

RAY NASCIMENTO MARONESI

PROPOSIÇÃO DE UMA NOVA ROTA SIMPLIFICADA PARA A
SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE CdTe:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO

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

Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo

Coorientadora: Andreza Germana da S. Subtil

VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M354p
2022
Maronesi, Ray Nascimento, 1990-
Proposição de uma nova rota simplificada para a síntese de pontos quânticos coloidais de CdTe: caracterização e estudo da cinética de crescimento / Ray Nascimento Maronesi. – Viçosa, MG, 2022.

1 tese eletrônica (95 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2022.

Referências bibliográficas: f. 84-93.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.225>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Pontos quânticos. 2. Cinética. 3. Nanopartículas.
4. Telureto de cádmio. I. Araújo, Eduardo Nery Duarte de, 1987-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 530.136


RAY NASCIMENTO MARONESI

PROPOSIÇÃO DE UMA NOVA ROTA SIMPLIFICADA PARA A
SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CdTe:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO


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

APROVADA: 25 de novembro de 2022

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 RAY NASCIMENTO MARONESI
Data: 24/05/2023 09:20:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ray Nascimento Maronesi
Autor

Documento assinado digitalmente
 EDUARDO NERY DUARTE DE ARAUJO
Data: 24/05/2023 15:49:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Eduardo Nery Duarte de Araújo
Orientador

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos. Ao CNPq e à CAPES pelo financiamento concedido, sobretudo na aquisição de equipamentos e materiais necessários à síntese de nanopartículas.

Aos meus orientadores e amigos, Eduardo Nery e Andreza Germana, por sempre terem sido muito compreensíveis comigo e por toda ajuda que me deram, sejam elas de caráter acadêmico e até mesmo de cunho privado.

Aos meus amigos de laboratório, Diego Lourençoni Ferreira por todas as reuniões que fizemos a distância, mesmo em horários escusos, que possibilitou que este trabalho tomasse corpo e progredisse, à amiga Thamires Soares que sempre que presente em nosso laboratório tornava o ambiente agradável e divertido e também à professora e amiga Mariana Brandão que sempre que possível me auxiliou com medidas complementares e ideias para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos de Viçosa que estiveram comigo quando atravessei por uma fase ruim no período do doutoramento e que não me deixaram desistir de obter este título, em especial, ao amigo Pablo Alencar Prates Patarroyo.

Aos meus pais, Gelza A. Nascimento e João M. Maronesi, que sempre me incentivaram com o suporte, paciência e compreensão com a minha ausência durante mais de uma década de estudos fora de casa. Também à minha vovó, Dona Angelica, hoje com seus 94 anos completos, que sempre me incentivou a estudar.

*"Se você é capaz de tremer de indignação
a cada vez que se comete uma injustiça no mundo,
então somos companheiros."(Ernesto Rafael Guevara de la Serna)*

RESUMO

MARONESI, Ray Nascimento, D.Sc, Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2022. **Proposição de Uma Nova Rota Simplificada para a Síntese de Pontos Quânticos de CdTe: Caracterização e Estudo da Cinética de Crescimento.** Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo. Coorientadora: Andreza Germana da Silva Subtil.

O desenvolvimento de nanoestruturas é de grande importância para aplicações tecnológicas bem como para uma maior compreensão de fenômenos quânticos. Nesta escala, destacam-se os pontos quânticos, que são nanoestruturas cuja luminescência é tamanho-dependente. Estas estruturas podem ser sintetizadas tanto em abordagens *bottom-up* quanto em *top-down*. Em particular, a síntese de pontos quânticos coloidais usando rotas químicas é uma das mais empregadas, devido a variedade de aplicações possíveis para as nanoestruturas luminescentes produzidas desta maneira. Neste trabalho, apresentamos os resultados de uma nova rota de síntese para pontos quânticos coloidais de CdTe em meio aquoso. A grande vantagem sobre sínteses já bem conhecidas encontra-se na sua facilidade de reprodução bem como a simplificação de etapas experimentais complexas relatadas em trabalhos anteriores. A particularidade experimental encontra-se no método de obtenção do precursor calcogeneto à base de telúrio. Por meio de análises ópticas de fotoluminescência e absorvância aliadas ao modelo teórico DFL, o qual determina a distribuição de tamanhos das nanopartículas luminescentes, extraímos os parâmetros necessários para uma análise cinética da reação do crescimento dos pontos quânticos de CdTe. Os raios das nanopartículas obtidos analiticamente foram verificados experimentalmente através da técnica de microscopia de força atômica. Foi então realizada uma investigação dos modos de crescimento via análise cronomal de Nielsen, a qual permitiu definir os modos de crescimento predominantes.

Palavras-chave: Pontos Quânticos CdTe. Modelo DLF. Cinética Crescimento Pontos Quânticos.

ABSTRACT

MARONESI, Ray Nascimento, D.Sc, Universidade Federal de Viçosa, November, 2022. **Proposition of a New Simplified Route for the Synthesis of CdTe Quantum Dots: Characterization and Study of Growth Kinetics.** Adviser: Eduardo Nery Duarte de Araújo. Co-adviser: Andreza Germana da Silva Subtil.

The development of nanostructures is of great importance for the technological applications as well as for a better understanding of quantum phenomena. On this scale, the quantum dots, that are nanostructures in which the luminescence is size-dependent, stand out. These structures can be synthesized following both bottom-up and top-down approaches. In particular, the synthesis of colloidal quantum dots using chemical routes is one of the most applied techniques, due to the variety of possible applications for the luminescent nanostructures produced by this way. In this work, we present the results of a new chemical route for the colloidal CdTe quantum dots synthesis in aqueous medium. The great advantage of this method over other well-known synthesis lies in the ease of production as well as the simplification of the more complex experimental steps related in previous works. The experimental particularity lies in the method of obtaining the tellurium based chalcogenide precursor. By using the optical analysis of the photoluminescence and absorbance spectra, combined with a theoretical DFL model in which the optical properties of the luminescent nanoparticles are related with their size distribution, we were able to obtain the parameters that allowed us to describe the growth kinetics of the CdTe quantum dot. The nanoparticle radius distribution obtained by analytical solution was verified experimentally by atomic force microscopy measurements. Then, an investigation was developed of the growth modes using the Nielsen's chromomal analysis.

Keywords: CdTe Quantum Dots. DLF Model. Growth Kinetics of Quantum Dots.

SUMÁRIO

1	Introdução	9
2	Revisão de Literatura	11
2.1	Estruturas Semicondutoras de Baixa Dimensionalidade: Sistemas Quânticos Confinados	11
2.2	Técnicas de Síntese de Pontos Quânticos Coloidais	13
2.3	Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos em Meio Coloidal	17
3	Metodologia Experimental	21
3.1	Síntese de Pontos Quânticos Coloidais de CdTe em Meio Aquoso	21
3.1.1	Rota de Síntese Proposta	21
3.1.2	Rota de Síntese Tradicional	23
3.2	Técnicas de Caracterização	24
3.2.1	Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis	24
3.2.2	Espectroscopia de Fotoluminescência	25
3.2.3	Microscopia de Força Atômica	26
4	Metodologia Teórico-Experimental	30
4.1	Determinação da Curva de Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Solução Coloidal	30
4.2	Teorias de Cristalização Clássicas: Nucleação e Crescimento de Partículas Coloidais em uma Solução Homogênea Supersaturada	36
4.2.1	Crescimento em Solução em Condição de baixa Supersaturação	39
4.3	Investigação e Elucidação da Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Solução Coloidal via Análise Cronomal de Nielsen	40
5	Resultados e Discussões	44
5.1	Pontos Quânticos Coloidais de CdTe: Rota de Síntese Proposta	45
5.1.1	Dados Espectroscópicos Ópticos	45
5.1.2	Dimensionamento dos Pontos Quânticos: Comparação entre Distribuições de Tamanhos Teóricas e Experimentais (AFM)	49

5.1.3	Evolução Temporal da Distribuição de Tamanhos e do Tamanho médio dos Pontos Quânticos em Solução Coloidal	51
5.1.4	Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Coloidais (Análise Cronomal de Nielsen)	54
5.2	Pontos Quânticos Coloidais de CdTe: Rota de Síntese Tradicional	63
5.2.1	Dados Espectroscópicos Ópticos	63
5.2.2	Dimensionamento dos Pontos Quânticos: Comparação entre Distribuições de Tamanhos	66
5.2.3	Evolução Temporal da Distribuição de Tamanhos e do Tamanho médio dos Pontos Quânticos em Solução Coloidal	67
5.2.4	Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Coloidais (Análise Cronomal de Nielsen)	71
5.3	Estudo Comparativo: Rota de Síntese Proposta x Rota de Síntese Tradicional	77
6	Conclusões e Perspectivas	82
	Referências	84
	Apêndice A – Método Tauc Plot	94

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, dentre as 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 CdTe, estudados no presente trabalho. Dentre os semicondutores do tipo II-VI, os pontos quânticos de CdTe apresentam enorme interesse devido à sua grande variação em comprimentos de onda na região do visível nos espectros 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 [3-5]. Sendo assim, nosso trabalho consistiu em criar uma nova rota de síntese para os pontos quânticos coloidais, 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, por exemplo, em sistemas biológicos, 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 Te^{2-} e como agente estabilizante utilizamos o ácido orgânico tioglicólico.

Conseguimos produzir pontos quânticos coloidais com diferentes tamanhos e que fluorescem em diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético visível. 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 CdTe com grande estabilidade em relação à sua emissão e com tamanhos que variam entre 1,6 a 3,0 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 a compreensão de um sistema composto por pontos quânticos, as rotas de síntese mais bem estabelecidas na literatura e terminamos com uma revisão para a cinética de crescimento dos PQs. No Capítulo 3 apresentaremos as principais técnicas experimentais de caracterização de nossas amostras. No Capítulo 4 trataremos sobre a metodologia teórico-experimental utilizadas neste trabalho, apresentando as ferramentas analíticas necessárias para a determinação das curvas de crescimento desenvolvidas por nosso grupo de pesquisa, apresentaremos também a teoria clássica de cristalização: nucleação e crescimento em uma solução supersaturada e por fim uma ferramenta para a identificação dos modos de crescimento, a análise cronomal de Nielsen. 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 de CdTe obtidos através desta nova rota de síntese proposta em meio puramente aquoso.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

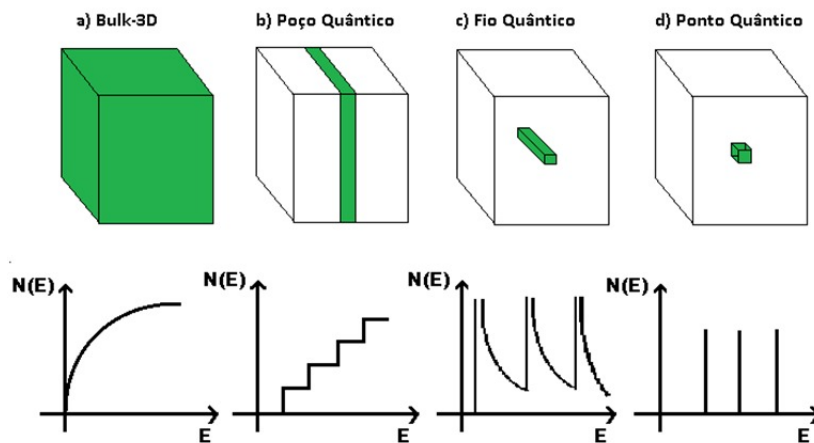
2.1 Estruturas Semicondutoras de Baixa Dimensionalidade: Sistemas Quânticos Confinados

Nanoestruturas semicondutoras coloidais, também chamados de pontos quânticos coloidais (PQs), são pequenas partículas sólidas dispersas em solução, com diâmetros que variam entre intervalo de 1 a 10 nanômetros e são compostos geralmente por 10^2 a 10^3 átomos [3, 11]. Constituem um sistema coloidal, pois, são partículas sólidas, fase dispersa, imersas em um meio contínuo em excesso em relação à primeira, denominado fase contínua. Uma importante propriedade dos coloides é sua grande área superficial [34] e, especialmente no caso das nanopartículas semicondutoras, a razão entre a superfície e o volume dos PQs é grande em comparação àquela encontrada no material em sua fase cristalina macroscópica (*bulk*, em inglês). Isso acarreta em significativas mudanças das principais propriedades ópticas e eletrônicas do material entre suas formas nanométricas e na fase *bulk*. Efetivamente, ocorre uma mudança da densidade eletrônica em função da redução das dimensionalidades espaciais, como podemos conferir no diagrama representativo da Figura 2.1. Compõe os materiais mesoscópicas semicondutores de baixa dimensionalidade os fios quânticos (sistemas unidimensionais), os poços quânticos (sistemas bidimensionais) e os pontos quânticos que são estruturas quasi-zero-dimensionais, sendo este o objeto deste estudo.

Nesse estado quasi-zero-dimensional, os pontos quânticos apresentam propriedades eletrônicas e ópticas intermediárias entre átomos e moléculas, sendo frequente-

mente denominados átomos artificiais devido a quantização de seus estados de energia [61, 32]. A quantização dos estados de energia dos PQs advém do confinamento de elétrons e buracos submetidos a regiões de dimensões nanométricas. Estes sistemas quânticos confinados apresentam suas propriedades ópticas e eletrônicas que dependem fortemente do seu tamanho e diferem substancialmente daquelas encontradas em sua forma *bulk-3d*, como podemos verificar por meio do diagrama apresentada na Figura 2.1.

Figura 2.1: De a para d, estão representadas as densidades de estados eletrônicos (DOS) à medida que as dimensões do sistema são reduzidas da estrutura 3D para o ponto quântico.



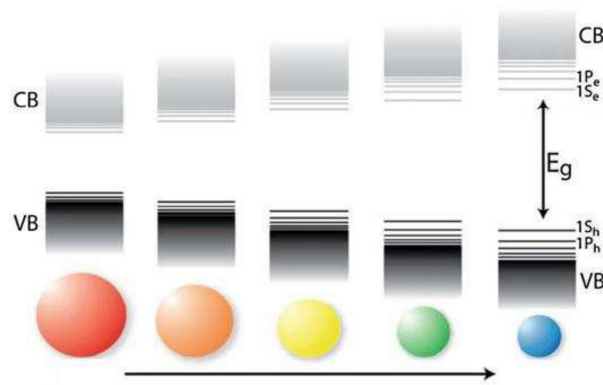
Fonte: Autor

Portanto, este é uma estrutura que apresenta modificações de sua banda de energia proibida (*bandgap*, em inglês) em função de uma modificação em seu tamanho. Na prática a redução do tamanho dos PQ's leva à um alargamento de sua *bandgap*, E_g , e isso consequentemente reflete nos espectros ópticos, com os picos de absorvância e fotoluminescência se deslocando para posições de menores comprimentos de onda, ou seja, para regiões de mais alta energia, como podemos ver no esquema da Figura 2.2. Esse sistema ligado pode ser modelado por um par elétron-buraco, um éxciton, confinado à regiões de tamanhos comparáveis ou menores ao raio de Bohr para o material em sua forma *bulk-3d*, sendo o raio de Bohr do éxciton, a_{ex} , a distância de separação do par elétron-buraco e é uma propriedade intrínseca de cada material [32, 28].

$$a_{ex} = \frac{\epsilon h^2}{\pi m_{ex} e^2} \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1 temos que ε é a permissividade elétrica do semiconductor, h é a constante de Planck, e é a carga do elétron e m_{ex} é a massa reduzida do éxciton. Os valores típicos do raio de Bohr para semicondutores estão compreendidos entre 1 a 10 nm [24].

Figura 2.2: Diagrama representativo do efeito do confinamento quântico para os portadores de cargas em sistema quasi-zero-dimensionais. A redução dos tamanhos da nanopartículas leva a um aumento da energia de gap, E_g . A transição óptica fundamental é representada por $1S_h \rightarrow 1S_e$.



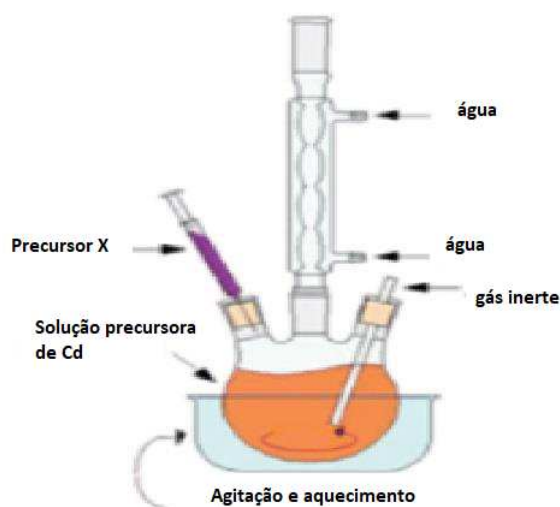
Fonte: Imagem reproduzida da referência [62].

2.2 Técnicas de Síntese 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 ultra-alto vácuo, sistema de aquecimento em altas temperaturas e ainda apresenta o problema da pequena quantidade de amostras produzidas [57].

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 [44]. 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 ($X = S, Se$ 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 2.3. 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 2.3: Esquema do aparato experimental utilizado na rota de injeção a quente para produzir pontos quânticos coloidais de CdTe.



Fonte: Autor.

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 10 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 fazem uso de solventes não orgânicos e até mesmo de água.

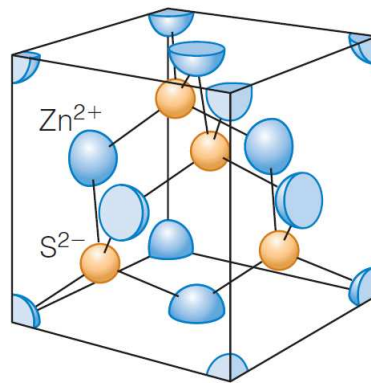
Com o objetivo de diminuir as desvantagens deste método de síntese, estudos foram publicados com a substituição do solvente TOPO pelo 1-octadeceno (ODE) [83, 84]. Esta é uma rota de menor custo e menor toxicidade, contudo apresenta menor eficiência de suas principais propriedades ópticas em relação à síntese proposta por Murray *et al.* [44].

Uma alternativa à rota de injeção a quente tradicional para a síntese de pontos quânticos semicondutores do tipo II-VI surgiu ainda na década de 90, através do estudo publicado pelo grupo de pesquisa Rogach *et al.* (1996) [60]. Nesse estudo, os tióis, grupos polifosfatos e aminas passaram a ser utilizados como agentes estabilizantes em soluções aquosas ou não, a fim de diminuir defeitos de superfície dos PQs e evitar a aglomeração. De modo geral, tais estabilizantes são grupos funcionais polares (-SH, -COOH, -NH) acopladas a um hidrocarboneto de suporte que se unem à superfície dos PQ's impedindo-os de aglomerar e crescer.

Basicamente nas sínteses que utilizam tióis, aminas ou grupos polifosfatos como agentes estabilizantes para a síntese de pontos quânticos semicondutores do tipo II-VI, independente do solvente escolhido, os procedimentos de sínteses são os mesmos. Nesta seção traremos como exemplo, pontos quânticos coloidais de CdTe reproduzidos da referencia [25]. Inicialmente dilui-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, sob uma temperatura de 100 °C; uma das saídas deste balão ficará sob refluxo de gás inerte N_2 , impedindo a oxidação, e na saída 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 2.3. Os pontos quânticos são formados acompanhado de 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 pela dimetilformamida. A grande vantagem deste método em relação ao método TOP/TOPO é o custo que é expressivamente menor.

Dentre os métodos de síntese em meio aquoso, objeto de interesse deste trabalho, podemos destacar a síntese hidrotérmica, na qual a configuração experimental se assemelha àquela apresentada para a injeção à quente, porém em meio aquoso e utilizando tiois como agente estabilizante [85]. O método *one pote*, onde os reagentes são adicionados em apenas um frasco reacional, é considerado um método de síntese verde, do ponto de vista ambiental, por causa da diminuição das etapas de produção [80]. Há também a síntese química via formação de micelas, na qual um surfactante, acima da concentração micelar crítica, diluído em um solvente orgânico ou água que contém solução salina fornecerá íons para a formação dos pontos quânticos desejados [81]. Finalmente, temos também a síntese a frio utilizando-se hidrazina como agente estabilizante [88]. A configuração da estrutura de rede cristalina de pontos quânticos semicondutores coloidais de CdTe sintetizados via síntese em meio reacional aquoso comumente apresenta-se na forma de estrutura cristalina cúbica blenda de zinco, com o Cd^{2+} ocupando o sítio do Zn^{2+} e o Te^{2-} ocupando o sítio do íon S^{2-} [37].

Figura 2.4: Estrutura cristalina tipo blenda de zinca. Os PQs de CdTe sintetizados em meio aquosos geralmente apresentam essa estrutura de rede cristalina.



Fonte: Imagem reproduzida da referência [6].

Ainda que historicamente os primeiros pontos quânticos sintetizados totalmente em água tenha sido os de CdS, os PQs sintetizados a partir do telúrio obtiveram mais destaque devido à sua mais forte modulação na emissão da fotoluminescência na região do espectro visível [37].

Uma das características comuns às nanopartículas em geral, independente de sua forma de síntese, é a alta razão área/volume relativo ao mesmo material em sua forma *bulk*-3D. Isso é muito importante pois as nanopartículas com aproximadamente até 10 nm de diâmetro apresentam cerca de 15% dos átomos em sua superfície, comparado

com menos de 1% no caso de sua forma *bulk*-3D [79, 51].

2.3 Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos em Meio Coloidal

O grande avanço no desenvolvimento de técnicas de crescimento de cristais durante a última década possibilitou a fabricação de semicondutores de baixa dimensionalidade com propriedades eletrônicas e ópticas que desviam substancialmente das propriedades destes materiais em sua forma *bulk* tridimensional. Em particular, os nanocristais semicondutores emergiram como uma nova classe importante de materiais na qual os portadores de cargas estão confinados em todas as direções espaciais, sujeitos a uma região nanométrica cujo tamanho é grande em comparação ao parâmetro de rede cristalina e comparável ao raio de Bohr do éxciton no material [28]. Nesses sistemas mesoscópicos, a modificação em energia nos espectros ópticos exibem uma forte dependência com o tamanho do confinamento nas três direções espaciais para o par elétron-buraco em função dos efeitos de confinamento quântico. Especialmente interessante é a observação de que a energia correspondente ao estado fundamental de confinamento de um único par elétron-buraco aumenta com a diminuição do tamanho, levando ao conhecido alargamento da banda proibida em energias para os portadores de carga, isto é, ocorre um aumento de *bandgap* de energia de uma nanopartícula semicondutora em relação ao material em sua forma *bulk*-3D devido as reduções de suas dimensões espaciais [33]. Isso significa que na prática a banda proibida em energias (*bandgap*) pode ser modulada através de mudanças no tamanho de confinamento para os portadores de carga e este efeito é facilmente visualizado por meio de análises dos espectros ópticos. De fato, nos espectros de absorbância vemos um desvio do início da absorbância para menores comprimentos de onda (fótons de maior energia) com o decrescimento dos tamanhos dos nanocristais. Esse desvio *blueshift* da banda de emissão é observado progressivamente enquanto o tamanho do nanocristal diminui levando a uma relação tamanho dependente entre a sua cor de fotoluminescência e seu tamanho, com nanocristais emitindo fótons no espectro visível [42].

Em trabalhos de nosso grupo publicados anteriormente [21, 22], uma nova relação analítica entre o *bandgap* de uma nanopartícula semicondutora esférica e seu

tamanho fora proposta no âmbito da aproximação da massa efetiva submetida a um potencial tipo esfericamente simétrico finito de modo a prover uma descrição quantitativa dos efeitos do confinamento quântico para os portadores de cargas. Relevantes correções perturbativas foram implementadas para os estados de mais baixa energia destes sistemas de confinamento quântico, levando a curvas realísticas de tamanhos (E_g versus raio) para partículas muito pequenas, que existem em um regime de confinamento quântico forte. Estes resultados teóricos foram usados em conjugação com dados espectroscópicos de modo a converter dados simples como borda de absorção fundamental e espectro de fotoluminescência em estimativas acuradas para as distribuições de tamanhos de nanopartículas de CdTe produzidas via rota química úmida. As distribuições de tamanhos exibem uma grande concordância com aquelas obtidas experimentalmente via microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*, da sigla em inglês) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*, da sigla em inglês) [22]. Como as análises ópticas (UV-Visível e fotoluminescência) são caracterizações não destrutivas, rápidas, de fácil operacionalização e de baixo custo, o desenvolvimento desta metodologia de análise teórico-experimental se mostra como uma poderosa ferramenta para a caracterização de nanoestruturas semicondutoras.

Por outro lado, as demais técnicas mais utilizadas para a caracterização de tamanhos das nanopartículas, AFM e o TEM, são técnicas experimentais com elevado grau de dificuldade de operacionalização, de alto custo, que requerem estruturas laboratoriais específicas além da necessidade de realização da preparação das amostras. Além disso, como temos um número limitado de partículas, para que se extraiam dados estatísticos com boa representatividade exige-se uma alta repetição de medidas, o que torna o processo experimental ainda mais laborioso [87, 64, 74]. A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS, *dynamic light scattering*, da sigla em inglês) também pode ser utilizado para a determinação da distribuição de tamanhos das nanopartículas diretamente em solução. Esta técnica no entanto é sensível a um conjunto grande de parâmetros que podem influenciar e alterar as distribuições de tamanho das nanopartículas. De fato, o raio hidrodinâmico associado com cada partícula difundindo em solução na análise DLS é determinado não apenas pelo núcleo da partícula (*core*, em inglês) mas também é influenciado por substâncias que se adsorvem em sua superfície (superfícies ligantes, passivantes) e também

em função da espessura da dupla camada elétrica formada na partícula se movendo em solução [74]. Como consequência, os tamanhos obtidos via espalhamento dinâmico de luz são maiores em comparação às técnicas de microscopia.

As técnicas de caracterização acima mencionadas para as distribuições de tamanhos são utilizadas por vários grupos de pesquisa com intuito de investigar a formação e o processo de crescimento de nanopartículas sintetizadas no âmbito da química de coloides [54, 53, 20, 18, 26, 14]. No conhecido sistema de crescimento de nanopartículas semicondutoras do tipo II-VI, tipicamente o crescimento se dá em um meio líquido reacional contendo uma mistura de fontes apropriadas dos íons metálicos e calcogenetos, os precursores químicos, solventes e também o agente estabilizante, que consiste num ligante de superfície orgânico que proporciona estabilidade para o crescimento coloidal da nanoestrutura prevenindo que ela cresça rapidamente para a fase macrocristalina (*bulk*-3D), bem como compete com o processo de agregação destas nanopartículas recém formadas [45, 46, 19, 61]. Mantida a temperatura do meio reacional suficientemente alta, a decomposição térmica dos precursores gera espécies quimicamente ativas que podem ser incorporadas nos nanocristais dispersos em solução, levando a uma evolução temporal da distribuição de tamanhos durante todo o processo de síntese [82]. Portanto, independentemente das rotas sintéticas em fase líquida adotadas, uma descrição quantitativa da cinética de crescimento requer uma determinação precisa e sistemática do tamanho médio do *ensemble* de nanocristais contidos na solução coloidal em diferentes instantes de tempo. Como as propriedades ópticas desses nanocristais dependem fortemente de seu tamanho característico, as posições dos picos de absorção e emissão associados com a primeira transição excitônica podem ser correlacionada com os tamanhos estimados obtidos por meio de vários métodos experimentais, como os já mencionados TEM, AFM e DLS. Nesse contexto, dados de absorção óptica analisados juntamente com dados da técnica de microscópica TEM resultaram em um conjunto de fórmulas empíricas amplamente conhecida que estabelecem relações funcionais entre o tamanho médio das nanoestruturas crescidas em solução, extraído do histograma construído via TEM, e a posição correspondente da medida do pico de absorção óptica fundamental, conhecida como equação de Peng [84]. A equação de Peng vem sendo utilizada para estimar o tamanho médio de amostras de PQ's coloidais de diferentes materiais, em vários momentos da síntese, simplesmente analisando

os seus dados espectroscópico de absorbância. Isso permite a determinação da chamada curva de crescimento para um dado procedimento de síntese, isto é, a determinação da evolução temporal do tamanho médio das nanopartículas dispersas no meio reacional.

Como uma alternativa à aproximação empírica vamos utilizar neste trabalho a metodologia teórica-experimental anteriormente desenvolvida por um dos integrantes do nosso grupo de pesquisa (D. L. Ferreira) para a determinação da curva de crescimento das nanoestruturas coloidais analisando os dados espectroscópicos [21, 22]. Por meio dessa abordagem, o problema de quantificar a evolução temporal de um conjunto de pontos quânticos pode ser contornado pelo monitoramento da variação temporal dos espectros de absorção e fotoluminescência tomado ao longo do tempo da síntese e a seguir submeter estes dados experimentais a um procedimento de cálculo analítico que correlaciona duas características principais: a forte dependência entre tamanho da primeira transição excitônica e o alargamento dos espectros ópticos devido a uma população de nanocristais com diferentes tamanhos (efeito de não uniformidade de tamanhos). A seguir, de posse das distribuições de tamanhos das nanoestruturas de CdTe obtidos via dados espectroscópicos, iremos estudar a cinética do crescimento das nanoestruturas e caracterizá-las de acordo com a teoria clássica de cristalização por meio da análise cronomal de Nielsen [70].

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 Síntese de Pontos Quânticos Coloidais de CdTe em Meio Aquoso

3.1.1 Rota de Síntese Proposta

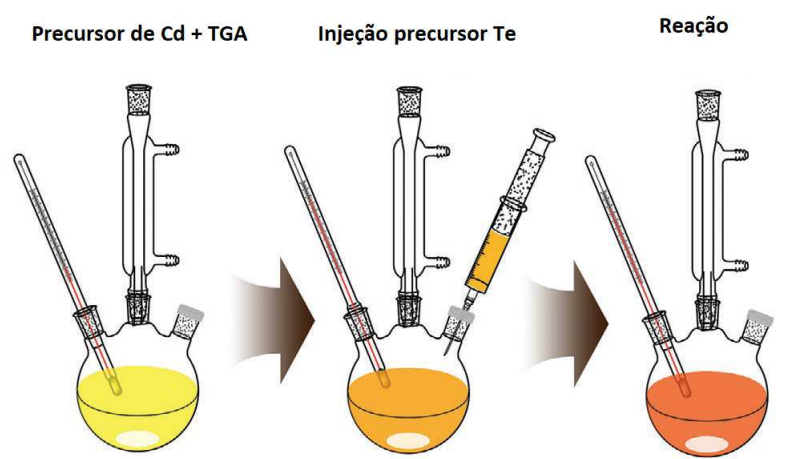
Para a síntese dos pontos quânticos de CdTe são necessários os seguintes reagentes químicos: ácido tioglicólico (TGA- HSCH_2COOH , 98%), cloreto de cádmio pentahidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%), hidróxido de sódio (NaOH, 97%), telúrio em pó (Te, 99%) e sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 98%). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação e água Milli-Q foi utilizada como solvente em todas as etapas de síntese. A síntese consiste em duas etapas, sendo a primeira a obtenção dos íons precursores Cd^{2+} e Te^{2-} . A segunda consiste na mistura destes precursores, em um balão volumétrico, sob refluxo à uma temperatura de 100 °C controlada com auxílio de uma placa de aquecimento e um banho de silicone. Nestas condições, dá-se o crescimento dos pontos quânticos de CdTe em meio aquoso.

Precursores

Para obtermos o precursor Cd^{2+} , inicialmente misturamos 1.11 mmol do sal $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 125 mL de água DI, em um balão volumétrico de aproximadamente 250 mL. Em seguida, uma quantidade de 200 μL de TGA é adicionada a esta solução. Para finalizar o preparo do precursor de cádmio, gotejamos cuidadosamente uma solução de 3 M de NaOH, com auxílio de um pHmetro, de modo a elevar o pH da solução resultante que em

virtude do ácido tioglicólico é muito baixo. Ajustamos o pH para valores aproximadamente em torno de 11,2, e estocamos esta solução que será o meio reacional final, onde crescerão os PQs. O preparo do precursor calcogeneto Te^{2-} consiste na redução do telúrio em pó [30, 15, 63]. Essa redução é feita por meio de auxílio de uma solução intermediária. 1,000 g de telúrio em pó é misturado com 5,8988 g do sal Na_2SO_3 e em seguida adicionamos 50 mL de água DI e levamos para aquecimento sob refluxo controlado em $100\text{ }^\circ\text{C}$ em um balão volumétrico por 10 horas. Após o refluxo, filtramos a solução resultante com um filtro simples e damos início ao processo final e obtenção do Te^{2-} . Esse processo consiste em duas rediluições sucessivas de modo a ajustarmos a concentração de precursor calcogeneto para que seja compatível com a concentração molar do precursor de cádmio (1,11 mmol em 125 ml de água, ou seja aproximadamente 8,88 mM). Inicialmente temos que pipetar 10 mL da solução filtrada e adicionar 3 mL de água DI de modo a obtermos aproximadamente a concentração 0,1 M de precursor de telúrio, considerando que 80% do telúrio fora reduzido, valor obtido após pesagem do corpo sobrenadante. Em seguida uma segunda rediluição em água DI é necessária de modo a obtermos uma concentração de Te^{2-} aproximadamente a 8,88 mM. Após a segunda diluição separamos 60 mL desta solução e injetamos no meio reacional contendo os precursores de cádmio e o agente estabilizante TGA, como podemos visualizar através do esquema experimental da Figura 3.1.

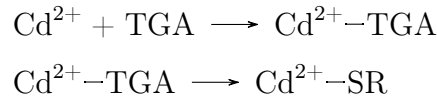
Figura 3.1: Esquema representativo da configuração experimental da síntese.



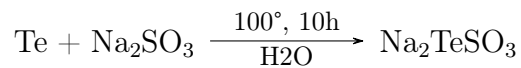
Fonte: Imagem adaptada reproduzida da referência [12].

Podemos representar quimicamente as reações ilustradas na Figura 3.1 como segue. Inicialmente, em um recipiente próprio para o preparo do precursor de cádmio,

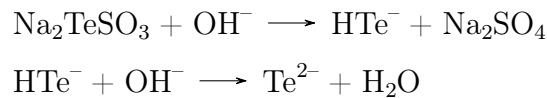
promove-se a reação do sal de cádmio com o agente estabilizante TGA, levando a formação do composto final que é o $\text{Cd}^{2+}\text{-SR}$, onde R é uma cadeia hidrocarbônica [23, 67].



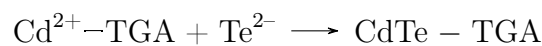
Para a síntese do precursor de telúrio podemos representar quimicamente as reações de redução do telúrio em pó em meio aquoso contendo o sal de Na_2SO_3 por meio das equações que seguem. Inicialmente, realiza-se a redução do telúrio em pó com auxílio do sal Na_2SO_3 [30, 15, 63].



Em seguida ocorre a dissociação do Na_2TeSO_3 em meio alcalino aquoso levando a formação dos íons calcogenetos Te^{2-} .



Por último, a reação química que leva à formação dos PQ's estabilizados com TGA pode ser representada como segue.



3.1.2 Rota de Síntese Tradicional

A síntese de pontos quânticos coloidais de CdTe, reproduzida neste trabalho, é uma das sínteses em meio coloidal mais citada na literatura e apresenta uma alta eficiência quântica [39].

Inicialmente, em um balão volumétrico de três bocas de 25 mL, selados com septos de borracha, misturam-se 3,56 mmol de NaBH_4 e 0,59 mmol de telúrio em pó em 10 mL de água deionizada, mantidos em agitação sob atmosfera controlada por um fluxo de argônio por aproximadamente três horas em temperatura ambiente. A solução, após a reação completa, apresenta uma cor característica roxa. Os precursores de telúrio são então transferidos, cuidadosamente e rapidamente em função da altíssima taxa de

oxidação deste precursor, para um recipiente fechado contendo 100 mL de água deionizada previamente degaseificada por meio de borbulhamento de gás argônio e mantido sob atmosfera inerte também por meio deste gás. No passo seguinte, injetamos 40 mL desta solução contendo os precursores de telúrio, novamente de maneira extremamente rápida, para um balão volumétrico de três bocas de 125 mL contendo o meio reacional, sob refluxo de gás inerte, formado pela mistura de 1,11 mmol de CdCl_2 e 2,88 mmol de ácido tioglicólico (TGA, sigla em inglês) em 125 mL de água deionizada, com pH previamente ajustado para o valor de aproximadamente igual a 11, através de uma solução 1M de NaOH. Finalmente, essa mistura aquosa é então colocada para aquecer sob refluxo à uma temperatura de 100 °C em uma placa agitadora térmica para iniciar o crescimento dos PQs. Tal configuração pode ser vista na Figura 2.3.

3.2 Técnicas de Caracterização

Nessa seção serão apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações ópticas e morfológicas dos pontos quânticos coloidais de CdTe produzidos. Basicamente, por meio da caracterização óptica, fazendo-se uso das técnicas de fotoluminescência e absorvância, 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. 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 o tamanho dos mesmos.

3.2.1 Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis

Outra caracterização óptica muito importante e não destrutiva que utilizamos é a técnica da absorvância. Para realizar essa caracterização utilizamos um espectrofotômetro da marca HORIBA modelo UV-Vis 1280 com uma faixa de análise de comprimentos de onda que compreende 190 a 1100 nm. 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. De modo geral, a lei de Lambert-Beer relaciona as intensidades de luz incidente I_0 , e transmitida I , a transmi-

tância T e a absorbância A . A transmitância é a razão entre a intensidade de luz que deixa o meio absorvedor, I_0 , e a intensidade de luz que efetivamente entra no meio absorvedor I . Por sua vez, a absorbância dá-se por meio de uma relação logarítmica com o inverso da transmitância. Como segue:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \Rightarrow \%T(\lambda) = 100T \quad (3.1)$$

e

$$A(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} = -\log T(\lambda) \quad (3.2)$$

3.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência são ferramentas básicas na caracterização de nanomateriais. Por ser um método de análise não destrutivo e sem restrição quanto ao tamanho e espessura da amostra, ela é usualmente uma das primeiras técnicas utilizadas na caracterização. Nessa técnica de caracterização, o fenômeno físico observado consiste na interação entre radiação e matéria. Quando fótons com energia igual ou superior à energia de gap do material atingem a superfície de um cristal semiconductor, o que ocorre é a absorção da radiação pelo material e essa energia proporciona um “salto” de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando, assim, um par elétron-buraco, também conhecido por éxciton. Após um pequeno intervalo de tempo, conhecido como tempo de recombinação radiativa, ocorre a recombinação do par elétron-buraco, e o elétron volta à banda de valência. Por conservação de energia, há emissão de um fóton cuja energia é essencialmente a energia de 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 o gap óptico será dissipada na forma de recombinações não radiativas nas vizinhanças do éxciton formado. Somente a recombinação radiativa será computada no espectro de emissão [2]. Várias são as informações que podemos extrair de uma caracterização de fotoluminescência (PL, *photoluminescence*, em inglês) dos materiais nanoestruturados. Características espectrais tais como o comprimento de onda do máximo de emissão, a largura à meia altura do

espectro e a intensidade de emissão são informações importantes que ajudam no entendimento dos níveis eletrônicos bem como sua eficiência quântica. Para as nossas análises utilizamos um laser ultravioleta (UV) de comprimento de onda centrado em 378 nm da marca Coherent para excitar as amostras que são dispostas em cubetas específicas para a coleta dos fótons emitidos utilizamos um espectrômetro (USB4000) da Ocean Optics.

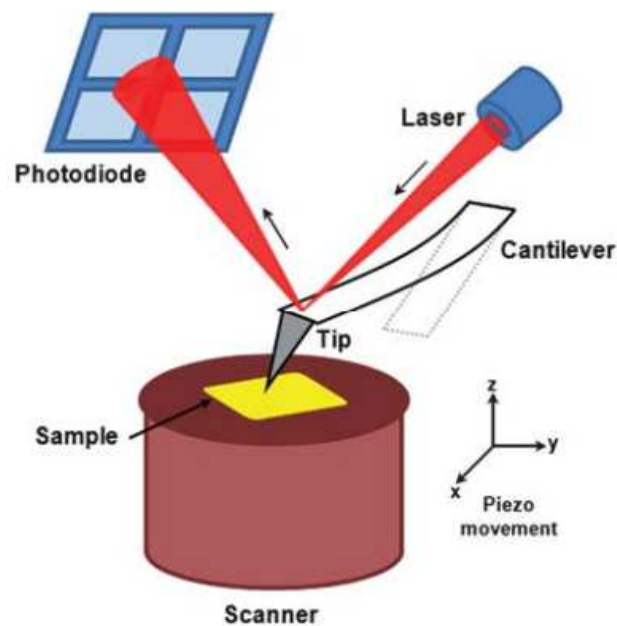
3.2.3 Microscopia de Força Atômica

Para fazermos uma caracterização morfológica das amostras, com o objetivo de obter informações sobre os tamanhos e formas dos pontos quânticos, fazemos imagens de AFM. O microscópio de força atômica é uma ferramenta de caracterização de superfícies que permite visualizar, manipular e medir propriedades físicas de amostras com alta resolução. A principal característica do AFM é a sua capacidade de medir forças intermoleculares e superfícies com resolução na escala nanométrica. Existem vários modos de operação de um microscópio de força atômica, cada um com suas próprias vantagens e limitações. Os modos são: contato, modo não-contato e modo de contato intermitente (ou semi-contato). O modo contato é o mais simples dos modos de operação do AFM e é amplamente utilizado em diversas aplicações. Neste modo, a ponta do microscópio é mantida em contato direto com a superfície da amostra durante a varredura, o que permite a medição da topografia da superfície com alta resolução. No entanto, este modo pode ser prejudicial para as amostras mais sensíveis, uma vez que a ponta pode causar danos na superfície da amostra. O modo não-contato, por outro lado, é usado para amostras mais delicadas e sensíveis. Neste modo, a ponta do microscópio é mantida a uma pequena distância da superfície da amostra, sem entrar em contato com ela. Isso é possível graças a uma técnica de *feedback* que ajusta a distância da ponta da amostra de forma a manter uma força de atração constante entre eles. O modo não-contato é capaz de fornecer informações sobre propriedades da amostra além da topografia, como a dureza, a adesão e a rigidez. O modo de contato intermitente, ou semi-contato, é uma variante do modo não-contato que permite a medição da topografia e outras propriedades da amostra. Neste modo, a ponta do microscópio é movimentada para cima e para baixo em frequência de ressonância, tocando periodicamente a superfície da amostra. Isso evita o contato constante com a amostra, reduzindo o risco de danos. Este modo é particularmente útil para amostras moles ou adesivas, e pode ser utilizado para medir propriedades como a

dureza, adesão e tamanhos. O modo de semi-contato do microscópio de força atômica é o mais adequado para a caracterização de nanoestruturas semicondutoras, como os pontos quânticos coloidais. Este modo permite a medição da topografia com alta resolução, sem danificar a amostra, e é capaz de fornecer informações sobre as principais propriedades físicas das nanoestruturas. Com essas imagens é possível gerar um histograma das distribuições de tamanhos das nanoestruturas produzidos.

Um típico equipamento de AFM é composto 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 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 3.2

Figura 3.2: Esquema de funcionamento do AFM.



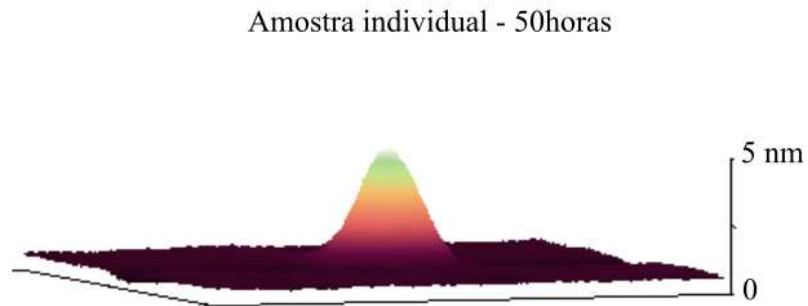
Fonte: Imagem reproduzida da referência [10].

Para realizarmos uma medida do seu perfil de alturas, precisamos fazer a preparação das amostras. Para isso depositamos as amostras sobre um substrato de mica, próprio para medidas microscópicas. Utilizamos 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 uma correta deposição das nanoestruturas sobre o substrato,

inicialmente, com o auxílio de uma pipeta de pequeno volume, $10 \mu\text{L}$, 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, fique 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 lançar água diretamente sobre a mica, mas sim ao redor desta, para retirar somente o excesso de pontos quânticos, evitando-se assim as aglomerações sem retirar totalmente o material do substrato. 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.

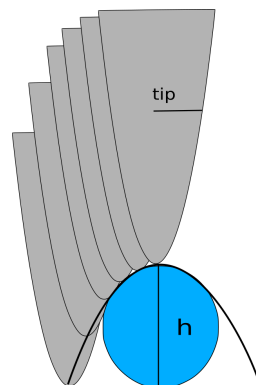
As medidas típicas de PQs coloidais semicondutores apresentam uma forma típica de um "domo", como podemos ver por meio da Figura 3.3. Isso se dá pelo diminuto tamanho das amostras de tal modo que as suas medidas laterais (X, Y, do estágio móvel X, Y e Z) não correspondem às medidas fidedignas, sendo apenas um efeito de ponta, como podemos ver na Figura 3.4. Esse efeito surge em função do modo de operação do AFM, alargando as dimensões laterais de uma partícula isolada, perfeitamente esférica e depositada sobre uma superfície plana devido à interação ponta/amostra. Consequentemente, as medidas laterais são afetadas significativamente enquanto a convolução é nula no topo da partícula, de maneira que a altura da partícula é o seu diâmetro (ou seu tamanho efetivo) e pode ser determinado precisamente.

Figura 3.3: Exemplo de amostra de ponto quântico coloidal de CdTe tomada individualmente exibindo um perfil de um domo.



Fonte: Imagem obtida experimentalmente pelo autor.

Figura 3.4: Aspecto de um domo oriundo em função da esfericidade da amostra.



Fonte: Autor.

Metodologia Teórico-Experimental

4.1 Determinação da Curva de Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Solução Coloidal

Independentemente do método de síntese química adotado, o experimento de crescimento de nanoestruturas ocorre tipicamente em um recipiente de reação que contém um conjunto de nanocristais dispersos em uma solução coloidal, e que estão crescendo ao longo do tempo [72, 77]. Então, em condições reais, deve-se levar em consideração que em qualquer instante de tempo há uma certa distribuição de tamanhos de nanocristais em torno de um valor médio, que é determinado intrinsecamente pela descrição das variáveis iniciais de preparação da síntese, tais como a concentração de precursores e a concentração de agente estabilizante. Em função da forte dependência entre tamanho dos PQs e sua banda de energia proibida, (E_g), temos portanto que nestes materiais, uma distribuição de tamanhos leva necessariamente a uma distribuição de *bandgaps* e introduz um pronunciado e inhomogêneo alargamento das ressonâncias originalmente discretas nos espectros ópticos observados. Portanto, um esquema para o cálculo das distribuições de tamanhos de nanopartículas deve abordar adequadamente a dependência entre tamanho e *bandgap* em estruturas semicondutoras quasi-zero dimensionais. Para permitir uma descrição realista deste bem conhecido efeito de confinamento quântico, trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa foram publicados em artigos científicos recentes, nos quais é proposta uma nova equação (equação DFL 4.1) para o cálculo da energia de *bandgap*, $E_g(R)$, para um semicondutor nanocristalino esférico de raio R , levando em resultados acurados para sistemas ultra pequenos de nanopartículas coloidais de CdTe [21, 22] e Cds [41] com raios

extremamente pequenos (R entre 1 a 2 nm) sob a influência de um regime de confinamento quântico forte ($R \ll a_{ex}$).

Considerando a função de onda exata do estado fundamental para os portadores de carga em um poço de potencial esfericamente simétrico, finito, com raio R e assumindo um forte regime de confinamento, onde as interações eletrostáticas clássicas entre elétrons e buraco são tratadas perturbativamente, $E_g(R)$ toma a seguinte forma,

$$E_g(R) = \frac{hc}{\lambda(R)} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} [f(v_e)]^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h R^2} [f(v_h)]^2 + \Delta E_{Coulomb}(R, v_e, v_h, \epsilon_s) + \Delta E_{Pol}(R, v_e, v_h, \epsilon) \quad (4.1)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, $\lambda(R)$ é o comprimento de onda correspondente ao *bandgap* do nanocristal dependente do tamanho, E_g^{Bulk} é a energia de *gap* do material semiconductor na fase *bulk*-3D, m_e é a massa efetiva do elétron e m_h a massa efetiva do buraco.

A quantidade $f(v_i) = \left[1 + \frac{1}{v_i} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_i(v_i-1)} \right]^{-1}$ é definida em termos do parâmetro de confinamento finito adimensional $v_i = \left(\frac{V}{\hbar^2/2m_i R^2} \right)^{1/2}$ que por sua vez correlaciona a altura da barreira de potencial V e a energia associada ao portador de carga $i = (e, h)$. A barreira de energia potencial V é dada pela diferença das energias de *gap*, *bandgap*, entre o material semiconductor em sua forma *bulk* e a energia de *gap* do meio reacional de crescimento, ou seja, o potencial de confinamento toma a forma $V = \frac{[E_g^{meio} - E_g^{bulk}]}{2}$

A forma funcional de $f(v_i)$ foi escolhida de modo a recuperar a energia derivada das soluções numéricas para o problema de autovalor específico para o poço de potencial esférico finito [38]. A Equação 4.1 pode ser entendida como uma decomposição analítica das formas de energias que compõem a energia de *gap* do nanocristal da seguinte maneira: o primeiro termo da equação é devido ao *bandgap* do material em sua forma *bulk*, o segundo e o terceiro termos se devem a energia de confinamento dos portadores de carga (elétron e buraco), o quarto termo representa a variação de energia devido às interações eletrostáticas de caráter coulombiano entre o elétron e o buraco, que é escrita em função da constante dielétrica do material e o quinto termo é uma correção em energia devido ao termo de polarização de superfície que advém da diferença entre as constantes dielétricas do material semiconductor ϵ_s , e do meio reacional, ϵ_m , ou seja, em função do

descasamento entre as constantes dielétricas: $\epsilon = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_m}$.

A quantidade $[\Delta E_{Coulomb} + \Delta E_{pol.}]$ representam efetivamente a contribuição eletrostática da interação entre elétron e buraco ao valor final de $E_g(R)$. No chamado limite de confinamento quântico forte, ou seja, quando o raio da partícula R é significativamente menor que o raio de Bohr do éxciton do material semiconductor, os movimentos individuais dos portadores de cargas são fortemente limitados nas três direções espaciais, de tal modo que as contribuições para a energia nas formas de interação eletrostática coulombiana e os termos de polarização podem ser tratados no âmbito da teoria de perturbação de primeira ordem, pois suas contribuições são muito menores do que a contribuição dominante dos termos cinéticos para os portadores de cargas, cujo dependência varia com R^{-2} [33, 27]. Usando o potencial clássico efetivo derivado pelo trabalho seminal de Brus [8] para a interação entre dois pontos de carga em um semiconductor esférico embebido em um material com constante dielétrica diferente, as expressões analíticas para os termos $\Delta E_{Coulomb}$ e ΔE_{pol} são dadas como segue:

$$\begin{aligned} \Delta E_{Coulomb}(R, v_e, v_h, \epsilon_s) \cong & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s R} \times \left(\frac{2\pi^{-5/2} f(v_h)^{-1} f(v_e)^{-3/2}}{j_1[\pi f(v_e)] j_1[\pi f(v_h)]} \right)^2 \\ & \times \left\{ -\frac{1}{4} \text{Si}[2\pi f(v_e)] - \frac{1}{8} \text{Si}[2\pi(f(v_h) - f(v_e))] \right. \\ & + \frac{1}{8} \text{Si}[2\pi(f(v_h) + f(v_e))] + \frac{1}{2} \frac{f(v_e)}{f(v_h)} [\pi f(v_h) \\ & \left. - \cos(\pi f(v_h)) \sin(\pi f(v_h))] \right\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{Pol}(R, v_e, v_h, \epsilon_s) \cong & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s R} \\ & \times \left\{ \frac{1}{\pi^2 f(v_e) f(v_h) j_1[\pi f(v_e)] j_1[\pi f(v_h)]} \right\}^2 \\ & \times \left\{ \left(1 - \frac{\sin[2\pi f(v_e)]}{2\pi f(v_e)} \right) g(\epsilon, v_h) \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{\sin[2\pi f(v_h)]}{2\pi f(v_h)} \right) g(\epsilon, v_e) \right\} \end{aligned} \quad (4.3)$$

, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $\text{Si}(x) \equiv \int_0^x \frac{\sin(t)}{t} dt$ é a função seno integral e $g(\epsilon, v_i) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon-1)(n+1)}{(n\epsilon+n+1)} \int_0^1 x^{2n} \sin^2[\pi f(v_i)x] dx$.

Nas Equações 4.2 e 4.3, $j_i = j_i[\pi f(v_1)]$ é a função esférica de Bessel de primeira ordem com argumento $\pi f(v_1)$. No limite de potenciais de confinamento infinitos, temos que $v_{e,b} \rightarrow \infty$ e $f(v_{e,b}) \rightarrow 1$ e a equação DFL (Equação 4.1) adquire a famosa forma assintótica amplamente conhecida por equação de Brus [8]:

$$E_g(R) = \frac{hc}{\lambda(R)} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \frac{1}{R^2} \left\{ -1.786 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon - 1)(n + 1)}{(n\epsilon + n + 1)} \int_0^1 x^{2n} \sin^2[\pi x] dx \right\} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s R} \quad (4.4)$$

Uma vez determinada a curva teórica de tamanhos $E_g(R)$ vs R , ou em sua forma equivalente $\lambda(R)$ vs R , por meio da Equação 4.1, as medidas ópticas de fotoluminescência e absorbância tomadas no tempo, representadas aqui por $\overline{I(\lambda)}_{PL}$ e $\overline{I(\lambda)}_{ABS}$, podem ser convertidas individualmente em funções de distribuição de probabilidade de raios, $P(R)$, por meio das relações:

$$P(R)_{PL} \cong \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \left[\frac{d\lambda}{dR} \overline{I}_{PL}(\lambda) \right]_{\lambda=hc/E_g(R)} \quad (4.5)$$

e

$$P(R)_{ABS} \cong -\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \left[\left(\frac{d\overline{I}_{ABS}(\lambda)}{d\lambda} \right)_{abs.edge} \frac{d\lambda}{dR} \right]_{\lambda=hc/E_g(R)} \quad (4.6)$$

As Equações 4.5 e 4.6 foram obtidas assumindo que o alargamento dos espectros ópticos, observado experimentalmente, é principalmente devido à existência de uma dispersão de tamanhos na amostra de nanocristais. Conseqüentemente, as medidas de intensidade ópticas $\overline{I(\lambda)}_{PL}$ e $\overline{I(\lambda)}_{ABS}$ podem ser interpretados como as intensidades médias de emissão e absorção para um *ensemble* particular, que é representado aqui pelo conjunto da população de nanocristais cujos tamanhos diferentes são estatisticamente distribuídos em torno de um certo valor médio, de acordo com a função $P(R)$. Portanto, cada nanocristal contribui para os espectros ópticos observados, com um peso dado pela probabilidade de se encontrar seu tamanho particular na amostra. Considerando especi-

ficamente os efeitos da inhomogeneidade dos tamanhos no espectros de fotoluminescência, e assumindo que a maior contribuição para a luminescência é proveniente da recombinação radiativa de éxcitons confinados no estado fundamental, a intensidade de emissão da amostra no regime de confinamento forte pode então ser simulado como [43, 13, 75, 36]:

$$\overline{I(\lambda)}_{PL} \cong \int_0^\infty \frac{4\pi R^3}{3} I_{PL}^R(\lambda) P(R) dR \quad (4.7)$$

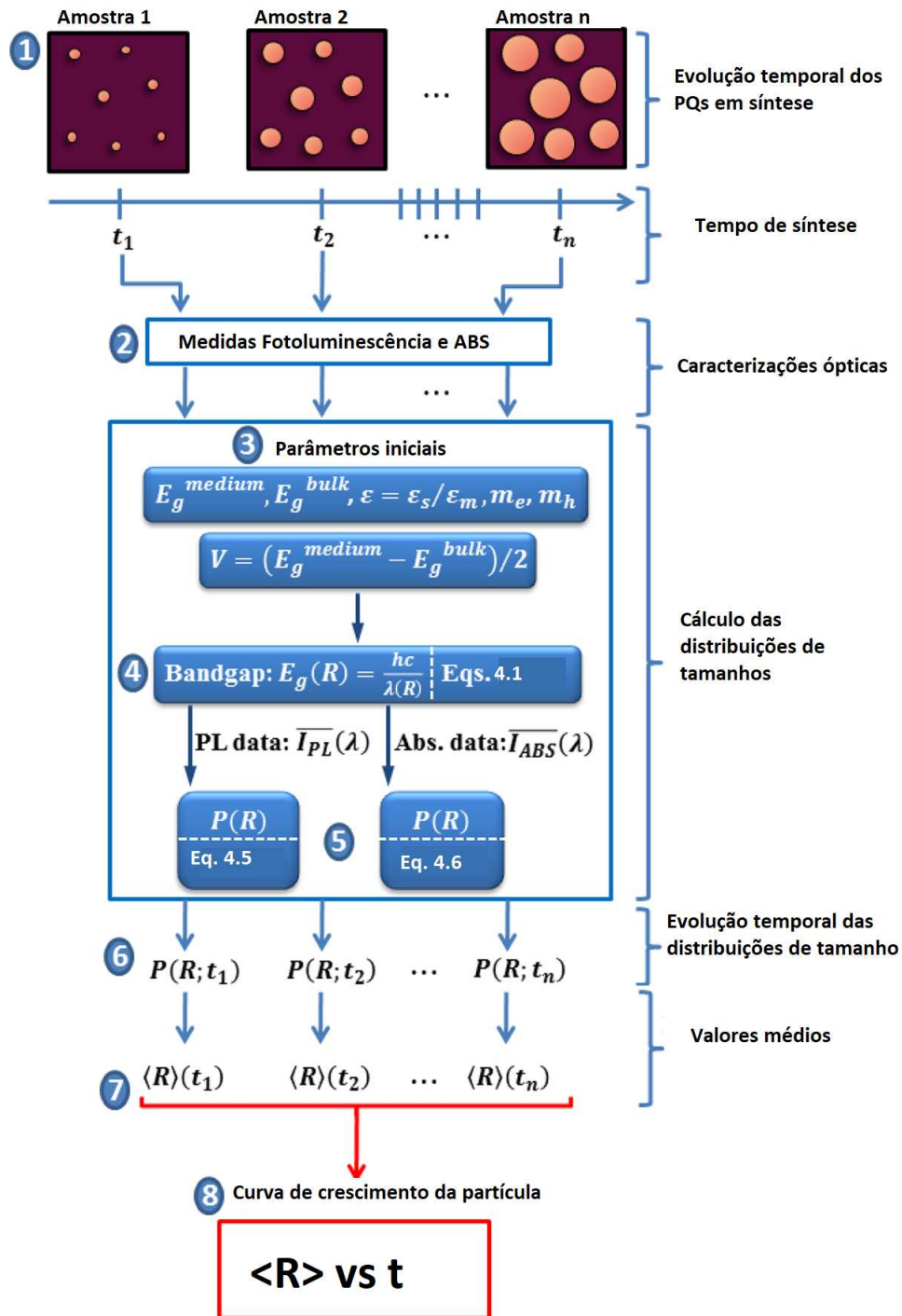
Na Equação 4.7, a quantidade $I_{PL}^R(\lambda)$ é a intensidade de emissão para um único nanocristal de raio R e os termos de $\overline{I(\lambda)}_{PL}$ e a distribuição $P(R)$ são conectados pela relação $\lambda = \lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$ via energia de *gap*, $E_g(R)$, permitindo, assim, uma mudança de variável de integração, $dR = \left(\frac{\partial R}{\partial \lambda}\right)_P d\lambda$, onde $P = \{E_g^{bulk}, E_g^{meio}, V, m_i, \epsilon_s, \epsilon_0, \epsilon\}$ representa os parâmetros numéricos necessários para o cálculo da energia de *bandgap* por meio da Equação 4.1. Desta maneira, por meio da equação 4.5, é possível construir a distribuição de tamanhos $P(R)$ que leva a uma reconstrução da curva experimental $\overline{I(\lambda)}_{PL}$. A Equação 4.6 resulta de uma análise complementar do alargamento inhomogêneo aplicado para os resultados da medida óptica de absorção dos nanocristais semicondutores. De acordo com Pesika *et al.* [55, 56], para suspensões suficientemente diluídas, $\overline{I(\lambda)}_{ABS}$ é relacionado ao volume total das partículas com raio maior ou igual ao tamanho correspondente ao limiar de absorção das nanopartículas, *absorption onset*, em inglês - termo mais difundido - por meio da relação simples:

$$\overline{I(\lambda)}_{ABS} \cong \int \frac{4\pi R^3}{3} P(R) dR \quad (4.8)$$

Consequentemente, como estabelecido na Equação 4.6, a distribuição de tamanhos $P(R)_{ABS}$ pode ser estimada por meio da derivada local de $\overline{I(\lambda)}_{ABS}$, em sua borda de absorção fundamental, *absorption edge* - termo em inglês mais amplamente difundido - isto é, do limiar da absorção até o seu ponto de inflexão $d^2\overline{I(\lambda)}_{ABS}/d\lambda^2 = 0$, delimitando deste modo a contribuição da primeira transição excitônica para a qual a nossa relação fundamental $\lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$ é válida. Portanto, a partir da aquisição dos dados ópticos de fotoluminescência e absorbância ao longo do tempo de síntese, as curvas de distribuições de tamanhos teóricas avaliadas no tempo podem ser geradas permitindo o cálculo dos tamanhos médios. De um modo geral, podemos representar o método para o cálculo dos tamanhos médios de nanoestruturas semicondutoras, resumidamente, por

meio do auxílio do diagrama da Figura 4.1.

Figura 4.1: Diagrama esquemático mostrando em poucos passos a obtenção das distribuições de tamanhos e, conseqüentemente, seus valores médios calculados temporalmente a partir de simples dados espectroscópicos de fotoluminescência e/ou absorbância.



Fonte: Imagem adaptada reproduzida da referência [21].

4.2 Teorias de Cristalização Clássicas: Nucleação e Crescimento de Partículas Coloidais em uma Solução Homogênea Supersaturada

Quando uma fase sólida está dispersa numa fase contínua líquida, o sistema coloidal é definido como sol [65]. Dentre os sistemas coloidais utilizados, o sol assume papel de destaque, principalmente quando a água é utilizada como meio de dispersão. O preparo de sóis envolve a formação de uma fase sólida através das etapas de nucleação e crescimento. Quando desejamos fazer uma correlação entre nucleação e crescimento de nanocristais semicondutores, necessariamente devemos recorrer à teoria de nucleação clássica desenvolvida por Becker e Döring (1935) [7] e ao artigo seminal escrito por LaMer, Victor K. *et al.* (1950) [35], que adaptou os conceitos básicos da teoria clássica de nucleação de cristais e aplicou às nanopartículas.

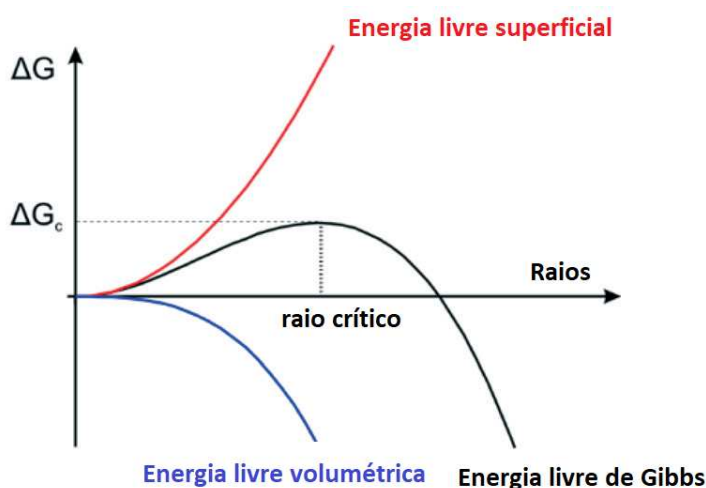
A nucleação é um fenômeno explicado por meio da termodinâmica de equilíbrio e descreve a primeira etapa do processo de uma transição de fase. Ela descreve o aparecimento de uma nova fase - o núcleo - em uma solução metaestável. Quando da aplicação da termodinâmica de equilíbrio à teoria clássica de nucleação, tem-se que a energia livre de Gibbs do sistema diminui (maximização da entropia de todo o sistema) para a formação dos núcleos [86]. Para uma partícula com simetria esférica, a forma da variação da energia livre molar, ΔG_{Bulk} , é dada por:

$$\Delta G_{Bulk} = -\frac{4\pi r^3}{3}\Delta G_V + 4\pi r^2\gamma = -\frac{4\pi r^3}{3}k_B T \ln S + 4\pi r^2\gamma \quad (4.9)$$

na qual r é o raio da partícula, ΔG é a variação da energia livre por unidade de volume, que pode ser escrita em função da constante de Boltzmann, k_B , da temperatura T e do grau da supersaturação, $S(t) = \frac{C(t)}{C_{eq}}$, do meio reacional que é definida como a razão entre a concentração e a concentração de equilíbrio e γ é a energia livre interfacial que representa a diferença de energia livre molar entre *bulk* e superfície. Devido ao termo negativo advindo da porção volumétrica e o positivo advindo do termo de energia superficial, a curva para a formação dos núcleos exibe um raio crítico, como podemos ver na Figura 4.2. Essa curva de energia livre de Gibbs apresenta o seu máximo em um ponto chamado de raio crítico.

Isso significa que os *clusters* com raios inferiores ao raio crítico tenderão a se dissolver, ao passo que aqueles com raio superior serão os formadores dos primeiros núcleos.

Figura 4.2: A curva tende a uma minimização da energia livre de Gibbs, ΔG , a partir de um tamanho crítico do *cluster*, o raio crítico, que define as primeiras partículas estáveis, os núcleos.



Fonte: Imagem adaptada reproduzida da referência [58].

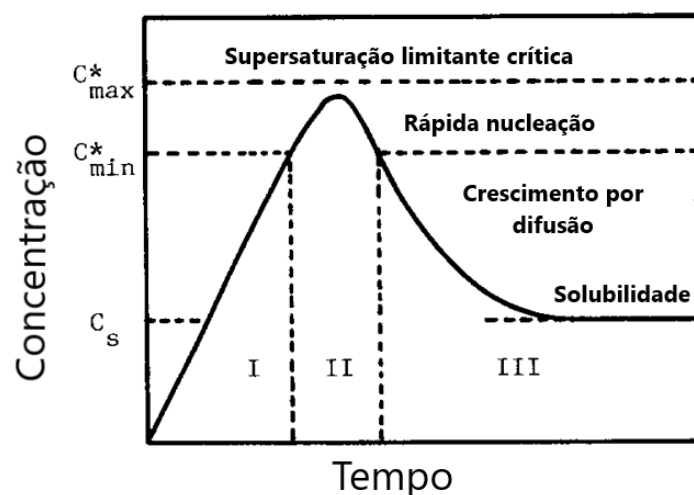
Para uma correta análise dos processos de formação de PQs coloidais, faz-se necessário uma devida separação entre os processos de nucleação e crescimento [69]. Isto porque a nucleação ocorre em curta escala de tempo, resultado de uma rápida injeção de precursores no solvente em alta temperatura, a fim de gerar um regime de supersaturação transiente em monômeros e induzir a intensa formação de núcleos [82]. A maneira mais eficiente de descrevermos todos os processos cinéticos envolvidos é através da análise do diagrama de LaMer, apresentado na Figura 4.3.

Observando o diagrama podemos identificar três estágios da cinética de crescimento de uma nanopartícula. No estágio I, que é o estágio de pré-nucleação, a concentração de monômeros, que é o resultado da decomposição térmica das moléculas precursoras aumenta continuamente com o tempo. Neste estágio não ocorre nenhuma formação de núcleos e nenhuma precipitação mesmo na condição de supersaturação, pois a barreira de energia para a nucleação espontânea ainda é alta.

No estágio II, a concentração de monômeros atinge um valor mínimo para a deflagração do processo de nucleação, a concentração crítica para a nucleação, indicada pela concentração C_{min}^* no diagrama, resultando na formação dos primeiros núcleos está-

veis. A concentração de monômeros continua a aumentar, até atingir um valor máximo, C_{max}^* , e então passa a diminuir até atingir novamente a concentração C_{min}^* , abaixo do qual a taxa de formação de núcleos é nula. Esse comportamento advém da elevada taxa de consumo de monômeros para a formação dos núcleos, e pode ser visto no ponto de inflexão da curva no estágio II, onde a taxa de formação de núcleos, ou seja, a taxa de consumo de monômeros é maior do que a taxa de formação de monômeros iniciado no estágio I. Abaixo da C_{min}^* , o sistema inicia a etapa de crescimento, na qual não existe mais nucleação, ou seja, assim que núcleos com tamanhos superiores ao raio crítico se formam em uma solução supersaturada, inicia-se a etapa do crescimento. Uma vez que a concentração de monômeros *bulk* tenha sido exaurida, ou seja, atingida a concentração de saturação, C_S , o crescimento pode ou não continuar via maturação de Ostwald, pois, o sistema encontra-se polidisperso em tamanhos e partículas maiores podem crescer mediante dissolução das partículas menores e reincorporação dos novos monômeros devolvidos à solução. Do ponto de vista da energia livre de Gibbs, temos que na situação de crescimento de partículas em solução com concentração de supersaturação, o termo relacionado a energia superficial da partícula, $+4\pi r^2\gamma$ da Equação 4.9, tem uma maior contribuição para a formação da partícula, determinando assim o raio crítico, a partir do qual surgirão os primeiros núcleos.

Figura 4.3: Diagrama de LaMer.



Fonte: Imagem adaptada reproduzida das referências [69, 35].

4.2.1 Crescimento em Solução em Condição de baixa Supersaturação

Quando a concentração de monômeros em solução diminui ao longo da síntese e atinge-se a concentração de equilíbrio, C_{eq} , saindo da condição de supersaturação para a saturação, o crescimento poderá se dar por meio da maturação de Ostwald. Em 2007, a IUPAC, através de nova recomendação, definiu o processo de maturação de Ostwald como sendo "dissolução de pequenos cristais ou partículas de sol e a redeposição das espécies dissolvidas nas superfícies de maiores cristais ou partículas de sol"[1]. O trabalho seminal publicado por Lifshitz e Slyozov (1961) [40] estabeleceu uma relação analítica para o processo de maturação de Ostwald, para o caso de difusões de materiais em processos lentos, e encontrou uma relação entre o valor cúbico do valor médio do raio e o tempo de reação como segue:

$$\langle R \rangle^3 = \langle R \rangle_0^3 + \frac{8\gamma C_\infty v^2 D}{9R_g T} t \quad (4.10)$$

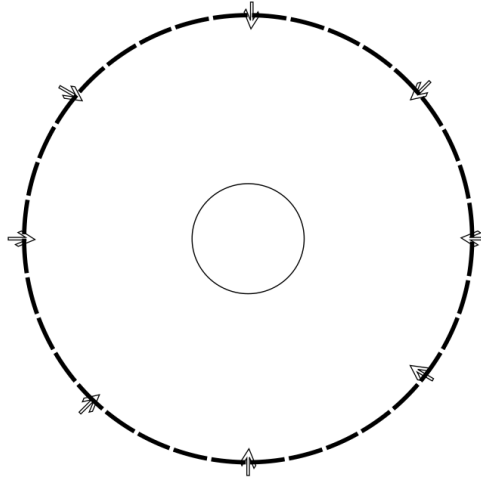
onde $\langle R \rangle$ é o raio médio, γ é a energia superficial, C_∞ é a concentração de solubilidade do material formador da partícula, v é o volume molar, D é o coeficiente de difusão do material, R_g é a constante de gás ideal, T é a temperatura e t o tempo. Desta maneira, uma forma para identificar um possível crescimento via maturação de Ostwald, para os pontos quânticos coloidais de CdTe, se através da análise do valor cúbico do raio médio ao decorrer do tempo, buscando-se por uma região de linearidade entre estas duas grandezas.

Podemos explicar a maturação de Ostwald em termos físico-químicos por meio da equação de Gibbs-Thomson, para a concentração de monômeros em equilíbrio com uma superfície esférica, como segue:

$$C(r) = C_\infty \exp \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (4.11)$$

onde R é a constante universal dos gases, C_∞ é a concentração de solubilidade, r é o raio da partícula, T a temperatura do meio reacional, γ é a energia livre interfacial e V_m é o volume molar. Nota-se, por meio da Equação 4.11, que existem gradientes locais de concentração de monômeros e estes criam fluxos difusivos das partículas menores para as maiores.

Figura 4.4: Modo de crescimento delimitado por difusão.



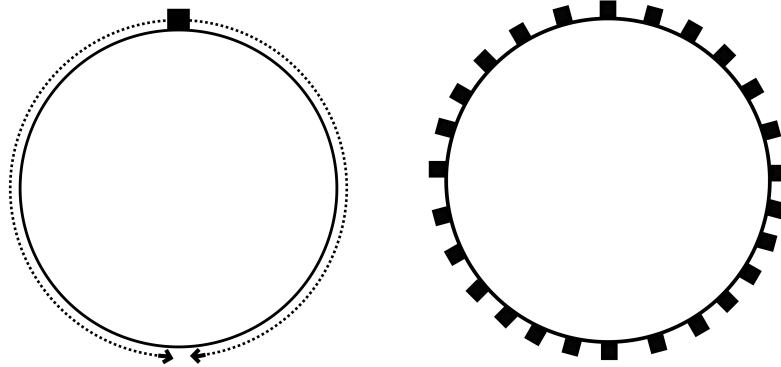
Fonte: Autor.

4.3 Investigação e Elucidação da Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Solução Coloidal via Análise Cronomal de Nielsen

A análise cronomal de Nielsen é uma ferramenta frequentemente utilizada no estudo de sistemas de partículas coloidais de modo a identificar os modos de crescimento das partículas [17, 52, 70]. Nesta análise, considera-se que exista um modo de crescimento limitante entre os modos de difusão e de reações superficiais para o crescimento de partículas coloidais. Os processos de difusão e reações superficiais são sequenciais e não estão desconexos, pois, para o crescimento de uma partícula para tamanhos acima do raio crítico, $r > r_c$, temos inicialmente um transporte de massa via difusão de monômeros da solução *bulk* para a interface sólido-líquido. Em seguida, pode haver ou não a incorporação de monômeros à rede cristalina da partícula através de reações superficiais, que também é um mecanismo de crescimento, na qual existe o crescimento de camadas na superfície a partir de um ou mais núcleos depositados. Portanto, nesta abordagem, além do tradicional modo de crescimento via difusão de monômeros em solução (Figura 4.4) é considerada também um modo de crescimento limitado por reações superficiais, onde núcleos são depositados na superfície da partícula a ser crescida, como podemos conferir no esquema representativo da Figura 4.5.

O crescimento reacional por meio da deposição de núcleos na superfície da

Figura 4.5: Modos de crescimento via reação superficial. Da esquerda para a direita: modo de crescimento mononuclear, com apenas um núcleo depositado em sua superfície e o modo de crescimento polinuclear, com vários núcleos se depositando e levando a partícula ao crescimento.



Fonte: Autor.

partícula pode ser de dois modos. O primeiro modo é o modo polinuclear, na qual ocorrem rápidas nucleações na superfície. Isso se deve à sua elevada taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento ao longo da superfície das partículas. Também pode haver o modo de crescimento por camada mononuclear superficial. Nesse tipo de crescimento, a taxa de crescimento do núcleo depositado é superior à taxa de nucleação em sua superfície a ser crescida; o núcleo formado na superfície do cristal cresce muito rapidamente.

Na análise cronomal, a taxa de crescimento de ordem cinética n no modo de crescimento controlado por reações superficiais é dado por,

$$\frac{dr}{dt} = V_m k_p C(t)^n \quad (4.12)$$

em que r é o raio da partícula em um instante de tempo t , V_m é o volume molar do cristal *bulk*-3D, k_p é a constante de reação e $C(t)$ é a concentração de monômeros na solução reacional de crescimento no mesmo instante de tempo t . Alternativamente à Equação 4.12, podemos expressar a taxa de crescimento controlada por reações em termos do grau de reação α , que é a razão entre a quantidade da substância que reagiu, em um tempo t ($C_0 - C(t)$), e a quantidade total apta a reagir ($C_0 - C_{eq}$), definida por:

$$\alpha = \frac{C_0 - C(t)}{C_0 - C_{eq}} \simeq \frac{C_0 - C(t)}{C_0} = 1 - \frac{C(t)}{C_0} \quad (4.13)$$

Devemos notar que nessa aproximação da Equação 4.13 utilizamos o fato de a concentração inicial ser muito maior do que a concentração de equilíbrio, tipicamente

encontramos C_0 com uma ordem de grandeza na ordem do milimolar, enquanto a C_{eq} possui geralmente uma ordem de grandeza que está compreendida entre a ordem de micromolar à nanomolar [49]. De acordo com a teoria proposta por Nielsen, considerando-se o processo de crescimento de uma partícula ao longo de um intervalo de tempo bem definido, o grau de reação, α , pode ser relacionado à razão entre volume da partícula no instante de tempo t e seu volume no tempo final de análise.

$$\alpha = \frac{4/3\pi r(t)^3}{4/3\pi r_f^3} = \frac{r(t)^3}{r_f^3} \quad (4.14)$$

Desta maneira é possível escrever a taxa de crescimento, Equação 4.12, em termos do grau de reação, por meio das Equações 4.13, 4.14.

$$\frac{dr}{dt} = V_m k_p \left(1 - \frac{r^3}{r_f^3}\right)^n = V_m k_p (1 - \alpha)^n \quad (4.15)$$

Para o crescimento controlado por reação superficial, a cronomal de Nielsen é definida através da integral da Equação 4.15 e reescrita como segue:

$$I_p^n = K_p^{-1} t \quad (4.16)$$

onde K_p é o fator de conversão entre a cronomal e o tempo e I_p^n é a cronomal para o crescimento por camada polinuclear de ordem n . As variáveis K_p e I_p^n são definidas do seguinte modo:

$$K_p^n = \frac{r_f}{3V_m k_p (C(t) - C_{eq})^n} \quad (4.17)$$

$$I_p^n = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-n} d\alpha \quad (4.18)$$

Desta forma, as cronomais de primeira ($n = 1$) e segunda ($n = 2$) ordem são definidas por:

$$I_p^{n=1} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-1} d\alpha \quad (4.19)$$

$$I_p^{n=2} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-2} d\alpha \quad (4.20)$$

Para a análise cronomal governada pela mononucleação superficial, definida como $n = 0$ na análise cronomal de Nielsen, temos:

$$I_m = I_p^{n=0} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} d\alpha \quad (4.21)$$

A cronomal para o crescimento controlado por difusão é obtida de forma análoga, a partir da integração de sua taxa de crescimento, que é dada pela forma:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m D (C - C_{eq})}{r} \quad (4.22)$$

e de forma análoga, podemos definir a cronomal para a difusão por meio da integração da equação acima e escrever sob a forma $I_D = K_D^{-1} t$, de onde definimos as relações

$$K_D = \frac{r_f^2}{3V_m D (C_0 - C_{eq})} \quad (4.23)$$

$$I_D = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-1/3} (1 - \alpha)^{-1} d\alpha \quad (4.24)$$

Aqui, D é a constante de difusão, $C(t)$ é a concentração de monômeros em solução, C_0 é a concentração inicial de monômeros e C_{eq} é a concentração de equilíbrio da partícula, a sua concentração de solubilidade.

Para um dado processo de síntese em que a evolução temporal dos tamanhos das partículas pode ser acessada, neste trabalho fazemos isso via análise de espectros ópticos, as Equações 4.19, 4.20 e 4.24 podem ser calculadas numericamente. O limite superior destas integrais é o grau de reação em um tempo específico t , que está relacionado com o raio da partícula neste tempo t , ou seja, $r(t)$. Desta maneira, cada ponto da curva $r(t)$ corresponderá a um valor numérico para cada uma das cronomais I_D , I_p^n e I_m . Entre estas cronomais, aquela que exibir uma relação de linearidade com o tempo, seja para o modo de crescimento controlado por reações superficiais ($t = K_p^n I_p^n$) ou seja para o modo de crescimento controlado por difusão de monômeros em solução ($t = K_D I_D$), identificará o modo de crescimento característico do sistema coloidal [70, 68].

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Como o objetivo geral deste trabalho foi a proposição de uma nova rota de síntese de pontos quânticos coloidais de CdTe que se mostrasse eficiente e reprodutível bem com uma geral caracterização iremos, portanto, subdividir os resultados em dois grupos. Na seção 5.1 iremos apresentar os resultados para os PQs obtidos através da rota de síntese proposta e, na seção seguinte, 5.2, os resultados obtidos da análise equivalente para a síntese tradicionalmente difundida nos laboratórios de síntese.

A ordem de apresentação dos resultados foi adotada de modo a elucidar ao leitor a forma prática de como se deu o desenvolvimento do trabalho. Dessa maneira, iremos iniciar a apresentação dos resultados a partir das medidas ópticas de fotoluminescência e absorvância tomadas no tempo, por meio das quais é possível o cálculo de sua curva de desvio de Stokes avaliados no tempo, a extração das curvas empíricas de concentração de nanocristais e também o cálculo analítico das curvas de distribuições de tamanhos, $P(R)$, que irão possibilitar a geração das curva de raios médios avaliados no tempo, ou seja, uma curva de crescimento para os PQs. Com o cálculo analítico dos tamanhos médios, o passo seguinte na apresentação dos resultados é a comparação teórico-experimental entre os tamanhos obtidos experimentalmente através da técnica de microscopia de força atômica, AFM, com os tamanhos calculados analiticamente por meio da equação DLF 4.1. A seguir, passaremos à análise da cinética de crescimento dos PQs através da análise das integrais cronomais de Nielsen e sua classificação por meio do cálculo das constantes cinéticas para cada síntese. Por fim, na última seção deste capítulo, fazemos uma comparação geral entre as principais propriedades de cada uma das sínteses.

5.1 Pontos Quânticos Coloidais de CdTe: Rota de Síntese Proposta

5.1.1 Dados Espectroscópicos Ópticos

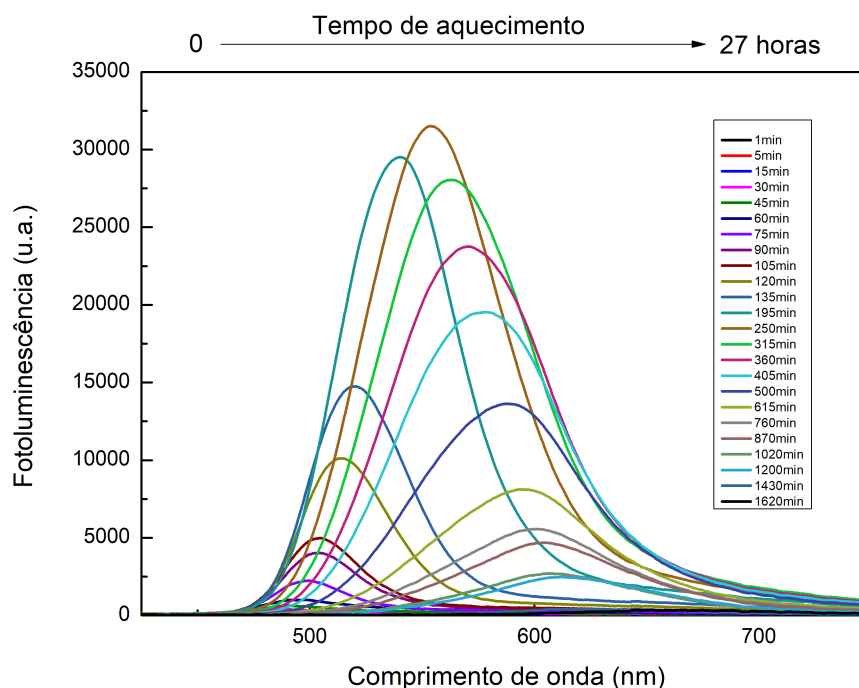
A análise de fotoluminescência, PL, para as amostras de PQs de CdTe pode ser visualizada na Figura 5.1. Nela, constatamos que esta síntese proposta se mostra efetiva na questão de emissão no espectro visível, apresentando larguras a meia altura relativamente grandes se comparadas com a síntese tradicional de PQs de CdTe. Isso se deve a grande distribuição em tamanhos que as amostras apresentam em cada tempo característico da síntese. Como veremos a seguir, na seção dos resultados cinéticos, essa diferença se traduz em diferentes modos cinéticos de crescimento. De uma forma geral, o comportamento esperado para um ponto quântico se apresenta, vide o deslocamento para emissões de maiores comprimentos de onda, o fenômeno conhecido por *redshift*, em inglês. Isso se deve em função do crescimento dos pontos quânticos e o conseqüente aumento de tamanho de confinamento individual para os éxcitons participantes das transições radiativas, levando os pontos quânticos emitirem em uma menor energia em comparação ao início da síntese.

A análise óptica de absorbância pode ser vista na Figura 5.2. Como era o esperado, vide o resultado da PL, o fenômeno do *redshift* também ocorre em função do aumento de seus tamanhos avaliados no tempo, mostrando que as amostras provenientes desta nova rota de síntese apresentam uma forte dependência entre o *bandgap* de energia e o seu tamanho. Neste gráfico é possível ver nitidamente o desvio do estado excitado da primeira transição eletrônica radiativa se deslocando para maiores comprimentos de onda ao passo que os pontos quânticos crescem.

De posse dos dados experimentais ópticos e por meio das técnicas de derivadas espectroscópicas [48, 47] tomadas através de softwares de análises numéricas, conseguimos extrair duas curvas. A primeira curva encontra-se na Figura 5.3, que é a posição dos picos máximos de absorção e emissão para os PQs de CdTe, e a segunda, na Figura 5.4, para as concentrações de PQs avaliados no tempo.

Iniciando pela análise dos picos máximos de emissão e absorção, Figura 5.3, notamos que as amostras apresentam grandes diferenças em energia no início da síntese e isso se deve à rápida nucleação - e seu conseqüente tipo, cuja avaliação se dará nas seções

Figura 5.1: Espectros de fotoluminescência para a síntese proposta. As amostras foram tomadas ao longo de 27 horas.

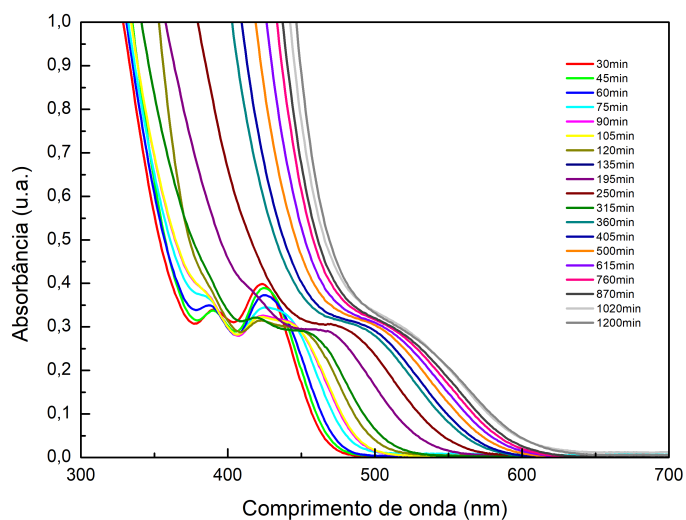


Fonte: Autor

seguintes -, originada da rápida injeção do precursor Te na solução matriz contendo a fonte de cádmio e o agente estabilizante, proporcionando uma grande distribuição em tamanhos nos tempos iniciais, acarretando num aumento nas diferenças entre as energias absorvidas e emitidas. No decorrer do tempo da síntese, vemos que para os tempos finais - situação na qual a concentração de solubilidade do material CdTe já foi atingida - não existe mais o fenômeno da nucleação. No meio reacional somente ocorre o crescimento das nanopartículas e a diferença se mantém quase constante, diretamente relacionada às propriedades intrínsecas do material CdTe.

A Figura 5.4 apresenta o cálculo das concentrações utilizando a lei de Lambert-Beer, $A = \epsilon CL$, onde A é a medida da absorbância correspondente à primeira transição excitônica, ϵ é o coeficiente de extinção molar, C a concentração e L o caminho óptico. Para a correta utilização desta conhecida lei aplicada às nanopartículas de CdTe, recorreremos ao coeficiente de extinção molar, ϵ , obtido experimentalmente em função de seu tamanho $\epsilon = 10043D^{2,12}$ para as nanopartículas semicondutoras de CdTe [84]. Deste modo, obtivemos a curva de concentração de pontos quânticos coloidais de CdTe avaliados no tempo e, como o esperado, ao passar do tempo a concentração de nanocristais

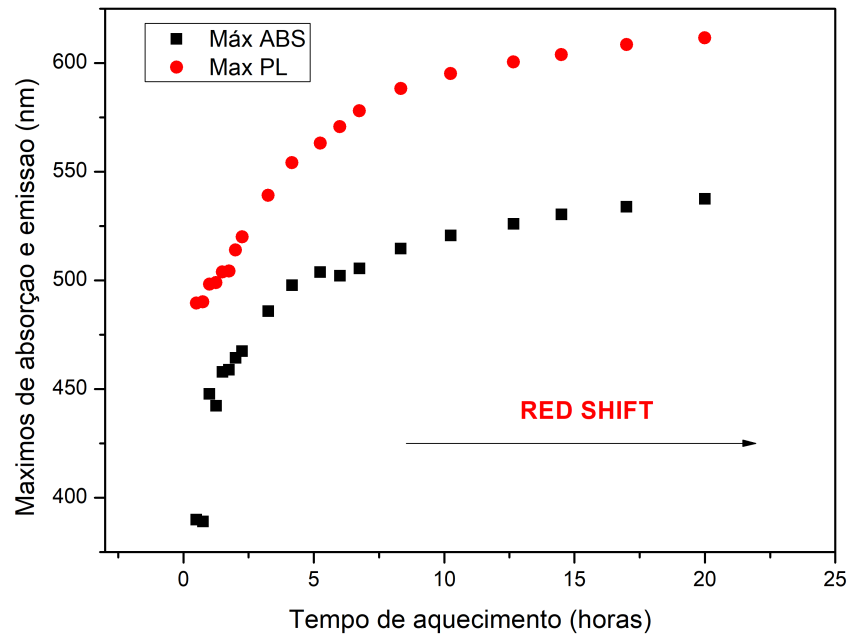
Figura 5.2: Espectro de Absorbância da síntese proposta.



Fonte: Autor.

diminui em função de seu crescimento/agregação. Veremos na seção de análise cinética que, diferentemente do que ocorre para a síntese padrão de crescimento de CdTe, nesta síntese proposta nós temos uma tendência de diminuição na concentração dos PQs, mesmo para os pontos quânticos crescidos em tempos após o estabelecimento da concentração de solubilidade, ou seja, no limite não mais supersaturado (ver o estágio III da Figura 4.3, do diagrama de LaMer).

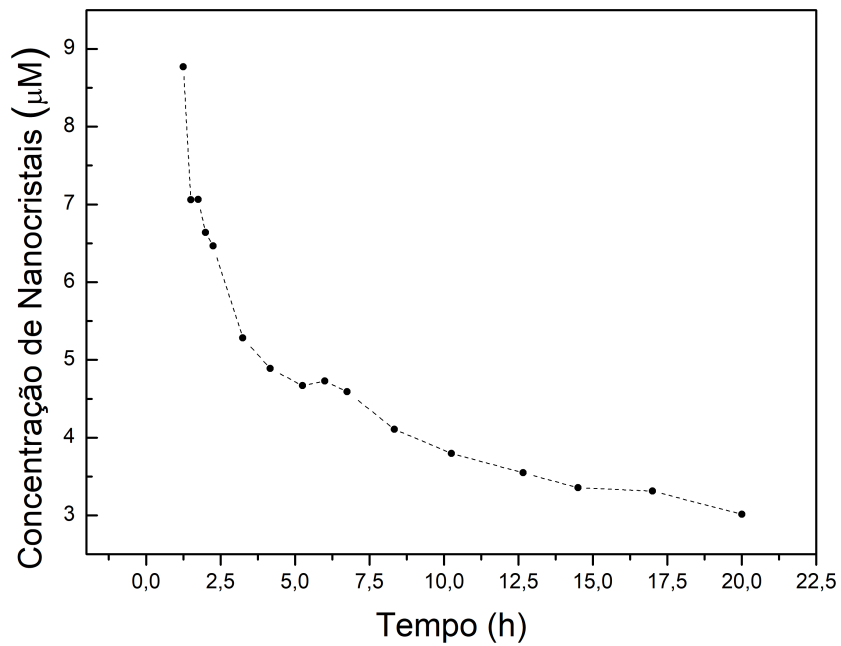
Figura 5.3: Posições dos picos de absorção e emissão para a nova síntese.



h

Fonte: Autor.

Figura 5.4: Curva de concentração de nanopartículas de CdTe no tempo para a nova síntese.

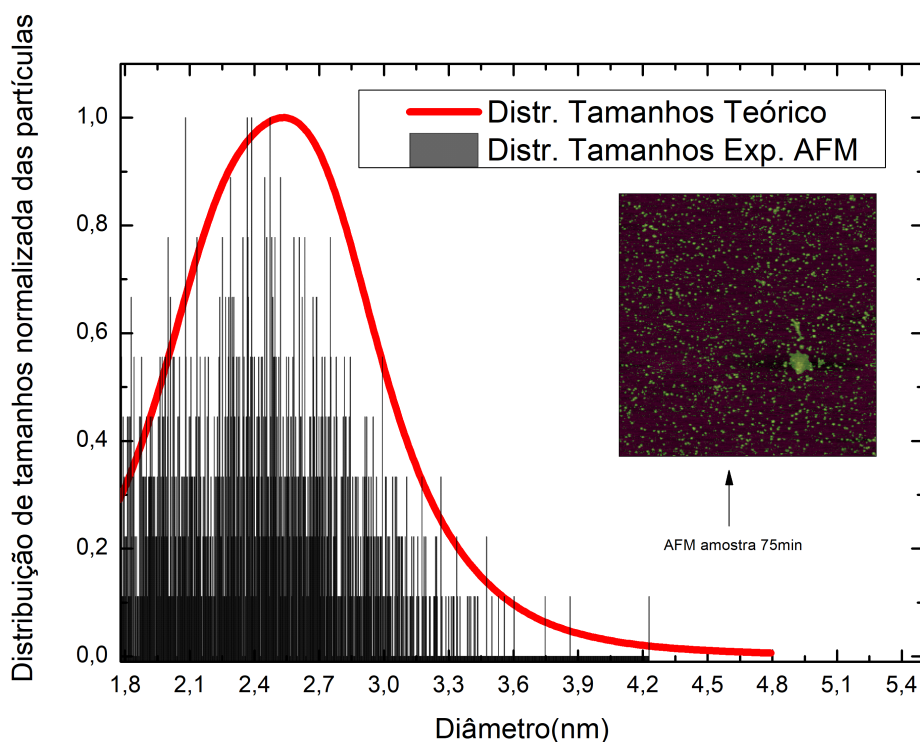


Fonte: Autor.

5.1.2 Dimensionamento dos Pontos Quânticos: Comparação entre Distribuições de Tamanhos Teóricas e Experimentais (AFM)

Em artigos recém publicados pelo grupo de pesquisa do laboratório de Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Semicondutoras do Departamento de Física, na Universidade federal de Viçosa, nós validamos o funcionamento da equação DFL 4.1 para sistemas de pontos quânticos de CdS e CdTe (síntese tradicional) crescidos em meio reacional coloidal [22, 41, 21]. Desse modo, passaremos agora a apresentação da comparação teórica-experimental da curvas de distribuição de tamanhos, $P(R)$, calculadas via dados experimentais ópticos para os PQs de CdTe sintetizados neste trabalho, especificamente neste caso por meio do espectro de fotoluminescência e o histograma de altura dos PQs de CdTe obtidos via AFM, para a amostra com 75 minutos após o início da síntese que poder ser visto na Figura 5.5.

Figura 5.5: Comparação teórica e experimental das distribuições de tamanhos obtidas via modelo DFL e tamanhos experimentais mensurados via AFM. No destaque do gráfico temos uma imagem de AFM da amostra de 75 minutos de reação. Em destaque no gráfico temos a imagem de afm que gerou o respectivo histograma de tamanhos.



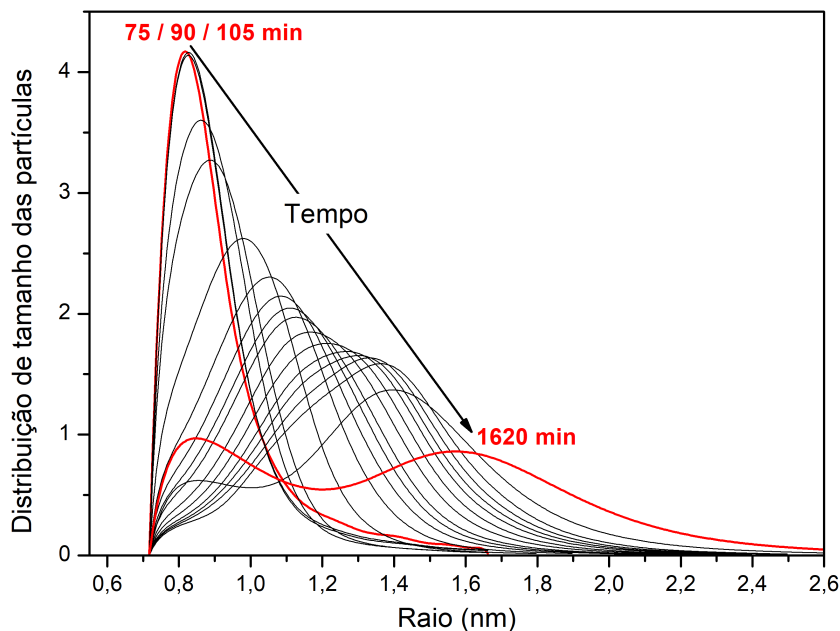
Fonte: Autor.

Como podemos notar, há uma grande concordância entre os dados experimentais, em preto, e a sua respectiva curva de crescimento teórico, em vermelho, comprovando a validade da equação DFL também para este método de síntese proposta. Devemos informar ao leitor que devido ao forte regime de confinamento quântico, ou seja, tamanhos muito pequenos, para a correta contagem individual das partículas, faz-se necessário um truncamento em tamanhos de modo a não contarmos a contribuição do substrato. No entanto, deve ficar claro ao leitor que este é um limitante físico para as tomadas das imagens de AFM e não uma complicação teórica.

5.1.3 Evolução Temporal da Distribuição de Tamanhos e do Tamanho médio dos Pontos Quânticos em Solução Coloidal

As curvas de distribuições de tamanhos, $P(R)$, calculadas por meio dos dados de fotoluminescência, com auxílio da Equação 4.5, podem ser vistas na Figura 5.6. Podemos ver que as distribuições de tamanhos inicialmente são bem mais estreitas do que ao final da síntese, indicando uma maior homogeneidade em seu início. Vemos que a curva das distribuições se comporta como o esperado para um ponto quântico semiconductor típico, pois, ao passar do tempo crescem levando a uma diminuição da presença de partículas de tamanhos menores em solução e aumentando consideravelmente a dispersão em tamanhos dos PQs, o que se manifesta como um alargamento das distribuições de tamanhos.

Figura 5.6: Distribuição de tamanhos da nova síntese desenvolvida.

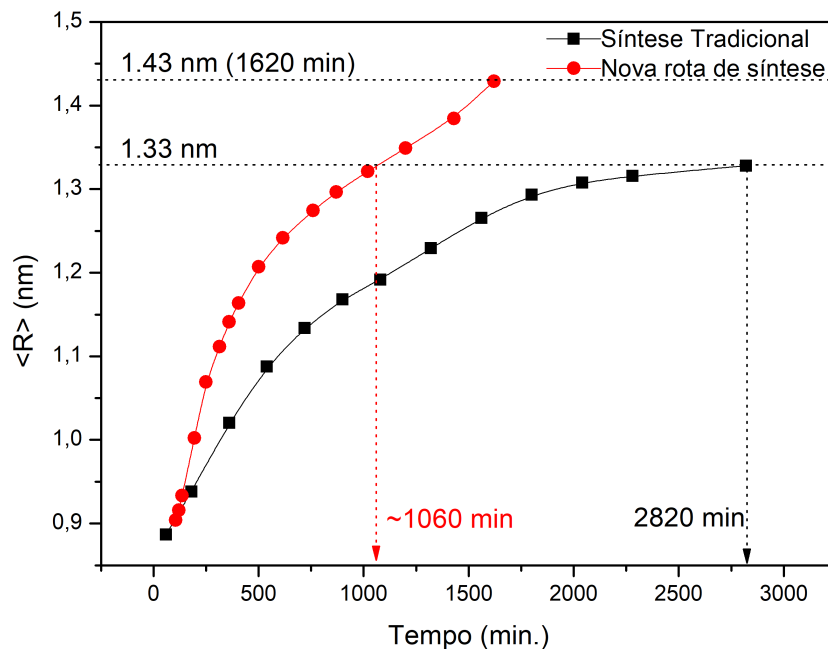


Fonte: Autor.

Em posse das distribuições de tamanhos, $P(R)$, podemos finalmente calcular o raio médio dos pontos quânticos coloidais de CdTe. Na Figura 5.7 abaixo, temos os valores calculados para os raios médios das duas sínteses, a padrão e a proposta. Notamos que a síntese proposta consegue reproduzir os raios médios da síntese tradicional e vai além, alcançando tamanhos que a síntese tradicional não consegue atingir no

mesmo intervalo de tempo de síntese considerado. Levando em consideração o forte efeito tamanho-dependente entre o *bandgap* e o tamanho do ponto quântico, podemos afirmar que as amostras sintetizadas por esta nova rota de síntese apresentam uma maior variabilidade em tamanhos, levando conseqüentemente, a uma maior variação em suas principais propriedades ópticas.

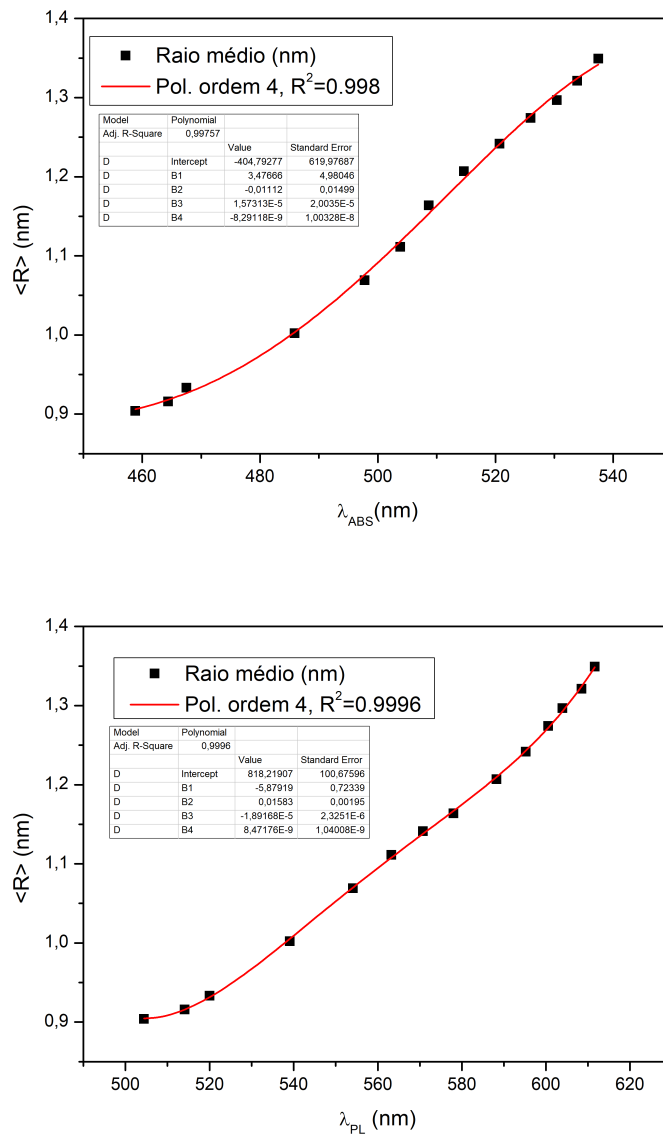
Figura 5.7: Comparação entre os raios médios calculados ao passar do tempo. Em vermelho temos os raios médios calculados para a síntese proposta e em preto para a síntese padrão.



Fonte: Autor.

A Figura 5.8 exibe curvas do raio médio, obtidos por meio da equação DFL (Seção 4.1), como uma função das posições dos picos máximos de emissão (λ_{PL}) e absorção (λ_{ABS}) obtidos via derivadas espectroscópicas dos espectros medidos (Equações 5.1 e 5.2). Essas curvas de calibração são ferramentas de auxílio para análise rápida de novas sínteses derivadas de pequenas modificações da síntese original, pois, como os sistemas possuem características intrínsecas únicas devido aos materiais envolvidos na síntese, variações na síntese com os mesmos materiais podem ter seus tamanhos aproximados pela curva de dimensionamento proposta, que é particularizada para as suas condições sintéticas [84].

Figura 5.8: Curvas de calibração empíricas para a síntese proposta.



Fonte: Autor.

Para a curva de calibração em função dos picos máximos de absorção, encontramos:

$$\begin{aligned}
 \langle R \rangle = & -(8,2912 \times 10^{-9}) \lambda_{maxABS}^4 + (1,5731) \lambda_{maxABS}^3 \\
 & -(0,0111) \lambda_{maxABS}^2 + (3,4767) \lambda_{maxABS} - 404,7928
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Já o polinômio de calibração para os picos máximos de fotoluminescência toma a seguinte forma:

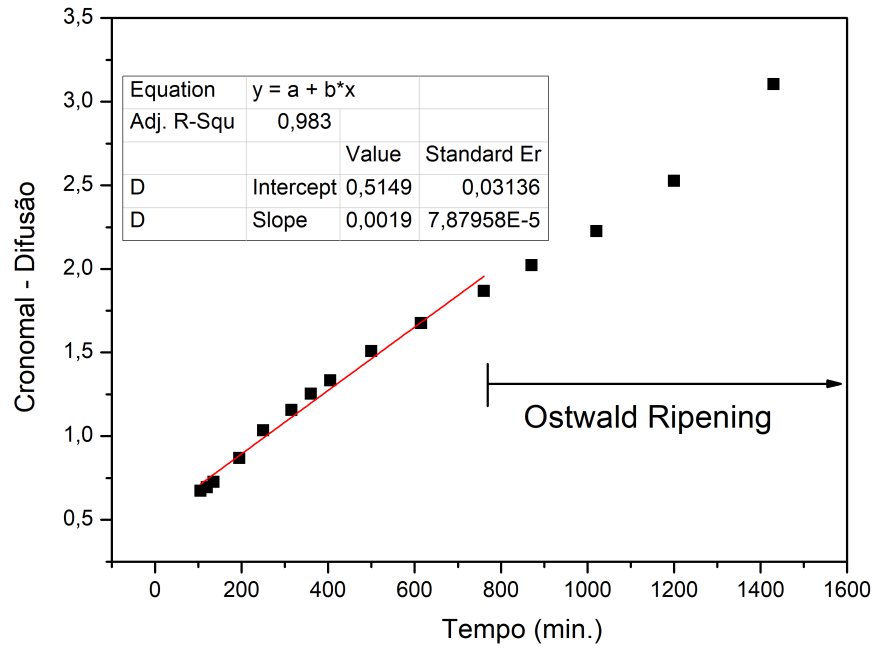
$$\begin{aligned} \langle R \rangle = & (8,4718 \times 10^{-9}) \lambda_{maxPL}^4 - (1,8917 \times 10^{-5}) \lambda_{maxPL}^3 \\ & + (0,0157) \lambda_{maxPL}^2 - (5,8792) \lambda_{maxPL} + 818,2191 \end{aligned} \quad (5.2)$$

5.1.4 Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Coloidais (Análise Cronomal de Nielsen)

Como vimos anteriormente, o método da análise das cronomais de Nielsen consiste na linearização da taxa de crescimento que determinam o modo de crescimento característico de pontos quânticos coloidais. Desta maneira, vamos apresentar as integrais cronomais, calculadas para os principais modos de crescimento presentes em soluções coloidais: modo de crescimento controlado por difusão, modo de crescimento controlado por reações superficiais de ordem 0 (mononuclear), de primeira ordem e segunda ordem. Àquelas integrais que porventura apresentem uma alta região de linearidade, determinada pelo maior coeficiente de correlação linear, determinará o modo de crescimento. A seguir, identificado os modos de crescimento, o passo seguinte consiste nos cálculos das constantes cinéticas do crescimento dominante. Antes de efetivamente iniciar a apresentação dos resultados da análise cronomal de Nielsen, é importante ressaltar que observamos nas duas sínteses, proposta e padrão, dois regimes de crescimento bem estabelecidos e diferentes. Desta forma, para obtermos uma correta relação dos modos de crescimento, faz-se necessária uma divisão em dois modos distintos de crescimento, um inicial e um final, como apresentado abaixo.

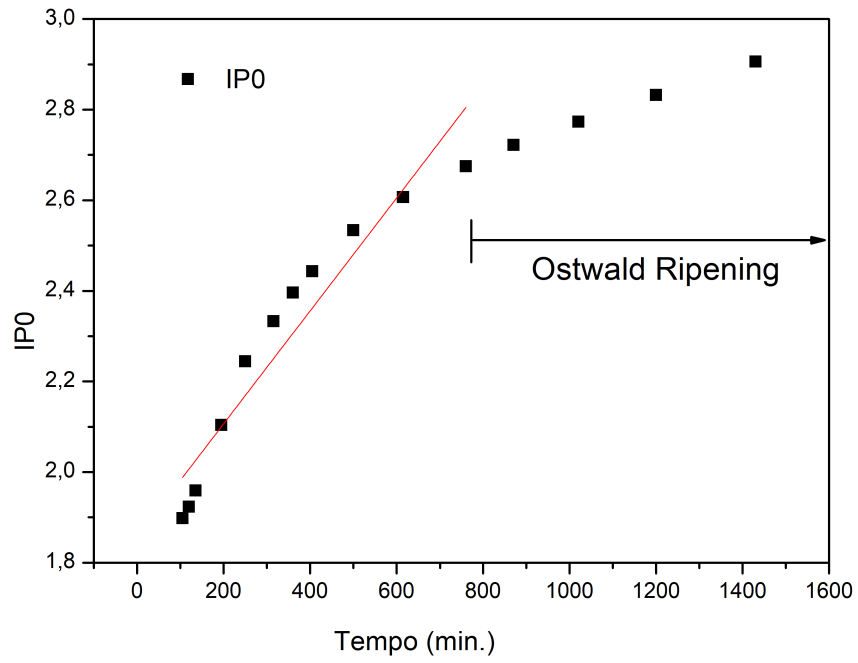
A seguir, apresentamos os resultados para as cronomais calculadas para o método de crescimento controlado por difusão, Figura 5.9, para o modo de crescimento controlado por reação de superfície mononuclear, Figura 5.10, para o modo de crescimento superficial polinuclear de 1^a ordem, Figura 5.11 e, por último, a cronomal para o modo de crescimento superficial polinuclear de 2^a ordem, Figura 5.12.

Figura 5.9: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado pela difusão de monômeros em solução.



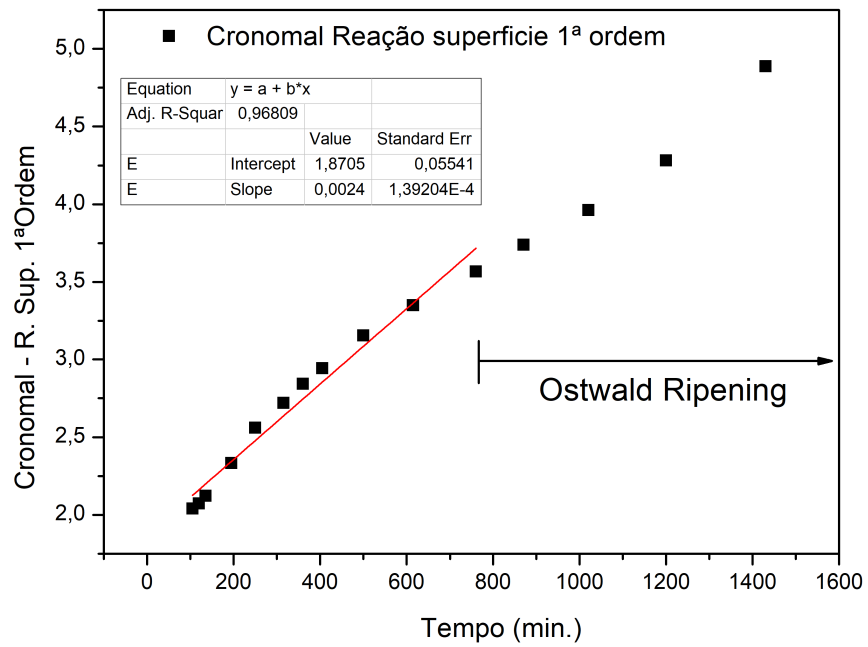
Fonte: Autor.

Figura 5.10: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado pela reação superficial mononuclear.



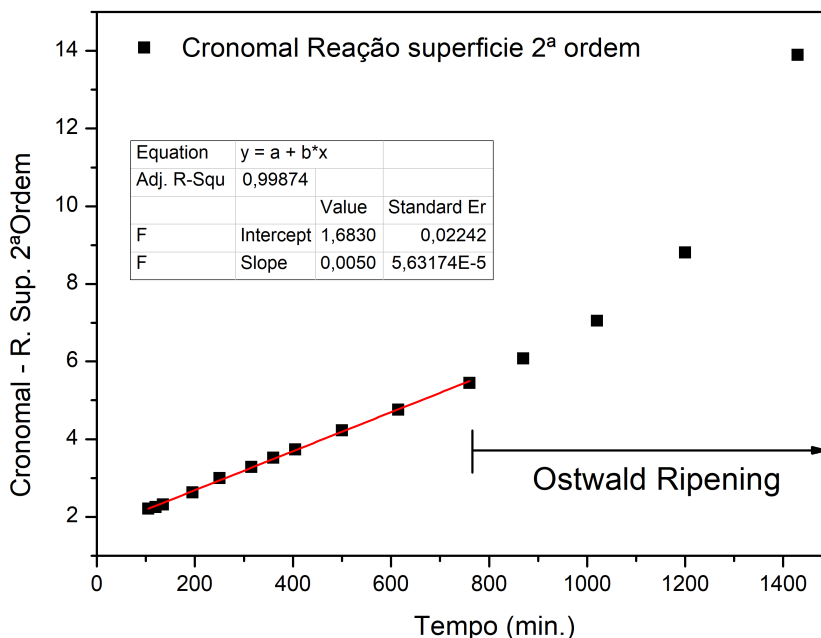
Fonte: Autor.

Figura 5.11: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado por reações superficiais de 1ª ordem.



Fonte: Autor.

Figura 5.12: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado por reações superficiais de 2ª ordem.



Fonte: Autor.

De fato, para a síntese proposta, observa-se a divisão do modo de crescimento em duas formas com características distintas. O modo de crescimento inicial, que se mantém por aproximadamente 10 horas de síntese, seguido pelo processo denominado maturação de Ostwald. Mas antes de passarmos para a análise do crescimento controlado pela maturação de Ostwald (parte final da síntese), vamos determinar, via análise cronomal de Nielsen, o modo de crescimento para o primeiro estágio.

Observamos que os tipos de crescimentos possíveis para o primeiro regime são os controlados por difusão (Figura 5.9) e o controlado por reações superficiais polinucleares de 2ª ordem (Figura 5.12). De fato, os modos de crescimento limitados por reação de superfície mononuclear e reação de superfície polinuclear de 1ª ordem podem ser excluídos, pois, enquanto o primeiro não apresenta uma relação de linearidade da integral da cronomal com o tempo (Figura 5.10) o segundo apresenta um baixo coeficiente de correlação do ajuste linear (Figura 5.11).

A partir do ajuste linear da curva I_D versus t (Figura 5.9) obtém-se o valor de K_D^{-1} , tendo em vista que $I_D = K_D^{-1}t$. O cálculo de sua respectiva constante de

difusão, D , para o crescimento dos PQs coloidais de CdTe no regime difusivo é feito por meio da relação entre o ajuste linear K_D^{-1} e D , Equação 4.23, ou seja, podemos escrever $D = \frac{r_f^2}{K_D 3V_m \Delta C}$, onde r_f é o raio final (que nesta síntese foi considerada para o tempo de 1620 minutos), V_m é o volume molar do CdTe e $\Delta C = C_b - C_{eq}$ é a diferença entre a concentração inicial de monômeros em sua fase *bulk* e a concentração de solubilidade, ou seja, a concentração de equilíbrio de monômeros em solução.

A partir deste ponto, iremos fazer uma pausa para realizar os cálculos numéricos das grandezas cinéticas que são cruciais para a determinação das constantes da análise cronomal, tais como o raio crítico r_c , a partir do qual as nanopartículas começam a se formar, e o gradiente de concentração entre a fase dos monômeros em sua forma *bulk* e a concentração de equilíbrio C_{eq} . Todos os cálculos foram realizados usando os softwares Maple 2020.0 e o Mathematica 11.0.

Cálculo numérico das constantes cinéticas: C_{eq} e r_c

Para o cálculo da concentração de equilíbrio dos monômeros, C_{eq} , recorremos à teoria clássica de nucleação que estabelece, via equação de Gibbs-Thomson, uma relação entre o raio crítico, r_C , para a formação das partículas e a concentração de equilíbrio dos monômeros em solução, através da seguinte relação [16, 68]: $C_{eq} = \frac{C_b}{e^\sigma}$, na qual σ , o parâmetro exponencial da equação de Gibbs-Thomson, é definido por $\sigma \equiv \frac{2\gamma V_m}{r_c RT}$, onde γ é o termo de energia de superfície para o CdTe, R é a constante universal dos gases, r_C é o raio crítico, a partir do qual os PQs se formam, T é a temperatura do meio reacional e V_m é o volume molar, que para o CdTe vale $38,711 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ [71]. Para seguirmos adiante com o cálculo da concentração de equilíbrio, precisamos determinar primeiramente o raio crítico.

Para determinação do raio crítico, que corresponde a $r(t = 0)$ em nossas análises cronomais, nós inicialmente calculamos, via ajuste linear da cronomal de crescimento polinuclear de 2^a ordem, o seu valor para $I_p^2(t = 0) = 1,68$. Lembrando da definição da cronomal polinuclear de segunda ordem, $I_p^{n=2} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-2} d\alpha$, obtemos numericamente o grau de reação para o tempo inicial, $\alpha(t = 0) = 0,14$. Uma vez que o grau de reação é definido como $\alpha(t) = \frac{r^3(t)}{r_f^3}$, temos que $\alpha(t = 0) = \frac{r^3(t=0)}{r_f^3} = \frac{r_c^3}{r_f^3}$. O raio final, obtido a partir da distribuição de tamanhos $P(R)$ no tempo de 1620 minutos, é de $r_f = 1,43$ nm. Finalmente, o valor do raio crítico obtido foi $r_c = 0,74$ nm.

Agora, temos condições de calcular a concentração final de equilíbrio dos monômeros de CdTe em solução ($C_{eq} = \frac{C_b}{e^{\sigma}}$). Primeiramente, para o cálculo do parâmetro exponencial da equação de Gibbs-Thomson, usaremos o valor para a energia superficial de partículas de CdTe obtido na literatura, $\gamma = 0,434189967 \frac{J}{m^2}$ [59], que juntamente dos valores de raio crítico e do volume molar citados acima, permitem determinar o valor $\sigma = 14,59$ para a temperatura na qual foi realizada a síntese ($T = 373,15$ K). Em seguida, calcularemos a concentração inicial de monômeros em sua fase bulk, como:

$$C_b = \frac{8,88\text{mmol}(\text{Cd}) + 8,88\text{mmol}(\text{Te})}{L} = 17,76\text{mM} \quad (5.3)$$

Finalmente, encontramos a concentração de equilíbrio de monômeros de CdTe $C_{eq} = 9,14 \times 10^{-9}$ mol/L. De fato, esta ordem de grandeza que calculamos para a concentração de equilíbrio é um valor típico encontrado para PQs de CdSe, no regime de confinamento forte com tamanhos comparáveis aos das nossas amostras [49]. De posse da concentração de equilíbrio, podemos calcular a variação de concentração ao longo da síntese $\Delta C = C_b - C_{eq} = 17,76\text{mM} - 9,14\text{nM} \simeq C_b = 17,76$ mM.

Por fim, passaremos à análise da constante de difusão, dada pela relação $D = \frac{r_f^2}{K_D 3V_m \Delta C}$. Por meio do ajuste linear da curva I_D versus t , e tendo em vista a relação teórica $I_D = K_D^{-1}t$, obtemos o valor $K_D^{-1} = 3,16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Por fim, obtemos o valor de $D = 3,13 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$.

Apesar do elevado grau de linearidade observado na Figura 5.9, os valores típicos para a constante de difusão para íons Cd^{+2} em solução, encontrados na literatura, são 10 ordens de grandeza maiores do que o encontrado acima, ou seja, está compreendido na faixa dos valores iguais a $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para temperaturas de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Desta maneira, nos resta avaliar o crescimento governado por reações de superfície polinuclear de 2^a ordem para o primeiro regime de crescimento.

Da mesma maneira que fizemos para a análise do crescimento governado pelo processo de difusão de monômeros, vamos avaliar a constante cinética de crescimento, controlada por reações de superfície, K_p , através da relação $I_p = K_p^{-1}t$.

O cálculo da constante cinética característica do modo de crescimento polinuclear de 2^o ordem, $k_{p=2}$, para o crescimento dos PQs coloidais de CdTe, se dá por meio da equação $k_{p=2} = \frac{r_f}{K_p 3V_m (\Delta C)^2}$. Da análise direta do ajuste da cronograma para reações superficiais polinuclear de segunda ordem, obtemos $\frac{1}{K_p} = 8,36 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Assim, em

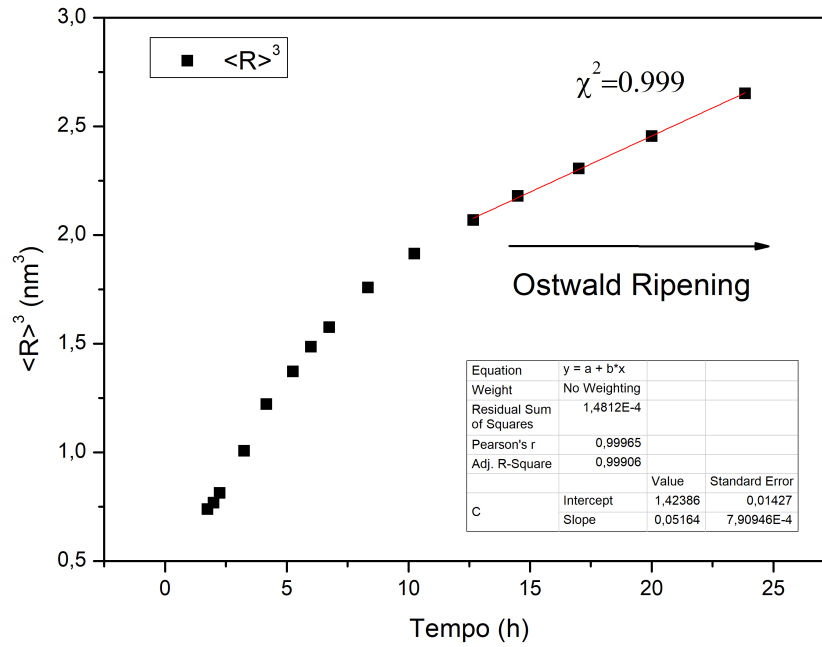
posse da variação de concentração ΔC e do raio final, r_f , podemos finalmente calcular a constante cinética característica do modo de crescimento polinuclear de 2° ordem como segue: $k_{p=2} = 3,25 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^4}{\text{s.mol}}$.

Concluimos, portanto, que para o regime inicial de crescimento dos PQs de CdTe de nossa síntese proposta identificamos um crescimento dominado por reações superficiais polinucleares de segunda ordem. Observamos também que em todos os gráficos das integrais cronomais, para todos os modos de crescimento, o segundo regime de crescimento não pôde ser linearizado com um alto grau de precisão. Devemos chamar a atenção que as equações gerais da análise Cronomal aplicam-se ao crescimento de coloides em soluções supersaturadas, nos estágios iniciais da síntese, anterior, portanto, ao processo de maturação de Ostwald, que inicia-se a partir da concentração de solubilidade, ou seja, para uma situação abaixo da concentração de supersaturação. Os resultados da análise do crescimento intermediado pela maturação de Ostwald para o regime final será apresentado a seguir.

Análise de crescimento do tipo maturação de Ostwald

O regime final de crescimento dos PQs de fato é dominado por um crescimento controlado pela maturação de Ostwald, onde partículas menores se unem, diminuindo individualmente sua energia livre de Gibbs, para a formação de partículas maiores. Um crescimento que ocorre em situação abaixo da condição de supersaturação dos monômeros em solução. Esse resultado também está contemplado pela nossa análise teórica das distribuições de tamanhos. Por exemplo, a Figura 5.20 exhibe claramente uma tendência de aumento dos raios para as últimas amostras analisadas. Efetivamente, temos uma alta linearidade entre as grandezas $\langle R \rangle^3$ e o t para este regime (Figura 5.13). Esse tipo de crescimento também reflete no resultado das concentrações de nanopartículas avaliadas no tempo, como podemos conferir na Figura 5.4, na qual as concentrações relativas aos instantes finais para a síntese apresentam uma tendência de diminuição.

Figura 5.13: Valor do raio médio ao cubo em função do tempo de síntese. Análise de maturação de Ostwald.



Fonte: Autor.

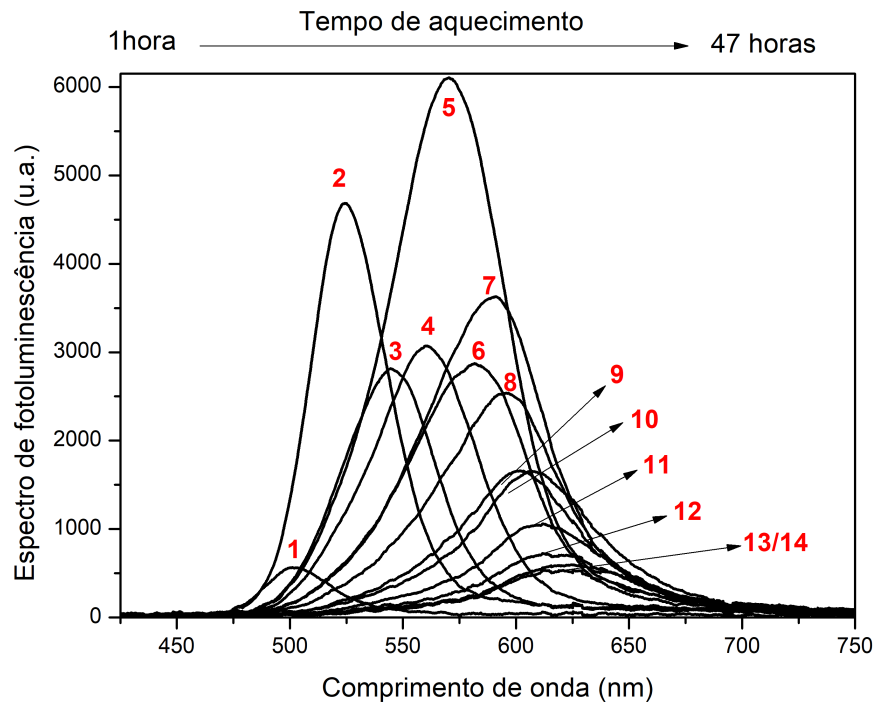
5.2 Pontos Quânticos Coloidais de CdTe: Rota de Síntese Tradicional

Apresentaremos a seguir resultados provenientes de análises da síntese amplamente reproduzida na literatura e reproduzida em nosso laboratório. [39, 66].

5.2.1 Dados Espectroscópicos Ópticos

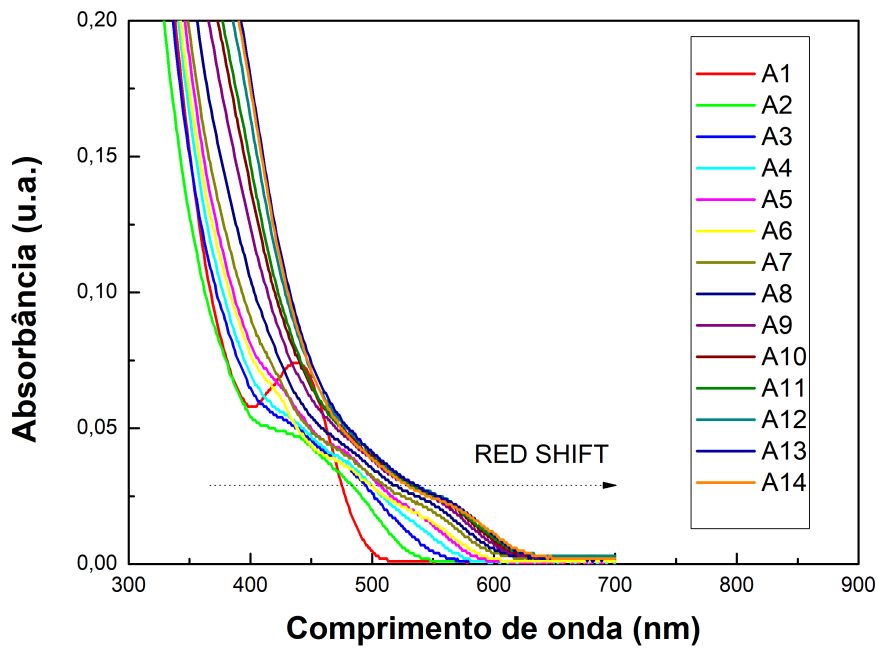
Como podemos observar por meio da Figura 5.14, a síntese tradicional apresenta um amplo espectro de emissão no visível, tal como a rota proposta. Apresenta uma largura a meia altura menor do que as amostras sintetizadas por nossa rota proposta, o que na prática significa uma síntese com menor dispersão de tamanhos, ou seja, apresenta uma distribuição de tamanhos mais estreita a cada instante da síntese. Como o esperado para os PQs, notamos um *redshift* em energias para as partículas em função de seu aumento de tamanho. A informação complementar obtida por meio da análise do espectro de absorvância pode ser vista na Figura 5.15. De fato, vemos o comportamento característico de uma nanopartícula, um desvio da absorção para maiores comprimentos de onda, acompanhada de uma suavização dos primeiros estados excitados. Note que as primeiras amostras apresentam claramente os dois primeiros estados ligados radiativos para o éxciton, ao passo que para amostras de tempos maiores existe um abaixamento do "ombro" de absorvância acompanhado de seu desvio para menores energias. Esta é a assinatura característica de um espectro de absorvância de PQs. Tal comportamento também é observado para a rota de síntese que estamos apresentando.

Figura 5.14: Espectro de fotoluminescência da síntese padrão. As amostras foram tomadas ao longo de 47 horas.



Fonte: Autor.

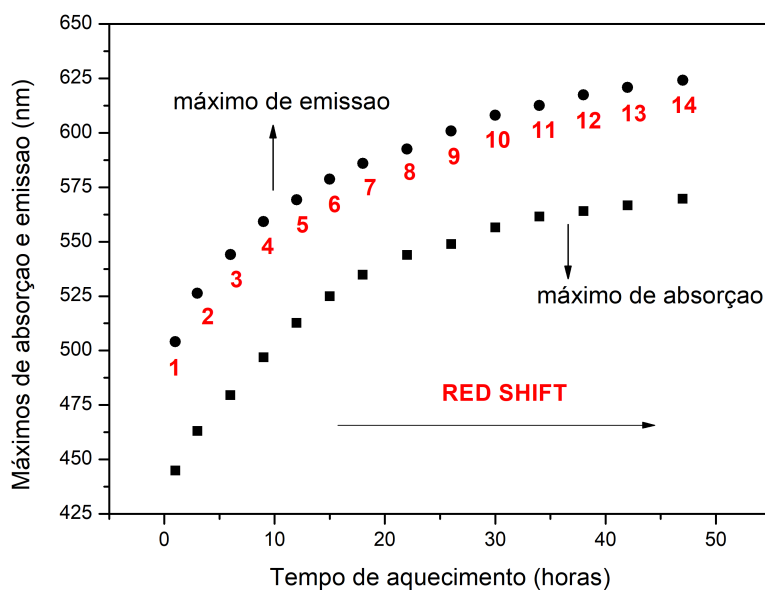
Figura 5.15: Espectros de Absorbância da síntese padrão.



Fonte: Autor.

De posse dos dados ópticos de fotoluminescência e absorbância e com auxílio das derivadas espectroscópicas [48, 47], podemos gerar uma curva para as posições dos picos máximos de absorção óptica fundamental e fotoluminescência evoluindo no tempo. Este resultado está exibido na Figura 5.16. Notamos que temos uma curva para os desvios em energia que possui característica de forma semelhante a da síntese proposta, com a diferença de que esse desvio em energia se mantém aproximadamente constante para todos os instantes de síntese, ao passo que para a síntese proposta, nos tempos iniciais, encontramos um desvio Stokes - diferença entre os picos máximos de ABS e PL - maior, significando que a síntese proposta apresenta estados energéticos intermediários, do tipo estados-armadilha para o éxciton, provocando decaimentos não radiativos, levando a um aumento da diferença entre a energia absorvida e a emitida.

Figura 5.16: Posições dos picos máximos de absorção óptica fundamental e fotoluminescência evoluindo no tempo.

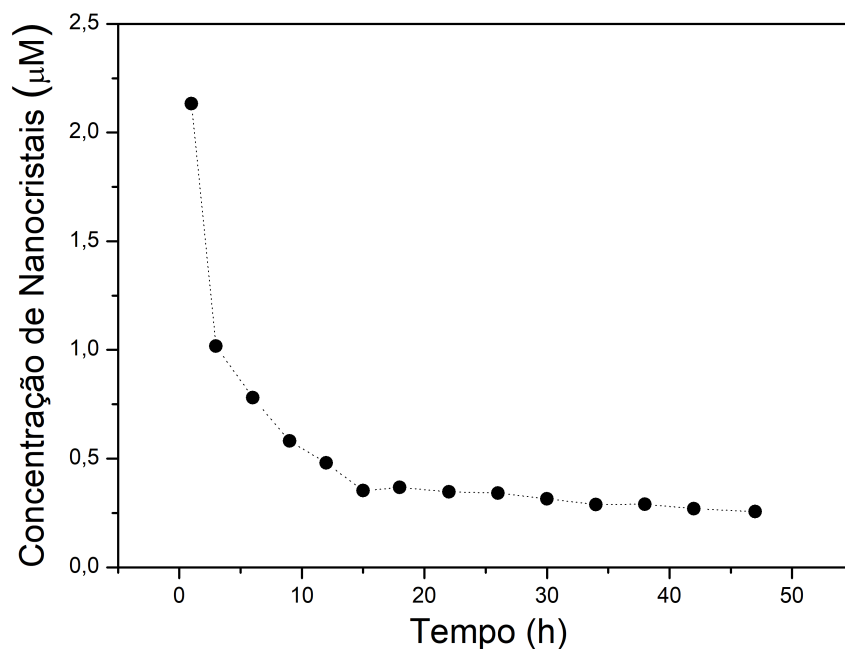


Fonte: Autor.

Da mesma maneira que fizemos anteriormente para a nossa rota de síntese, podemos por meio da lei de Lambert-Beer, com auxílio do coeficiente de extinção molar obtido experimentalmente para as nanopartículas de CdTe da referência [84], calcular as concentrações de nanopartículas avaliadas no tempo. Essa curva de concentrações está representada na Figura 5.17. A curva de concentração pode ser explicada em termos do

diagrama de LaMer. A sua queda pronunciada no início da síntese está ligada ao período final da nucleação. Após uma rápida nucleação, com uma elevada taxa de consumo de monômeros, atinge-se um limiar a partir do qual ocorre uma redução da supersaturação da solução e a formação de novos núcleos. A nucleação termina e o raio crítico dos núcleos aumenta em função da diminuição da supersaturação da solução. Com esse aumento do raio crítico, muitas partículas menores se dissolvem, acarretando uma queda abrupta para as concentrações de nanocristais em seus instantes iniciais. Uma curva com este perfil também é observada para a rota proposta.

Figura 5.17: Curva de concentração de nanopartículas de CdTe no tempo.



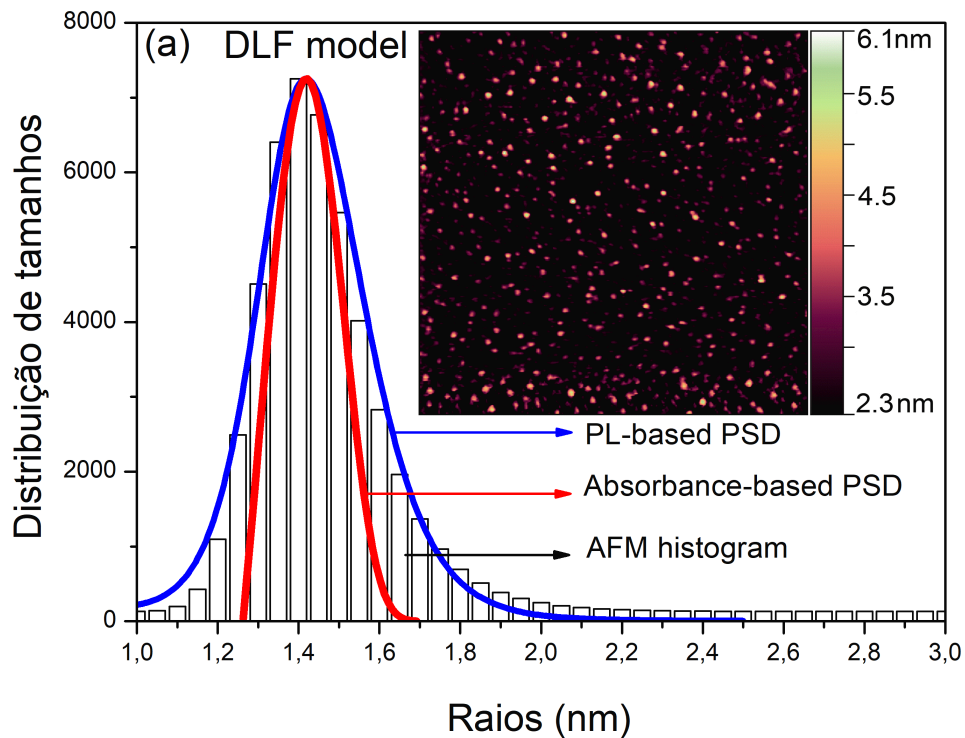
Fonte: Autor.

5.2.2 Dimensionamento dos Pontos Quânticos: Comparação entre Distribuições de Tamanhos

Nesta seção, apresentaremos os resultados de nosso grupo publicados em artigos científicos que comprovam a acertada proposição da equação DFL, Equação 4.1, para pontos quânticos semicondutores em regime de forte confinamento quântico [21]. Como exibido na Figura 5.18, existe uma grande semelhança entre as distribuições de tamanhos calculadas analiticamente, $P(R)$, e o histograma de tamanhos obtido experimentalmente

por meio da técnica de microscopia de força atômica. Desta maneira, como feito na seção da síntese proposta, após a verificação experimental do modelo teórico, passaremos a apresentação das curvas de distribuições de tamanhos para a síntese tradicional.

Figura 5.18: Comparação teórica e experimental dos tamanhos obtidos via modelo DFL e tamanhos experimentais mensurados via AFM.



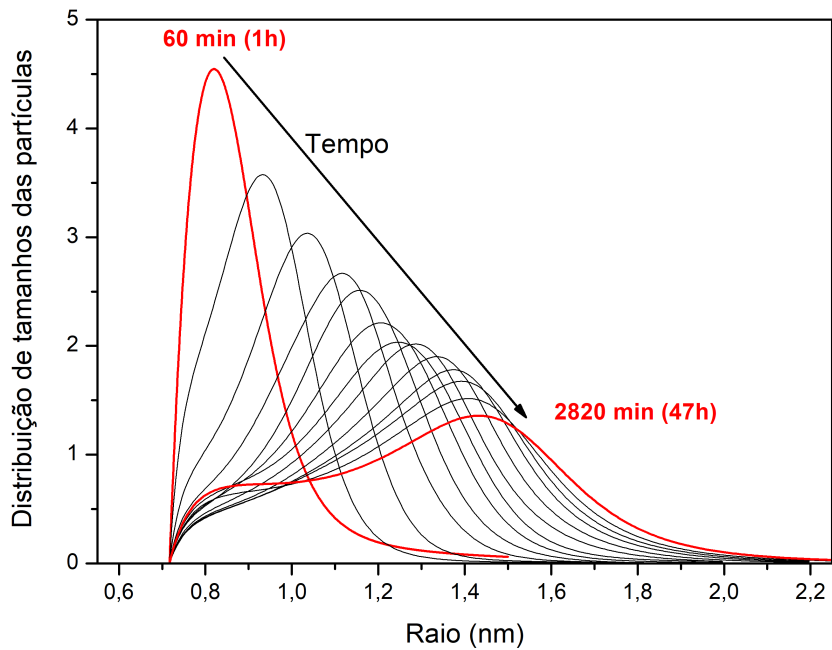
Fonte: Imagem adaptada reproduzida da referência [21].

5.2.3 Evolução Temporal da Distribuição de Tamanhos e do Tamanho médio dos Pontos Quânticos em Solução Coloidal

As curvas de distribuições de tamanhos, $P(R)$, utilizadas neste trabalho para a síntese padrão foram calculadas através dos dados de fotoluminescência, pois, como vemos na Figura 5.18, ela reproduz de forma mais adequada os dados experimentais. As curvas de distribuições de tamanhos podem ser vistas na Figura 5.19. Podemos ver também nesta síntese que as distribuições de tamanhos inicialmente são bem mais estreitas do que o aquelas calculadas para o final da síntese, indicando um início de crescimento com uma maior homogeneidade de tamanhos. Vemos que as curvas das distribuições se comportam como o esperado para um ponto quântico semiconductor típico, pois, ao passar

do tempo, crescem levando a uma diminuição da presença de partículas de tamanhos menores em solução aumentando consideravelmente a dispersão de tamanhos dos PQs, que pode ser visto por meio do alargamento das distribuições de tamanhos.

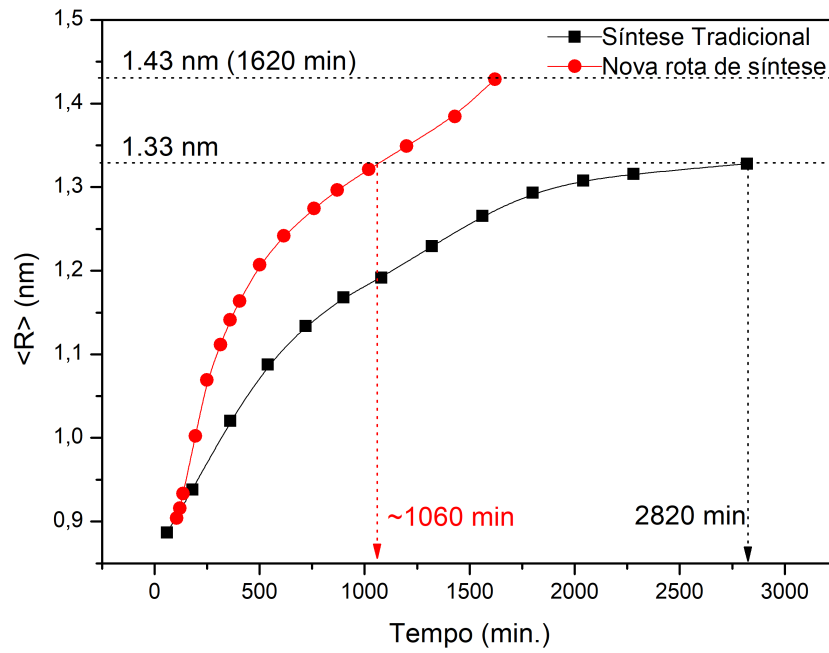
Figura 5.19: Distribuição de tamanhos da síntese padrão.



Fonte: Autor.

Na Figura 5.20, vemos que a síntese padrão apresenta um comportamento assintótico para os tamanhos dos PQs, indicando uma clara diferença nos modos de crescimento entre estes dois sistemas. Este resultado nos indica que após a condição de equilíbrio da concentração de monômeros em solução ser estabelecida, o crescimento cessa, não indicando qualquer crescimento em condições abaixo da supersaturação, $S = \frac{C(t)}{C_{eq}} > 1$, diferentemente do que é observado para a síntese proposta, na qual ocorre um crescimento governado por processos de maturação de Ostwald em condições abaixo da supersaturação.

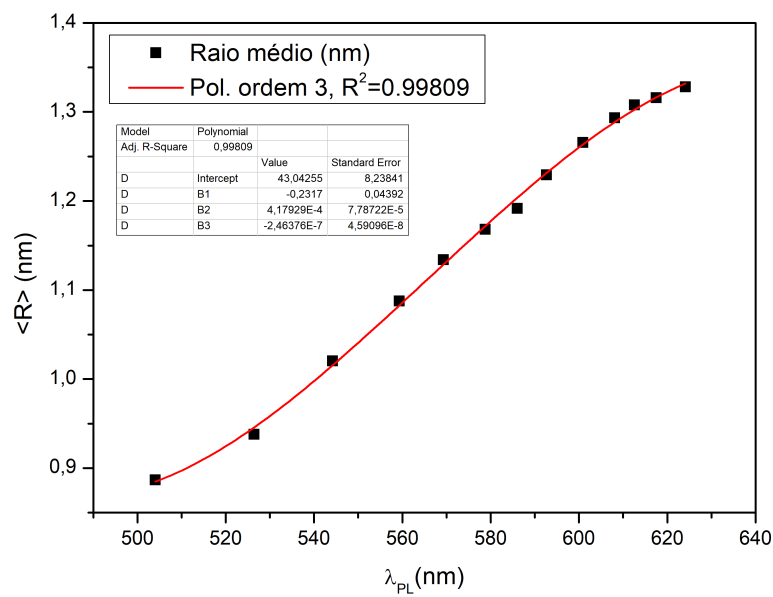
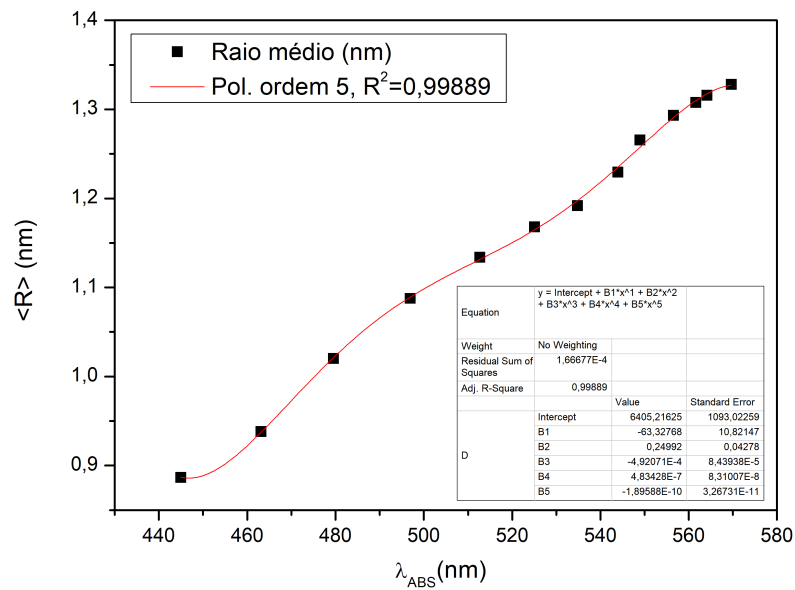
Figura 5.20: Comparação entre as curvas de crescimento das nanopartículas no tempo.



Fonte: Autor.

As curvas de calibração empírico-teórico, estão representadas na Figura 5.21, a seguir. São curvas de dimensionamento particularizadas para cada condição experimental das sínteses.

Figura 5.21: Curvas de calibração empíricas.



Fonte: Autor.

A curva de calibração parametrizada pela posição do máximo de absorbância na borda fundante pode ser lida na equação a seguir:

$$\begin{aligned}
\langle R \rangle = & -(1,8959 \times 10^{-10})\lambda_{maxABS}^5 + (4,8343 \times 10^{-7})\lambda_{maxABS}^4 \\
& -(4,9207 \times 10^{-4})\lambda_{maxABS}^3 + (0,2499)\lambda_{maxABS}^2 - (63,3277)\lambda_{maxABS} \\
& +(6405,2162)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

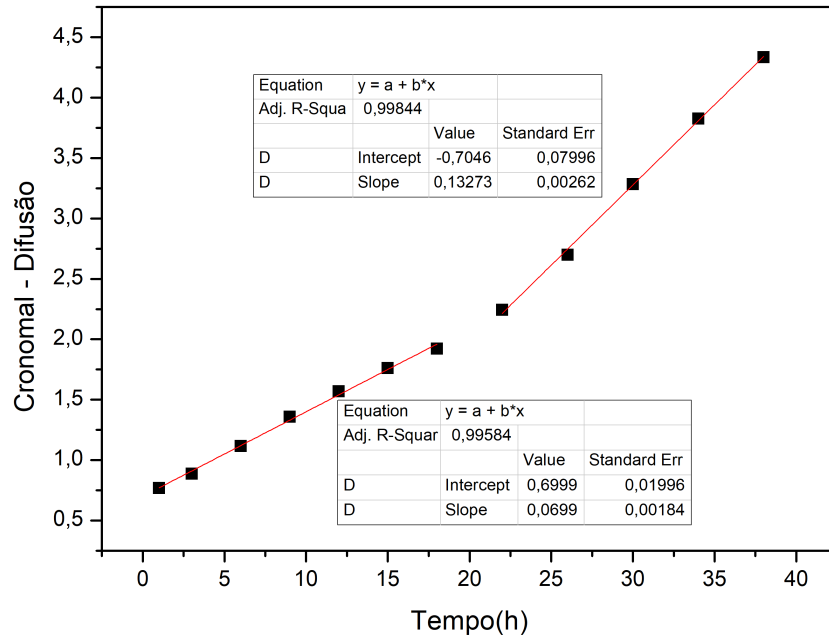
A curva de calibração para os comprimentos de onda associados aos máximos de emissão é:

$$\begin{aligned}
\langle R \rangle = & -(2,4638 \times 10^{-7})\lambda_{maxPL}^3 + (4,1793 \times 10^{-4})\lambda_{maxPL}^2 \\
& -(0,2317)\lambda_{maxPL} + (43,0425)
\end{aligned} \tag{5.5}$$

5.2.4 Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Coloidais (Análise Cronomal de Nielsen)

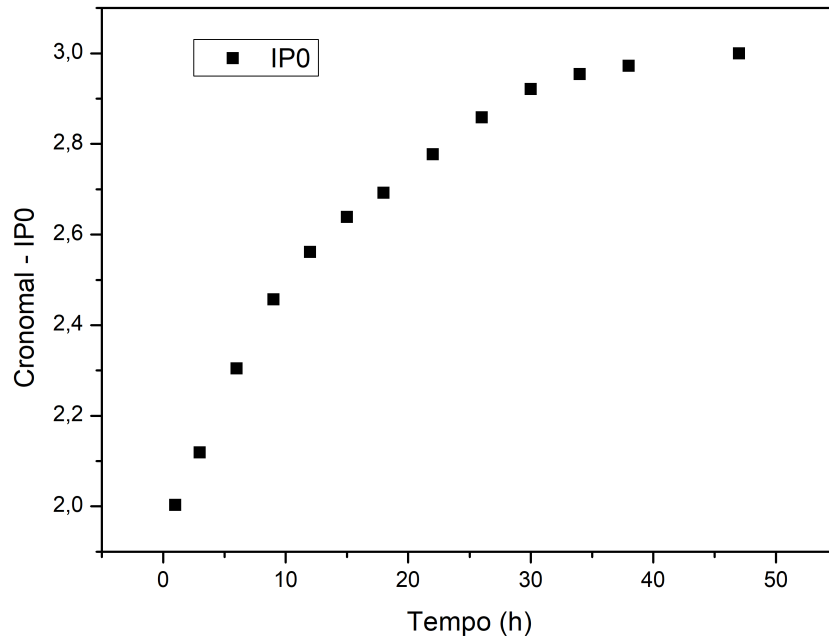
De maneira análoga àquela feita na seção de resultados para a síntese padrão, iremos estudar o comportamento do crescimento dos PQs coloidais de CdTe via análise das integrais das cronomais de Nielsen. Seguindo com o método de análise apresentamos os gráficos considerando 4 modos de crescimentos possíveis, o modo de crescimento controlado por difusões de monômeros em solução, Figura 5.22, o modo de crescimento governado por reações de superfície do tipo mononuclear, Figura 5.23, e os modos controlados por reações de superfície polinuclear de primeira e segunda ordem apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.24 e 5.25.

Figura 5.22: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado pela difusão de monômeros em solução.



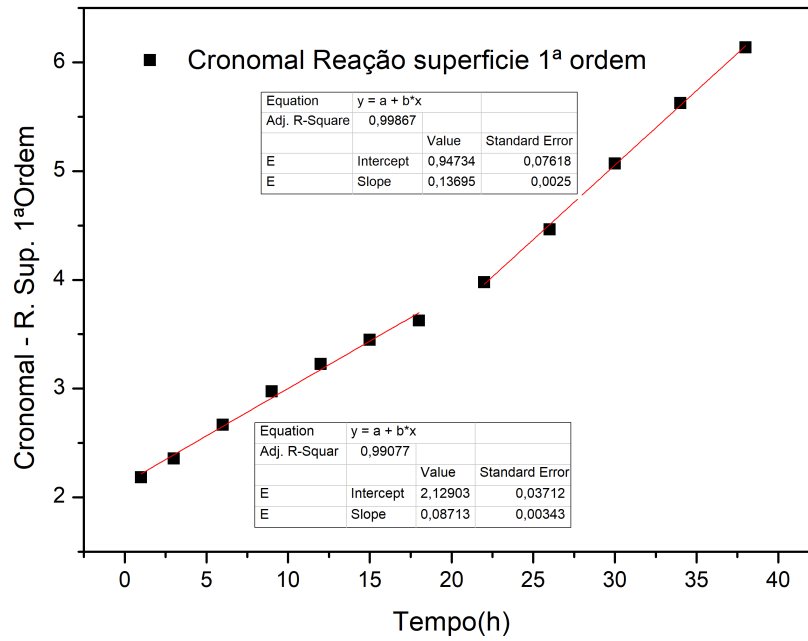
Fonte: Autor.

Figura 5.23: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado pela reação superficial mononuclear.



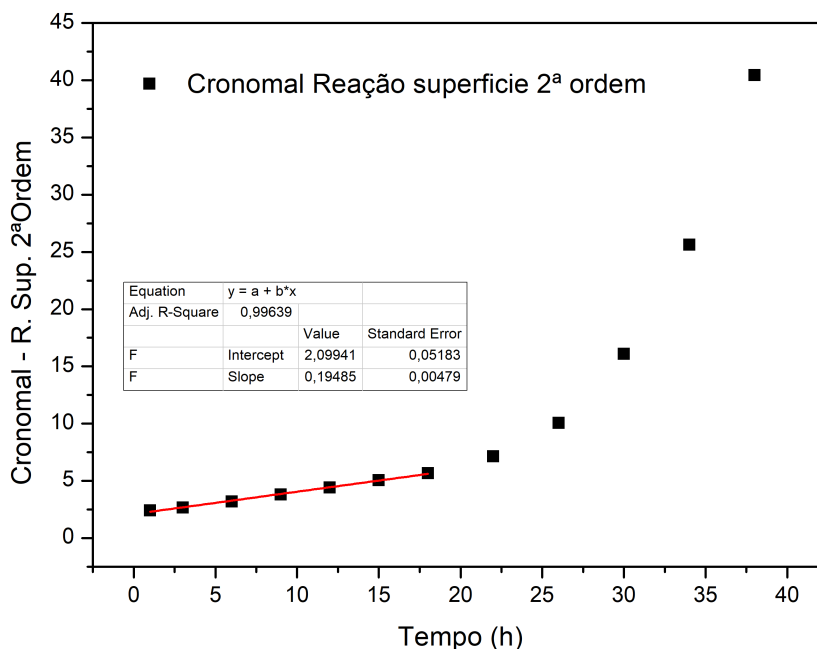
Fonte: Autor.

Figura 5.24: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado por reações superficiais de 1ª ordem.



Fonte: Autor.

Figura 5.25: Integral da cronomal para o modo de crescimento dominado por reações superficiais de 2ª ordem.



Fonte: Autor.

Numa primeira vista, podemos encontrar uma alta linearidade na curva cronomal nos processos difusivos, tanto para o regime de crescimento inicial como para o seu final, sendo um forte candidato ao modo preponderante de crescimento destas nanoestruturas Figura 5.22. Da mesma forma que foi observado para a rota de síntese proposta, esta também não apresenta um comportamento típico para um crescimento governado por reação de superfície mononuclear, devido ao baixo coeficiente de correlação observado na Figura 5.23. Entre os modos de crescimento controlados por reações de superfície polinuclear de primeira e segunda ordem, notamos que os resultados mais expressivos em termos de ajuste linear ocorreram da seguinte maneira: para a etapa inicial de crescimento, observou-se um predomínio do processo polinuclear de segunda ordem, enquanto que para a etapa final de crescimento, verificou-se um padrão de crescimento polinuclear de primeira ordem.

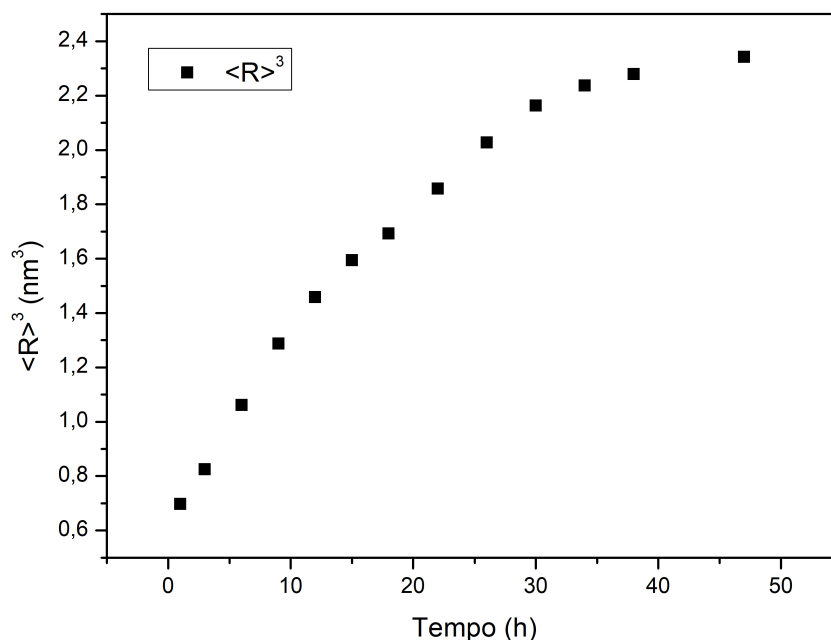
Os cálculos para os parâmetros participantes da síntese foram feitos de maneira análoga ao resultado apresentado para a síntese proposta, ou seja, por meio do ajuste da cronomal polinuclear de segunda ordem $I_p^{n=2}$. A partir do melhor ajuste,

determinamos o valor da cronomal no tempo inicial. Da definição da integral da cronomal de segunda ordem, Equação 4.20, e por meio de análise numérica usando o software Maple, extraímos o grau de reação inicial, $\alpha(t = 0)$. Da definição de grau de reação, $\alpha(t)$, juntamente com o valor calculado analiticamente através da curva de distribuições de tamanho, $P(R)$, para o raio final da síntese $r_f = 1,33$ nm, calculamos o raio crítico r_c . Usando o raio crítico encontrado, utilizamos a equação de Gibbs-Thomson, calculamos a variação da concentração entre monômeros na fase *bulk* e os monômeros crescidos na forma de nanopartículas em concentração de equilíbrio na solução $\Delta C = C_{bulk} - C_{eq} = 1,42 \times 10^{-5}$ M. Esse procedimento nos permite analisar os coeficientes cinéticos para os diferentes modos de crescimento, D , $k_{p=1}$ e $k_{p=2}$. Inicialmente, por meio da equação $K_{Di} = \frac{r_f^2}{3V_m D_i \Delta C}$, vamos apresentar os valores obtidos para os coeficientes de difusão, D_I e D_{II} , referentes aos regimes inicial e final. Os valores obtidos da análise da inclinação das integrais cronomais para a difusão são $\frac{1}{K_{DI}} = 1,93 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\frac{1}{K_{DII}} = 3,69 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ que resultam nos coeficientes de difusão $D_I = 2,06 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D_{II} = 3,91 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. Novamente devemos descartar esse modo de crescimento para os dois regimes, pois, apesar da alta linearidade, os valores típicos para a constante de difusão para íons Cd^{+2} a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ está compreendido na faixa de valores da ordem de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [9].

Descartados os métodos governados pela difusão, vamos à análise dos coeficientes de reações superficiais polinucleares de segunda ordem $k_{p=2}$, que domina o primeiro regime de crescimento, maior coeficiente de ajuste linear, e o coeficiente de reação polinuclear de primeira ordem, $k_{p=1}$, que domina o regime final da síntese. Os valores das inclinações das integrais cronomais de crescimento superficiais de segunda ordem para o regime inicial e de primeira ordem para o regime final, são respectivamente: $\frac{1}{K_{p=2}^I} = 5,40 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\frac{1}{K_{p=1}^{II}} = 3,79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Os valores calculados para os coeficientes de crescimento superficiais, por meio da equação $K_p^n = \frac{r_f}{3V_m k_p (\Delta C)^n}$, são $k_{p=2} = 3,01 \times 10^{-12} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para o regime inicial e $k_{p=1} = 3,03 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ o coeficiente de reação superficial para o regime final.

De fato, esta síntese não apresenta um comportamento típico para crescimento governado pela maturação de Ostwald, como podemos ver por meio da Figura 5.26, num gráfico padrão de $\langle R \rangle^3$ versus t que não apresenta nenhuma região de linearidade.

Figura 5.26: Plotagem do valor do raio médio ao cubo avaliado no tempo. A curva não apresenta nenhuma região de linearidade, descartando, portanto, um crescimento mediado pela maturação de Ostwald.



Fonte: Autor.

Concluimos, portanto, que efetivamente existem diferenças entre os modos de crescimento que governa cada regime da síntese padrão e que existem diferenças substanciais entre as duas sínteses comparadas neste trabalho.

5.3 Estudo Comparativo: Rota de Síntese Proposta x Rota de Síntese Tradicional

Finalmente, tendo apresentado todos os resultados, passaremos agora a uma comparação final entre as duas rotas de síntese para os pontos quânticos coloidais de CdTe. Iniciamos, ressaltando, que todas as características presentes na já bem estabelecida rota de síntese tradicional [39] também são encontradas para a síntese proposta, com pequenas modificações em seus valores mas, de um modo geral, possuindo a mesma forma, significando, efetivamente, que temos amostras sintetizadas em condições de comparabilidade. Esse fato é muito importante visto a enorme simplificação do ponto de vista experimen-

tal que a nossa rota de síntese apresenta em relação à síntese padrão. Em relação às propriedades ópticas, temos que a síntese proposta abarca as principais propriedades da síntese tradicional, com um grande espectro de emissão e absorção no visível. A principal diferença observada entre as duas sínteses consiste em seus modos de crescimento.

Conseguimos explicar os modos de crescimentos encontrados, particulares à cada síntese, em termos de seu perfil de concentração característico e com auxílio do diagrama de LaMer, Figura 4.3. Inicialmente, notamos que nas duas sínteses, o perfil de concentração para os tempos iniciais possui um mesmo comportamento, uma elevada queda da concentração dos PQs em um curto intervalo de tempo. Esse fato explica, por exemplo, o porquê do modo de crescimento controlado por reações superficiais polinucleares de segunda ordem ser predominante para as duas sínteses.

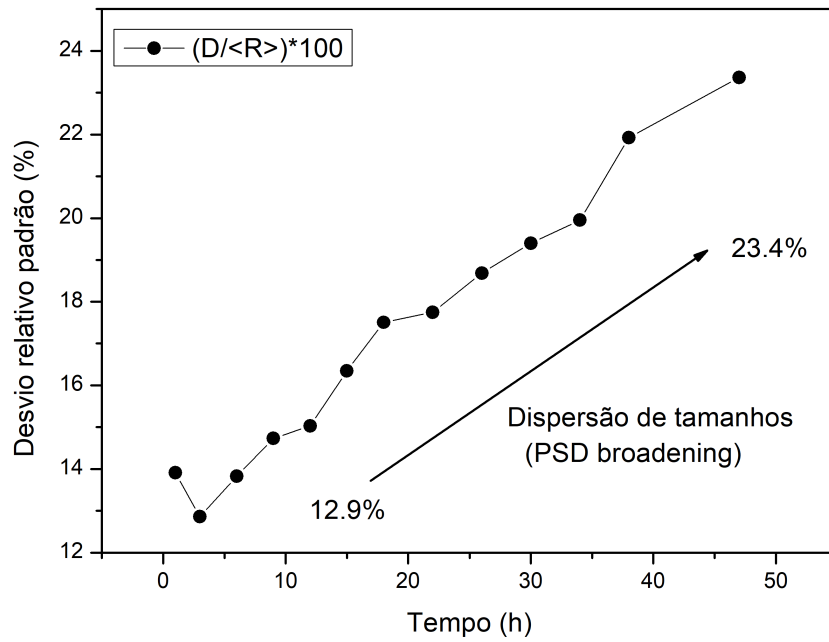
Do ponto de vista do diagrama de LaMer, isso é devido ao método de síntese que utilizamos, *heating-up* em inglês, que proporciona um aumento da temperatura do meio reacional de forma lenta e gradual, levando à condição de supersaturação e que é comum às duas sínteses, proporcionando uma rápida nucleação (estágio I), que, por sua vez, reflete em um grande consumo de monômeros em solução, ocasionando, conseqüentemente, a queda da concentração de monômeros (estágio II). Essa queda da concentração de monômeros em solução, diminuição da supersaturação, implica um aumento do raio crítico, provocando a dissolução de pequenas partículas, para formação de maiores, e este fato se reflete na queda de concentração das nanopartículas para os tempos iniciais.

É no regime final de crescimento dos PQs onde encontramos uma grande diferença em seus modos de crescimento. A síntese tradicional não apresenta um crescimento para tempos após o alcance da condição de concentração de equilíbrio, significando que a síntese atinge um limiar para os tamanhos, informação essa que é corroborada pela análise teórica por meio do modelo da (Equação DFL 4.1), como podemos verificar através da Figura 5.20. O modo de crescimento por reação de superfície de primeira ordem possui uma constante de crescimento $K_{p=1} \propto \Delta C$ e, portanto, para os tempos finais, onde poucos monômeros encontram-se disponíveis para formação das partículas, o modo de crescimento superficial de segunda ordem, que é proporcional a $(\Delta C)^2$, de fato não contribui para a determinação do modo de crescimento para a síntese tradicional. Por sua vez, para a síntese proposta, observamos que, para os tempos finais da síntese, temos um crescimento intermediado pela maturação de Ostwald, onde partículas menores se

dissolvem para a criação de partículas maiores. Este modo de crescimento pode ser observado diretamente por meio dos gráficos das concentrações de PQs, Figura 5.4, e da curva de crescimento dos raios médios. Para a curva de concentração de PQs, encontramos uma tendência de queda para os tempos finais de síntese, o que corrobora a dissolução das partículas menores e formação de partículas maiores acarretando, uma diminuição da concentração dos PQs. Na curva de crescimento, Figura 5.20, vemos que os tamanhos das últimas amostras apresentam uma tendência de crescimento, o que corrobora o modo de crescimento via maturação de Ostwald, que ocorre para as situações de concentração abaixo da supersaturação.

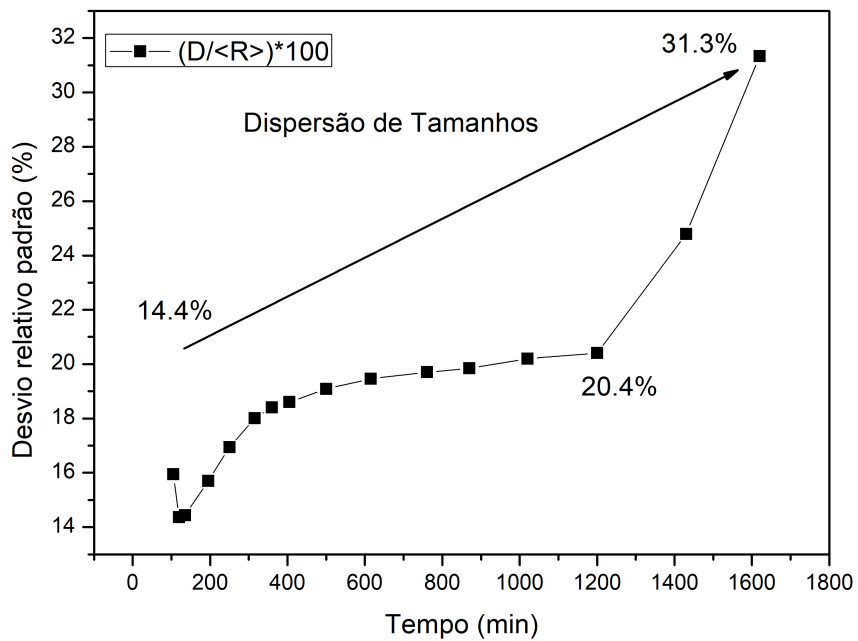
Essas diferenças em seus modos de crescimento também podem ser visualizadas por meio do gráfico do cálculo do desvio padrão relativo da distribuição de tamanhos para cada instante de tempo da síntese. Nas Figuras 5.27 e 5.28, vemos como se dá esse desvio, que representa uma dispersão de tamanhos em torno do valor médio. De fato, vemos para os tempos iniciais, há uma forma de curva semelhante às duas sínteses, o que corrobora o modo de crescimento inicial igual entre as elas, mediadas por reações superficiais de segunda ordem. Uma grande diferença acontece na parte final do crescimento para a síntese proposta, onde o processo de maturação de Ostwald acarreta uma grande dispersão de tamanhos. Essa, que é uma assinatura típica deste processo, está evidente para os tempos após 1200 minutos de síntese.

Figura 5.27: Desvio padrão relativo calculado para os raios da síntese padrão.



Fonte: Autor.

Figura 5.28: Desvio padrão relativo calculado para os raios da nova síntese.



Fonte: Autor.

Em resumo, podemos explicar os regimes limitantes de crescimento sínteses com segue. Para o regime inicial, o crescimento das partículas nas duas síntese dá-se através do modo de reações superficiais polinucleares de 2° ordem. E isso pode ser explicado, pois, como no início da reação a taxa de difusão de monômeros aumenta, tanto em função do aumento da temperatura, como em função da atividade química dos precursores - formação dos primeiros monômeros e consequente aumento da concentração em solução. Portanto, no início da síntese, a taxa de difusão é alta como resultado da alta concentração de monômeros, ou seja, uma solução com elevado grau de supersaturação. Além disso, a incorporação de monômeros na superfície dos nanocristais é limitada pela pequena área superficial formada, tão logo núcleos com tamanhos críticos tenham se formado. Diante da baixa densidade de sítios superficiais, a taxa de deposição de monômeros é reduzida, e portanto é o fator limitante do crescimento.

Já para o regime final das sínteses conseguimos explicar as diferenças encontradas entre os modos de crescimento, na qual a amostra da síntese padrão atinge um tamanho limitante ao final da síntese, enquanto a síntese proposta apresenta um crescimento mediado pela maturação de Ostwald. Analisando o perfil de supersaturação das duas síntese $S = \frac{C(r)}{C_\infty}$, com auxílio da equação da energia livre molar de Gibbs-Thomson, $C(r) = C_\infty \exp \frac{2\gamma V_m}{rRT}$, podemos escrever $\ln S = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$ e verificando a Figura 5.20 vemos que a síntese proposta apresenta uma queda muito mais abrupta de grau de supersaturação ao longo do tempo do que a síntese tradicional. Desse modo como o grau de supersaturação diminui muito mais rapidamente é possível observar a maturação de Ostwald acontecendo para os tempos finais da síntese. O que não ocorre para a síntese padrão, visto que ela apresenta uma tendência de estabilização do grau de supersaturação não sendo possível observar um crescimento do tipo maturação de Ostwald, que ocorre em concentrações abaixo da supersaturação, para o intervalo de tempo considerado na síntese.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Quando comparamos a síntese aqui proposta com as sínteses mais reproduzidas da literatura para a produção de PQs de CdTe coloidais, podemos descrever diversos avanços alcançados neste trabalho. A começar pelos reagentes químicos envolvidos, a rota proposta apresenta um custo bem menor em virtude da não utilização do borohidreto de sódio, NaBH_4 , para fazer a redução do precursor calcogeneto Te. Além da não utilização deste reagente, o precursor de telúrio preparado através da síntese proposta pode ser mantido estocado em recipientes adequados e sem exposição de luz para ser reutilizado em sínteses futuras, não apresentando grandes diferenças nos espectros ópticos. Diferentemente do que ocorre para a síntese padrão, na qual o preparo do precursor de telúrio apresenta grandes complicações experimentais, por exemplo, necessidade de controle de atmosfera inerte, desoxigenação do solvente reacional de modo a evitar a oxidação da solução precursora, isso não acontece para a nossa síntese proposta, pois, o fenômeno da oxidação está relacionado ao borohidreto de sódio residual na solução que não é utilizado.

As caracterizações ópticas, as curvas teóricas de crescimento e a análise da cinética de crescimento deixam evidente que as nossas amostras sintetizadas apresentam todas as características exibidas na síntese tradicional e também evidenciam o poder analítico do modelo teórico desenvolvido por um dos integrantes do nosso grupo de pesquisa D.L.F. Além da proposição de uma nova rota de síntese, também fizemos um estudo comparativo da cinética de crescimento das duas sínteses encontrando modos de crescimentos distintos, no contexto da análise cronomal de Nielsen.

Este trabalho colabora, assim, com um entendimento mais profundo dos mecanismos de crescimento dos nanocristais de CdTe em meio aquoso. Isso deixa como

perspectiva a investigação de uma possível troca de ligantes de modo a torná-los aptos à sistemas biológicos, visando estudos interdisciplinares. De fato, algumas tentativas de sinalização, formação de uma capa de sílica ao redor dos PQs, já foram realizadas por meio de ácido orgânico apropriado, com testes preliminares indicando sucesso neste encapsulamento.

Referências

- [1] J. V. Alemán et al. Em: *Pure and Applied Chemistry* 79.10 (2007), pp. 1801–1829. DOI: doi:10.1351/pac200779101801. URL: <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.
- [2] A Paul Alivisatos. “Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 100.31 (1996), pp. 13226–13239.
- [3] A Paul Alivisatos. “Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots”. Em: *science* 271.5251 (1996), pp. 933–937.
- [4] Pendar Ardalan et al. “Effects of Self-Assembled Monolayers on Solid-State CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells”. Em: *ACS Nano* 5.2 (2011). PMID: 21299223, pp. 1495–1504. DOI: 10.1021/nn103371v. eprint: <https://doi.org/10.1021/nn103371v>. URL: <https://doi.org/10.1021/nn103371v>.
- [5] Pendar Ardalan et al. “Effects of self-assembled monolayers on solid-state CdS quantum dot sensitized solar cells”. Em: *ACS nano* 5.2 (2011), pp. 1495–1504.
- [6] D.W. Ball. *Physical Chemistry*. Cengage Learning, 2014. ISBN: 9781133958437. URL: <https://books.google.com.pe/books?id=QcYTCgAAQBAJ>.
- [7] Richard Becker e Werner Döring. “Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen”. Em: *Annalen der physik* 416.8 (1935), pp. 719–752.
- [8] Louis E Brus. “Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state”. Em: *The Journal of chemical physics* 80.9 (1984), pp. 4403–4409.

- [9] Jacques Buffle, Zeshi Zhang e Konstantin Startchev. “Metal flux and dynamic speciation at (bio) interfaces. Part I: Critical evaluation and compilation of physicochemical parameters for complexes with simple ligands and fulvic/humic substances”. Em: *Environmental science & technology* 41.22 (2007), pp. 7609–7620.
- [10] Elena Casero et al. “AFM, SECM and QCM as useful analytical tools in the characterization of enzyme-based bioanalytical platforms”. Em: *Analyst* 135.8 (2010), pp. 1878–1903.
- [11] Warren CW Chan e Shuming Nie. “Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection”. Em: *Science* 281.5385 (1998), pp. 2016–2018.
- [12] Bing Chen, Dongyu Li e Feng Wang. “InP Quantum Dots: Synthesis and Lighting Applications”. Em: *Small* 16.32 (2020), p. 2002454. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.202002454>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/smll.202002454>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.202002454>.
- [13] Xiaoshuang Chen et al. “The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters”. Em: *Physics letters A* 212.5 (1996), pp. 285–289.
- [14] Yingwen Cheng et al. “Near surface nucleation and particle mediated growth of colloidal Au nanocrystals”. Em: *Nanoscale* 10.25 (2018), pp. 11907–11912.
- [15] Olamide Abiodun Daramola et al. “Rapid Synthesis of Thiol-Co-Capped-CdTe/CdSe/ZnSe Core Shell-Shell Nanoparticles: Their Optical and Structural Morphology”. Em: *Nanomaterials* 11.5 (2021). ISSN: 2079-4991. DOI: [10.3390/nano11051193](https://doi.org/10.3390/nano11051193). URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/5/1193>.
- [16] James J De Yoreo e Peter G Vekilov. “Principles of crystal nucleation and growth”. Em: *Reviews in mineralogy and geochemistry* 54.1 (2003), pp. 57–93.
- [17] Alexey I Ekimov, Al L Efros e Alexei A Onushchenko. “Quantum size effect in semiconductor microcrystals”. Em: *Solid State Communications* 56.11 (1985), pp. 921–924.
- [18] Mohammad Entezari e Narjes Ghows. “Quantum dots of CdS synthesized by microemulsion under ultrasound: size distribution and growth kinetics”. Em: *Physical Chemistry Research* 1.2 (2013), pp. 166–174.

- [19] Alexander Eychmüller e Andrey L Rogach. “Chemistry and photophysics of thiol-stabilized II-VI semiconductor nanocrystals”. Em: *Pure and Applied Chemistry* 72.1-2 (2000), pp. 179–188.
- [20] D Lourençoni Ferreira et al. “Growth kinetics of CdTe colloidal nanocrystals”. Em: *The Journal of chemical physics* 131.8 (2009), p. 084712.
- [21] D. Lourençoni Ferreira et al. “Combined Theoretical–Experimental Approach to the Growth Kinetics of Colloidal Semiconductor Nanocrystals”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.39 (2019), pp. 24289–24303. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05615. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05615>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05615>.
- [22] Diego L Ferreira et al. “Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals”. Em: *The Journal of chemical physics* 147.15 (2017), p. 154102.
- [23] Mingyuan Gao et al. “Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 102.43 (1998), pp. 8360–8363.
- [24] Sergey V Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. 23. Cambridge university press, 1998.
- [25] Nikolai Gaponik et al. “Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 106.29 (2002), pp. 7177–7185.
- [26] Angel A Garcia e Gregory K Druschel. “Elemental sulfur coarsening kinetics”. Em: *Geochemical Transactions* 15.1 (2014), pp. 1–11.
- [27] Daniel E Gomez, Marco Califano e Paul Mulvaney. “Optical properties of single semiconductor nanocrystals”. Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.43 (2006), pp. 4989–5011.
- [28] Hartmut Haug e Stephan W Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. 5th. WORLD SCIENTIFIC, 2009. DOI: 10.1142/7184. eprint: <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/7184>. URL: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/7184>.

- [29] S Jagadhesan, V Senthilnathan, S SENTHIL et al. “Studies on Diamond like Sn doped ZnO Nanostructures prepared via co-precipitation approach for improving photo-catalytic application”. Em: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 20.March-April 2018 (2018), pp. 188–195.
- [30] Kishorkumar V. Khot et al. “Photocurrent enhancement in a $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{SSe})_2$ photoanode synthesized via an arrested precipitation route”. Em: *New J. Chem.* 40 (4 2016), pp. 3277–3288. DOI: 10.1039/C5NJ03046C. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ03046C>.
- [31] Sharon Kiprotich, Martin O Onani e Francis B Dejene. “High luminescent L-cysteine capped CdTe quantum dots prepared at different reaction times”. Em: *Physica B: Condensed Matter* 535 (2018), pp. 202–210.
- [32] Charles Kittel. “Introdução à física do estado sólido. [trad.] Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro”. Em: ed. por Charles Kittel. LTC, 2006. ISBN: 047141526X.
- [33] Stephan W Koch et al. *Semiconductor quantum dots*. Vol. 2. World Scientific, 1993.
- [34] Georgios M Kontogeorgis e Soren Kiil. *Introduction to applied colloid and surface chemistry*. John Wiley & Sons, 2016.
- [35] Victor K LaMer e Robert H Dinegar. “Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols”. Em: *Journal of the american chemical society* 72.11 (1950), pp. 4847–4854.
- [36] Gilles Ledoux et al. “Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size”. Em: *Physical Review B* 62.23 (2000), p. 15942.
- [37] Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik e Alexander Eychmueller. “Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach”. Em: *Chemical Society Reviews* 42.7 (2013), pp. 2905–2929.
- [38] X Leyronas e M Combescot. “Quantum wells, wires and dots with finite barrier: analytical expressions for the bound states”. Em: *Solid state communications* 119.10-11 (2001), pp. 631–635.
- [39] Liang Li et al. “Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions”. Em: *Journal of Luminescence* 116.1-2 (2006), pp. 59–66.

- [40] I.M. Lifshitz e V.V. Slyozov. “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions”. Em: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19.1 (1961), pp. 35–50. ISSN: 0022-3697. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369761900543>.
- [41] RN Maronesi et al. “A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties”. Em: *Journal of Luminescence* 202 (2018), pp. 489–496.
- [42] Celso de Mello Donegá. *Nanoparticles: Workhorses of nanoscience*. Springer, 2014.
- [43] S Monticone, R Tufeu e AV Kanaev. “Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 102.16 (1998), pp. 2854–2862.
- [44] C. B. Murray, D. J. Norris e M. G. Bawendi. “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993), pp. 8706–8715. DOI: 10.1021/ja00072a025. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>. URL: <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- [45] CBea Murray, David J Norris e Mounji G Bawendi. “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993), pp. 8706–8715.
- [46] Arthur J Nozik e Olga I Mičić. “Colloidal quantum dots of III-V semiconductors”. Em: *MRs Bulletin* 23.2 (1998), pp. 24–30.
- [47] AE Owen. “Fundamentals of UV-visible spectroscopy”. Em: (1996).
- [48] AJ Owen. “Uses of derivative spectroscopy, application note, UV-visible spectroscopy”. Em: *Agilent Technologies, Waldbronn* (1995).
- [49] Jeaho Park et al. “Synthesis of cadmium selenide quantum dots from a non-coordinating solvent: growth kinetics and particle size distribution”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.46 (2008), pp. 17849–17854.

- [50] Sangwook Park et al. “n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells”. Em: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.6 (2009). 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 684–690. ISSN: 0927-0248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.032>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808002791>.
- [51] P. P. Paufler. “**Solid state chemistry: an introduction**. 3rd Edition. By Lesley E. Smart and Elaine A. Moore. Pp. 407. Boca Raton: Taylor and Francis CRC Press, 2005. Price (softcover) USD 69.95. ISBN 0 748 77516 1.” Em: *Journal of Applied Crystallography* 39.2 (abr. de 2006), p. 288. DOI: 10.1107/S002188980600152X. URL: <https://doi.org/10.1107/S002188980600152X>.
- [52] Biljana Pejova, Atanas Tanuševski e Ivan Grozdanov. “Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 177.12 (2004), pp. 4785–4799.
- [53] Xiaogang Peng e Jason Thessing. “Controlled synthesis of high quality semiconductor nanocrystals”. Em: *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles* (2005), pp. 79–119.
- [54] Xiaogang Peng et al. “Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 119.30 (1997), pp. 7019–7029.
- [55] Noshir S Pesika, Kathleen J Stebe e Peter C Searson. “Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra”. Em: *Advanced Materials* 15.15 (2003), pp. 1289–1291.
- [56] Noshir S Pesika, Kathleen J Stebe e Peter C Searson. “Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.38 (2003), pp. 10412–10415.
- [57] PM Petroff e SP DenBaars. “MBE and MOCVD growth and properties of self-assembling quantum dot arrays in III-V semiconductor structures”. Em: *Superlattices and microstructures* 15.1 (1994), p. 15.
- [58] Jörg Polte. “Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective”. Em: *CrystEngComm* 17 (36 2015), pp. 6809–6830. DOI: 10.1039/C5CE01014D. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE01014D>.

- [59] B Rerbal et al. “Ab initio investigation of the CdTe (001) surface”. Em: *Superlattices and Microstructures* 46.5 (2009), pp. 733–744.
- [60] AL Rogach et al. “Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals”. Em: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 100.11 (1996), pp. 1772–1778.
- [61] Andrey L Rogach et al. “Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.40 (2007), pp. 14628–14637.
- [62] Andrey L. Rogach et al. “Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.40 (2007), pp. 14628–14637. DOI: 10.1021/jp072463y. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp072463y>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp072463y>.
- [63] Smt Swapna Samanta, MS Shinde e RS Patil. “Synthesis and Characterization of Cadmium Selenide Nanocrystalline Thin Films Prepared Using Novel Chemical Approach”. Em: *J. Nanotechnol. Adv. Mater.* 4 (2016), pp. 53–57.
- [64] Doris Segets. “Analysis of particle size distributions of quantum dots: From theory to application”. Em: *KONA Powder and Particle Journal* (2016), p. 2016012.
- [65] Duncan James Shaw. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. E. Blücher, 1975.
- [66] Fernanda Oliveira Silva et al. “O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais”. Em: *Química nova* 33 (2010), pp. 1933–1939.
- [67] JCL Sousa et al. “Determination of particle size distribution of water-soluble CdTe quantum dots by optical spectroscopy”. Em: *Rsc Advances* 4.68 (2014), pp. 36024–36030.
- [68] Tadao Sugimoto. “Chapter 2 - Growth”. Em: *Monodispersed Particles (Second Edition)*. Ed. por Tadao Sugimoto. Second Edition. Amsterdam: Elsevier, 2019, pp. 95–124. ISBN: 978-0-444-62749-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62749-0.00002-8>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444627490000028>.

- [69] Tadao Sugimoto. “Preparation of monodispersed colloidal particles”. Em: *Advances in Colloid and Interface Science* 28 (1987), pp. 65–108.
- [70] Tadao Sugimoto e Takashi Kojima. “Formation Mechanism of Amorphous TiO₂ Spheres in Organic Solvents 2. Kinetics of Precipitation”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.47 (2008), pp. 18437–18444.
- [71] A. Szczerbakow e K. Durose. “Compositional effects accompanying near equilibrium vapour growth of solid solution crystals of the types IV-VI and II-VI”. Em: *Crystal Research and Technology* 45.7 (2010), pp. 679–684. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.201000117>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/crat.201000117>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.201000117>.
- [72] Dmitri V Talapin et al. “Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 105.49 (2001), pp. 12278–12285.
- [73] J. Tauc. “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”. Em: *Materials Research Bulletin* 3.1 (1968), pp. 37–46. ISSN: 0025-5408. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540868900238>.
- [74] Emilia Tomaszewska et al. “Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids”. Em: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013).
- [75] PF Trwoga, AJ Kenyon e CW Pitt. “Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters”. Em: *Journal of applied physics* 83.7 (1998), pp. 3789–3794.
- [76] Franz Urbach. “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids”. Em: *Physical Review* 92.5 (1953), p. 1324.
- [77] Joel Van Embden et al. “Evolution of colloidal nanocrystals: theory and modeling of their nucleation and growth”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.37 (2009), pp. 16342–16355.

- [78] Brian D Vezbicke et al. “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system”. Em: *physica status solidi (b)* 252.8 (2015), pp. 1700–1710.
- [79] Qisui Wang et al. “Direct synthesis of high-quality water-soluble CdTe: Zn²⁺ quantum dots”. Em: *Inorganic chemistry* 51.17 (2012), pp. 9208–9213.
- [80] Suli Wu et al. “A simple and economical one-pot method to synthesize high-quality water soluble CdTe QDs”. Em: *Journal of Materials Chemistry* 22.29 (2012), pp. 14573–14578.
- [81] Heesun Yang, Paul H Holloway e Swadeshmukul Santra. “Water-soluble silica-overcoated CdS: Mn/ZnS semiconductor quantum dots”. Em: *The Journal of chemical physics* 121.15 (2004), pp. 7421–7426.
- [82] Yadong Yin e A Paul Alivisatos. “Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface”. Em: *Nature* 437.7059 (2005), pp. 664–670.
- [83] W William Yu e Xiaogang Peng. “Formation of high-quality CdS and other II–VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 41.13 (2002), pp. 2368–2371.
- [84] W William Yu et al. “Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals”. Em: *Chemistry of Materials* 15.14 (2003), pp. 2854–2860.
- [85] Yongli Yu et al. “Hydrothermal synthesis of GSH–TGA co-capped CdTe quantum dots and their application in labeling colorectal cancer cells”. Em: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 95 (2012), pp. 247–253.
- [86] XC Zeng e David W Oxtoby. “Gas–liquid nucleation in Lennard-Jones fluids”. Em: *The Journal of chemical physics* 94.6 (1991), pp. 4472–4478.
- [87] Jin Z Zhang e Christian D Grant. “Optical and dynamic properties of undoped and doped semiconductor nanostructures”. Em: *Annual Review of Nano Research* (2008), pp. 1–61.

- [88] Ding Zhou et al. “Simple synthesis of highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots with controllable surface functionality”. Em: *Chemistry of Materials* 23.21 (2011), pp. 4857–4862.

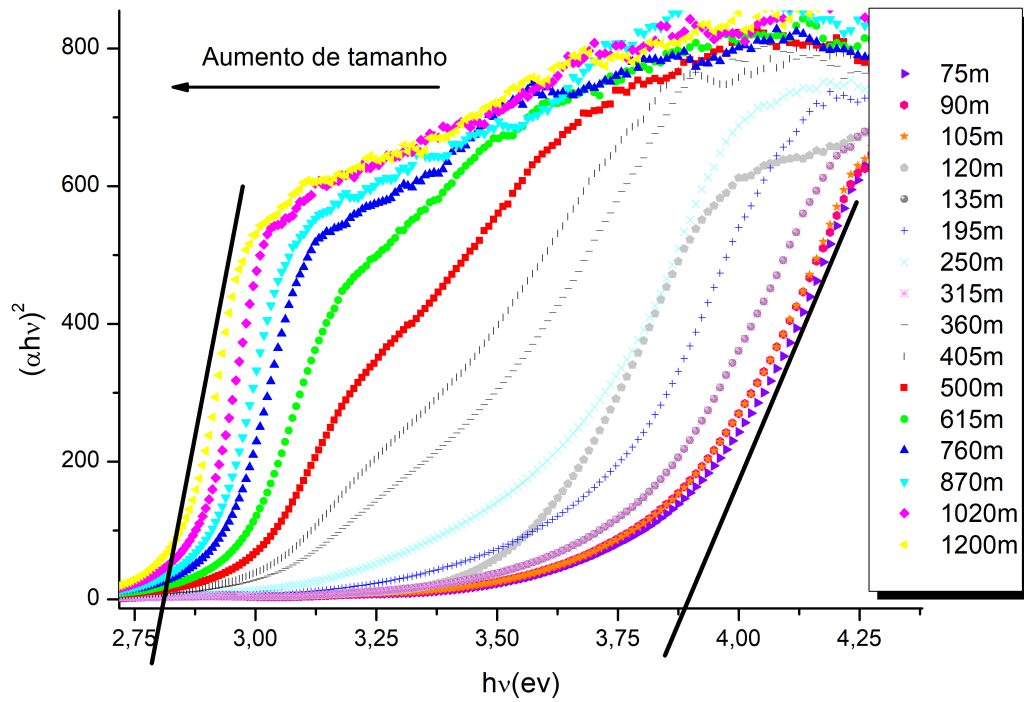
Apêndice A – Obtenção da Energia de gap dos PQs de CdTe pelo Método Tauc Plot

O método desenvolvido por J. Tauc *et al.* em 1966 enquanto trabalhava nos estudos das propriedades ópticas e eletrônicas de germânio amorfo [73], baseia-se na forte relação entre a absorbância e a diferença entre a energia do fóton incidente, E , com a energia do gap óptico, E_g do material. Apesar de ter sido inicialmente proposto para análises de materiais amorfos, o método também já foi utilizado para nanocristais semicondutores de CdTe [4, 5, 41, 31], para nanofilmes de óxido de zinco [78], para nanopartículas de silício [50] para nanopartículas de diamante, ND's [29]. Esta relação é dada pela equação:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{A.1})$$

Na Equação A.1 α é o coeficiente de absorbância, em cm^{-1} , $h\nu$ a energia do fóton incidente e A é a constante de proporcionalidade. O parâmetro n está relacionado com o tipo de transição eletrônica, sendo $n = \frac{1}{2}$ para transições diretas, $n = 2$ para transições indiretas, ($n = 3/2$ e 3 para transições proibitivas direta e indireta, respectivamente). Por meio dela é possível a obtenção do gap dos materiais e isso se dá por meio da aquisição dos dados de absorbância e posterior plotagem $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ versus $(h\nu)$, visto que a faixa de energia incidente na medida de absorbância compreende energias acima e abaixo da energia proibida, E_g . Procuramos então uma região na qual a relação entre coordenadas se dê de forma linear e extrapolamos para encontrar o valor do gap de energia. Essa extrapolação se justifica por meio de uma análise mais detalhada da região e sua vizinhança. Para energias inferiores ao E_g , o desvio da linearidade da absorção se

Figura A1: Energia de gap dos PQs da síntese proposta, obtidas via Tauc Plot



Fonte: Autor.

deve ao efeito conhecido como cauda de Urbach, *Urbach tail*, em inglês. Transições de portadores de carga que estão próximos, mas ligeiramente abaixo do limiar de absorção apresentam uma distribuição de estados permitidos seguindo a forma de uma exponencial, o que desvia a linearidade da absorbância [76]. Para valores acima do E_g , o desvio da linearidade ocorre em função da saturação de transições disponíveis no material [78] Os valores obtidos para a energia de gap de nossos PQs durante o crescimento, no intervalo de 75 a 1200 minutos variou de aproximadamente 3,8 a 2,8 eV.