra muito mais simples quando comparados com rotas químicas já estabelecidas. Dentre os semicondutores do tipo II-VI, os pontos quânticos de CdS se destacam devido à sua grande variação em comprimentos de onda de emissão no espectro visível de fotoluminescência em função das variações em seu tamanho. Para a produção dos pontos quânticos de CdS utilizamos soluções salinas apropriadas como as fontes para os íons precursores de Cd^{2+} e S^{2-} e como agente estabilizador utilizamos o dodecil sulfato de sódio, SDS, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$), que é um surfactante aniônico de cadeia longa. Conseguimos produzir pontos quânticos coloidais com diferentes tamanhos, que fluorescem em diferentes faixas do espectro visível, através de variações experimentais dos parâmetros que compõe a síntese, tais como as razões entre as concentrações dos precursores e razão entre precursores e o agente estabilizador. Por meio das caracterizações ópticas de fotoluminescência e absorção, juntamente com imagens de AFM, conseguimos mostrar que conseguimos sintetizar nanoestruturas de CdS com grande estabilidade e com tamanhos que variam entre 4 a 16 nm.

ABSTRACT

Maronesi, Nascimento Ray, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2016. **New technique for the synthesis of CdS colloidal quantum dots in medium purely aqueous..** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-adviser: Andreza Germana da Silva Subtil

The production of semiconductor nanocrystals also called quantum dots, has its origins in the 1970s, with the development of molecular growth technique by electron beams. Due to its incredible size dependent optical properties, such materials has attracted many expectations and many applications have been developed in many fields, ranging from electronic devices to nanobiotechnology. Because this large interest several routes, including chemical routes, had come to simplify the synthesis and increase the quality of the samples. Our work was to establish a new route of chemical synthesis for colloidal quantum dots of CdS, which we call *route in purely aqueous medium*, since it fully occurs in aqueous solvent. Although quantum dots produced in aqueous medium already exist, according to our knowledge, in all the synthetic procedures, difficult and controlled experimental procedures are required, such as inert gas reflow, pH control, temperature control. Our synthesis turned out to be much simpler when compared to previous established chemical routes instead. Among the II-VI semiconductor quantum dots, CdS stands out due to its great variation in wavelengths in the luminescence and absorbance visible spectrum as a consequence of size variations. Our synthesis use appropriate salt solutions as sources of precursor ion Cd^{2+} and S^{2-} . To stabilize the solution we use an anionic major carbon chain surfactant, sodium dodecyl sulfate, SDS, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$). We succeeded in producing colloidal quantum dots of different sizes and that fluoresce in different colors in the visible region, through experimental variations of the parameters that make up the synthesis, such as the ratios between chemical precursors concentrations and the ratio between precursor and stabilizing agent concentrations. Through different optical characterization techniques photoluminescence, absorption, and AFM images, we were able to show that we could synthesize CdS nanostructures with high stability and with sizes in the range of 4 to 16 nm.

Capítulo 1

Introdução

Os nanocristais semicondutores, também chamados pontos quânticos (PQs), passaram a ser estudados exaustivamente ainda na década de 1970 por meio da técnica de epitaxia (MBE, *molecular beam epitaxy*, em inglês). Estas nanoestruturas exibem um grande interesse de aplicações em virtude de suas propriedades ópticas e eletrônicas que emergem em função do confinamento quântico [1,2] que aparece em razão das pequenas dimensões envolvidas.

Atualmente encontramos diversas rotas para a obtenção dessas nanoestruturas aos quais podemos destacar além do crescimento epitaxial, a litografia por feixe de elétrons, a pulverização catódica (*sputtering*) e por fim a rota de síntese que trabalhamos, a síntese química, na qual obtemos os pontos quânticos coloidais de CdS, estudados no presente trabalho

Dentre os semicondutores do tipo II-VI, os pontos quânticos de CdS apresentam enorme interesse devido à sua grande variação em comprimentos de onda no espectro visível de fotoluminescência e absorbância devido às variações em seu tamanho.

Apesar de existentes na literatura, pontos quânticos produzidos em meio aquoso, segundo o nosso conhecimento, são obtidos a partir de procedimentos experimentais controlados e de difícil implementação tais como: refluxo de gás, controle de pH, controle de temperatura [3] e além disto, em muitos casos, os pontos quânticos são purificados após o preparo para que posteriormente sejam colocados em água [3, 4,5]. Sendo assim, nosso trabalho consistiu em criar uma nova rota de síntese para os pontos quânticos coloidais, a qual chamamos síntese em meio puramente aquoso, onde todo o processo de síntese é feito em meio aquoso não necessitando de nenhum tratamento a posteriori para torná-los solúveis em água e aptos a serem utilizados em sistemas biológicos, que provavelmente será um objeto de estudo por nosso grupo brevemente, além de ser extremamente simples quando comparados com rotas químicas já estabelecidas.

Em nossa síntese utilizamos soluções salinas apropriadas como as fontes para os íons precursores de Cd^{2+} e S^{2-} e como agente estabilizante utilizamos o dodecil sulfato de sódio, SDS, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$), que é um surfactante de cadeia longa aniônico. Conseguimos produzir pontos quânticos coloidais com diferentes tamanhos e que

fluorescem em diferentes cores do espectro eletromagnético visível, em função de variações experimentais dos parâmetros que compõe a síntese. Por meio das caracterizações ópticas de fotoluminescência e absorção, juntamente com imagens de AFM e com auxílio de um modelo teórico para obtenção de tamanhos a partir de medidas de absorção, foi possível demonstrar que conseguimos sintetizar nanoestruturas de CdS com grande estabilidade em relação à sua emissão e com tamanhos que variam entre 4 a 16 nm.

Além desse capítulo introdutório, o presente trabalho terá o seu conteúdo apresentado da seguinte forma: no Capítulo 2 veremos uma breve revisão de literatura englobando os principais conceitos necessários para o entendimento básico sobre os pontos quânticos coloidais, bem como algumas das diversas aplicações dos mesmos. No Capítulo 3 apresentaremos as principais técnicas experimentais de caracterização de nossas amostras. Já no Capítulo 4 trataremos sobre os métodos de síntese e caracterização das amostras e, nesse capítulo, será apresentado também uma seção contendo uma ferramenta analítica para o cálculo dos tamanhos dos pontos quânticos coloidais obtidos experimentalmente sob diferentes condições experimentais. Os resultados e suas implicações serão discutidos no Capítulo 5. E por fim, no Capítulo 6, apresentaremos nossas conclusões e algumas perspectivas para aplicações dos pontos quânticos coloidais obtidos em meio puramente aquoso.

Capítulo 2

Pontos Quânticos

Neste capítulo iremos fazer uma breve revisão teórica dos conceitos fenomenológicos que estão por trás da quantização dos níveis de energia de nanoestruturas cristalinas, que possuem tamanhos em escala nanométrica em todas as direções espaciais, os chamados pontos quânticos. Destacaremos um tipo específico de pontos quânticos, os pontos quânticos coloidais, que é o objeto de estudo desta dissertação, bem como algumas aplicações desses materiais em virtude de suas propriedades ópticas oriundas desta quantização.

2.1 Nanoestruturas Cristalinas

Ponto quântico é o nome dado às estruturas cristalinas em tamanhos reduzidos, da ordem de 10^{-9}m , nas três direções espaciais. A redução da dimensionalidade de um sólido em uma ou mais dimensão pode alterar de forma significativa suas propriedades físicas, magnéticas, elétricas e ópticas [6]. Esse é um dos principais motivos pelos quais as nanoestruturas cristalinas têm despertado tanto interesse científico e tecnológico, pois suas propriedades podem ser manipuladas através do controle da sua forma e tamanho.

O advento da Teoria de Bloch, proposto por Felix Bloch (1928), proporcionou a base para os estudos analíticos da mecânica quântica em cristais, pois ela trouxe um método prático e relativamente simples para analisar o comportamento de portadores de cargas em potenciais periódicos. Foi a partir deste trabalho que surgiu a teoria de bandas dos sólidos cristalinos. O aparecimento desta teoria pôde explicar corretamente os níveis energéticos dos cristais observados experimentalmente. Diferentemente dos níveis energéticos atômicos, que são quantizados, em um cristal são formadas bandas contínuas de energia e também regiões com energias proibidas (gap de energia, E_g). Essas regiões de energia (bandas de energias) emergem em função da superposição das funções de onda dos átomos que compõe o cristal. Esta superposição leva a uma soma dos diversos estados de energia possíveis de seus átomos, resultando num contínuo de energia e o surgimento de regiões com níveis de energia proibida. A energia de gap (E_g)

é definida como a energia mínima necessária para se promover um portador de carga da banda de valência para a banda de condução [7].

Como vimos, em um cristal ocorre a formação de bandas contínuas de energia, em outras palavras, podemos dizer que em um cristal os portadores de cargas podem ocupar um contínuo de estados energéticos. Desta forma, um cristal macroscópico (*bulk-3D*) apresenta uma densidade de estados acessíveis energeticamente, $N(E)$, contínua (Figura 2.1 (a)). No entanto, se limitarmos o movimento dos portadores de carga à dimensões comparáveis com o comprimento de onda de um elétron, veremos como representado na Figura 2.1, que ocorre uma mudança radical nas distribuições de estados energeticamente acessíveis. [8].

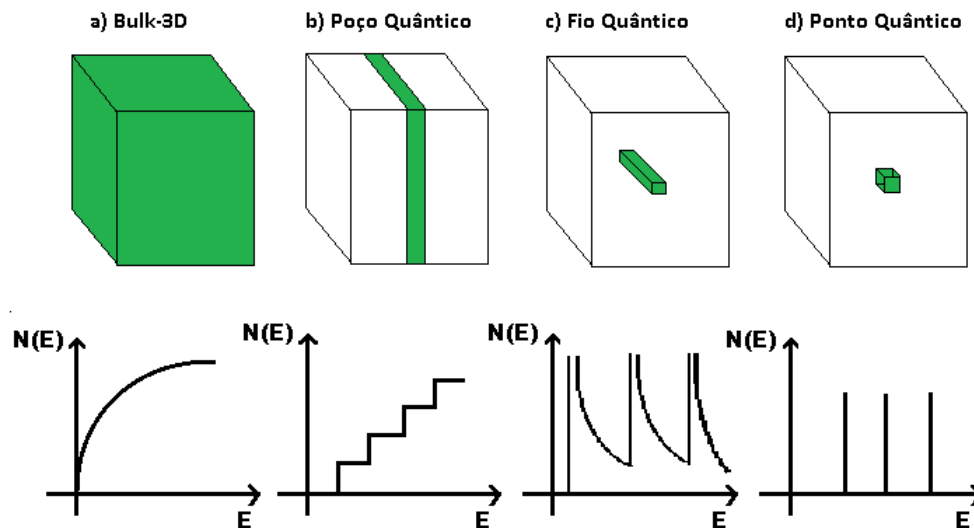


Figura 2.1: Imagem representando esquematicamente as densidades de estados acessíveis em função da limitação espacial dos portadores de cargas.

A Figura 2.1 mostra ainda outros materiais de grande utilidade que são produzidos de acordo com a limitação espacial a que são submetidos. Na Figura 2.1 (b) temos os chamados poços quânticos, onde os portadores de cargas estão livres para se movimentar somente em um plano bidimensional [9]. Na Figura 2.1 (c) estão apresentados os fios quânticos, onde o grau de liberdade se dá somente em uma direção [10] e, por fim, na Figura 2.1 (d) temos uma limitação em todas as direções espaciais, conhecida como quantização 0D, os chamados pontos quânticos, onde não há grau de liberdade para a movimentação dos portadores de carga.

Por apresentarem uma densidade de estados energéticos acessíveis discretos, tais como os átomos, os pontos quânticos também são chamados de átomos artificiais. De fato, a influência da limitação dos portadores de carga na quantização da energia foi estudada à exaustão ainda no final de década de 1980 por Efros [11] e Brus [12]. É essa quantização de energia que faz com que os pontos quânticos tenham um grande interesse de estudo, pois suas propriedades ópticas são fortemente dependentes do seu tamanho. Adiantando um resultado que será exposto, quanto menor as dimensões dos pontos quânticos, maior a sua energia de gap, ou seja, maior a quantidade de energia necessária para a criação de um par elétron-buraco, os éxcitons.

Uma das propriedades ópticas muito estudada quando se objetiva avaliar o tamanho das nanoestruturas cristalinas analiticamente, via equação de Brus [13], ou por meio de outras equações fenomenológicas, é a absorção de radiação eletromagnética pelo ponto quântico. Uma das principais características que diferenciam um material em sua forma macroscópica (*bulk*-3D) em relação à confinada, é que para este último a sua curva de absorbância sofre uma translação para estados de maior energia em relação à absorbância do *bulk*-3D [14]. Embora a dependência dos níveis de energia com o tamanho seja sempre válida para qualquer ponto quântico, a magnitude dos efeitos do confinamento quântico dependem significativamente das propriedades dos elétrons que compõe os mesmos. Em geral, esses efeitos são mais pronunciados nos pontos quânticos formados com massas efetivas e energia de gap menores. [13] e também depende das dimensões relativas entre a nanoestrutura e a dimensão do raio de Bohr do estado ligado do éxciton do material. [15].

Até agora descrevemos quais são as implicações de uma limitação espacial para os portadores de carga sem mencionar, no entanto, como de fato esta limitação emerge. Dentro desse contexto, na seção 2.3 descreveremos de forma sucinta às principais técnicas para obtenção de pontos quânticos semicondutores em geral, dando ênfase, principalmente, à síntese de pontos quânticos coloidais semicondutores, que é o tema de estudo desse trabalho. Antes disso, faremos uma breve discussão sobre o modelo de quantização de nanoestruturas, modelo este que será utilizado como ferramenta de análise teórica para obtenção dos raios dos pontos quânticos que estamos produzindo.

2.2 Modelos de quantização

Os estados formados por pares elétron-buraco fracamente ligados em materiais semicondutores *bulk* são descritos aproximadamente por um hamiltoniano hidrogenóide do tipo:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (2.1)$$

No assim chamado hamiltoniano do éxciton de Wannier, m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, e ϵ é a constante dielétrica do semicondutor. As massas efetivas dos portadores de carga são geralmente expressas como uma pequena fração da massa de repouso do elétron, o que implica em termos de energia cinética elevados em (2.1). Por outro lado, a constante dielétrica em semicondutores inorgânicos está tipicamente no intervalo de 5 a 12, de modo que a interação coulombiana é quase completamente blindada.

Visando o estudo de sistemas semicondutores de baixa dimensionalidade, e seguindo a abordagem teórica de L. E. Brus [13], propõe-se que a equação de Schrödinger para os auto-estados de éxcitons em nanocristais semicondutores esféricos possa ser escrita da seguinte forma:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \right] \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (2.2)$$

em que $V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ representa a soma dos potenciais de confinamento individuais do elétron e do buraco.

Numa primeira aproximação, $V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ pode ser considerado infinito fora da esfera e nulo em seu interior. Além disso, para esferas com raios grandes, $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ será intermediária entre uma forma hidrogenóide (equação 2.1) e uma forma influenciada pelo confinamento dos portadores dentro da esfera. Para esferas com raios pequenos, $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ será dominada essencialmente pelo confinamento dos portadores, podendo ser representada por uma base de funções de onda do tipo S , obtidas do problema de uma partícula quântica confinada em um poço de potencial esfericamente simétrico, com barreiras de potencial infinitas:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Phi_1(\vec{r}_e) \times \Phi_1(\vec{r}_h) \quad (2.3)$$

$$\Phi_1(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r_i} \text{sen}\left(\frac{\pi r_i}{R}\right), \quad (2.4)$$

em que R é o raio da esfera e o índice i identifica os portadores de carga ($i = e, h$).

Assim, a energia de ressonância de um único nanocristal esférico de raio R , ou seja, a energia necessária para a criação de um par elétron-buraco pode ser aproximada por:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e R^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h R^2} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2}, \quad (2.5)$$

Na equação acima, E_g é o gap de energia do material semiconductor *bulk* e μ é a massa reduzida do par elétron-buraco. Nesta situação, os portadores de carga são tratados como partículas não interagentes e, como mostrado na equação 2.5, a energia de ressonância é expressa simplesmente como uma soma das energias de confinamento do elétron e do buraco.

Agora vamos supor que as interações de caráter eletrostático entre os portadores de carga possam ser aproximadas por um potencial coulombiano clássico na forma $V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cong -\frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$. Se as nanopartículas forem suficientemente pequenas, aproximando-se assim do chamado limite do regime de confinamento forte, o termo de energia cinética na equação (2.5), proporcional a $\frac{1}{R^2}$, representará a contribuição preponderante [11]. Nessa situação, pode-se estimar o efeito da inclusão da interação coulombiana por meio de uma teoria de perturbação de primeira ordem, levando a um shift $\Delta E_{coulomb}$ dado por [13]:

$$\Delta E_{coulomb} = \left\langle \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \left| \frac{-e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right| \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \right\rangle = -1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (2.6)$$

Assim, a equação (2.5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E(R) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (2.7)$$

conhecida comumente na literatura como “equação de Brus”. Tal equação estabelece uma relação funcional simples entre o gap de energia $E(R)$ de um nanocristal semiconductor esférico e o seu raio R . No limite de raios infinitamente grandes, $E(R)$

converge para o valor esperado para o bulk, E_g . Uma vez que, para um dado material semiconductor, as constantes ópticas $E_g, \epsilon, m_e, m_h e \mu$ são conhecidas, o raio R pode ser estimado invertendo-se a equação (2.7).

No presente trabalho, esta abordagem foi utilizada como uma ferramenta de análise teórica de fácil implementação com o objetivo de fornecer estimativas iniciais de tamanhos para diferentes amostras de nanopartículas de CdS.

É importante enfatizar que tal metodologia de cálculo tem sido usada extensivamente desde sua proposição, no artigo seminal de L. E. Brus. Em decorrência de fartos estudos comparativos com técnicas de microscopia óptica, pode-se afirmar que os tamanhos obtidos da equação (2.7), a partir da análise dos espectros de absorção, pode superar os tamanhos médios obtidos de histogramas de microscopia eletrônica de transmissão por até 25% [16, 17]. Tal observação se mostrará consistente também com os resultados de microscopia de força atômica apresentados nesta dissertação.

2.3 Sínteses de Pontos Quânticos Coloidais

A ciência por trás da síntese e caracterização dos pontos quânticos não é recente. Nesta seção faremos uma breve retrospectiva abarcando as rotas de sínteses mais bem estabelecidas existentes na literatura.

O início da era das sínteses de pontos quânticos se deu ainda na década de 80 por meio da técnica de crescimento epitaxial por feixes moleculares, (*MBE, molecular beam epitaxy*, em inglês). Este tipo de crescimento, que ainda é amplamente utilizado para a produção de nanoestruturas, apesar de apresentar um bom controle da forma dos pontos quânticos e das propriedades geométricas de cristalização, via tensionamento entre os íons componentes do substrato e o ponto quântico, apresenta algumas dificuldades intrínsecas do modo de crescimento tais como uma taxa de deposição muito lenta, a necessidade de um ultra-alto vácuo e ainda apresenta o problema da pequena quantidade de amostras produzidas [18].

No início dos anos 90, surge uma alternativa para os métodos de síntese de nanoestruturas a vácuo, a química de coloides. Em 1993 Murray *et al.* apresentam uma rota baseada na pirólise de reagentes organometálicos, mais popularmente conhecida como rota de injeção a quente.[19]. Por meio dessa rota é possível obter pontos quânticos semicondutores dos tipos II-VI e IV-VI, como por exemplo, CdX e PbX (X = S, Se, Te) . Para que o processo de síntese ocorra é necessário inicialmente a formação

de uma solução precursora contendo o calcogênio X, que formará o ponto quântico ($X = S, Se \text{ ou } Te$), em um solvente orgânico que pode ser o óxido de trioctilfosfina (TOPO) ou ainda apenas a trioctilfosfina (TOP). Logo em seguida, faz-se a injeção desta solução em um balão de três bocas, no qual previamente já estará uma solução salina, mantida sob aquecimento, contendo o precursor desejado para a formação do ponto quântico, como ilustrado na Figura 2.2, onde é possível visualizar um esquema simplificado do aparato utilizado para a produção de pontos quânticos coloidais de CdX. Essa rota é muito conhecida na literatura como TOP/TOPO. Para que esta síntese ocorra é necessário um refluxo de gás inerte para evitar a oxidação dos reagentes.

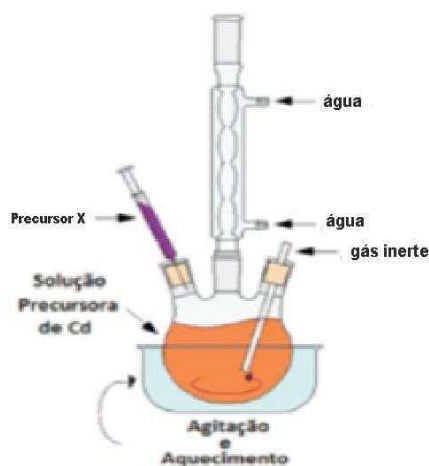


Figura 2.2: Esquema do aparato experimental utilizado na rota de injeção a quente para produzir pontos quânticos coloidais de CdTe.

Os tamanhos dos pontos quânticos obtidos via esta rota de injeção à quente são determinados pelo tempo de exposição às altas temperaturas. Apesar de ter sido a rota mais adotada por dez anos após sua exposição, este protocolo de síntese apresenta algumas desvantagens que justificam o surgimento e aperfeiçoamento de novas técnicas para a produção de pontos quânticos coloidais. As principais desvantagens estão na extrema toxicidade dos reagentes envolvidos na reação e o fato de que é muito difícil de dissolver os pontos quânticos obtidos em água, impossibilitando uma possível aplicação biológica, por exemplo, e, além disso, os valores envolvidos para a realização desta rota a torna menos atrativa quando comparada às rotas que foram desenvolvidas em paralelo, fazendo-se uso de solventes não orgânicos e até mesmo de água.

Uma alternativa à rota de injeção a quente tradicional surgiu ainda na década de 90, nesse caso tióis passaram a ser utilizados como agentes estabilizantes em soluções

aquosas e não aquosas. Começaram-se estudos utilizando o solvente dimetilformamida, em substituição ao TOP/TOPO para a síntese de pontos quânticos semicondutores do tipo II-VI. Basicamente nas sínteses que utilizam tióis como agentes estabilizantes, independente do solvente escolhido, água ou dimetilformamida (DMF, sigla em inglês), os procedimentos de sínteses são os mesmos. Nesta seção traremos como exemplo, pontos quânticos coloidais de CdTe reproduzidos da referencia [20]. Inicialmente diluiu-se o sal metálico de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água juntamente com o tiol. Em seguida, em um balão de três bocas, despeja-se esta solução sobre intensa agitação a uma temperatura de 100°C ; uma das bocas deste balão ficará sob refluxo de gás inerte N_2 , impedindo a oxidação, e na boca restante faz-se o refluxo do gás de H_2Te que será o responsável pela doação do precursor de telúrio para a formação do ponto quântico coloidal de CdTe, num esquema semelhante ao ilustrado na Figura 2.2. Vale ressaltar que já existem formas alternativas de se obter o precursor Te, já que o gás H_2Te apresenta uma alta toxicidade. Os pontos quânticos são formados juntamente com uma mudança na coloração da solução a qual dependerá do tiol escolhido para estabilizar o sistema. Neste mesmo artigo citado é feito o estudo substituindo a água pelo DMF. A grande vantagem deste método em relação ao método TOP/TOPO é o custo que é expressivamente menor, cerca de oito vezes. No entanto, os pontos quânticos coloidais formados a partir de tióis como agentes estabilizantes apresentam uma eficiência quântica muito menor em comparação com o método de injeção a quente (TOP/TOPO), quando comparados com a rhodamina.

Como uma alternativa à rota de síntese em meio aquoso de pontos quânticos estabilizados por tióis, que apresentam certas complicações experimentais, surge a rota de síntese em meio micelar. Como um exemplo deste tipo de síntese trazemos a síntese de pontos quânticos de CdS encapsulado por uma casca de Mn/Zns feitos a partir de micelas [21]. Este tipo de síntese química é composto basicamente por um surfactante, que formará a micela ao ser dissolvido em um solvente orgânico ou em água deionizada, para a formação das micelas, e soluções salinas contendo íons que formarão os pontos quânticos desejados.

Os surfactantes são moléculas com uma cabeça hidrofílica polar e uma cadeia carbônica hidrofóbica. Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados de micelas (agregados esféricos). Ocorre a formação das micelas ditas diretas, quando as moléculas do surfactante têm

uma cabeça polar muito grande e uma pequena cadeia em forma de cone, como pode ser visto na Figura 2.3(a). Neste caso, as cadeias formam o interior e as cabeças polares formam a superfície exterior da micela (Figura 2.3(b)). O sistema é dinâmico, ou seja, temos, a todo momento, moléculas que deixam o agregado e são substituídas por outras que estão livres na solução. Por outro lado, quando o surfactante tem a forma indicada na Figura 2.3(c) (pequena cabeça e cadeias hidrocarbônicas ramificadas) são formadas as chamadas micelas reversas. Neste caso, o meio é formado pelas cabeças polares e a superfície exterior é formada pelas cadeias (Figura 2.3(d)). Se duas micelas reversas se encontram elas trocam seu conteúdo de água e se refazem em duas micelas distintas. O tamanho das micelas reversas aumenta linearmente com o aumento da quantidade de água no sistema (Figura 2.3(d)). Uma aplicação prática para tais sistemas é que os mesmos podem ser usados como “formas” (*templates*) para as nanoestruturas. O tamanho das estruturas pode ser controlado por parâmetros como quantidade de água além da influência dos íons adicionados às soluções para se formar os pontos quânticos.

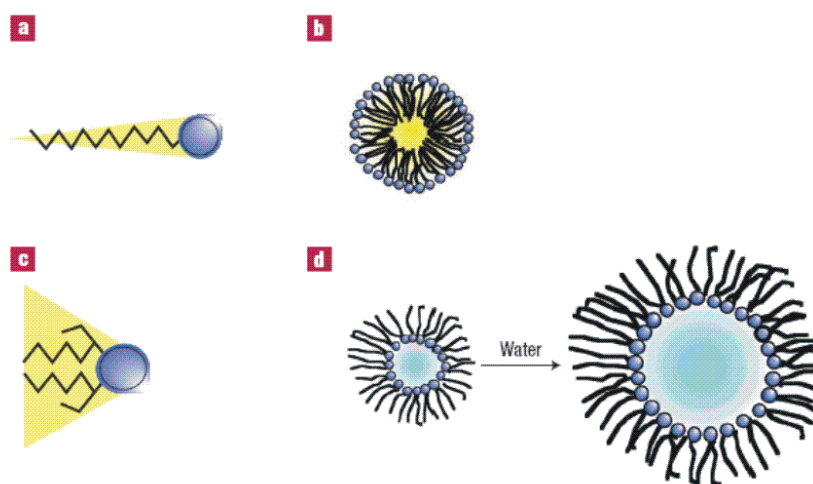


Figura 2.3: Surfactantes e formação de estruturas auto-organizadas pelo método de síntese química. (a) Molécula de surfactante em forma cônica favorecendo (b) a formação de micelas normais. (c) Molécula em forma de “rolha” favorecendo (d) a formação de micelas reversas. Imagem reproduzida da referência [22].

O aprimoramento e estudo de diferentes formas de síntese de pontos quânticos coloidais estão em constante evolução sempre com o intuito de baratear e diminuir as dificuldades experimentais, buscando produzir pontos quânticos estáveis, homogêneos e eficientes quanto à sua emissão. E é com esta perspectiva em mente que nós nos propusemos a desenvolver uma rota de síntese, a qual chamamos de *rota de síntese de pontos quânticos coloidais em meio puramente aquoso*, na qual procuramos extinguir

todas as complicações experimentais existentes nas rotas já bem estabelecidas na literatura. Até o presente momento não encontramos nenhum trabalho que utilize os mesmos reagentes, solventes, agente estabilizante e procedimentos experimentais tal como o nosso para a produção de pontos quânticos coloidais de CdS.

Na próxima seção seremos apresentados à algumas das mais importantes aplicações a que estão submetidos os pontos quânticos.

2.4 Aplicações dos pontos quânticos

As principais características físicas intrínsecas dos pontos quânticos são seu comportamento óptico tamanho-dependente associado ao seu diminuto tamanho. Estas características atraem grande interesse por diversos grupos de pesquisas em diversos campos de aplicações. Dentre esses campos encontramos aplicações voltadas para a fabricação de dispositivos eletrônicos tais como *LEDs* (*light emitting diode*, em inglês) [23], também podemos encontrar aplicações voltadas no campo de pesquisa em energias renováveis, por meio de estudos de implementações de pontos quânticos em células solares que têm se mostrado muito promissores, aumentando a eficiência das células em algumas vezes. [24]. Outro campo de aplicação que está em crescente ascensão é o da bionanotecnologia, por meio da implementação de pontos quânticos como agentes interagentes com sistemas biológicos. Este é um vasto campo e compreende aplicações que englobam desde marcadores biológicos, destacando células/componentes celulares, órgãos, até mesmo biossensores, responsáveis por realizar o transporte de drogas [25] e detecção de células cancerígenas [26]. A título de ilustração, e também de modo a tentar explicitar a importância de nossa rota ser totalmente em meio puramente aquoso, vamos reproduzir da literatura algumas aplicações interessantes em que os pontos quânticos foram utilizados como agentes interagentes com sistemas biológicos. O primeiro exemplo que iremos abordar é o trabalho desenvolvido por Yan Xiao et al [26]. Neste trabalho encontramos uma comparação das intensidades de emissão entre pontos quânticos biofuncionalizados e corantes convencionais quando submetidos à função de marcadores em DNA humano. O estudo revela que os pontos quânticos se mostram muito mais fotoestáveis e seus autores concluem afirmando que eles são mais efetivos para a marcação do que os corantes orgânicos convencionais. Na Figura 2.4, reproduzida da referência citada, temos um conjunto de quatro imagens retiradas deste trabalho, onde a imagem A não apresenta qualquer marcador ligado em seus DNAs, na

imagem B temos partes de DNAs marcados utilizando pontos quânticos biofuncionalizados com proteínas específicas para este tipo de ligação e, por fim, nas imagens C e D, são regiões de DNAs marcados com corantes orgânicos convencionais.

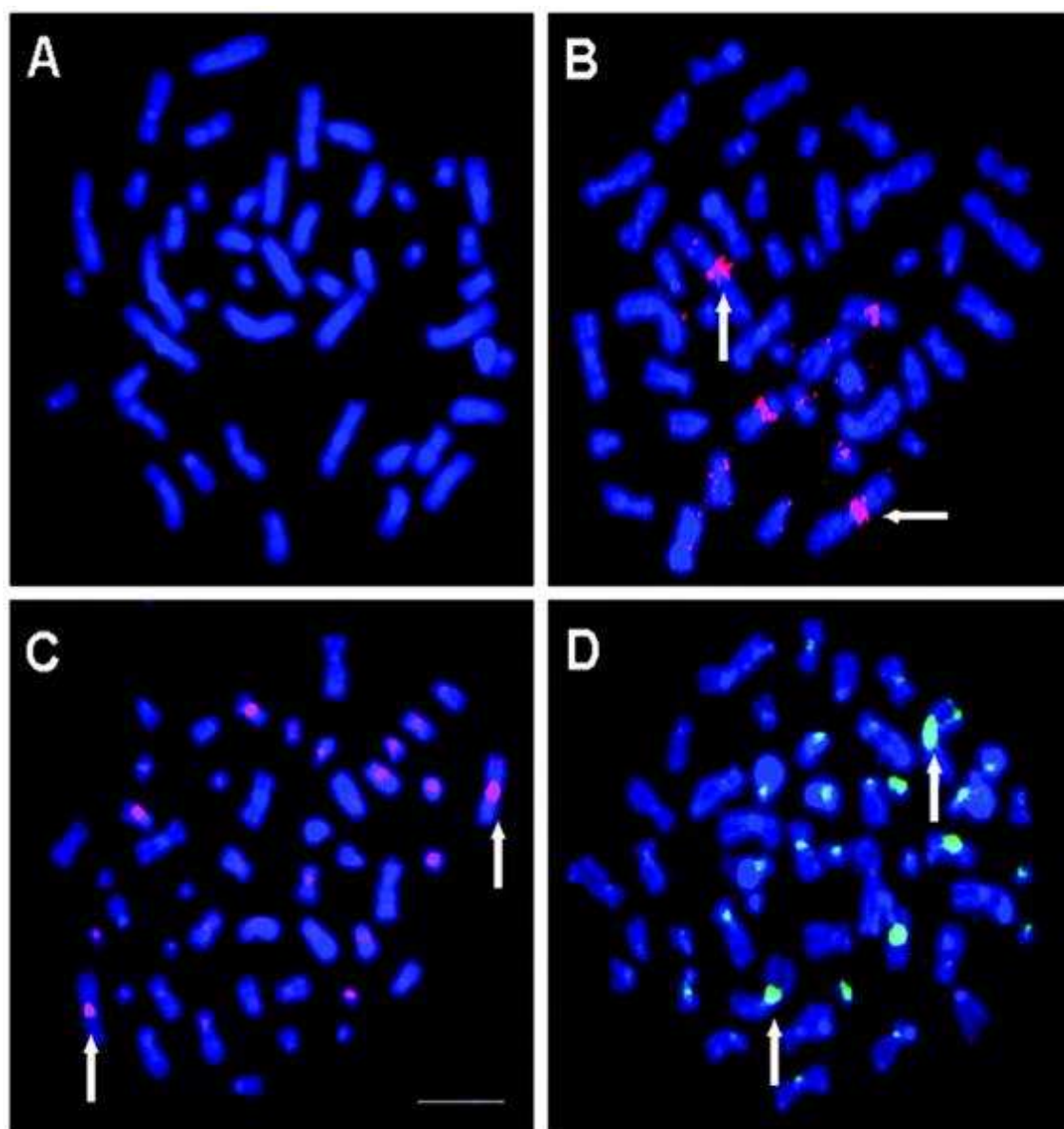


Figura 2.4: Estruturas de DNAs proveniente de células de linfócitos humanos marcados com diferentes corantes. Na imagem A não há nenhuma marcação, na imagem B as estruturas de DNA foram marcadas com pontos quânticos de (CdSe)ZnS. Nas imagens C e D, utilizaram-se corantes convencionais. Imagem reproduzida da referência [26].

No segundo exemplo nós apresentamos um estudo feito por Xingyong Wu *et al* [27]. Nesta pesquisa os autores utilizaram pontos quânticos biofuncionalizados com proteínas adequadas (*imunoglobulina g* e *estreptavidina*) para identificar uma proteína comumente encontrada em células mamárias (*HER2*), mas que quando encontrada em

altos níveis é indicativo de um possível desenvolvimento de câncer mamário. Na Figura 2.5 podemos visualizar as proteínas indicativas de câncer (*HER2*) destacadas utilizando pontos quânticos de diferentes tamanhos (cores) em verde e amarelo.

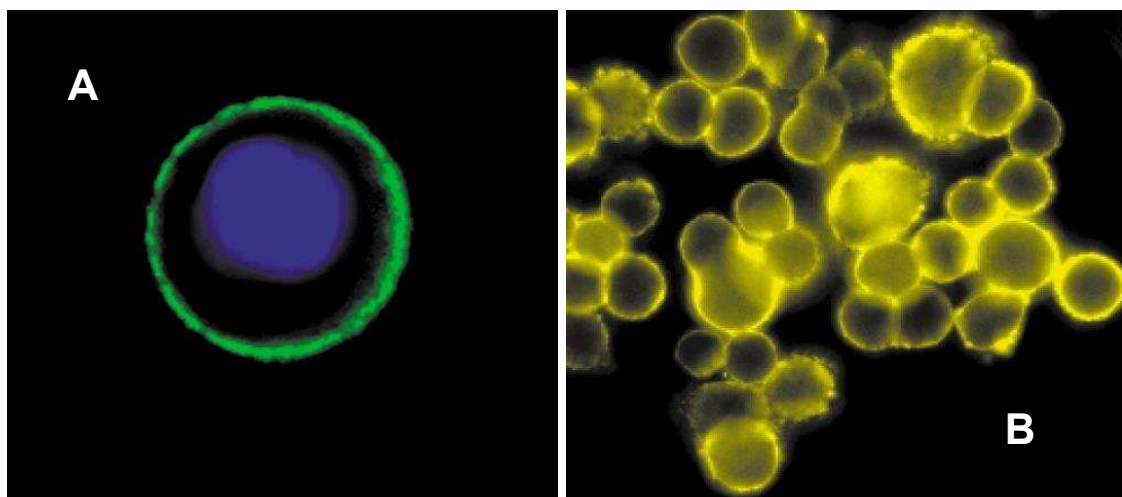


Figura 2.5: Proteínas de *HER2* marcadas por meio de pontos quânticos de diferentes tamanhos. Na imagem A, temos pontos quânticos biofuncionalizado com *imunoglobulina g* emitindo no verde. Já na imagem B temos pontos quânticos biofuncionalizados com *estreptavidin* emitindo no amarelo. Imagem reproduzida da referência [27].

Ainda neste trabalho, Xingyong Wu *et al.* trazem um estudo comparativo temporal entre corantes convencionais orgânicos e os pontos quânticos biofuncionabilizados em relação à sua eficiência de emissão. Para fazer isto os autores marcaram com corantes distintos um mesmo sistema biológico composto de antígenos nucleares (formato circular na Figura 2.6) e microtubulos. Na Figura 2.6, em sua linha superior, podemos ver este sistema biológico, cujo antígeno nuclear é marcado com pontos quânticos biofuncionalizados com *estreptavidina* em vermelho e os microtubulos são marcados com corantes convencionais em verde. Já na linha inferior da Figura 2.6, invertem-se os papéis, e marcam-se os microtubulos com os mesmos pontos quânticos biofuncionabilizados em vermelho e o antígeno nuclear com corante convencional. Analisando a imagem, chega-se a conclusão de que os pontos quânticos se mostram mais fotoestáveis e, conseqüentemente, mais indicados do que os corantes convencionais para acompanhamentos temporais longos.

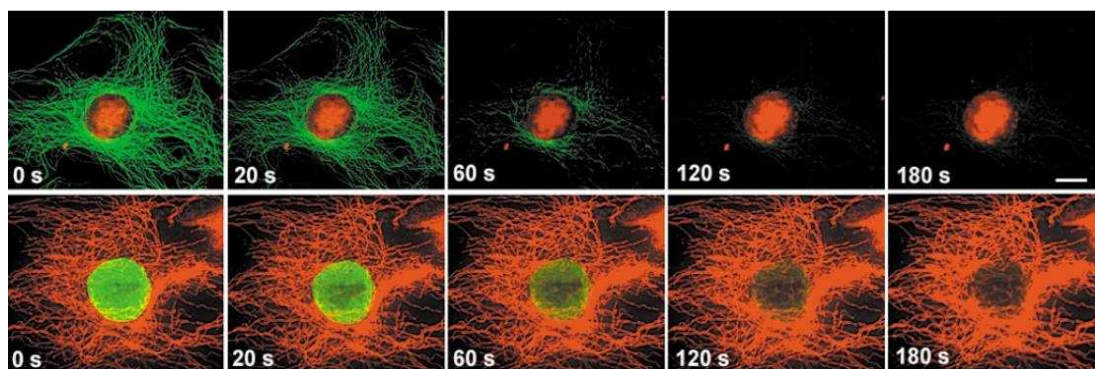


Figura 2.6: Imagem comparativa entre corantes orgânicos convencionais e pontos quânticos biofuncionalizados. Em ambas as situações, linha superior e inferior, os pontos quânticos mostraram-se mais fotoestáveis. Imagem reproduzida da referência [27]

Outro fator que entra na lista das qualidades dos pontos quânticos em detrimento dos corantes convencionais é a sua fonte de excitação. Diferentemente dos corantes fluorescentes orgânicos convencionais, que possuem bandas de absorção muito específicas, pontos quânticos de diferentes tamanhos e consequentemente com diferentes picos de emissão, podem marcar de diferentes cores um mesmo sistema biológico em áreas distintas, utilizando uma única fonte de excitação. Isto acontece porque os pontos quânticos coloidais, em geral, possuem bandas largas de absorção e uma luz ultra violeta, por exemplo, é capaz de excitar pontos quânticos que emitem em cores bem distintas. Sendo possível, assim, através de uma única fonte de excitação, excitar diferentes pontos quânticos, enquanto que para os corantes convencionais, geralmente são necessárias fontes próprias de excitação para diferentes corantes. Um exemplo de uma única fonte excitadora para diversas marcações feitas com pontos quânticos pode ser visto na Figura 2.7.

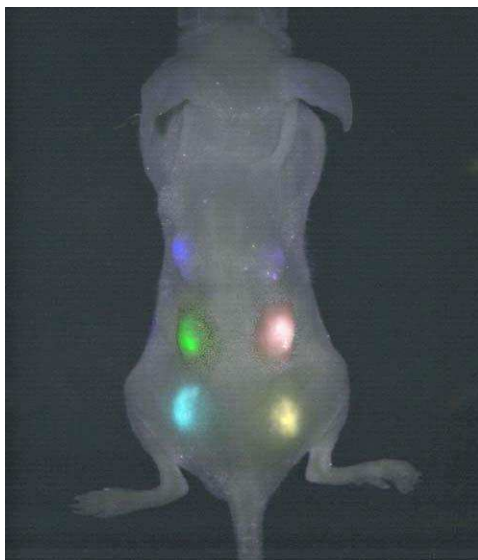


Figura 2.7: Mapeamento feito usando pontos quânticos de diferentes tamanhos em um camundongo. Imagem reproduzida da referência [28]

Estudando um pouco a literatura constatamos que especialmente para as aplicações biológicas, os pontos quânticos devem passar por uma etapa preliminar para se tornarem aptos a serem aplicados. Esta etapa é a chamada biofuncionalização. Queremos deixar claro que a biofuncionalização não é objeto de estudo desta dissertação. No entanto, esta necessidade de tornar o ponto quântico apto para sistemas biológicos serviu como um norte para que nós propuséssemos uma rota de síntese em meio puramente aquoso.

Diferentemente de nossa rota que acontece em sua totalidade em meio aquoso, as rotas de sínteses mais bem estabelecidas, conhecidas atualmente para a produção de pontos quânticos coloidais, são produzidas em solventes orgânicos apolares e devem necessariamente passar por um processo de solubilização para estarem aptas às aplicações biológicas. Este processo de solubilização não é um processo simples e pode envolver mecanismos tais como troca de agentes estabilizantes por meio de diálises [29], encapsulamento por uma camada anfifílica [27], ou ainda por camadas de sílica [30], ou até mesmo combinações de diferentes moléculas de modo a deixar o sistema coloidal estável [31]. Como podemos ver nas referências citadas para estes mecanismos, a síntese em meio puramente aquoso se mostra mais vantajosa para este tipo de aplicação por não necessitar destes processos.

Capítulo 3

Técnicas experimentais de caracterização

Nesse capítulo serão apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações ópticas e morfológicas dos pontos quânticos coloidais produzidos. Basicamente, por meio da caracterização óptica, fazendo-se uso das técnicas de fotoluminescência e absorbância, conseguimos extrair informações sobre a eficiência de emissão, estabilidade, homogeneidade e variação do tamanho dos pontos quânticos obtidos em função dos diferentes parâmetros experimentais de produção. E por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*, em inglês), foi feita uma caracterização morfológica das amostras produzidas e, assim, pudemos, além de visualizar a forma dos pontos quânticos, inferir sobre o tamanho dos mesmos.

3.1 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência são ferramentas básicas na caracterização de materiais semicondutores. Por ser um método de análise não destrutivo, onde não existe restrição quanto ao tamanho e espessura da amostra, ela é usualmente uma das primeiras técnicas utilizadas na caracterização e estudo de pontos quânticos semicondutores e de diversas outras estruturas semicondutoras.

Essencialmente o fenômeno físico envolvido nessa técnica de caracterização consiste na interação entre radiação e matéria. Quando um fóton, com energia $E = h\nu$ igual ou maior que a energia de gap do material, atinge a superfície de um cristal semicondutor, ocorre a absorção da radiação pelo material e consequentemente a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando assim um par elétron-buraco, também conhecido por éxciton. Os éxcitons, portanto, encontram-se em um nível energético superior ao nível do estado fundamental. Assim, naturalmente, após um curto intervalo de tempo, ocorre uma recombinação radiativa e o elétron excitado retorna à banda de valência, emitindo um fóton cuja energia é essencialmente a energia do gap do material. Coletando estes fótons é possível construir um espectro de emissão para cada material.

Uma facilidade desta técnica consiste na flexibilidade da escolha do comprimento de onda adotado para a fonte de luz que excitará o material, já que esta técnica é independente do comprimento de onda escolhido para fazer a caracterização. Toda a energia que exceder a diferença entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência será dissipada na forma de recombinações não radiativas dentro da superfície do material. Somente a recombinação radiativa será computada no espectro de emissão [32].

Em geral, os espectros de emissão de uma amostra real podem conter uma série de emissões além da transição banda a banda. E, em muitos casos, é necessário um estudo do comportamento dos espectros em função de parâmetros externos tais como a temperatura da amostra e a potência da luz de excitação, para uma completa caracterização das amostras em estudo.

Várias são as conclusões que podemos tirar de uma caracterização de fotoluminescência (PL, *photoluminescence*, em inglês) dos pontos quânticos coloidais. Características espectrais tais como, o comprimento de onda do máximo de emissão, a largura a meia altura do espectro e a intensidade de emissão, nos trazem informações a respeito dos tamanhos dos pontos quânticos, de suas distribuições de tamanhos e da eficiência de emissão. Na Figura 3.1 podemos ver espectros de PL de pontos quânticos coloidais feitos de diferentes tamanhos e de diferentes materiais [33]. Nessa figura é possível verificar que a variação em tamanho dos pontos quânticos modifica o comprimento máximo de emissão (ou analogamente, a energia). Além disso, o tamanho dos pontos quânticos é muito característico do material do qual ele é composto.

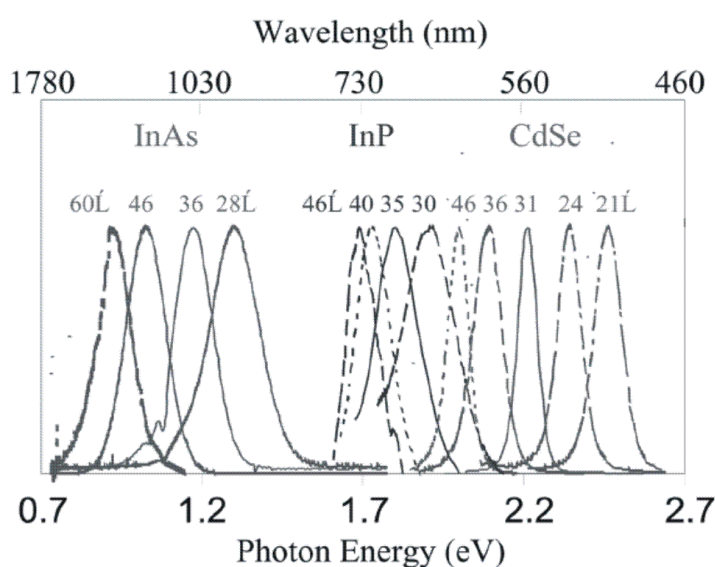


Figura 3.1: Espectro de PL de pontos quânticos feitos de três materiais diferentes. Dentro de cada grupo de amostra temos posições do pico máximo de emissão que se “deslocam” para maiores energias. Os índices associados a cada espectro é uma denominação própria do autor para distinguir pontos quânticos de diferentes tamanhos, sendo que os menores índices são referentes aos pontos quânticos de tamanhos menores. Imagem reproduzida da referência [33].

A relação do tamanho com a energia de emissão é um resultado esperado e já visto no capítulo 2, equação 2.7, na qual é possível aferir que uma diminuição nos raios dos pontos quânticos coloidais leva a um aumento na energia de gap. Esse resultado está esquematizado de forma simplificada na Figura 3.2 que descreve o comportamento energético de um ponto quântico em função de seu tamanho.

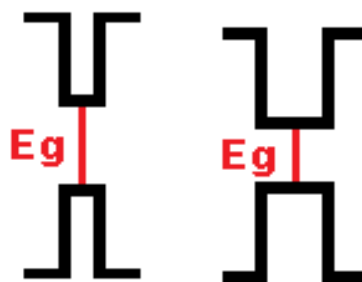


Figura 3.2: Esquema simplificado relacionando o tamanho do ponto quântico com a energia de gap do material.

Para efeito demonstrativo de quais informações podemos extrair de um espectro de emissão, vamos analisar rapidamente duas amostras que estão representadas na Figura 3.3. Para a amostra A temos que sua largura a meia altura (LMA, no gráfico) é menor do que a da amostra B, isto nos indica que a amostra A é menos polidispersa em tamanhos do que a amostra B. Outra observação importante obtida da forma da curva é que quanto mais simétrica à mesma se apresenta, mais homogênea é a distribuição de tamanhos.

Por outro lado, a posição do pico de emissão pode nos fornecer uma prévia a respeito dos tamanhos, ou seja, conseguimos inferir, quando comparamos uma amostra com a outra, qual delas possuem pontos quânticos de menores tamanhos, como já ilustrado na Figura 3.2. Comparando a Amostra A com a Amostra B podemos perceber que o pico máximo de emissão (PME, no gráfico) da Amostra A possuiu um comprimento de onda menor que o da Amostra B, logo, uma maior energia de emissão. Portanto os pontos quânticos presentes na Amostra A possuem menores tamanhos quando comparados com os da Amostra B.

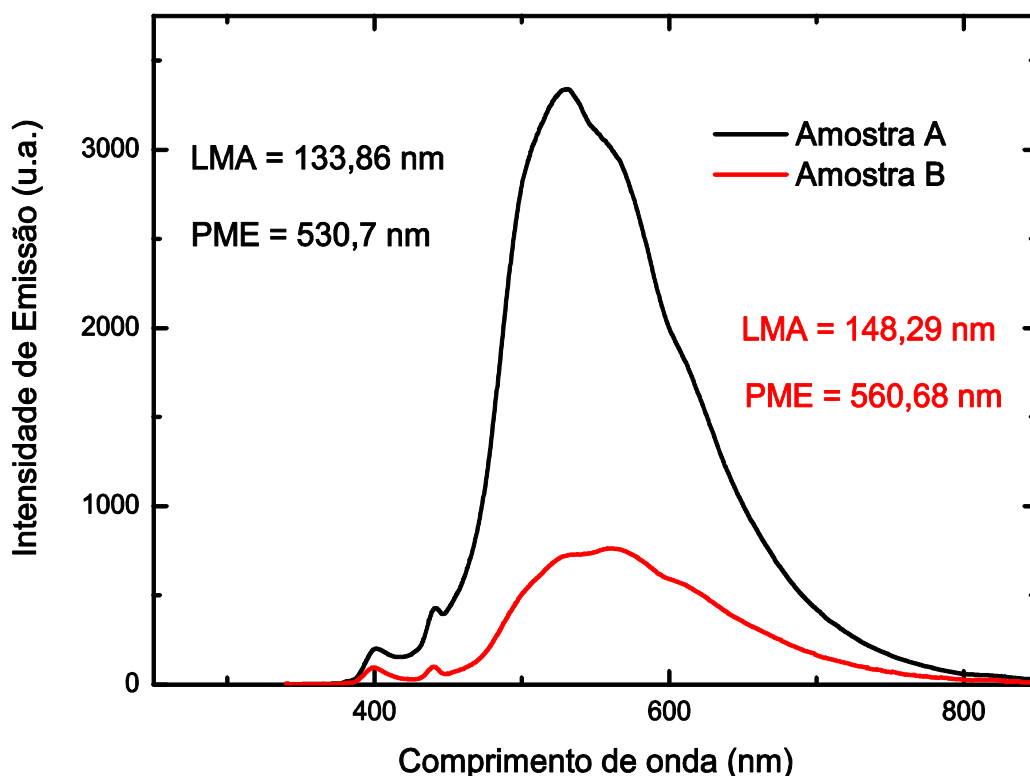


Figura 3.3: Comparativo de dois espectros de emissão de duas amostras de pontos quânticos com características individuais distintas.

Por fim uma última característica que podemos notar diretamente do gráfico é a respeito da sua eficiência de emissão. Como as amostras A e B foram medidas exatamente sob as mesmas condições experimentais e como a intensidade de emissão da Amostra A é maior que a da Amostra B, podemos concluir que a Amostra A é mais eficiente em emissão do que a amostra B. Neste ponto deve ficar claro que esta última análise, sobre as intensidades de emissão, só será válida se todas as medidas envolvendo as amostras forem feitas nas mesmas condições experimentais, preferencialmente dentro de um mesmo lote de análises. Isto é necessário, pois, como é uma medida arbitrária de coletas de fótons pelo espectrômetro devemos garantir as mesmas condições para que possamos comparar relativamente as intensidades.

3.2 Absorbância

Outra caracterização óptica muito importante e não destrutiva que utilizamos é a técnica da absorbância. O processo de absorção de luz também se dá devido à interação da radiação com a matéria. Neste processo parte da intensidade da luz é modificada em

função da absorção da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre as intensidades incidentes de luz, I_0 , e a quantidade de luz transmitida, I , como podemos ver na Figura 3.4.

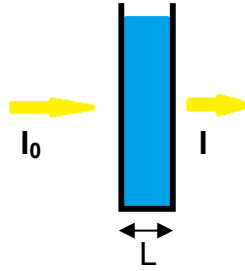


Figura 3.4: Esquema básico da transmitância

A lei de Lambert-Beer nos diz que a quantidade de luz absorvida por um material é proporcional ao caminho óptico (L) que a luz percorre, juntamente com o coeficiente de absorvidade (β) e a concentração da amostra (d):

$$A = L\beta d = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{lei de Lambert-Beer}) \quad (3.1)$$

Apesar da lei de Lambert-Beer ser o conceito físico fundamental por trás do fenômeno da absorção, o nosso interesse não se encontra em obter as concentrações de pontos quânticos presentes em nossas amostras, que é um dos resultados imediatos da lei. A nossa maior motivação em estudar os espectros de absorção é obter experimentalmente a energia de gap das nanoestruturas presentes nas soluções analisadas.

A energia de gap foi obtida experimentalmente através do espectro de absorção seguindo os procedimentos propostos na referência [34]. Na referência os autores demonstram que é possível obter o gap ótico da nanoestrutura traçando uma reta tangente à borda de absorção fundamental na região do limiar de absorção (*onset absorption*, em inglês). O intercepto desta reta tangente com o eixo dos comprimentos de onda corresponde ao comprimento de onda do limiar de absorção (λ_{onset}), de onde obtemos:

$$E_{onset} = \frac{hc}{\lambda_{onset}} = E_{gap} \quad (3.2)$$

Na Figura 3.5 podemos ver a aplicação do conceito do limiar de absorção na obtenção da energia de gap utilizando o espectro de absorção de uma de nossas amostras.

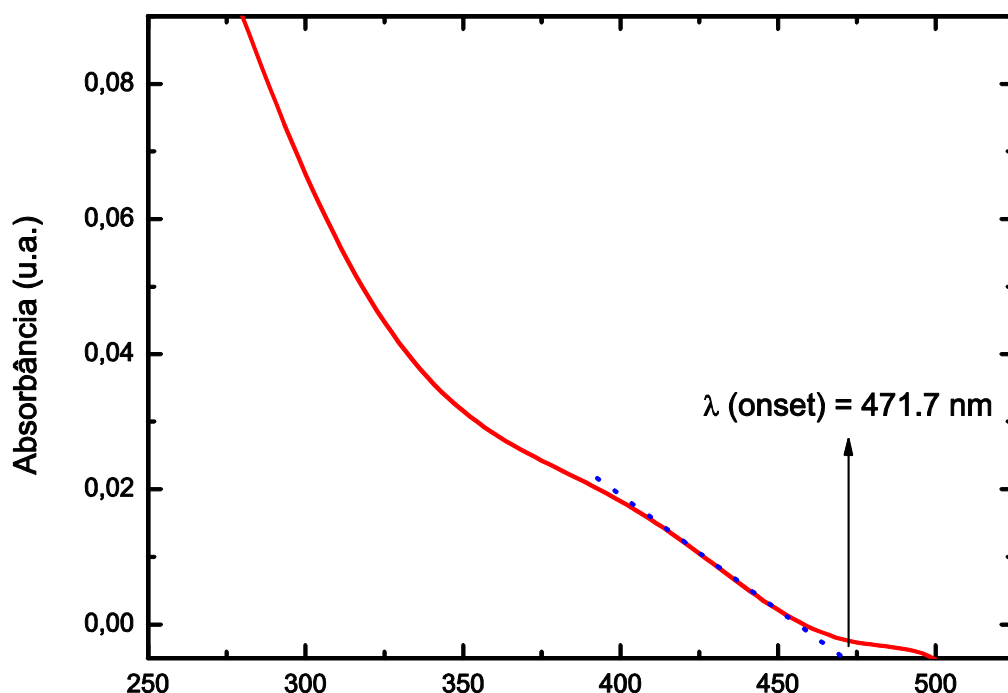


Figura 3.5: Obtenção do comprimento de onda do limiar de absorção de uma de nossas amostras.

Essa informação, da energia de gap, é de suma importância para o cálculo analítico dos tamanhos, via equação de Brus [13], equação 2.7, e nos fornecerá uma ferramenta muito útil para fazermos comparações de tamanhos com os nossos resultados experimentais obtidos através da técnica de microscopia de força atômica.

3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para fazermos uma caracterização morfológica das amostras, com o objetivo de obter informações sobre os possíveis tamanhos e formas dos pontos quânticos, foram feitas imagens de AFM (*atomic force microscopy*, em inglês). Com essas imagens, além de visualizar as nanoestruturas, foi possível gerar um histograma das distribuições de tamanhos dos pontos quânticos coloidais produzidos sob diferentes condições experimentais.

A técnica de AFM é mais uma das técnicas de ponta de prova (SPM, *scanning probe microscope*, em inglês,) e consiste em estudar a interação entre uma ponta de sonda com a amostra.

Basicamente um equipamento de AFM consiste de três estágios: o gerador de frequência que oscilará o cantilever na frequência requerida, o porta amostra que fica em cima de uma base piezoelétrica ligado a um sistema de retroalimentação (*feedback*, em inglês) e o fotodetector que analisará os desvios do caminho óptico refletido pelo cantilever ao mapear a topografia da amostra. Um esquema simplificado do funcionamento de um AFM pode ser visualizado na Figura 3.6.

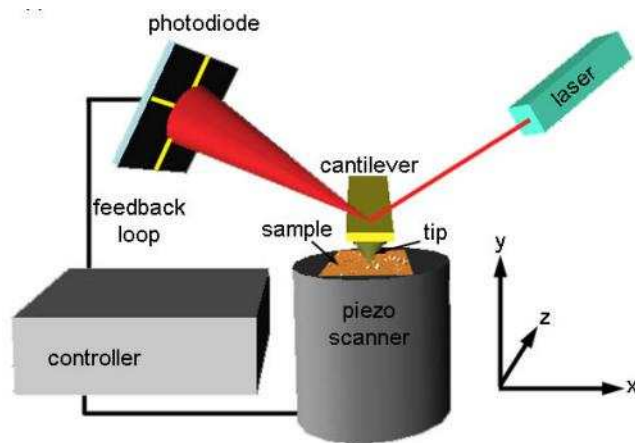


Figura 3.6: Esquema básico de um AFM. Imagem reproduzida da referência [35].

As interações do tipo de Van der Waals entre a ponta e amostra são capazes de defletir o cantilever, desviando o caminho óptico e, conseqüentemente, tornando possível fazer um mapeamento em XYZ da superfície da amostra. Esta técnica se mostra eficiente pois a amostra não necessita de nenhum tratamento rigoroso para ser estudada e como as medidas foram realizadas no modo de semicontato, a integridade das amostras foram mantidas.

Capítulo 4

Metodologia

Neste capítulo descreveremos os procedimentos para a síntese dos pontos quânticos coloidais em meio puramente aquoso bem como os detalhes envolvidos na caracterização de nossas amostras. Mostraremos ainda, em uma seção específica, informações sobre uma ferramenta analítica utilizada para o cálculo dos tamanhos dos nossos pontos quânticos. Os resultados obtidos através dessa ferramenta, bem como os oriundos das imagens de AFM, nos fornecerão informações diretas de como modificações dos parâmetros das sínteses influenciam no tamanho dos pontos quânticos obtidos, além de inferir sobre as dimensões das nanoestruturas que estamos sintetizando por meio de nossa rota.

4.1 Preparação das amostras

Para poder propor essa nova rota de síntese de pontos quânticos coloidais nós sintetizamos mais de 300 amostras durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho e aqui iremos reproduzir uma quantia de 16 amostras que engloba, de forma sucinta, as propriedades mais significativas dos pontos quânticos de CdS obtidos pela rota proposta. Vale ressaltar que para a escolha deste grupo de 16 amostras várias repetições foram feitas para garantir a reprodutibilidade da síntese, além de uma varredura completa de todos os parâmetros relativos às concentrações dos precursores e surfactante utilizados na síntese. Optamos por apresentar aquelas amostras que apresentaram melhores intensidades de emissão e estabilidade em função do tempo. Para a produção das nanoestruturas são necessárias soluções contendo os íons precursores de Cd^{2+} (cádmio) e S^{2-} (enxofre) que formarão os pontos quânticos e uma solução contendo o surfactante, cujo papel é atuar como agente estabilizante. Antes de apresentar, de fato, o conjunto de amostras obtidas que foram caracterizadas, é importante salientar que na nossa rota, os parâmetros que são modificados para obtermos uma variação em tamanho são as razões entre os precursores e a quantidade de surfactante em solução. Em todas as nossas amostras utilizamos como agente estabilizante o surfactante aniônico de cadeia carbônica grande, dodecil sulfato de sódio (SDS) ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S.Na}$) comprado na Sigma-Aldrich. Um esquema representativo deste surfactante pode ser visto na Figura 4.1.

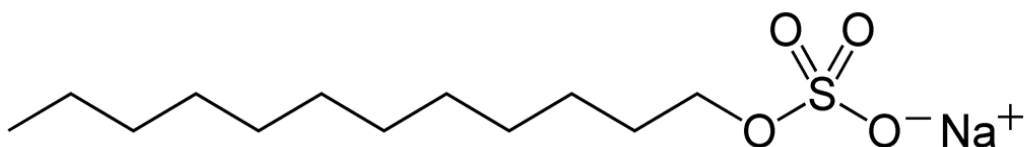


Figura 4.1: Representação esquemática da molécula de SDS. Imagem reproduzida da referência [36].

Para facilitar o entendimento, vamos representar por meio de um esquema (Figura 4.2) a forma como se dá a síntese de nossas nanopartículas e logo em seguida apresentaremos a obtenção dos precursores participantes dela. Como esquematizado na figura, os passos são os seguintes: primeiramente uma solução aquosa de água deionizada e SDS é preparada e em seguida acrescentamos os precursores de enxofre e cádmio, nesta ordem. O surgimento das nanoestruturas ocorre imediatamente após o acréscimo dos precursores de cádmio. Toda a nossa síntese é feita sob atmosfera e temperatura ambiente e nenhum refluxo de gás inerte se faz necessário.

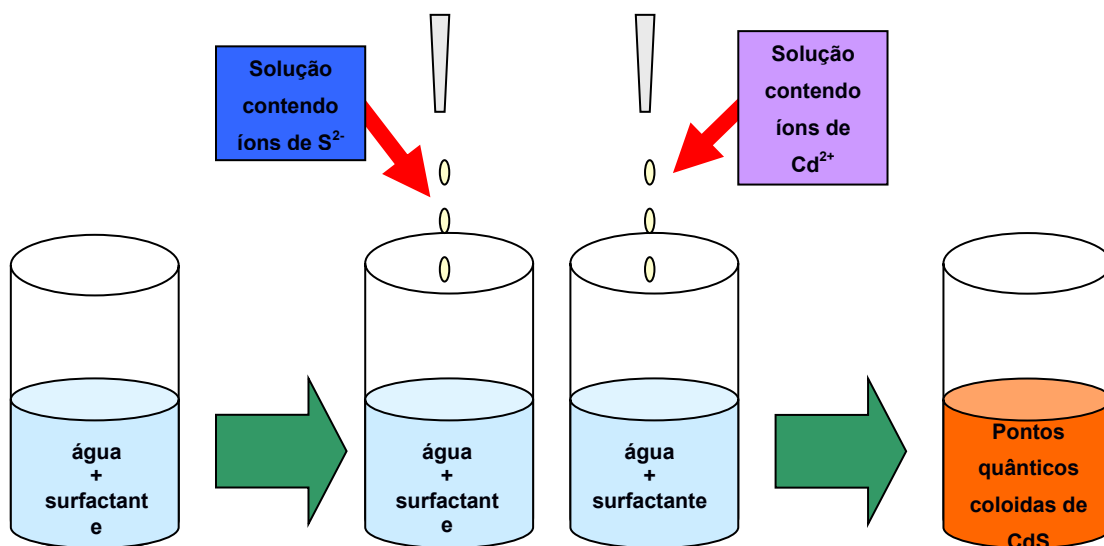


Figura 4.2: Esquema simplificado de como é feita a produção de pontos quânticos coloidais de CdS em meio puramente aquoso.

4.2 Preparação das soluções precursoras

Como os pontos quânticos coloidais produzidos são de CdS, necessitamos primeiramente obter os precursores de cádmio (Cd) e de enxofre (S) que formarão as nanoestruturas.

Para obtermos os precursores de cádmio (Cd^{2+}) nós preparamos uma solução 0,1M de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de cádmio), da Sigma-Aldrich, em água deionizada.

No caso do enxofre, diferentemente do precursor de cádmio, não partimos de um sal comercial para obtermos os íons precursores S^{2-} , mas sim, produzimos nós mesmos a solução precursora. Inicialmente separamos 0,16g de enxofre comercial de farmácia. Em paralelo, em um béquer, diluímos 4,00 g de NaOH (hidróxido de sódio) também da Sigma-Aldrich em 50 ml de água deionizada. Em seguida, colocamos a solução aquosa de NaOH para aquecer a 120°C sob agitação magnética e acrescentamos a porção de enxofre separado previamente.

Devido à evaporação natural durante todo o processo de preparação, é necessário verificar o nível de água no béquer, sempre repondo a água quando o volume de solução ficar consideravelmente abaixo de 50 ml. O processo leva em torno de três horas de preparo e pode ser visualizado por uma mudança de cor da solução (a solução ficará com uma cor alaranjada) e também por uma total diluição de todo o pó de enxofre. Essa solução estará na condição ideal de uso sete dias após o seu preparo.

4.3 Amostras: Pontos Quânticos Coloidais de CdS

Para facilitar a compreensão do nosso trabalho dividimos as amostras em três grupos. O Grupo 1 é formado por amostras que apresentam uma mesma quantidade de SDS em solução mas que exibe uma variação na quantidade de solução do precursor S^{2-} e, consequentemente, uma variação na razão entre os precursores de enxofre e cádmio, mantendo a quantidade do último constante. O Grupo 2 compreende o conjunto de amostras caracterizadas pela variação da concentração de SDS em solução, mantendo constantes as quantidades de soluções dos precursores de enxofre e cádmio. E por fim, no Grupo 3, investigamos o papel da variação da razão entre os precursores, mantendo a quantidade de SDS em solução constante e fazendo a variação exclusivamente na quantidade da solução precursora de cádmio.

Para o Grupo 1, que abrange um número maior de amostras, a Tabela 4.1 nos mostra como foi variada a quantidade de enxofre presente na solução, mantendo-se fixos o SDS e o cádmio.

As quantidades das soluções e componentes envolvidas na síntese dos pontos quânticos pertencentes ao Grupo 2 encontram-se na Tabela 4.2.

Grupo1	Quantidade de água (mL)	Quantidade de SDS (g)	Quantidade S²⁻ (μL)	Quantidade Cd²⁺ (μL)	Razão S²⁻ (μL):Cd²⁺ (μL)
Amostra					
152	100	0,25	60	100	0,6:1
153	100	0,25	136	100	1,36:1
154	100	0,25	212	100	2,12:1
155	100	0,25	288	100	2,88:1
156	100	0,25	364	100	3,64:1
Tst 01	100	0,25	450	100	4,5:1
Tst 02	100	0,25	520	100	5,20:1
Tst 03	100	0,25	550	100	5,5:1
Tst 04	100	0,25	600	100	6,0:1

Tabela 4.1: Quantidades envolvidas para a produção das amostras do Grupo 1

Grupo2	Quantidade de água (mL)	Quantidade de SDS (g)	Quantidade S²⁻ (μL)	Quantidade Cd²⁺ (μL)	Razão S²⁻ (μL):Cd²⁺ (μL)
Amostra					
142	100	0,05	210	100	2,1:1
143	100	0,1	210	100	2,1:1
144	100	0,15	210	100	2,1:1
145	100	0,2	210	100	2,1:1
146	100	0,25	210	100	2,1:1

Tabela 4.2: Quantidades envolvidas para a produção das amostras do Grupo 2

E, por fim, na Tabela 4.3 estão apresentadas as quantidades de soluções precursoras e de surfactante para obtenção de pontos quânticos variando a concentração de cádmio presente na solução e mantendo-se fixas as quantidades de enxofre e SDS.

Grupo3	Quantidade de água (mL)	Quantidade de SDS (g)	Quantidade de S²⁻ (μL)	Quantidade Cd²⁺ (μL)	Razão S²⁻ (μL):Cd²⁺ (μL)
Amostra					
195	100	0,1	60	100	0,6:1
196	100	0,1	60	200	0,3:1

Tabela 4.3: Quantidades envolvidas para a produção das amostras do Grupo 3.

4.4 Caracterizações ópticas

Na presente seção serão detalhados os principais procedimentos e equipamentos envolvidos na caracterização de nossos pontos quânticos por meio das técnicas de fotoluminescência e absorbância.

4.4.1 Fotoluminescência

Para a realização das medidas de fotoluminescência utilizamos um aparato experimental semelhante ao esquematizado na Figura 4.3.

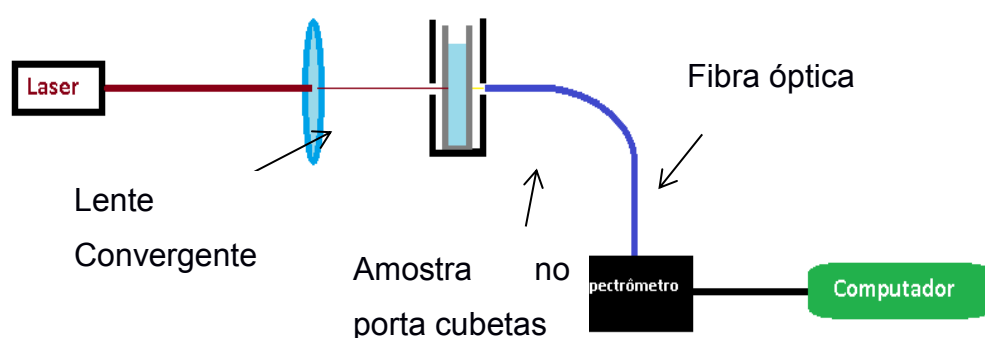


Figura 4.3: Esquema do aparato utilizado nos experimentos de fotoluminescência.

O laser ultravioleta (UV) da marca Coherent, modelo CUBE, com um comprimento de onda de excitação de aproximadamente 378 nm, é utilizado para excitar as amostras com uma potência de saída de aproximadamente 16 mW. Essa potência é visualizada através de um *software* que acompanha o equipamento. As amostras são colocadas em cubetas retangulares que se encaixam perfeitamente a um suporte especialmente preparado para o tipo de medida desejada. Primeiramente, a luz proveniente do laser, passa por uma lente convergente, que será responsável por focar todo o laser em um ponto sob a cubeta que se encontra dentro do porta amostras. A fluorescência dos pontos quânticos é captada em uma das aberturas do suporte por meio de uma fibra ótica que está ligada diretamente ao espectrômetro (*USB4000, Ocean Optics*), onde o sinal é coletado. Um espelho situado no suporte faz com que luz emitida pela amostra seja refletida, reforçando, assim, o sinal. Um filtro de cor que transmite luz com comprimentos de onda acima de 400 nm foi colocado antes da entrada da fibra ótica para permitir que somente o sinal proveniente da amostra fosse coletado.

Todas as medidas de fotoluminescência foram obtidas à temperatura ambiente e foram feitas ao longo de vários períodos de tempo de modo a possibilitar um

monitoramento de possíveis evoluções de tamanhos dos pontos quânticos, que seriam observados por um desvio do comprimento máximo de emissão, além de permitir avaliar o tempo de vida das amostras produzidas.

4.4.2 Absorbância

As medidas de absorbância foram feitas utilizando cubetas de quartzo retangulares, que suportam volumes de até 3,0 mL, com caminho ótico de 1,0 cm. O espectrofotômetro utilizado foi o Shimadzu 1501 (UV-VIS) e todas as medidas ocorreram à temperatura ambiente. Assim como nas medidas de PL, foram obtidas curvas de absorbância ao longo de vários períodos de tempo de modo a possibilitar um monitoramento de possíveis evoluções de tamanhos dos pontos quânticos.

4.5 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos pontos quânticos produzidos foi possível com a utilização de um microscópio de força atômica (AFM, sigla em inglês para *atomic force microscopy*) da marca NT-MDT, modelo *Integra Prima*. O principal objetivo destas medidas foi o de obter informações sobre a forma e possível distribuição de tamanho dos pontos quânticos presentes em cada solução produzida e como a variação dos parâmetros de síntese afeta diretamente no tamanho das nanoestruturas presentes nas soluções.

4.5.1 Preparação das amostras para as medidas de AFM

As amostras a serem estudadas foram postas sobre substrato de mica, próprio para medidas de microscopia. Utilizou-se a mica devido ao seu alto caráter hidrofílico, o que é muito importante para a adesão dos pontos quânticos à superfície. A mica foi clivada com tamanho compatível ao porta amostras do AFM e foram coladas utilizando fita dupla face.

Para a deposição das nanoestruturas sobre o substrato, inicialmente, com o auxílio de uma pipeta de pequeno volume, 10 μ L, gotejamos de uma a duas gotas, no máximo, da amostra desejada sob a mica e aguardamos 15 minutos. Após este período,

colocamos o material em uma placa de Petri e com o auxílio de uma pisseta injetamos água deionizada até que o substrato, juntamente com a amostra, ficasse submerso. Eventualmente, para que o conjunto (substrato e amostra) fique submerso é necessário fazer uma pressão com o auxílio de uma pinça, por exemplo. É de suma importância que, quando do acréscimo de água sobre a amostra depositada na mica, seja feito de maneira lenta e não deve-se jogar água diretamente sobre a mica, mas sim ao redor desta, para retirar somente o “excesso” de pontos quânticos, evitando aglomerações, e que não “limpe” completamente o substrato, arrancando os pontos quânticos já aderidos. O tempo necessário para a imersão é de apenas 10 minutos. Passado este tempo nós retiramos toda a água da placa de Petri e levamos este conjunto a um forno evaporador com temperatura fixa em 80°C, que está adaptado com um regulador de umidade à base de sílica. O tempo de inserção no forno para que toda a umidade do conjunto seja retirada do substrato é de um dia. Após esse período a amostra já estará pronta para ser analisada.

4.5.2 Processo experimental para obtenção de imagens de AFM dos pontos quânticos coloidais

Para realizarmos as medidas de AFM, escolhemos o modo de semicontato de modo a não prejudicar a integridade de nossas amostras. Para fazer a varredura escolhemos pontas do tipo NSG-010 (constante elástica 11,8 N/m, e frequência de ressonância de 240 KHz) da marca NT-MDT. Inicialmente fazemos todos os procedimentos requeridos pela técnica de AFM, tais como, a escolha do pico de ressonância das frequências de oscilação entre a ponta e a sua base piezoelétrica, o alinhamento do laser no detector e a sua maximização. Após todos os precedentes prontos, tomamos uma primeira imagem grande, geralmente do tamanho de 5 μm X 5 μm para que consigamos detectar regiões com alta densidade de nanoestruturas. Logo após escolher as regiões de interesse de cada amostra nós fazemos uma investigação mais apurada e separamos aquelas imagens que se mostram mais eficientes, que não apresentem aglomerados de nanoestruturas, para a elaboração de um histograma por meio de um software apropriado de análise de imagens de AFM. Para as análises utilizamos a versão *trial* de 28 dias do software privado SPIP™.

4.6 Ferramenta analítica para a determinação de tamanhos

Nesta seção trataremos de modo sucinto a ideia geral por detrás do trabalho desenvolvido pelo aluno de doutorado, Diego Lourençoni, que integra o nosso grupo de pesquisa e que nos proporcionou uma ferramenta analítica para o cálculo de tamanhos dos pontos quânticos coloidais e uma posterior comparação com tamanhos obtidos experimentalmente por meio dos histogramas gerados a partir das imagens de AFM.

Como pudemos ver no Capítulo 2, o modelo de quantização adotado é o proposto por L.E. Brus. Este modelo tem como autovalores para a energia a seguinte equação: [13]

$$E(R) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (2.7)$$

Escolhemos este modelo justamente por proporcionar uma equação que estabelece uma relação funcional simples entre o gap de energia $E(R)$ de um nanocristal semiconductor esférico e o seu raio R . No limite de raios infinitamente grandes, $E(R)$ converge para o valor esperado para o *bulk*, E_g . Uma vez que, para um dado material semiconductor, as constantes ópticas E_g , ϵ , m_e , m_h e μ são conhecidas, o raio R pode ser estimado invertendo-se a equação (2.7). Para tanto, o gap óptico do nanocristal é obtido dos espectros de absorção óptica da maneira como mencionado no capítulo 3: traçando-se uma reta tangente à borda de absorção fundamental, na região do limiar, conforme mostrado em [34]. O intercepto desta reta tangente com o eixo dos comprimentos de onda corresponde ao comprimento de onda do limiar de absorção (λ_{onset}), de onde obtemos $E_{onset} = \frac{hc}{\lambda_{onset}} = E_{gap}$ (3.2).

No presente trabalho, esta abordagem foi utilizada como uma ferramenta de análise teórica de fácil implementação com o objetivo de fornecer estimativas iniciais de tamanhos para diferentes amostras de nanopartículas de CdS. Com relação às constantes ópticas, há certa discrepância entre os dados disponíveis de massas efetivas para o CdS. Assim, numa tentativa de se obterem estimativas mais confiáveis, foram utilizados diferentes valores de massas efetivas: valores experimentais disponíveis, valores comumente usados na literatura de semicondutores (de diversas fontes) e valores teóricos. Estes últimos foram obtidos por meio de cálculos de estrutura eletrônica, de autoria do doutorando Diego Lourençoni Ferreira, conforme detalhado na referência [37].

Capítulo 5

Resultados

Nesse capítulo serão apresentados os resultados mais relevantes de nosso trabalho. Conforme já mencionado anteriormente, sintetizamos ao longo deste projeto mais de 300 amostras e dentre todas estas escolhemos uma porção de 16 amostras que conseguiram sintetizar todas as principais características da rota de síntese que propusemos. Veremos a seguir os principais aspectos da rota de síntese para pontos quânticos coloidais de CdS em meio puramente aquoso que propomos. Serão apresentados também os resultados das caracterizações óptica e morfológica e finalizaremos nosso estudo fazendo um paralelo entre os tamanhos das nanopartículas obtidos por AFM com os obtidos via ferramenta analítica para cálculo de tamanhos.

5.1 Produção de pontos quânticos coloidais em meio puramente aquoso: aspectos gerais.

A rota de síntese que propomos apresenta facilidades quando comparadas às rotas mais bem estabelecidas na literatura, justamente por não necessitar de nenhum controle rigoroso sobre a reação quando esta está ocorrendo. Nenhum refluxo de gás inerte se faz necessário, bem como nenhum controle de temperatura. Nossas amostras são sintetizadas em temperatura ambiente, e a principal característica da síntese é que ela é feita na sua totalidade em solvente aquoso, que conforme visto no capítulo 2 é um pré-requisito para possíveis aplicações biológicas.

Fizemos um extenso estudo bibliográfico sobre as rotas químicas mais citadas e principalmente àquelas que utilizam água como solvente. Não foi encontrado nenhum trabalho com o mesmo objetivo que o nosso: propor uma rota de síntese em meio aquoso para pontos quântico coloidais de CdS utilizando o dodecil sulfato de sódio (SDS) como agente estabilizador. O mais próximo disso que encontramos na literatura foram dois trabalhos liderados pelos indianos S. K. Mehta *et al.* que propuseram uma síntese para pontos quânticos coloidais de ZnS. Em seu primeiro trabalho, como podemos notar na referência [38], os autores utilizam como agentes estabilizantes o cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC, sigla em inglês) e o cloreto de cetilpiridínio (CPCy, sigla em inglês), ambos surfactantes catiônicos. Na rota proposta pelos autores,

a dissolução dos sais que proporcionarão os precursores para a formação dos pontos quânticos de ZnS se dá em dois béqueres distintos, contendo em cada um deles uma solução aquosa do surfactante adotado, e num passo seguinte faz-se a mistura das duas soluções. Como podemos ver, apesar de todo o processo ocorrer em meio aquoso, esta síntese se difere da nossa em alguns aspectos. Primeiramente, apresenta um crescimento baseado em um procedimento de dois passos, conhecido no cerne da literatura em inglês como *two-step procedure*. Os surfactantes utilizados são catiônicos, diferentemente do dodecil sulfato de sódio que é aniônico e, por fim, a síntese leva cerca de 30 minutos sob agitação para ser concluída, diferentemente da nossa, em que a produção de pontos quânticos se dá imediatamente. O segundo trabalho liderado por S. K. Mehta et al consistiu num estudo comparativo entre diversos agentes estabilizantes, dentre eles o SDS, utilizando a mesma rota de síntese citada acima, a rota de procedimento de dois passos (*two-step procedure*, em inglês) para a síntese de pontos quânticos coloidais de ZnS. O objeto de estudo deste trabalho pode ser lido na íntegra na referência [39]. Nesse caso, os autores fazem um estudo sobre a influência do tamanho da cadeia carbônica dos surfactantes catiônicos e também do grupo funcional da cabeça polar de surfactantes aniônicos na síntese de pontos quânticos coloidais de ZnS em meio aquoso.

Os resultados obtidos por S. K. Mehta *et al.* são todos muito satisfatórios e a partir dos resultados de medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR, sigla em inglês de *fourier transform infrared spectroscopy*), juntamente com uma análise de estabilidades de sistemas coloidais, por meio da técnica do potencial Zeta, eles propuseram um modelo de agregação para os nanocristais sintetizados pelo grupo. Segundo o nosso conhecimento, trata-se do único modelo de agregação disponível até o momento na literatura. Acreditamos que esse modelo é compatível com o nosso tipo crescimento, justamente, porque neste trabalho as quantidades envolvidas de surfactantes não estão limitadas somente à concentração micelar crítica (CMC) de cada um dos surfactantes, mas também é factível para valores tanto acima quanto abaixo desse, tal como ocorre no nosso caso. A concentração micelar crítica do SDS é 2,4 g/L e como pode ser visto nas tabelas apresentadas no capítulo 4, para o Grupo 2, a concentração de SDS variou de 0,5 g/L até 2,5 g/L e nos Grupos 1 e 3, permaneceu fixa em 2,5 g/L e 1,0 g/L, respectivamente. Portanto, para os pontos quânticos coloidais de CdS que estamos produzindo, acreditamos que o modelo de agregação pode ser representado de forma esquemática como o apresentado na Figura 5.1.

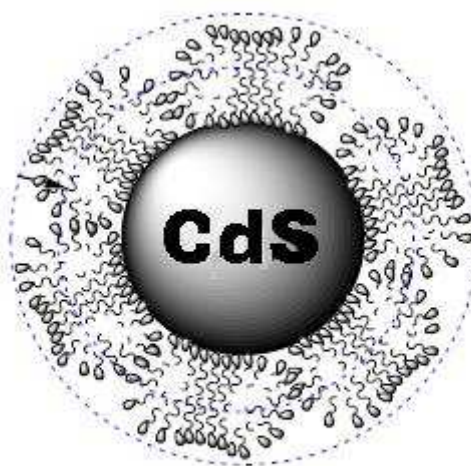


Figura 5.1: Esquema simplificado do modelo de agregação do SDS em relação aos pontos quânticos de CdS. Figura adaptada da referência [38]

A dupla camada formada pelo surfactante ao redor do ponto quântico é essencial para que se evite a aglomeração dos mesmos. Tendo em vista que a segunda camada terá necessariamente cargas em excesso, que podem ser negativas, em caso de surfactantes aniônicos, ou positivas, em surfactantes catiônicos, as repulsões coulombianas impedirão a agregação. O conhecimento desse modelo é fundamental quando se pretende biofuncionalizar os pontos quânticos para possíveis aplicações em nanobiotecnologia.

Para finalizar a discussão sobre os aspectos gerais da nossa síntese, seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4, conseguimos produzir pontos quânticos coloidais com diferentes tamanhos, que fluorescem em diferentes cores do espectro visível, através de variações experimentais dos parâmetros que compõem a síntese, tais como quantidades de precursores e de SDS presentes na solução. Na Figura 5.2 podemos observar três soluções contendo pontos quânticos que emitem predominantemente nas cores verde, amarelo e vermelho, ao serem excitadas por um laser UV.



Figura 5.2: Amostras de pontos quânticos coloidais de CdS fluorescendo predominantemente nas cores verde, amarelo e vermelho. Neste caso as amostras estão sendo excitadas por um laser UV.

5.2 Caracterização óptica

Nesta seção reuniremos todos os resultados relevantes referentes às técnicas de fotoluminescência e absorbância feitas nas amostras pertencentes aos Grupos 1, 2 e 3.

5.2.1 Medidas de fotoluminescência

Iniciaremos nosso estudo pelas amostras pertencentes ao Grupo 1. Neste grupo investigamos a influência exclusiva da variação da quantidade do precursor de enxofre sobre os pontos quânticos produzidos. Na Figura 5.3 podemos ver uma comparação dos espectros de emissão entre todas as amostras que compõe o Grupo 1 imediatamente após o preparo. Para esse instante demos o nome de t0h.

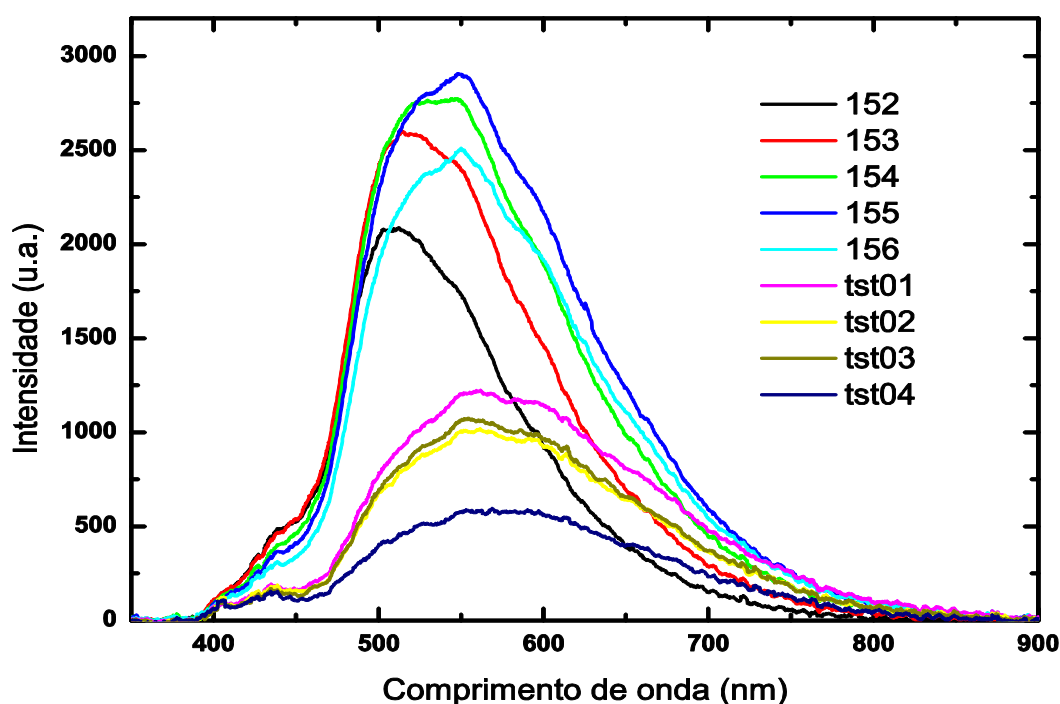


Figura 5.3: Espectros de fotoluminescência obtidos imediatamente após o preparo das soluções.

Como podemos notar numa primeira análise, o acréscimo de íons de enxofre na solução formadora dos pontos quânticos é acompanhado de dois fatos experimentais: o alargamento da largura a meia altura do espectro e um desvio para valores de maior comprimento de onda do máximo de emissão, ou analogamente, para valores menores de energias de emissão. Isto indica, como vimos nos capítulos precedentes, que o acréscimo de enxofre proporciona um aumento nas dimensões dos pontos quânticos presentes na solução, além de aumentar a distribuição de tamanho dos mesmos.

Para facilitar a visualização do alargamento do espectro de emissão e do deslocamento do pico máximo de emissão para maiores valores de comprimento de onda, temos na Figura 5.4, os mesmos espectros apresentados na Figura 5.3, no entanto, normalizados.

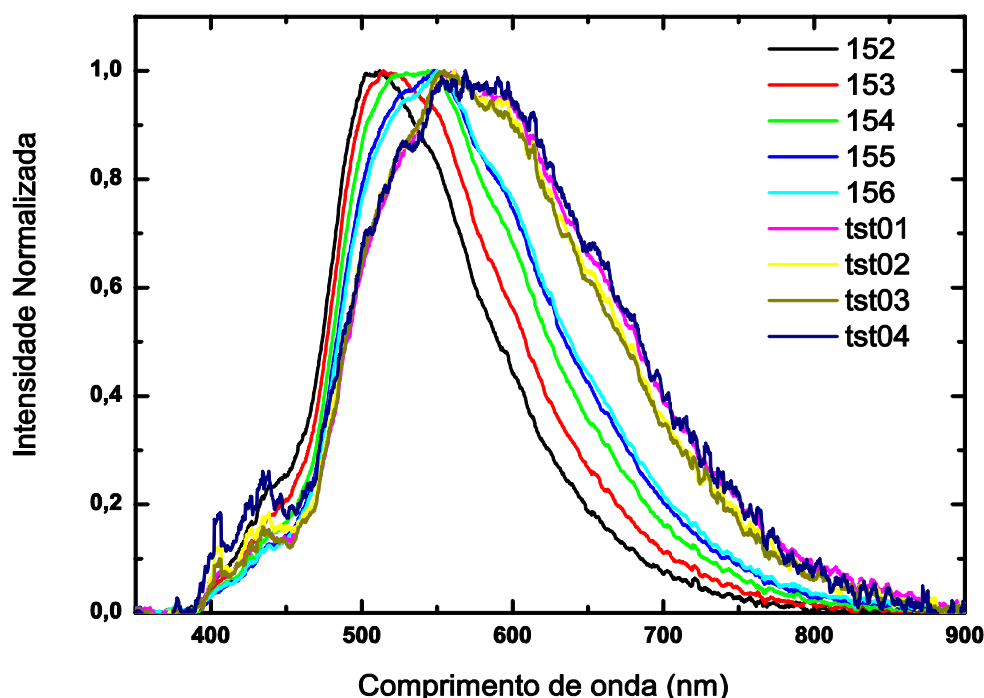


Figura 5.4: Espectro de fotoluminescência normalizados obtidos imediatamente após o preparo das amostras pertencentes ao Grupo 1.

Algumas propriedades que podem ser obtidas dos espectros de emissão ao se variar à quantidade do precursor enxofre foram avaliadas em função do tempo pós-preparo. Nosso objetivo era obter informações quanto à estabilidade de emissão e a evolução em tamanho das nanopartículas imediatamente após serem produzidas, que denominamos t_0 , até 432 horas após o preparo. Continuando ainda no Grupo 1, na Figura 5.5, podemos verificar como o comprimento de onda do pico máximo de emissão varia em função do tempo. Gostaríamos de enfatizar que as linhas que unem os pontos do gráfico são meramente guias para os olhos, sem nenhuma interpretação física para a sua existência.

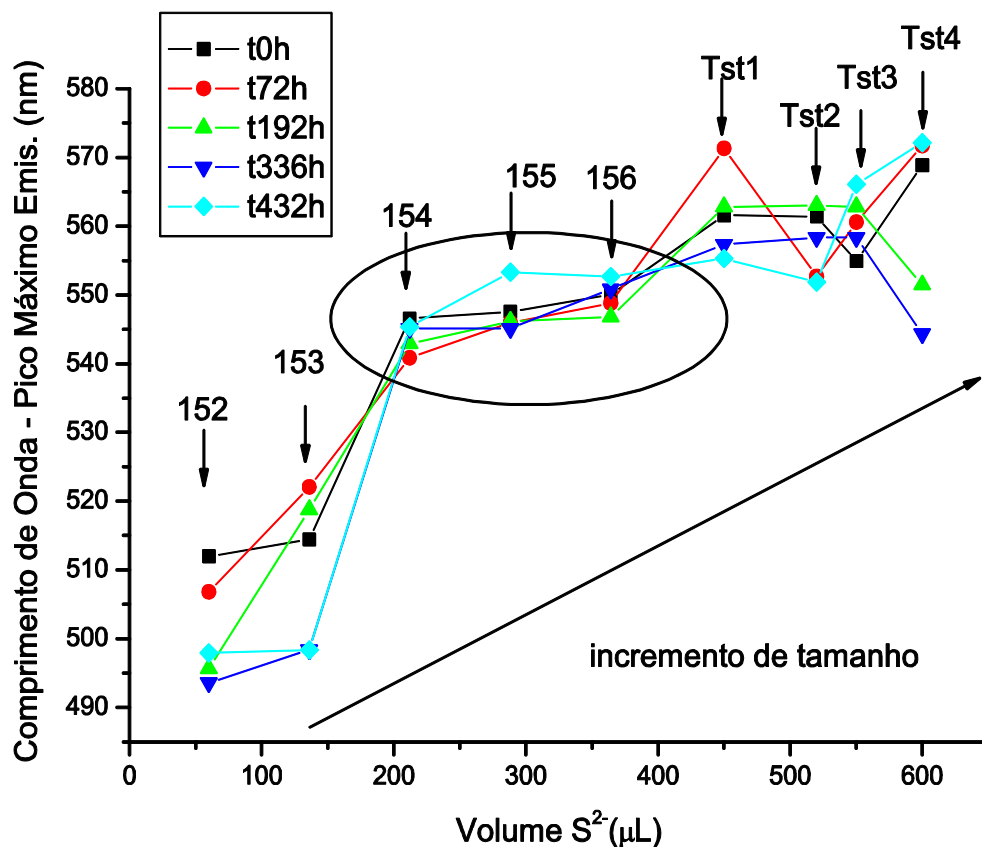


Figura 5.5: Resultado da influência do acréscimo de enxofre em solução analisada em função do tempo.

Como pode se observado, o acréscimo de volume de enxofre em solução leva a um desvio do pico máximo de emissão, revelando-se, assim, uma ferramenta prática para variação de tamanhos. Novamente, aumentando-se a quantidade de enxofre temos um incremento no tamanho dos pontos quânticos produzidos. Podemos notar ainda, que de todas as amostras deste grupo, as amostras 154, 155 e 156 se destacam como as mais estáveis em relação a um possível crescimento pós-preparo. Para cada ponto do gráfico a barra de erro nas medidas é da ordem $\pm 5,10$ nm para todas as amostras pertencentes a esse grupo. O erro foi obtido a partir de três repetições da síntese de cada amostra individualmente.

A forma como se dá a variação das intensidades de emissão dos pontos quânticos coloidais de CdS do Grupo 1 com o passar do tempo e em função também da quantidade de enxofre utilizada, pode ser visualizada na Figura 5.6. Apesar das intensidades serem medidas em unidades arbitrárias, todas as medidas seguiram fielmente as mesmas condições experimentais, justamente com o propósito de podermos compará-las. Novamente as linhas que unem as amostras são meramente guia para os olhos.

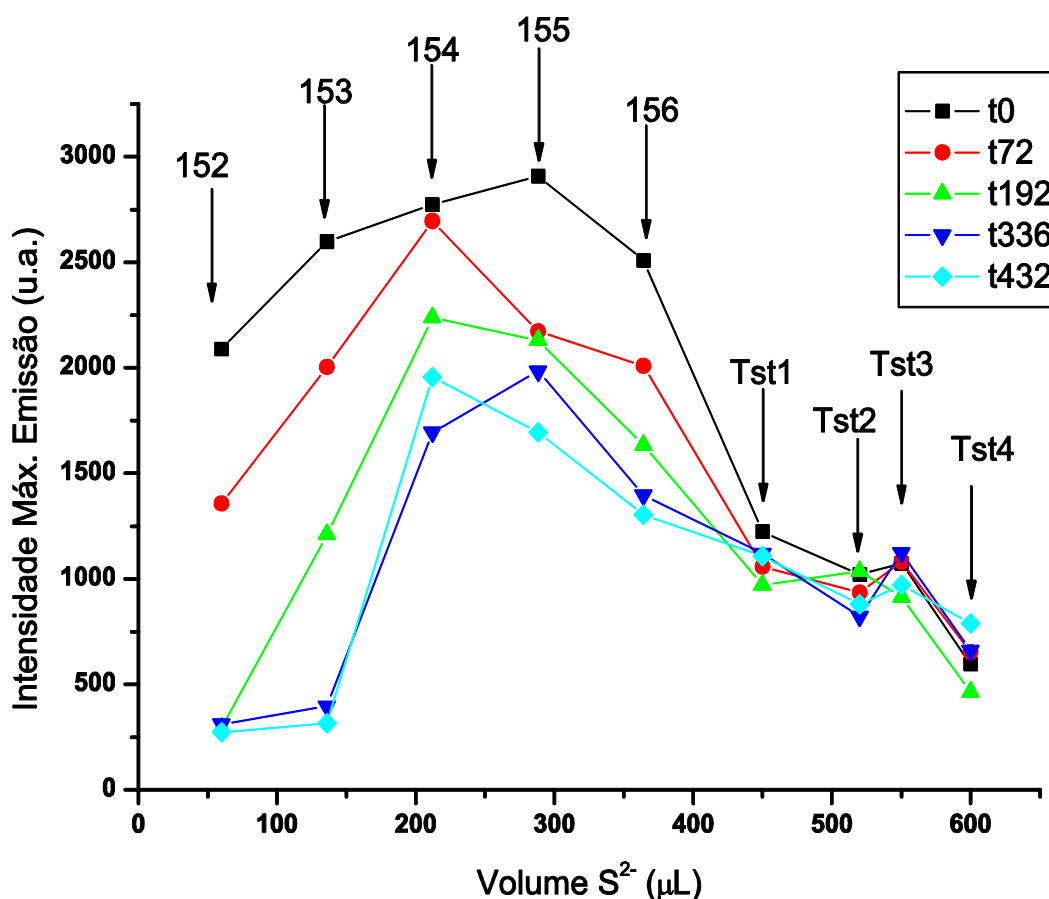


Figura 5.6: Resultado comparativo entre as intensidades máximas de emissão do Grupo 1 com o passar do tempo.

Através do gráfico apresentado na Figura 5.6 conseguimos notar que as amostras que apresentam uma maior quantidade de enxofre em solução, apesar de não possuírem uma grande intensidade logo após o preparo como as amostras que levam pequenas quantidades (vide amostras 152 a 156), se mostram mais estáveis em intensidade de emissão com o passar do tempo, ou seja, a queda relativa da intensidade para as amostras Tst1 a Tst4 é muito menor quando comparada com as demais, vide por exemplo a intensidade relativa das amostras 152 e 153 que decrescem de forma abrupta com o tempo. Por esse motivo, dependendo do interesse de uma futura aplicação, este fato deverá ser considerado.

Por fim, uma última análise que iremos trazer dos resultados de fotoluminescência dos pontos quânticos de CdS do Grupo 1, está relacionada com a sua largura a meia altura (Figura 5.7). Como sabemos esta quantidade está associada à polidispersão em tamanho das amostras. As linhas que unem as amostras, novamente, são apenas guias.

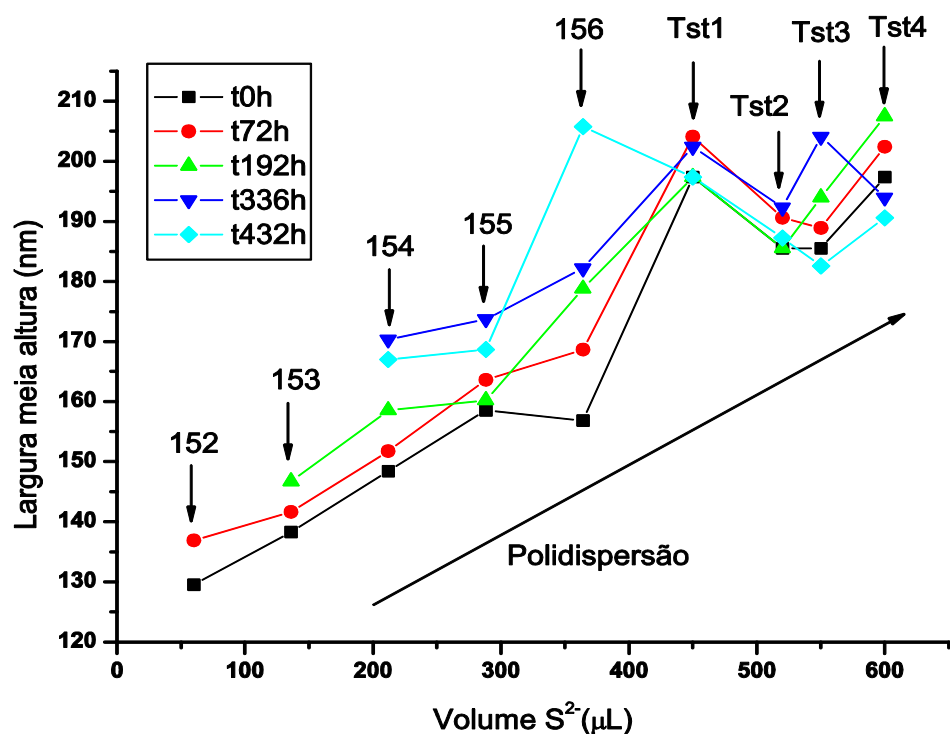


Figura 5.7: Resultado comparativo entre as larguras a meia altura das amostras do Grupo 1

Inicialmente note que para as amostras 152 e 153 nós não conseguimos extrair as informações a cerca da largura a meia altura dos espectros para todos os tempos, pois conforme já mencionado, ocorre uma redução rápida da intensidade de emissão dos pontos quânticos pertencentes a estas amostras com o tempo. Os resultados demonstram que a amostra 156 é a que apresenta um maior aumento da polidispersão em tamanho das nanopartículas com o tempo, e podemos notar que a partir desse ponto a largura a meia altura das amostras com maior quantidade de enxofre varia em quantidades menores em função do tempo. Mas de uma forma geral, é nítido para todos os tempos, a tendência da polidispersão ser crescente em função do aumento da quantidade de enxofre em solução. A barra de erro associado à grandeza largura a meia altura calculado para o Grupo 1 foi de $\pm 6,00$ nm. Novamente, o erro foi obtido a partir de três repetições da síntese de cada amostra individualmente.

Como podemos notar, a variação da quantidade de volume do precursor de enxofre em solução é um mecanismo muito útil para a variabilidade das principais características dos pontos quânticos. Sendo assim, olhando futuramente para uma possível aplicação e dependendo das necessidades da requerida aplicação, conseguiremos produzir amostras com as características desejadas. Vale ressaltar que

todos os resultados apresentados para o Grupo 1 e para os demais são reprodutíveis quanto ao comportamento observado para todas as grandezas estudadas.

Passaremos agora para a análise dos espectros de fotoluminescência das amostras pertencentes ao Grupo 2. Para este grupo, como já havíamos dito no capítulo 4, o parâmetro variado foi a quantidade de agente estabilizante, o dodecil sulfato de sódio, SDS, em solução.

Como fizemos para o Grupo 1, inicialmente vamos mostrar os espectros de fotoluminescência comparativos imediatamente após o preparo e em seguida faremos uma análise mais detalhada. Na Figura 5.8 estão apresentados os espectros de emissão dos pontos quânticos coloidais de CdS das amostras do Grupo 2 imediatamente após o preparo (t_0).

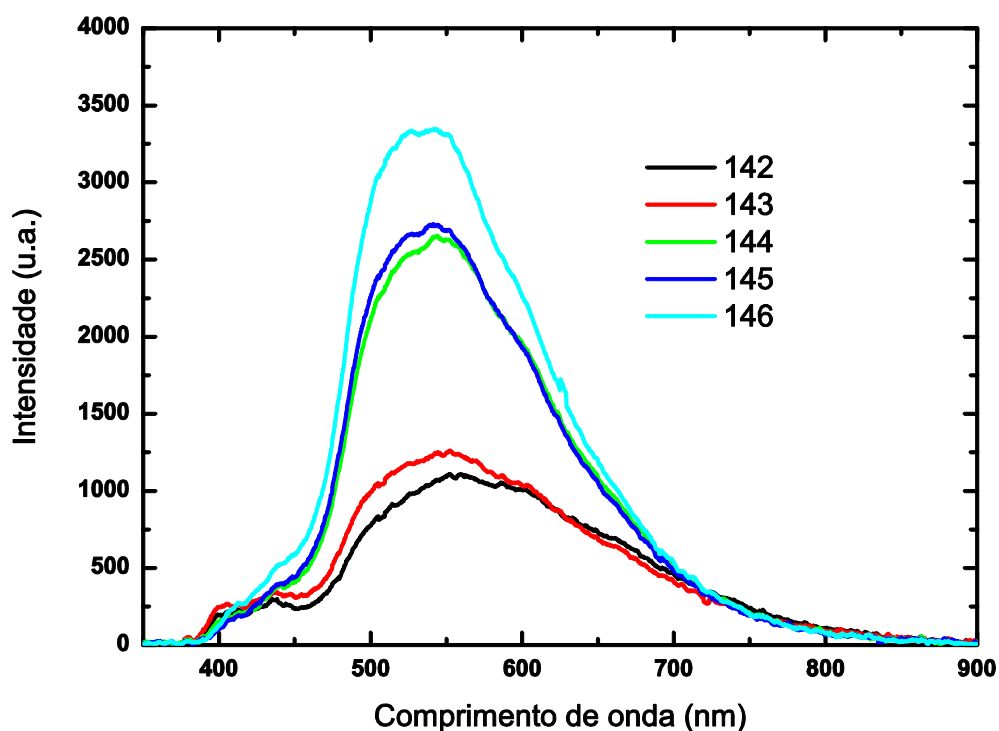


Figura 5.8: Espectros de fotoluminescência obtidos imediatamente após o preparo das amostras do Grupo 2.

Novamente, para facilitar a visualização, vamos mostrar os espectros de fotoluminescência normalizados (Figura 5.9). Diferentemente do Grupo 1, notamos que imediatamente após o preparo, o aumento da concentração de SDS em solução tende a diminuir o tamanho dos pontos quânticos e a largura à meia altura dos espectros, além de proporcionar um aumento da intensidade de emissão. Isso vai de encontro ao modelo de agregação adotado, pois uma maior quantidade de SDS permite uma maior

“blindagem” das nanopartículas, reduzindo a possibilidade de aglomeração das mesmas, além de reduzir os defeitos de superfície, diminuindo as transições não radiativas e aumentando, portanto, a intensidade de emissão dos pontos quânticos.

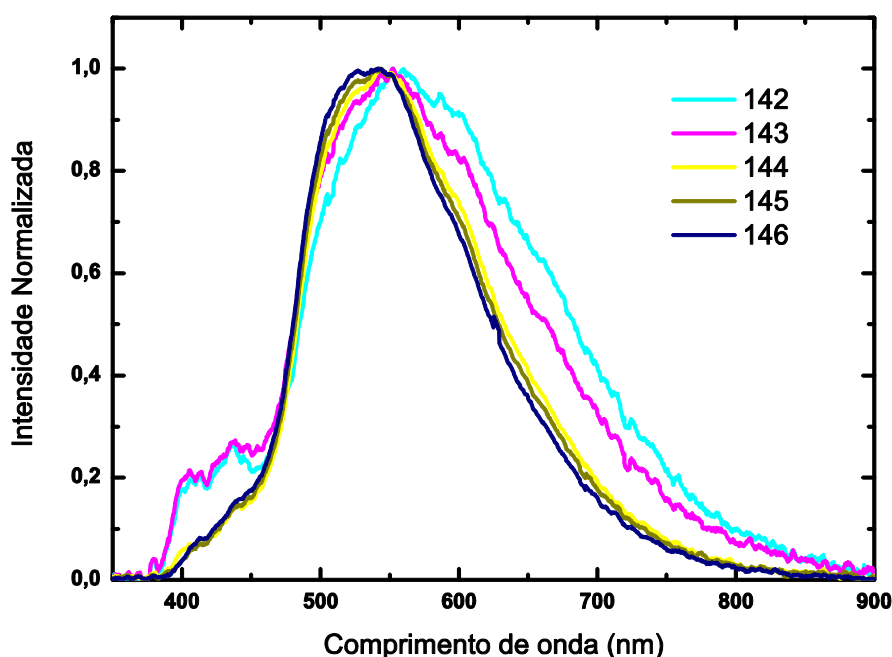


Figura 5.9: Espectro de fotoluminescência normalizados obtidos imediatamente após o preparo das amostras pertencentes ao Grupo 2.

Passaremos agora a exibir os resultados das análises de PL da mesma forma realizada para o Grupo 1. Inicialmente, vamos analisar o comprimento de onda máximo de emissão e sua variabilidade em função das quantidades de SDS envolvidas nas soluções e também em relação ao tempo após o preparo. Os resultados encontram-se expostos na Figura 5.10.

Como podemos notar, até 192 horas pós-preparo, a influência do SDS em solução é oposta à adição de íons de enxofre em solução, ou seja, o aumento da concentração de SDS faz com que os pontos quânticos produzidos emitam em comprimentos de ondas menores, que é análogo a um aumento da energia de excitação, que por sua vez é uma característica de nanoestruturas de menores tamanhos. Novamente, este resultado é também um dos fatos experimentais responsável por adotarmos o modelo de crescimento proposto por S. K. Mehta *et al.* De acordo com este modelo um aumento na quantidade de surfactante em solução levaria a um maior aprisionamento dos portadores de carga do semicondutor CdS, consequentemente diminuindo o seu tamanho. Nos maiores tempos pós-preparo, 336 e 432 horas, os pontos quânticos tendem à estabilizar em tamanhos. Note que para a amostra que

contém a menor quantidade do surfactante SDS, amostra 142, nós não fomos capazes de fazer a análise no tempo de 432 horas porque o seu sinal de fotoluminescência não se mostrou claro para isto. Para as amostras deste Grupo a barra de erro associada ao comprimento de onda do pico máximo de emissão é da ordem de $\pm 7,00$ nm.

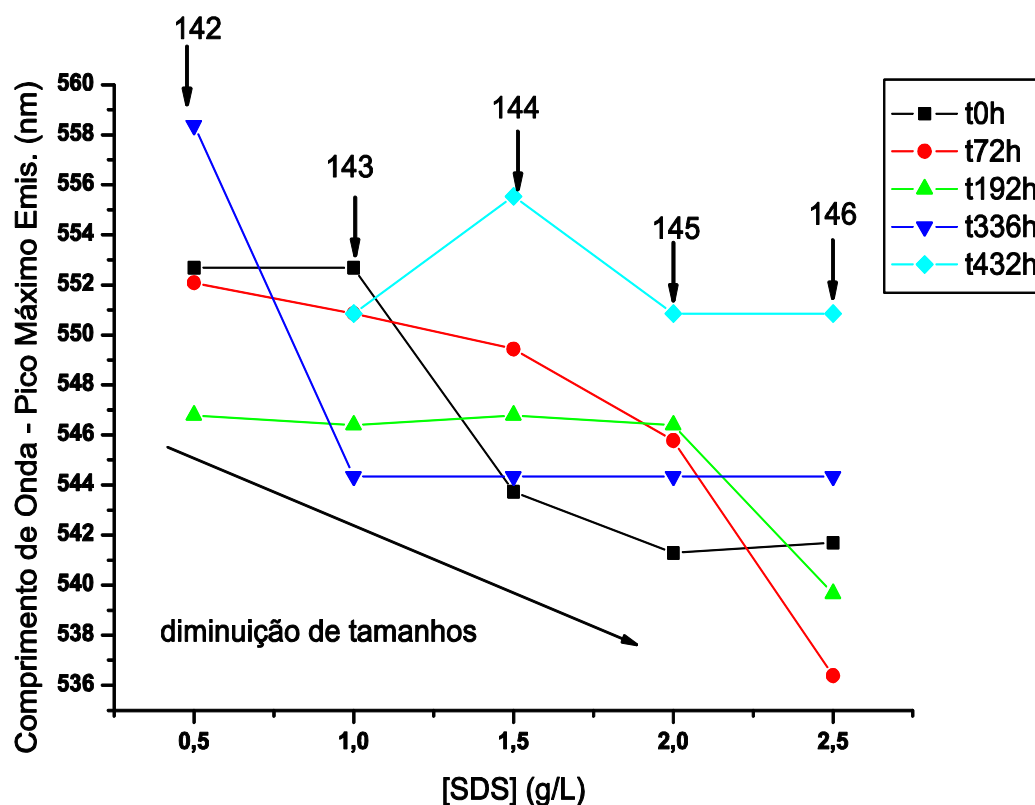


Figura 5.10: Resultado da influência do acréscimo de SDS sobre o comprimento de onda do máximo de emissão em função do tempo pós-preparo.

Seguindo com a nossa análise ainda sobre o Grupo 2 passaremos ao estudo da variação da intensidade máxima de emissão em função da quantidade de surfactante em solução e também em relação ao tempo após o preparo. Estes resultados estão resumidos no gráfico apresentado na Figura 5.11.

De uma forma geral, nos tempos 0 e 72 horas, percebemos como já mencionado, uma tendência do aumento da intensidade com o acréscimo de SDS à solução. Este aumento é perceptível para todas as amostras, exceto para a amostra 146. Isto nos indica que as reações químicas responsáveis pela produção dos pontos quânticos de CdS não cessaram imediatamente após o preparo. Após 72 horas as intensidades tendem a diminuir para as amostras 144, 145 e 146 e a emissão fica instável para as amostras com menor quantidade de SDS (142 e 143), ficando difícil de extrair a informação a respeito da intensidade de emissão.

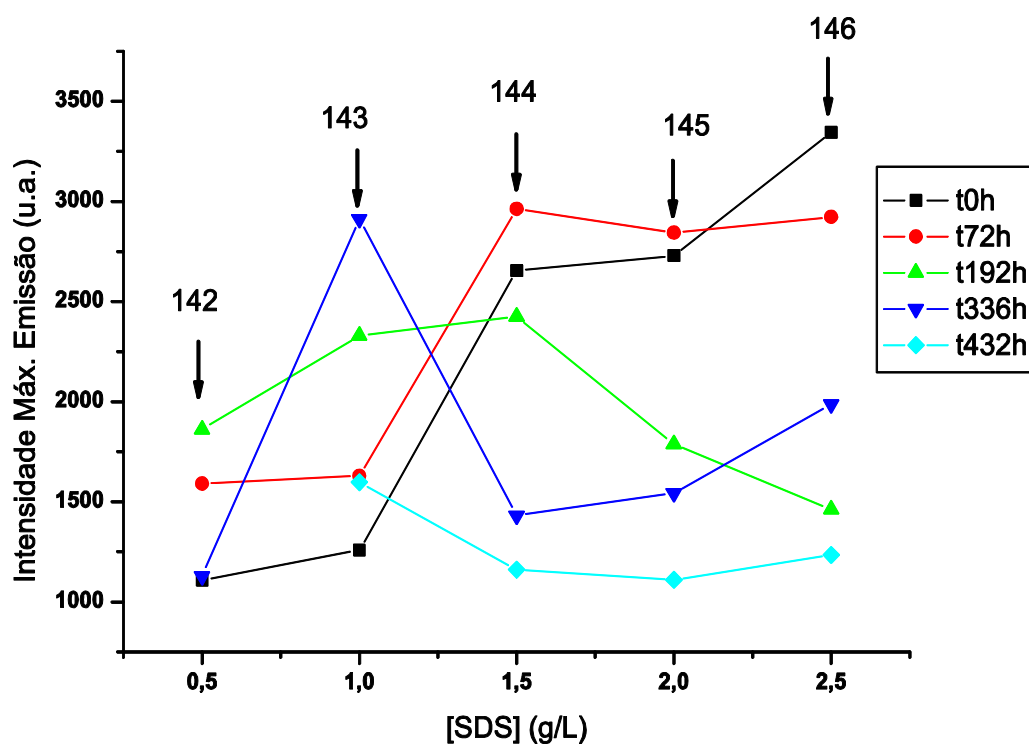


Figura 5.11: Resultado comparativo entre as intensidades máximas de emissão do Grupo 2.

Por fim, na Figura 5.12, estão os resultados relativos à largura a meia altura do pico de emissão para as amostras do Grupo 2.

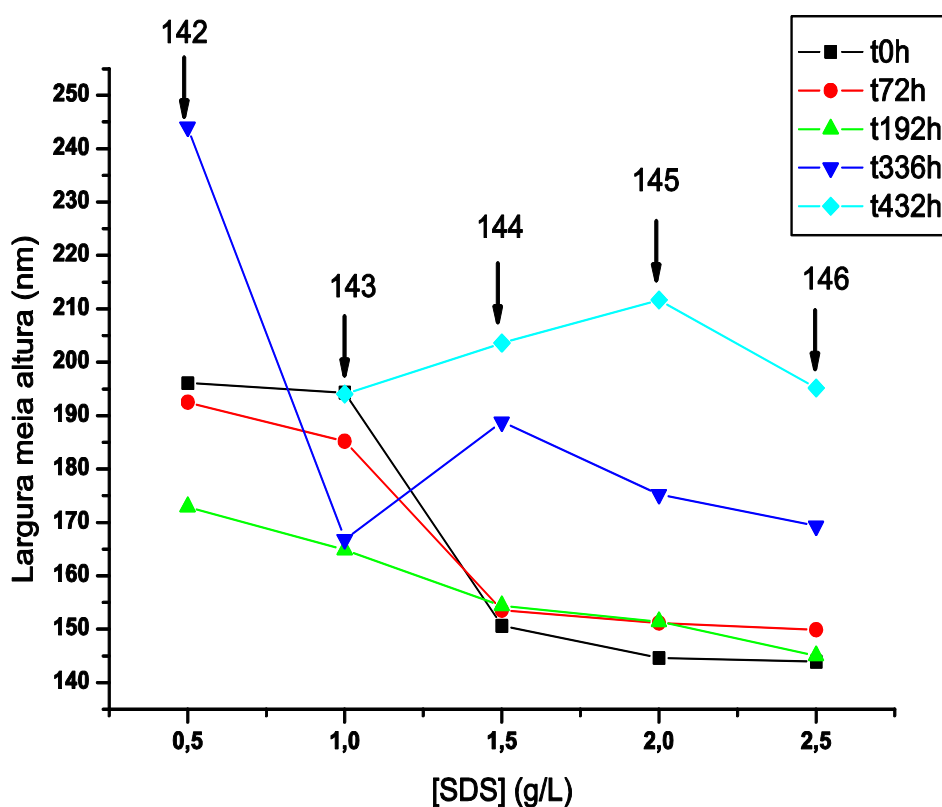


Figura 5.12: Resultado comparativo entre as larguras a meia altura do pico de emissão das amostras pertencentes ao Grupo 2.

Nos tempos t0h até t192h podemos observar o fato já discutido anteriormente, o aumento do SDS em solução ocasiona uma diminuição da largura a meia altura tendendo a uma estabilidade. Esta observação já foi discutida em função do modelo de agregação adotado. Nesse mesmo intervalo de tempo, avaliando cada amostra separadamente, podemos perceber que a largura a meia altura, para as amostras com menores concentrações de SDS tende a diminuir, enquanto que as com maiores concentrações fica praticamente constante. Para os tempos superiores (acima de 192h) percebemos um aumento da largura a meia altura ao se analisar cada amostra separadamente. Isto está diretamente relacionado ao aumento do tamanho dos pontos quânticos presentes em solução que consequentemente faz com que os espectros de emissão se alarguem. Como podemos ver para este grupo de amostra, a amostra 143 foi a que se mostrou com uma menor polidispersão com o passar do tempo. Em relação a este alargamento nós iremos recorrer novamente ao segundo trabalho realizado por S. K. Mehta et al[38] que demonstrou que as suas amostras sintetizadas a partir do SDS apresentam um crescimento do tipo maturação de Ostwald. Esse fenômeno altera o tamanho médio das nanopartículas presentes na solução por que ocorre a difusão das partículas de menores tamanhos para as maiores, ou seja, partículas maiores são formadas em detrimento das menores, sendo este processo suficiente para apresentar um alargamento das larguras a meia altura das amostras. Para as amostras deste grupo a barra de erro associada à largura a meia altura calculado foi de $\pm 14,40$ nm

Outro fato experimental que também está de acordo com os trabalhos realizados por S.K. Mehta é o fato de que os pontos quânticos coloidais de CdS que estamos produzindo se formam ligeiramente acima e abaixo da concentração micelar crítica (CMC) do SDS que é de 2,4 g/L em água. Este resultado nos mostra que a CMC do SDS não é um fator limitante para a síntese e que, portanto, não cabe falar em formação de micelas para a nossa síntese.

Para finalizar as análises de fotoluminescência iremos mostrar alguns resultados relacionados ao Grupo 3, em que o parâmetro que variamos foi a quantidade de íons Cd^{2+} em solução. Diferentemente dos Grupos 1 e 2, este grupo não se mostrou promissor, tampouco, apresenta um mecanismo para o controle de tamanhos. Como este Grupo 3 é um grupo que desde o início de sua investigação se mostrou menos eficiente do que a variação dos demais parâmetros, tais como a quantidade de íons S^{2-} e a quantidade de SDS, nós nos limitaremos aqui, apenas a título de informação, a apreciação destes resultados. Os resultados deste grupo podem ser vistos na Figura 5.13.

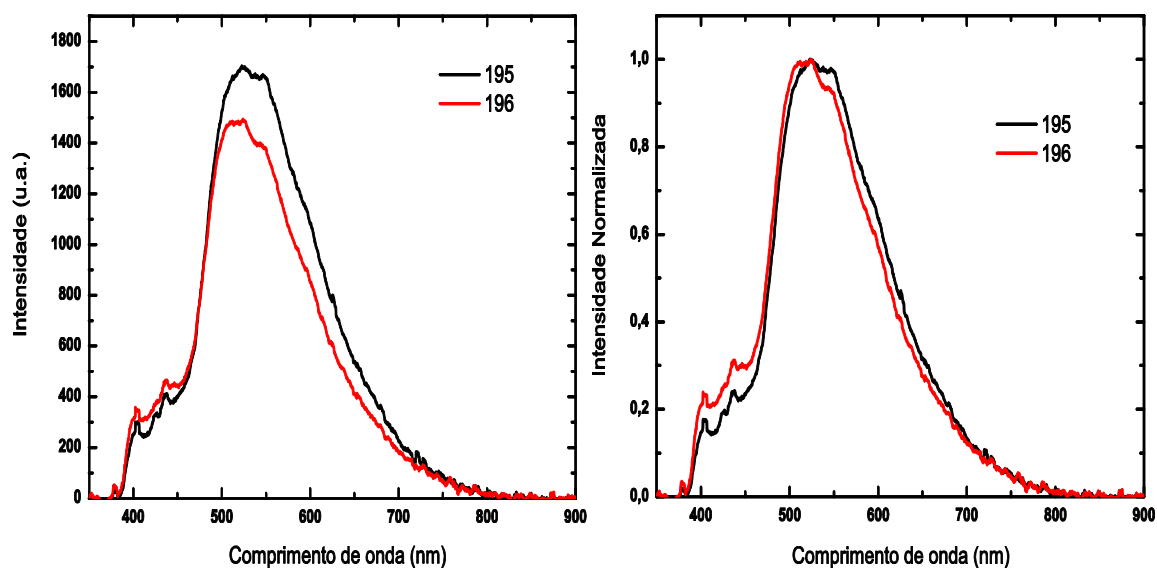


Figura 5.13: A esquerda vemos os espectros de fotoluminescência do Grupo 3; a direita os mesmos espectros normalizados

Como pode ser visto, para as concentrações de cádmio em solução que conseguimos formar nanoestruturas, o efeito do aumento do cádmio é inexpressivo. Observamos uma pequena elevação na intensidade de emissão, um pequeno deslocamento do pico máximo de emissão para comprimentos de ondas menores e uma constância na largura a meia altura. No nosso caso, a variação da concentração do precursor cádmio em solução não nos forneceu mudanças significativas nas características dos pontos quânticos, logo, não investimos no estudo da variação do mesmo.

Com estes resultados encerramos a parte da análise de fotoluminescência. Algumas das conclusões que podemos tirar desta análise é que nossa rota de síntese apresenta mecanismos para controles de tamanhos bem definidos e a escolha de uma amostra para uma possível aplicação futura pode ficar condicionada a diversos fatores, tais como tamanho, dispersão de tamanhos, eficiência e estabilidade de emissão.

5.2.2 Medidas de absorbância

Uma segunda técnica utilizada para investigar os pontos quânticos produzidos foi a absorbância. Diferentemente das medidas de PL, cujos espectros obtivemos informações qualitativas sobre as características dos pontos quânticos obtidos por diferentes parâmetros, nosso objetivo com as medidas de absorbância foi o de obter o gap óptico para as nanoestruturas de modo a proporcionar os parâmetros necessários para o cálculo de tamanhos, analiticamente, via equação de Brus.

Outro fato experimental que diferencia estes dois tipos de medidas ópticas, a PL e a absorbância, é que para este último nem sempre nós conseguimos obter um sinal que fosse diretamente devido às nanoestruturas. Para esse tipo de análise somente o Grupo 1, que foi obtido da variação da quantidade de enxofre em solução, foi capaz de retornar dados satisfatórios para a extração da informação sobre o gap de energia.

Para ilustrar esta dificuldade vamos invocar as Figuras 5.14 e 5.15 que nos permitem avaliar as medidas de absorbância para os Grupos 2 e 3 respectivamente.

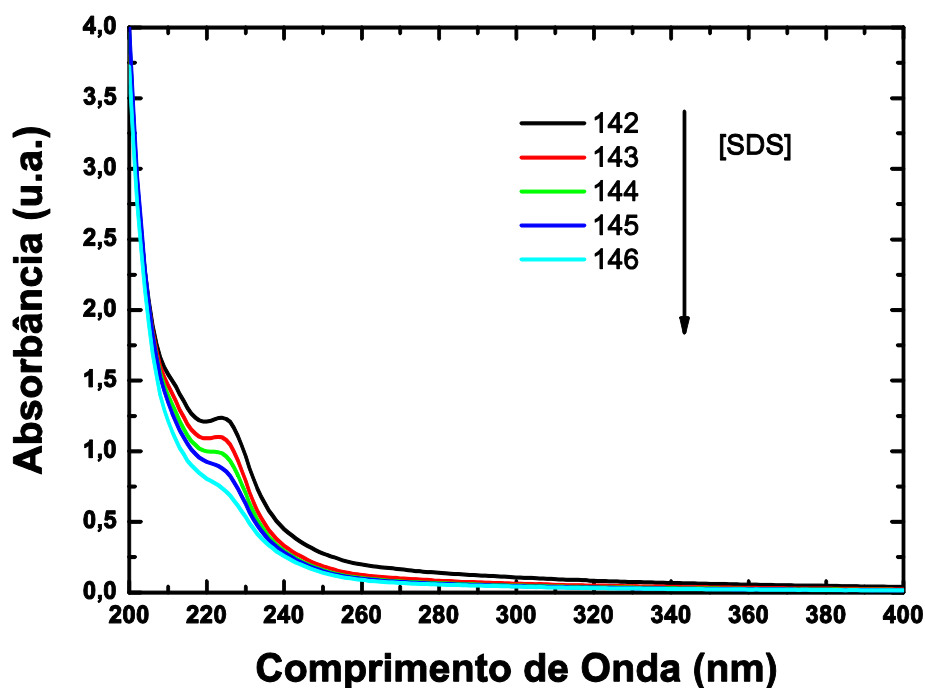


Figura 5.14: Medidas de absorbância para o Grupo 2.

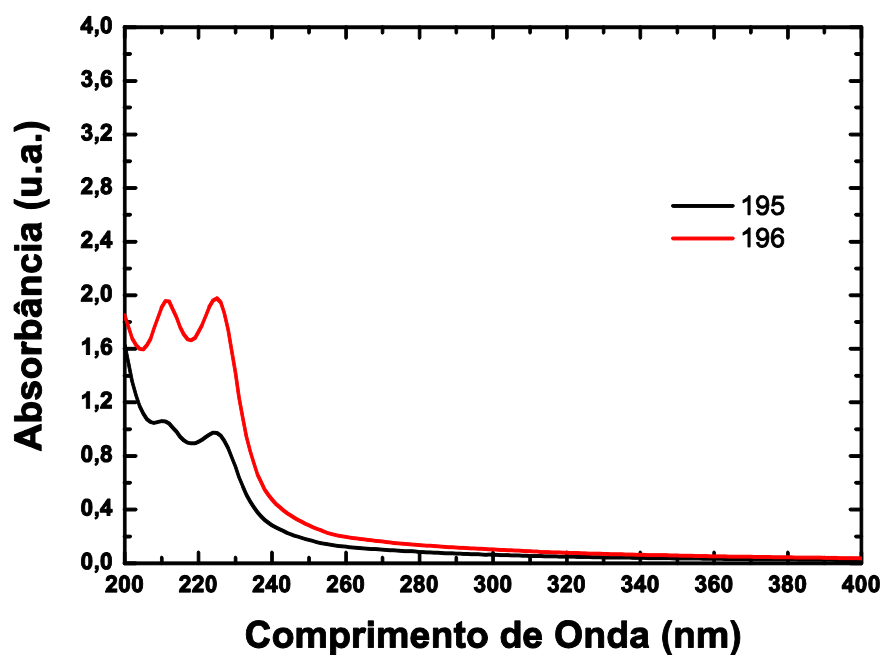


Figura 5.15: Medidas de absorbância para o Grupo 3.

Após nos depararmos com estes tipos de espectros fomos procurar na literatura alguns possíveis fatores que desencadearam tais picos, em comprimentos de onda muito menores do que o esperado. De acordo com nossa pesquisa esses picos em torno de 220 nm e 240 nm é devido único e exclusivamente à absorção do surfactante SDS [40, 41]. Para estes grupos nós não conseguimos, portanto, obter os gaps ópticos dos pontos quânticos, pois as características do surfactante presente na solução sobressaíram sobre a dos pontos quânticos. Desta forma, o Grupo 1 foi o único grupo que conseguimos extrair a informação sobre o gap e consequentemente foi o único grupo a nos proporcionar dados necessários para o cálculo analítico das dimensões dos pontos quânticos.

Na Figura 5.16 podemos observar os espectros de absorbância para as amostras pertencentes ao Grupo 1. No gráfico conseguimos visualizar, mesmo que suavemente, as bandas de absorção dos pontos quânticos presentes nas soluções. As medidas de absorbância foram realizadas, assim como as de PL, para diferentes tempos pós-preparo. Em t0h, imediatamente após o preparo, as bandas de absorção se apresentam muito suaves, sendo muito difícil de extrair as informações necessárias para o cálculo dos raios. A Figura 5.16 mostra espectros obtidos 96 horas após o preparo. Foram estes os espectros estudados e foi a partir deles que foi possível extrair as informações a respeito dos gaps dos nanocristais da maneira como apresentada no Capítulo 4.

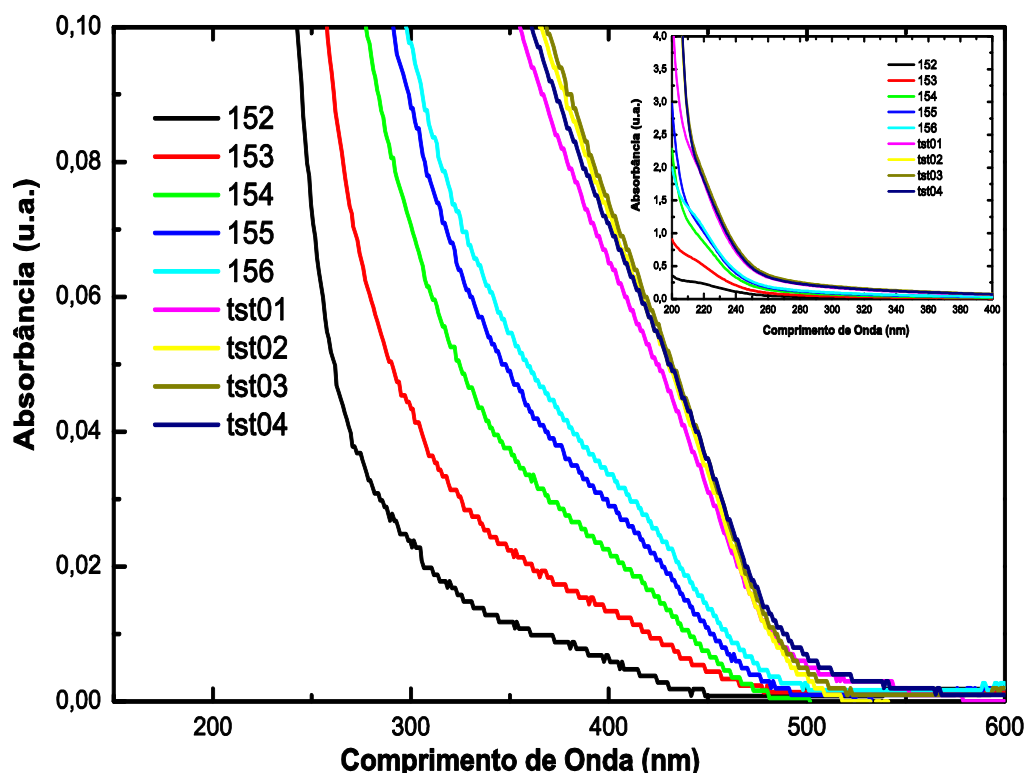


Figura 5.16: Espectro de absorbância para o Grupo 1; no detalhe podemos ver o comportamento destas curvas em uma outra escala e compará-los com os demais Grupos.

Outro fato experimental que podemos enfatizar é a correlação entre os espectros de PL e estes espectros de absorbância para o Grupo 1. Como podemos notar, independente da técnica utilizada, o resultado se mostra o mesmo, como de fato deveria ser. Aumentando a concentração de enxofre em solução nós temos tanto uma variação para maiores comprimentos de onda nos espectros de PL, quanto nos de absorção. Isto nos indica, novamente, um acréscimo nos tamanhos dos pontos quânticos. Outro fato constatado nas medidas de absorbância foi um suave deslocamento para maiores comprimentos de onda para cada amostra com o passar do tempo, como indicado na Figura 5.17, onde podem ser vistos os espectros da amostra 153 analisados ao passar de 336 horas.

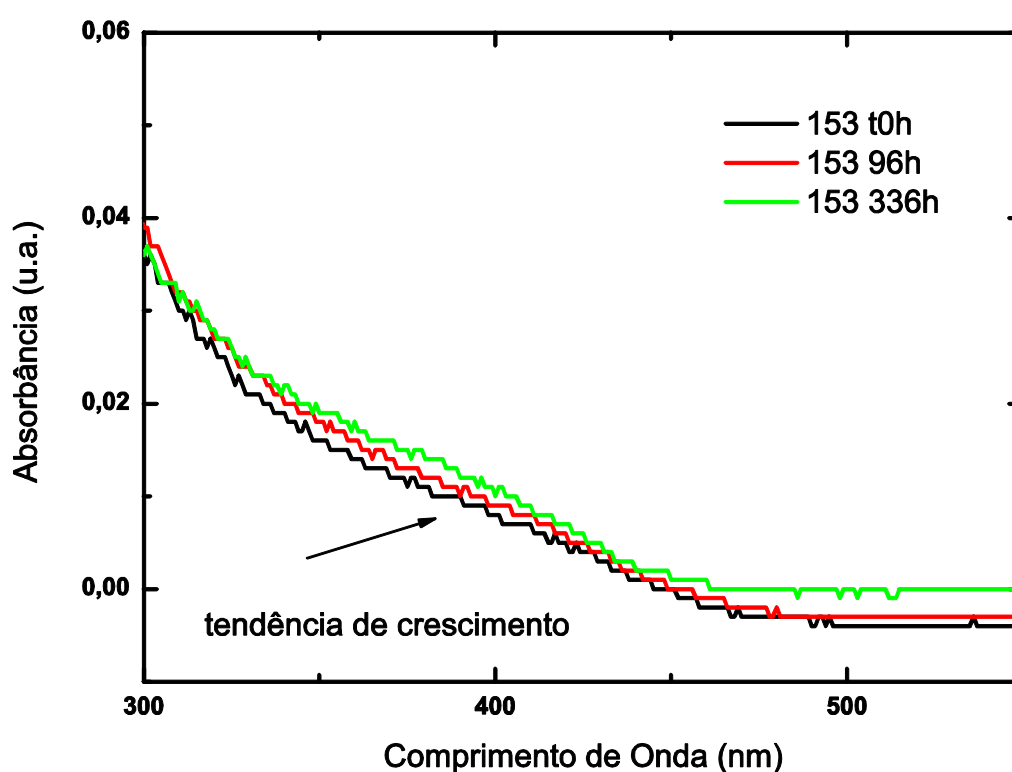


Figura 5.17: Medida de absorbância avaliada no tempo da amostra 153 pertencente ao grupo 1. De uma forma mais suave do que os gráficos de PL conseguimos notar uma variação para maiores comprimentos de onda com o acréscimo de enxofre em solução.

Com os espectros de absorbância foi possível o cálculo analítico do tamanho dos pontos quânticos coloidais de CdS das amostras pertencentes ao Grupo 1. Esses cálculos foram feitos pelo estudante de doutorado Diego Lourençoni.

5.3 Resultados analíticos para o cálculo dos tamanhos dos pontos quânticos.

Todos os procedimentos para o cálculo já foram vistos no Capítulo 4. Desta forma, nos limitaremos apenas em reproduzir os valores encontrados para os tamanhos dos pontos quânticos de CdS.

Os resultados obtidos via inversão da equação de L. E. Brus podem ser conferidos na Tabela 5.1.

Amostra	Raios (nm)	Diâmetros (nm)	Incerteza (nm)
152	2,36	4,72	$\pm 0,09$
153	3,14	6,28	$\pm 0,12$
154	3,32	6,64	$\pm 0,14$
155	3,91	7,82	$\pm 0,18$
156	4,02	8,04	$\pm 0,18$
Tst1	5,06	10,12	$\pm 0,27$
Tst2	5,2	10,4	$\pm 0,30$
Tst3	6,49	12,98	$\pm 0,48$
Tst4	7,89	15,78	$\pm 0,86$

Tabela 5.1: Tamanhos obtidos analiticamente para as amostras pertencentes ao Grupo 1 via equação de Brus 1

A curva de calibração, exposta na Figura 5.18, obtida a partir da equação de Brus, nos fornece todas as informações contida na Tabela 5.1. O desvio está relacionado aos diferentes valores de massas efetivas utilizadas nos cálculos, como será exemplificado a seguir. Como pode ser observado, o λ_{onset} apresenta um comportamento monotonicamente crescente com os tamanhos calculados (Figura 5.18) que, por sua vez, exibem o mesmo comportamento com relação ao volume utilizado da solução precursora de enxofre (Figura 5.19).

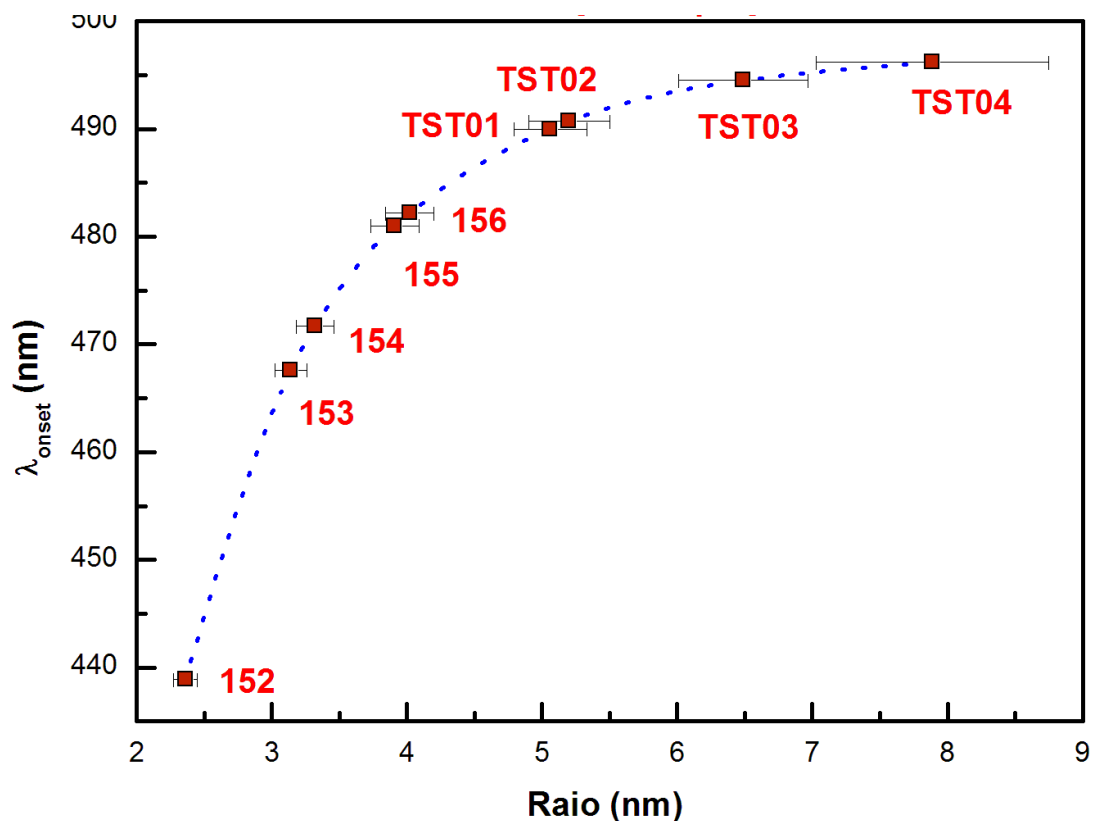


Figura 5.18: Curva de calibração para nossas amostras de CdS.

As incertezas nas medidas dos tamanhos calculados das nanopartículas são devidas, como mencionado anteriormente, aos diversos valores encontrados na literatura para as constantes ópticas, tais com E_g , ϵ , m_e , m_h e μ . A título de demonstração do procedimento adotado para o cálculo da incerteza, reproduziremos na Tabela 5.2 os resultados do cálculo analítico para a amostra 152, cuja curva de absorção nos fornece um $\lambda_{\text{onset}} = 438.9$ nm. Todos os demais resultados foram obtidos exatamente da mesma maneira justificando, portanto, suas omissões neste trabalho.

Gap	ϵ	$m^*(m_0)$	R(Brus) (nm)
2.53	5.23	$\langle m_{eh} \rangle = 0.149; 1.182$	2.33
2.53	5.23	$m_{eh}[111] = 0.150; 1.589$	2.28
2.53	5.23	$m_{eh}[100] = 0.146; 0.771$	2.45
2.53	5.23	$m_{eh}[\text{Literatura}] = 0.18; 0.53$	2.31

Tabela 5.2: Tabela auxiliar para o cálculo do raio médio da amostra 152

Na tabela 5.2, a grandeza $m_{eh} = (m_e; m_h)$ corresponde aos valores de massas efetivas do elétron e do buraco utilizados nos cálculos e apresentados de forma concisa e sequencial. Assim, m_{eh} [Literatura] refere-se aos valores de massas efetivas mais comumente relatados nas publicações para o sistema de interesse (CdS). m_{eh} [100] e m_{eh} [111] referem-se às massas efetivas teóricas obtidas por meio de cálculos de estrutura eletrônica ao longo das direções cristalográficas [100] e [111]. $\langle m_{eh} \rangle$ corresponde a uma média realizada sobre as massas efetivas teóricas ao longo das direções cristalográficas [100], [111] e [110]. Todo procedimento de cálculo está descrito na referência [37].

Os diâmetros obtidos para os pontos quânticos presentes nas amostras pertencentes ao Grupo 1, via equação de Brus, podem ser melhor visualizados por meio Figura 5.19. A linha que liga os pontos é um mero guia para os olhos.

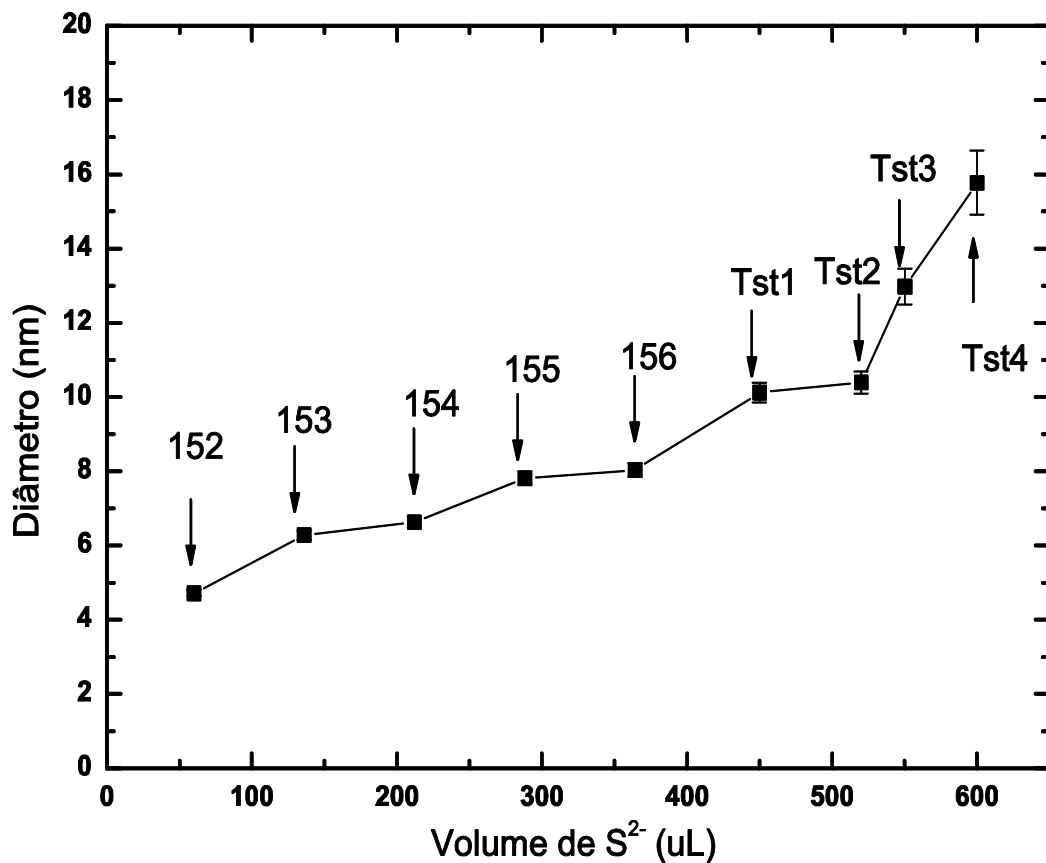


Figura 5.19: Diâmetros obtidos analiticamente via inversão da equação de Brus.

Como o esperado, a curva analítica (Figura 5.19) segue o mesmo padrão da curva apresentada nos resultados de fotoluminescência para o Grupo 1, mais especificamente, segue o mesmo padrão encontrado no gráfico da análise do pico

máximo de emissão em função da quantidade do precursor enxofre presente na solução (Figura 5.5). Ou seja, um aumento do volume de S^{2-} ocasiona um aumento do tamanho das nanopartículas produzidas.

De posse dos tamanhos calculados analiticamente passamos para os resultados da última técnica experimental utilizada, que foi o estudo morfológico dos pontos quânticos coloidais e uma comparação com os tamanhos obtidos experimentalmente a partir de histogramas gerados das imagens de AFM.

5.4 Caracterização morfológica: medidas de AFM

Antes de irmos diretamente aos resultados, cabe dizer aqui que este estudo que fizemos, via microscopia de força atômica (AFM), se mostra muito interessante para as nanoestruturas e pode substituir medidas do tipo microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission eletronic microscopy*, sigla em inglês) quando se quer ter uma distribuição de tamanhos das nanoestruturas presentes nas amostras a partir de imagens.

Primeiramente iremos mostrar algumas das imagens que obtivemos por meio desta técnica. Na Figura 5.20, os pontos quânticos coloidais de CdS se mostram evidentes e de fácil visualização. A título de informação, as amostras retratadas na Figura 5.20 são, respectivamente, a amostra 154 e a amostra Tst3. Já na Figura 5.21 podemos ver ainda um perfil individual de um ponto quântico pertencente à amostra 152 bem como sua projeção em 3D. Nessas amostras podemos notar que as nanoestruturas produzidas possuem a forma esférica.

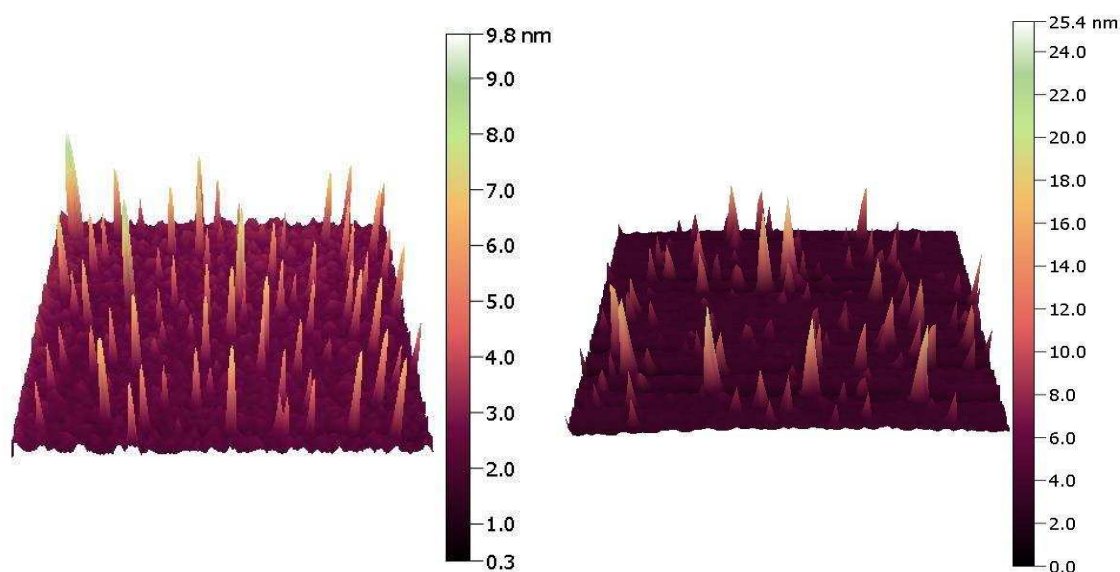


Figura 5.20: Imagem reproduzida do software livre Gwyddion para as amostras 154 e Tst3, da esquerda para a direita.

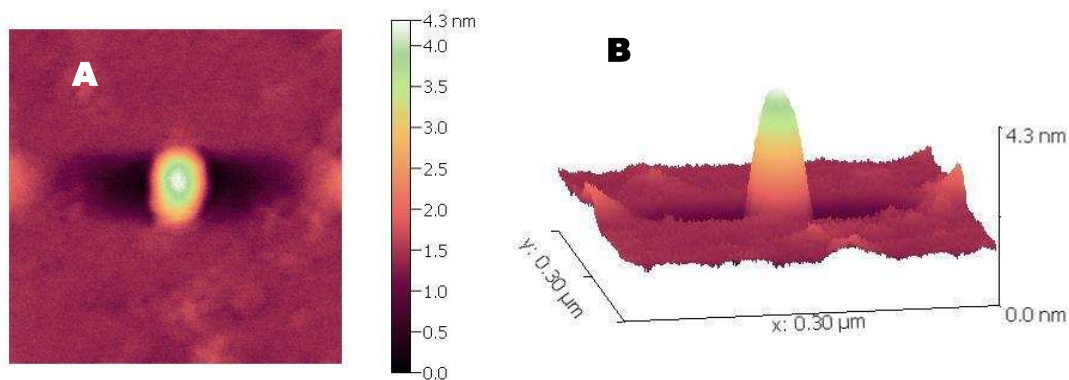


Figura 5.21: (A) Imagem de AFM da amostra 152 ; (B) imagem projetada tridimensionalmente com ordem de tamanho de 4 nm. Ambas as imagens foram reproduzida do software livre Gwyddion.

Finalmente chegamos aos últimos resultados que obtivemos da nossa rota proposta para a síntese de pontos quânticos coloidais de CdS em meio puramente aquoso. Estes resultados foram gerados a partir de análises feitas nas imagens de AFM por meio da versão demonstrativa do software de análises de imagens SPIP®. Em todos os histogramas apresentados podemos encontrar três resultados distintos: o raio máximo encontrado na imagem, que denominamos de $R_{Máx}$, a média ponderada dos raios, $\langle R \rangle$, e por fim, também representamos nos histogramas, os valores obtidos para os raios via inversão da equação de Brus, o R_{Brus} . Todos os histogramas feitos podem ser visualizados na Figura 5.22.

Um fato a ser relatado é que todas as amostras pertencentes ao Grupo 1 foram analisadas, no entanto, em algumas delas, os pontos quânticos se aglomeraram, impossibilitando a elaboração de um histograma. Vale ressaltar que as imagens foram obtidas em dias próximos aos utilizados para as medidas de absorbância, para que a evolução dos tamanhos com o tempo não afetasse de forma significativa a comparação.

Como visto anteriormente no Capítulo 2, já se tem como um fato bem estabelecido que os tamanhos analíticos obtidos a partir da análise dos espectros de absorção (via Brus) podem superar os tamanhos médios obtidos de histogramas de microscopia eletrônica de transmissão por até 25% [16, 17]. Em nosso caso os valores obtidos via Brus superaram os 25%. No entanto, isto não é motivo para preocupação, pois alguns fatores não devem ser ignorados quando da comparação entre os resultados analíticos e experimentais. Dentre os fatores que seriam os responsáveis por essa diferença entre os valores obtidos, está no fato de que a equação de Brus em sua

proposição [13], não levava em conta sistemas polidispersos. E, como observado na Figura 5,21, nossas amostras são muito polidispersas, pois as medidas foram feitas nas amostras “primárias”, ou seja, amostras que não passaram por qualquer processo experimental para seletividade de tamanhos, porque o nosso objetivo era estabelecer a rota de síntese. Apesar da diferença quantitativa observada, o comportamento qualitativo da evolução do tamanho do raio com o aumento da concentração de enxofre é nítido nos raios obtidos por AFM, como ilustrado na Figura 5.23. Novamente, esses resultados corroboram com os resultados obtidos por PL, finalizando assim o nosso estudo.

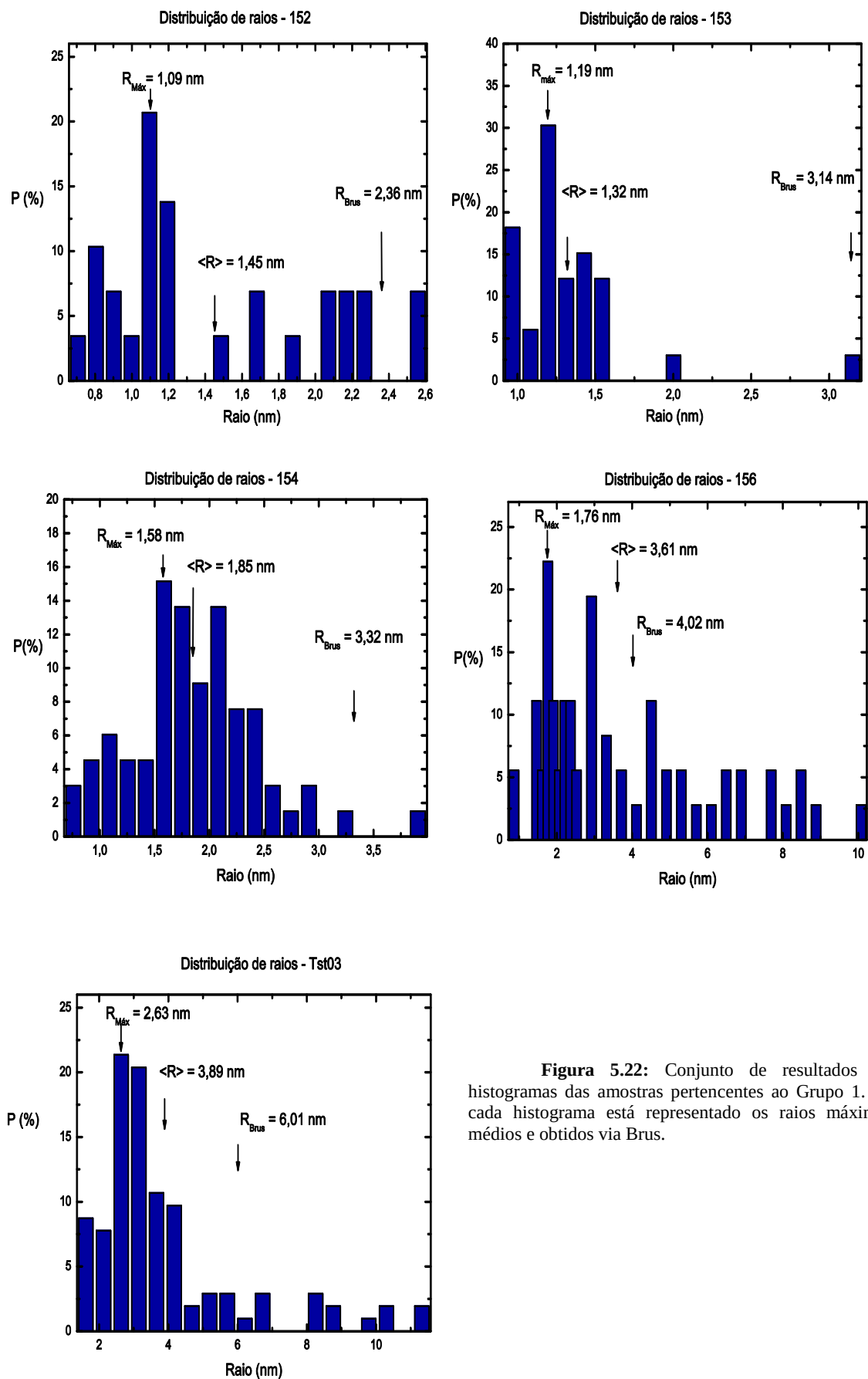


Figura 5.22: Conjunto de resultados dos histogramas das amostras pertencentes ao Grupo 1. Em cada histograma está representado os raios máximos, médios e obtidos via Brus.

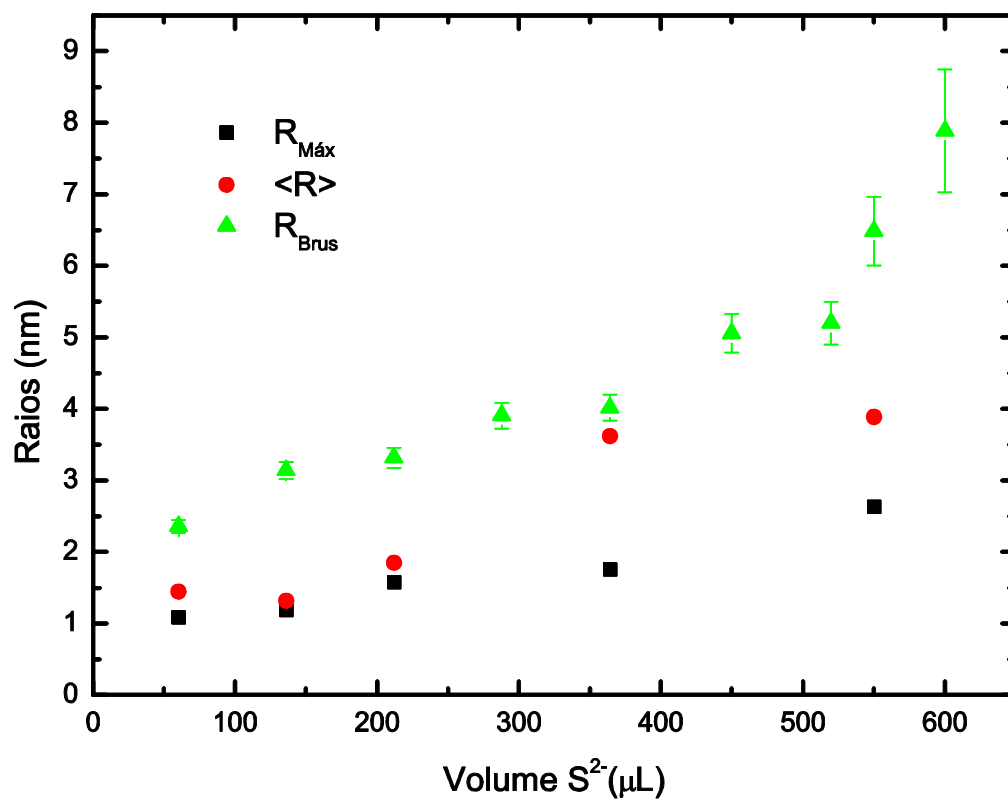


Figura 5.23: Comparativo de tamanho dos raios: em preto estão os valores dos máximos obtidos dos histogramas; em vermelho encontra-se a média do histograma; em verde encontram-se os valores obtidos via equação de Brus.

Capítulo 6

Conclusão

Como os pontos quânticos são materiais excepcionalmente interessantes devido às suas propriedades ópticas tamanho-dependente, naturalmente, a evolução dos métodos de síntese dos pontos quânticos foi acompanhada por suas potenciais aplicações. Desta maneira, diferentes rotas de sínteses foram estabelecidas com o propósito de cada vez mais se adequar às condições impostas por cada tipo de aplicação. Como pudemos ver no Capítulo 2, os campos de aplicações dos pontos quânticos são os mais diversos possíveis, variando desde aplicações em dispositivos eletrônicos, células solares dopadas com pontos quânticos, fabricação de LEDs feitos de pontos quânticos, e até mesmo, marcando presença nas aplicações biológicas como um forte substituto para os corantes orgânicos devido à sua superior fotoestabilidade, fortalecendo, assim, a chamada era da nanobiotecnologia.

Quando nos propusemos a tentar estabelecer uma rota em meio puramente aquoso, nos estruturamos em possíveis aplicações biológicas que requerem um meio não nocivo e no fato de que na literatura nós não encontramos nenhuma síntese que se assemelhasse a nossa proposição inicial, tanto em seus procedimentos experimentais, quanto também em relação aos materiais utilizados.

O sucesso de nossa rota já pode ser reconhecido em sua simplicidade experimental quando comparada às demais rotas químicas já estabelecidas. Aliada a esta facilidade na síntese estão outros fatores importantes, tais como, o relativo baixo custo de produção e o potencial para produção de pontos quânticos coloidais de CdS em quantidades elevadas para a caracterização.

Como pudemos ver no Capítulo 5 conseguimos estabelecer alguns parâmetros cuja variação nos retorna uma diferenciação em tamanho dos pontos quânticos coloidais, pois conseguimos produzir pontos quânticos que emitem luz em diferentes cores. E é este tipo de controle, o de tamanho das nanoestruturas, que determina se uma rota é potencialmente boa e reproduzível. O que claramente ocorre com nossa rota, visto que conseguimos sintetizar pontos quânticos com comprimentos de ondas de emissão bem estabelecidos. Para isto basta escolhermos como desejaremos alcançar o

comprimento de onda requerido, seja incrementando o tamanho, por meio do aumento da quantidade de íons de S^{2-} em solução, ou simplesmente diminuindo os seus tamanhos a partir de uma elevação na concentração do agente estabilizante em solução. Ou seja, nossa rota de síntese apresenta mecanismos para controles de tamanhos bem definidos e a escolha de uma amostra para uma possível aplicação futura pode ficar condicionada a diversos fatores, tais como tamanho, dispersão de tamanhos, eficiência e estabilidade de emissão.

De posse dos resultados podemos facilmente escolher, dentre as amostras apresentadas, aquelas que melhor se enquadram de acordo com a necessidade específica de aplicação. Por exemplo, se quisermos uma amostra que seja mais estável em comprimento de onda do que as demais, sem nos importarmos com uma queda considerável em intensidades relativas podemos optar pelas amostras do Grupo 1, 154, 155 e 156. Já se o intuito for optar por amostras com uma menor polidispersão em tamanhos e uma pequena queda relativa de intensidades a amostra Tst02 também do grupo 1 é a amostra mais indicada para tal. Se o objetivo for uma grande intensidade de emissão imediatamente após o preparo, a amostra mais indicada é a amostra do Grupo 2, 146.

Sendo assim, encerramos os nossos trabalhos deixando como legado uma nova rota de síntese de pontos quânticos coloidais de CdS, em meio aquoso, que é capaz de proporcionar por meio de processos experimentais simples, nanoestruturas relativamente estáveis em emissão, com razoáveis intensidades de emissão e com tamanhos dependentes de condições bem estabelecidas. A grande polidispersão encontrada pode ser resolvida aplicando às amostras primárias técnicas experimentais para seleção de tamanho, sendo esse, portanto, o próximo passo para trabalhos futuros.

Capítulo 7

Referências

- [1] A.P. Alivisatos, *Science*. 271, 933–937 (1996)
- [2] Tobias, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30, (2012)
- [3] Pinaud F., Michalet X., et al, *Biomaterials*, 27, 1679–1687, (2006)
- [4] Ch. Barglik-Chory, D. Buchold, G. Muller, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 379, 443 (2003)
- [5] Wu XY, Wu X, et. al., *Nat Biotechnol* 21, 41–46 (2003)
- [6] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*; LTC, Rio de Janeiro (2006)
- [7] Eisberg, R. M., Resnick, R., *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas*, Editora Campus, (1979)
- [8] K. Barnham and D. Vvednsky, *Low-Dimensional semiconductor structures: Fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, UK (2001)
- [9] P K Bhattacharya, and N K Dutta, *Annual Review of Materials Science*, Vol. 23: 79–123 (1993)
- [10] Hiroyuki Sakaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 28, Part 2, Number 2 (1989)
- [11] A. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16, 772 (1982)
- [12] L. Brus, *J. Chem. Phys.* 79, 5566 (1983)
- [13] L. Brus, *J. Chem. Phys.* 80, 4403 (1984)
- [14] A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 100, 13226–13239 (1996)
- [15] Frank W. Wise, *Acc. Chem. Res.*, 33, 773–780, (2000)

- [16] S. Monticone *et al.*, J. Phys. Chem. B 102, 2854, 1998; M. Haase *et al.*, J. Phys. Chem. 92, 482, (1988)
- [17] H. Weller *et al.*, Chemical Physics Letters 124, 557, (1986)
- [18] P.M. Petroff, S.P. DenBaars, Superlattices and Microstructures 15, 15 (1994)
- [19] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi J. Am. Chem. Soc., 115, 8706-8715 (1993)
- [20] Nikolai Gaponik, *et al.*, J. Phys. Chem. B, 106, 7177-7185 (2002)
- [21] Heesun Yang, Paul H. Holloway, *et. al.*, J. Chem. Phys. 121, 7421 (2004)
- [22] Marie-Paule Pileni, Nature Materials 2, 145 (2003)
- [23] Andrey L. Rogach, Nikolai Gaponik, *et. al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 6538 – 6549 (2008)
- [24] A.J. Nozik, Physica E 14, 115 – 120 (2002)
- [25] X. Michalet *et al.*, Science 307, 538 (2005)
- [26] Yan Xiao and Peter E. Barker, Nucleic Acids Research, Vol. 32, No. 3 e28, (2004)
- [27] Xingyong Wu¹, Hongjian Liu, *et. al.*, Nature Biotech., 21, (2002)
- [28] Lin S, Xie X, *et. al.*, BMC Biotechnology, 7, 67 (2007)
- [29] Warren C. W. Chan, Shuming Nie, Science 281, 2016 (1998)
- [30] Daniele Gerion, Fabien Pinaud, *et. al.*, J. Phys. Chem. B, 105, 8861-8871, (2001)
- [31] Hedi Mattoussi, J. Matthew Mauro, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., 122, 12142-12150, (2000)
- [32] S. Perkowitz, Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy, Academic Press, London, (1993)
- [33] P. Alivisatos, Pure Appl. Chem. 72, 3 (2000)

- [34] J. M. Nedeljkovic *et al.*, Journal of Chemical Education, 70, 342 (1993)
- [35] Site <http://legleiterlab.wvu.edu/research>, acessado em 08/02/2016
- [36] Site <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:SDS-2D-skeletal.png>, acessado em 04/03/2016
- [37] D. L. Ferreira *et al.*, Journal of Chemical Physics 132, 014107, (2010)
- [38] S. K. Mehta, et. al., Nanoscale Res Lett , 4:1197–1208 (2009)
- [39] S. K. Mehta, et. al., Journal of Colloid and Interface Science, 360, 497–507, (2011)
- [40] Yunhua Shi, et. al., Journal of Surface Engi. Mat. and Advan. Techn., 3, 6-12 (2013)
- [41] Site <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/71443?lang=pt®ion=BR> (Sigma-Aldrich) acessado 09/11/2015