

DIEGO LOURENÇONI FERREIRA

**ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE NANOCRISTAIS
SEMICONDUCTORES COLOIDAIIS: DETERMINAÇÃO DO “BANDGAP”, DA
DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS E 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 de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

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

T

F383e
2018
Ferreira, Diego Lourençoni, 1982-
Estudos teórico e experimental de nanocristais
semicondutores coloidais : determinação do "bandgap", da
distribuição de tamanhos e da cinética de crescimento / Diego
Lourençoni Ferreira. – Viçosa, MG, 2018.
viii, 168f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Física. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Propriedades
ópticas. 4. Cinética. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em Física.
II. Título.

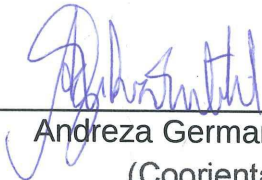
CDD 22 ed. 530

DIEGO LOURENÇONI FERREIRA

**ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE NANOCRISTAIS
SEMICONDUCTORES COLOIDAIS: DETERMINAÇÃO DO “BANDGAP”, DA
DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS E 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 de *Doctor Scientiae*.

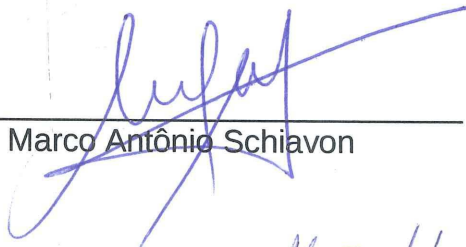
APROVADA: 19 de março de 2018.



Andreza Germana da Silva Subtil
(Coorientadora)



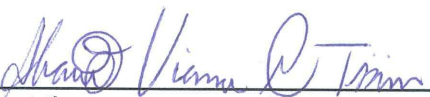
Cláudio de Oliveira



Marco Antônio Schiavon



Sukarno Olavo Ferreira



Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira
(Orientador)

“SOBRE AS COISAS QUE PODEM SER POSTAS EM DÚVIDA”

“Faz alguns anos já, dei-me conta de que admitira desde a infância muitas coisas falsas por verdadeiras e de quão duvidoso era o que depois sobre elas construí. Era preciso, portanto, que, uma vez na vida, fossem postas abaixo todas as coisas, todas as opiniões em que até então confiara, recomeçando dos primeiros fundamentos, se desejasse estabelecer em algum momento algo firme e permanente nas ciências. (...)”

É, portanto, em boa hora que, hoje, a mente desligada de todas as preocupações, no sossego seguro deste retiro solitário, dedicar-me-ei por fim a derrubar séria, livre e genericamente minhas antigas opiniões. (...)”

E, para fazê-lo, não será preciso também que as percorra uma por uma, tarefa infundável, mas porque, se os fundamentos se afundam, desaba por si mesmo tudo o que foi edificado sobre eles, atacarei de imediato os próprios princípios em que se apoiava tudo aquilo em que outrora acreditei.”

(Descartes, René. Meditações Sobre Filosofia Primeira. Tradução: Fausto Castilho. Ed. bilíngue em latim e português – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2004, p. 21-23)

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa. Ao CNPq e à FAPEMIG pelo financiamento concedido, sobretudo na aquisição de equipamentos e materiais necessários à síntese de nanopartículas.

Aos meus orientadores, Alvaro Vianna e Andreza Germana, por terem me recebido tão gentilmente em seus laboratórios de pesquisa, pelas interessantes discussões científicas, pela grande contribuição na minha formação acadêmica e, finalmente, pelo convívio agradabilíssimo, tão importante e necessário a todo ambiente de trabalho. Sou muito grato por confiarem em mim.

Aos meus colegas de laboratório, Ray N. Maronesi e Milton Lopes L. Jr., pela amizade, pela companhia e, principalmente, pelo bom humor.

Ao professor Luis Henrique Mendes da Silva por permitir a utilização do espectrômetro UV-Vis do grupo QUIVECOM.

Aos meus queridos amigos de São João del-Rei, professores Cláudio de Oliveira e Rosângela de Paiva, pela companhia, pela presença e pelas sempre deliciosas conversas.

Em especial ao professor José Luiz Aarestrup, meu amigo e também orientador por muitos anos, pelos conselhos em tantos e tantos momentos turbulentos sem os quais eu certamente não retomaria minha carreira científica.

Ao professor Marco Antônio Schiavon, também de São João del-Rei, com quem iniciei meus estudos experimentais sobre síntese de nanopartículas ainda durante o mestrado, por estar sempre disponível e acessível, e pela colaboração prestada na minha formação acadêmica, inclusive na publicação de parte dos resultados desta tese.

Aos meus amigos de república, Pedro Dardengo e Matheus Afonso, pela agradável companhia, pelas conversas inusitadas e pelo incansável bom humor.

Ao meu caro amigo Marcelo Gonçalves Vivas pelos bons conselhos e pela amizade desde o 1º período do curso de Ciências da UFSJ.

Às minhas irmãs por tudo, pelo carinho, pelo zelo, pela insistência.

Por fim, aos meus pais pela compreensão e paciência inesgotáveis, que eu imagino existirem apenas entre pais e filhos.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1	
1.1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.2. ESTRUTURA GERAL DA TESE	5
1.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8
CAPÍTULO 2 - NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES COLOIDAI: O PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO DO “BANDGAP” E DA CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS	
2.1. INTRODUÇÃO	9
2.2. TEORIA.....	12
2.2.1. “Bandgap” dependente do tamanho de nanocristais semicondutores coloidais..	12
2.2.2. Determinação da distribuição de tamanhos de nanocristais semicondutores coloidais.....	24
2.3. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	29
2.3.1. Preparação de nanocristais coloidais de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico	29
2.3.2. Técnicas de caracterização	32
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
2.5. CONCLUSÕES	46
2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

CAPÍTULO 3 – ESTUDO DE CASO: NANOCRISTAIS DE CdTe ESTABILIZADOS
COM GSH

3.1. INTRODUÇÃO	53
3.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL	53
3.2.1. Preparação dos nanocristais	53
3.2.2. Técnicas de caracterização	55
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.4. CONCLUSÕES	59
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
CAPÍTULO 4 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUCTORES COLOIDAIIS: ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL.	
4.1. INTRODUÇÃO	62
4.2. TEORIA.....	64
4.2.1. Nucleação	64
4.2.2. Crescimento	72
4.2.3. Análise Cronomal	78
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.4. CONCLUSÕES	97
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS	101
APÊNDICE A - A EQUAÇÃO DE BRUS PARA O “BANDGAP” DE UM NANOCRISTAL SEMICONDUTOR	103
A.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

APÊNDICE B – FUNÇÕES DE AJUSTE PARA OS DADOS ESPECTROSCÓPICO.....	112
APÊNDICE C – A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	
C.1. INTRODUÇÃO	115
C.2. Os teoremas de Hohenberg-Kohn	117
C.3. O funcional para troca e correlação	123
C.4. O método de ondas planas aumentadas linearizado.	124
C.5. Cálculo <i>ab initio</i> das massas efetivas do cristal semiconductor	126
C.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE D – ESPECTROS DE PL E CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS	132
APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO	137
APÊNDICE F – ARTIGO SUBMETIDO.....	148

RESUMO

FERREIRA, Diego Lourençoni, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2018. **Estudos teórico e experimental de nanocristais semicondutores coloidais: determinação do “bandgap”, da distribuição de tamanhos e da cinética de crescimento.** Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Coorientadores: Andreza Germana da Silva Subtil e Marcos da Silva Couto.

Uma nova expressão analítica para o “bandgap” dependente do tamanho de nanocristais semicondutores coloidais é proposta no âmbito do modelo de massa efetiva aplicado a poços de potencial esféricos e finitos a fim de proporcionar uma descrição quantitativa do efeito de confinamento quântico. Isto permite converter dados espectroscópicos ópticos (espectro de fotoluminescência e borda de absorção fundamental) em estimativas precisas de distribuição de tamanhos de sistemas de partículas coloidais mesmo quando se espera que o modelo de massa efetiva tradicional venha a falhar. Tal situação ocorre tipicamente quando se consideram partículas muito pequenas, pertencentes ao chamado limite do regime de confinamento forte. Aplicando as metodologias teóricas aqui desenvolvidas a nanocristais de CdTe sintetizados através de rotas químicas aquosas, distribuições de tamanhos foram determinadas e comparadas diretamente à aquelas obtidas a partir das técnicas de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão. Finalmente, a possibilidade de recuperar a distribuição de tamanhos a partir de experimentos espectroscópicos pode ser usada para elucidar a cinética de crescimento de nanocristais coloidais, pois a evolução temporal dos espectros ópticos é facilmente monitorada durante um experimento de crescimento típico. Empregando esta metodologia, a cinética de crescimento dos nanocristais de CdTe sintetizados foi completamente descrita no contexto de teorias de cristalização clássicas baseadas na nucleação homogênea de partículas esféricas em solução. As análises reportadas podem ser usadas como uma ferramenta complementar para a caracterização de amostras de nanocristais de muitos outros sistemas como os materiais semicondutores II-VI e III-V.

ABSTRACT

FERREIRA, Diego Lourençoni, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2018. **Theoretical and experimental studies of colloidal semiconductor nanocrystals: determination of bandgap, size distribution and growth kinetics.** Adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-advisers: Andreza Germana da Silva Subtil and Marcos da Silva Couto.

A new analytical expression for the size-dependent bandgap of colloidal semiconductor nanocrystals is proposed within the framework of the finite-depth spherical-well effective mass model in order to provide a quantitative description of the quantum confinement effect. This allows one to convert optical spectroscopic data (photoluminescence spectrum and fundamental absorbance edge) into accurate estimates for the particle size distributions of colloidal systems even if the traditional effective mass model is expected to fail, which occurs typically for very small particles belonging to the so-called strong confinement limit. By applying the reported theoretical methodologies to CdTe nanocrystals synthesized through aqueous chemical routes, size distributions are inferred and compared directly to those obtained from atomic force microscopy and transmission electron microscopy. Finally, the possibility of recovering the size distribution from spectroscopic experiments can be used to clarify the growth kinetics of colloidal nanocrystals since the temporal evolution of optical spectra is easily monitored during a typical growth experiment. By employing this methodology, the growth kinetics of the synthesized CdTe nanocrystals is completely described here in the sense of the classical crystallization theories based on homogeneous nucleation of spherical particles in solution. The reported analyses can be used as a complementary tool for the characterization of nanocrystal samples of many other systems such as the II-VI and III-V semiconductor materials.

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO GERAL

Recentemente, os avanços nas técnicas de crescimento de cristais tornaram possível construir microestruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade cujas propriedades ópticas e eletrônicas diferem substancialmente das propriedades dos materiais “bulk”. Nestas estruturas, chamadas de mesoscópicas, os portadores de carga (elétrons, buracos e éxcitons) são confinados em uma ou mais direções espaciais em uma região cujo comprimento característico é intermediário entre a constante de rede microscópica e a extensão macroscópica do cristal “bulk”¹.

São exemplos de estruturas semicondutoras mesoscópicas os poços quânticos (sistemas quase-bidimensionais), os fios quânticos (sistemas quase-unidimensionais) e os pontos quânticos (sistemas quase-zerodimensionais). Nestes últimos, também conhecidos como nanocristais semicondutores, elétrons e buracos são confinados em regiões de dimensões nanométricas de maneira que os níveis de energia do sistema se tornam discretos ao invés de constituírem o quase-contínuo observado no “bulk”. Tais sistemas quânticos confinados apresentam propriedades ópticas e eletrônicas fortemente dependentes do seu tamanho, o que as torna potencialmente controláveis, atraindo assim um grande interesse tecnológico na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos².

A Fig. 1.1 mostra uma representação esquemática dos efeitos de confinamento quântico em nanocristais de um mesmo material semicondutor³. A observação fundamental é que o “bandgap” de um nanocristal semicondutor torna-se maior, alarga-se, à medida que

seu tamanho é reduzido. Além disso, níveis de energia discretos surgem nas bordas das bandas de valência e de condução. Na prática, isto significa que o “bandgap” óptico dos nanocristais pode ser efetivamente modulado por meio de variações de tamanho, o que é claramente perceptível nos espectros ópticos. De fato, as posições dos picos de absorção óptica e de fotoluminescência deslocam-se para comprimentos de onda menores (ou energias maiores) à medida que o tamanho médio dos nanocristais diminui. Considerando nanocristais que emitem no visível, as cores de fluorescência vão do vermelho ao azul para tamanhos progressivamente menores.

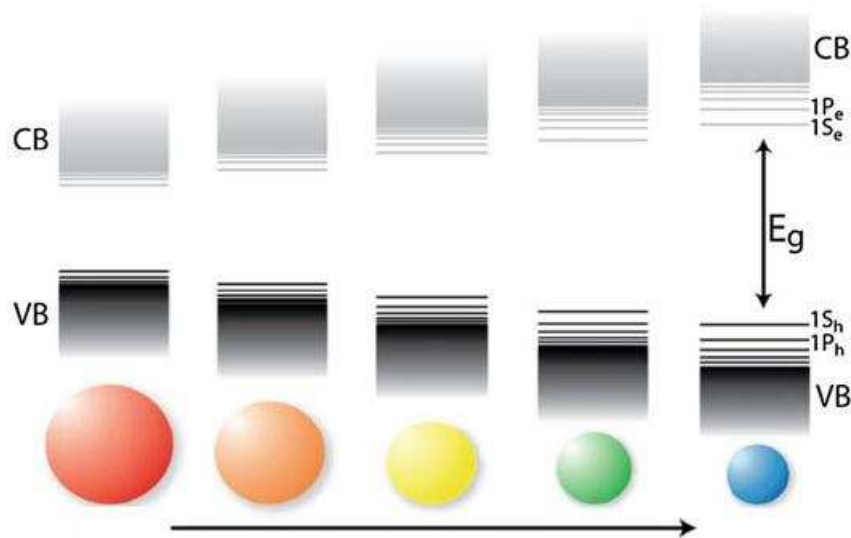


Figura 1.1. Efeitos de confinamento quântico em nanocristais semicondutores: alargamento do “gap” E_g entre as bandas de valência (VB) e de condução (CB) como consequência da redução das dimensões espaciais no sentido indicado pela seta. A variação das cores de fluorescência para diferentes tamanhos também é indicada. Por simplicidade, os nanocristais são considerados idealmente esféricos. A transição óptica fundamental é representada por $1S_h \rightarrow 1S_e$. A segunda transição envolve os níveis $1P_h$ e $1P_e$ (‘e’ denota o elétron e ‘h’ o buraco). Esta ilustração foi extraída da referência 3.

No que diz respeito à capacidade de observação e de controle das propriedades ópticas, nanocristais semicondutores coloidais dos sistemas binários II-VI e III-V apresentam características que os tornam adequados a diferentes metodologias teóricas e experimentais dedicadas a uma maior compreensão dos efeitos de confinamento quântico. A síntese de nanocristais coloidais de ambos os sistemas semicondutores utiliza comumente uma abordagem que se fundamenta, de modo geral, na nucleação e no crescimento de partículas em uma solução de precursores químicos contendo as fontes do metal e do ânion⁴.

Em particular para materiais semicondutores II-VI, soluções de reagentes químicos contendo as espécies dos grupos II e VI são injetadas em um solvente mantido sob aquecimento e agitação vigorosa. Neste tipo de preparação, agentes estabilizantes são usados a fim de evitar a aglomeração e o crescimento excessivo das partículas para a fase macrocristalina. Os nanocristais assim produzidos possuem características (tamanho, “bandgap”, posição e largura das bandas de absorção óptica e de fotoluminescência) que são modificáveis de acordo com um conjunto de variáveis descritivas do processo de síntese (concentração dos precursores químicos, tempo de reação, pH do meio reacional, agente estabilizante utilizado, entre outros). Como uma vantagem adicional sobre outros procedimentos de síntese, nanocristais pequenos (de 1 a 10 nm) podem ser produzidos com controle de distribuição de tamanhos, podendo ser estudados diretamente em solução⁴⁻⁸.

Neste trabalho, uma nova expressão analítica para o “bandgap” dependente do tamanho de nanocristais semicondutores coloidais é apresentada no contexto de uma teoria de massa efetiva estendida, capaz de descrever quantitativamente o efeito de confinamento quântico. Assim, através da proposição de uma metodologia teórica baseada na análise de dados espectroscópicos, é possível converter espectros de fotoluminescência e de absorção

óptica em estimativas precisas de curvas de distribuição de tamanhos de sistemas coloidais. Tal metodologia se mostrará válida mesmo quando os modelos de massa efetiva tradicionais costumam falhar, o que ocorre tipicamente para partículas muito pequenas, pertencentes ao chamado limite do regime de confinamento forte.

A determinação da distribuição de tamanhos a partir das espectroscopias de absorção e de fotoluminescência apresenta as seguintes vantagens com relação às técnicas comumente utilizadas para o dimensionamento de nanocristais presentes em dispersões coloidais: facilidade e precisão das medidas, além do relativo baixo custo dos equipamentos (espectrômetro UV-Vis e espectrofluorímetro). De fato, as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) requerem um processo cuidadoso e crucial de preparação da amostra, que envolve a deposição dos nanocristais em um substrato apropriado. Além do custo elevado para a aquisição dos equipamentos básicos tanto para TEM quanto para AFM, uma boa representatividade do que é medido durante a análise de tamanhos é conseguida laboriosamente. Outras técnicas como espalhamento dinâmico de luz (DLS) são sensíveis a uma gama maior de parâmetros, o que pode comprometer a veracidade da distribuição medida. O diâmetro hidrodinâmico obtido via DLS é determinado não apenas pelo núcleo (“core”) do nanocristal, sendo também influenciado pelas substâncias adsorvidas na sua superfície (agentes estabilizantes) e pela existência da dupla camada elétrica ao seu redor⁹.

A possibilidade de recuperar a distribuição de tamanhos a partir da análise teórica de medidas espectroscópicas é usada também para investigar a cinética de crescimento de nanocristais coloidais uma vez que a evolução temporal dos espectros ópticos é facilmente monitorada durante um experimento de crescimento típico. A cinética de crescimento de nanocristais aquosos de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico será completamente

descrita por meio da metodologia apresentada, juntamente com teorias de cristalização clássicas baseadas na nucleação homogênea de partículas esféricas em solução.

1.2. ESTRUTURA GERAL DA TESE

O presente trabalho é composto de capítulos que foram escritos na forma de artigos científicos. Eles possuem, portanto, uma estrutura individual completa embora tratem de assuntos que serão correlacionados ao longo do texto. Uma vez que a contextualização científica tenha sido realizada na introdução de cada capítulo, serão apresentados em sequência: metodologias teórica e experimental, resultados e discussões, conclusões e referências bibliográficas.

Assim, o Capítulo 2 trata do problema de determinação do “bandgap” e da distribuição de tamanhos de nanocristais semicondutores coloidais. Será apresentada uma nova expressão analítica para a relação de dependência do “bandgap” do nanocristal com o seu tamanho que, juntamente com a metodologia proposta, permitirá a determinação da distribuição de tamanhos de uma dada amostra de nanocristais a partir da análise dos seus espectros de absorção óptica e de fotoluminescência. Os cálculos serão particularizados para nanocristais de CdTe sintetizados em meio aquoso, utilizando ácido tioglicólico (ATG) como agente estabilizante. Todos os resultados experimentais deste capítulo são provenientes de uma rota de síntese química implementada pelo autor do presente trabalho mediante modificações de procedimentos já existentes na literatura.

Já o Capítulo 3 dedica-se a aplicar as metodologias teóricas apresentadas no Capítulo 2 a outro sistema de nanocristais semicondutores cuja preparação foi realizada por pesquisadores colaboradores. Trata-se de nanocristais de CdTe estabilizados com glutathione

(GSH) e produzidos por meio de uma rota de síntese em meio aquoso diferente da utilizada por nós no Capítulo 2. Os resultados mostrados neste capítulo são complementares aos do Capítulo 2 e ambos compõem um trabalho já concluído e publicado (ver Apêndice E) em que se faz a proposição e a validação experimental dos modelos de cálculo do “bandgap” e da distribuição de tamanhos de nanocristais semicondutores.

O Capítulo 4 apresenta estudos teóricos e experimentais envolvendo a cinética de crescimento de nanocristais em solução. O método proposto para o cálculo da distribuição de tamanhos será aplicado aos espectros ópticos de diversas amostras de nanocristais de CdTe, que foram sintetizadas pelo autor do presente trabalho de acordo com os procedimentos de preparação descritos no Capítulo 2. Como estas amostras correspondem a diferentes tempos de síntese, será possível determinar a evolução temporal do tamanho e da concentração dos nanocristais. Estes resultados serão analisados por meio de teorias de cristalização clássicas de modo que parâmetros físico-químicos relevantes serão estimados (constantes cinéticas associadas às etapas básicas do processo de crescimento, além do chamado raio crítico, um tamanho mínimo acima do qual o crescimento do nanocristal passa a ser observado em solução).

O Capítulo 5 estabelece as conclusões gerais.

No Apêndice A, apresentamos o modelo de massa efetiva mais frequentemente utilizado para descrever a dependência do “bandgap” do nanocristal com o seu tamanho (modelo de Brus).

No Apêndice B, mostramos as funções de ajuste utilizadas para reproduzir de forma satisfatória os dados espectroscópicos disponíveis (espectros de absorção óptica e de fotoluminescência) para diversas amostras de nanocristais de CdTe. A forma das curvas de

absorção e de emissão é usada diretamente no cálculo da distribuição de tamanhos dos nanocristais.

No Apêndice C, descrevemos de forma sucinta o método *ab initio* utilizado na determinação das massas efetivas do elétron e do buraco em diferentes materiais semicondutores (Teoria do Funcional da Densidade). As massas efetivas dos portadores de carga são parâmetros iniciais necessários para o cálculo do “bandgap” e da distribuição de tamanhos dos nanocristais.

No Apêndice D, reunimos espectros de fotoluminescência de várias amostras de nanocristais de CdTe, obtidas para diferentes tempos de síntese, e suas correspondentes estimativas de curvas de distribuição de tamanhos.

O Apêndice E traz o artigo “Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals” (D. L. Ferreira, J. C. L. Sousa, R. N. Maronesi, J. Bettini, M. A. Schiavon, A. V. N. C. Teixeira, A. G. Silva, *The Journal of Chemical Physics* **147**, 154102, 2017). Este trabalho, de minha autoria, contém todos os resultados apresentados nos Capítulos 2 e 3.

Por fim, o Apêndice F traz o artigo “A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties” (R. N. Maronesi, D. L. Ferreira, M. L. Lana Jr., M. S. Couto, S. O. Ferreira, A. G. Silva), do qual sou coautor, e que foi submetido recentemente para publicação na revista “*Journal of Luminescence*”. Neste trabalho, as diferentes abordagens descritas no Capítulo 2 para a dependência do “bandgap” do nanocristal com seu tamanho foram combinadas com dados de espectroscopia de absorção óptica num modelo simplificado de determinação de tamanhos, aplicado a nanocristais aquosos de CdS.

1.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹H. Haug, S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1994).
- ²D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, Chichester, 1999).
- ³R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, C. de Mello Donegá, *Size Effects on Semiconductor Nanoparticles*. In: *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* (Springer-Verlag, Berlin, p13-51, 2014).
- ⁴A. J. Nozic, O. I. MICIC, *MRS Bulletin* **23**, 24 (1998).
- ⁵L. Li, H. Qian, N. Fang, and J. Ren, *J. Lumin.* **116**, 59 (2006).
- ⁶D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licínio, M. Valadares, L. A. Cury, M. A. Schiavon, J. L. A. Alves, *J. Chem. Phys.* **131**, 084712 (2009).
- ⁷A. Eychmüller, A. L. Rogach, *Pure Appl. Chem* **72**, 179 (2000).
- ⁸A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14628 (2007).
- ⁹E. Tomaszewska, K. Soliwoda, K. Kadziola, B. Tkacz-Szczesna, G. Celichowski, M. Cichomski, W. Szmaja, J. Grobelny, *J. Nanomaterials*. **2013**, 1 (2013).

CAPÍTULO 2 - NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES COLOIDAIS: O PROBLEMA DE DETERMINAÇÃO DO “BANDGAP” E DA CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS.

2.1. INTRODUÇÃO

Motivados pelas primeiras observações experimentais de propriedades ópticas dependentes do tamanho em matrizes vítreas contendo nano-inclusões de materiais semicondutores^{1,2}, Efros e Efros conduziram investigações teóricas pioneiras sobre os efeitos de confinamento quântico em nanocristais semicondutores esféricos³. Utilizando a aproximação de massa efetiva para os portadores de carga confinados, o coeficiente de absorção óptica interbandas foi calculado em dois casos limite, dependendo da razão entre o raio do nanocristal (R) e o raio de Bohr efetivo do par elétron-buraco (a_B): o limite de confinamento forte ($R/a_B \ll 1$, regime de confinamento de partículas individuais) e o limite de confinamento fraco ($R/a_B \gg 1$, regime de confinamento do éxciton). Um regime de confinamento intermediário também foi introduzido para $a_h \ll R \ll a_e$ (a_h e a_e são os raios de Bohr do buraco e do elétron, respectivamente). Expressões para a energia associada à primeira transição excitônica foram obtidas para cada caso de modo que o “bandgap” de uma nanopartícula semicondutora com relação ao seu valor correspondente no material “bulk” pode ser estimado pela primeira vez, permitindo uma análise quantitativa do chamado alargamento do “gap” de energia devido ao efeito de quantização de tamanhos.

Desde a contribuição original de Efros e Efros³, vários modelos têm sido propostos com o objetivo de compreender o “bandgap” dependente do tamanho de estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade, especialmente no limite de partículas muito pequenas, situadas no regime de confinamento forte ($R/a_B \ll 1$). Contudo, o desenvolvimento de um modelo teórico analítico adequado para previsões quantitativas ainda é um problema apenas parcialmente resolvido.

Um dos modelos teóricos mais utilizados, que fornece uma relação analítica bastante simples entre o “bandgap” de um nanocristal e o seu tamanho, é o modelo de Brus⁴⁻⁶. Na sua forma mais comumente conhecida, a equação de Brus resulta de um modelo de massa efetiva para partículas esféricas pequenas, em uma situação caracterizada por forte quantização dos movimentos individuais dos portadores de carga confinados. Indo além do tratamento original de Efros e Efros³ para o regime de confinamento forte, efeitos de interação Coulombiana entre elétron e buraco foram incluídos por meio de teoria de perturbação de primeira ordem.

Efeitos de confinamento quântico sobre potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e potenciais de oxirredução foram, então, analisados detalhadamente no contexto do modelo de Brus. O “blue shift” do espectro de absorção óptica foi também obtido em concordância razoável com dados experimentais para “clusters” grandes⁷. Contudo, observações experimentais realizadas extensivamente revelaram que em sistemas compostos por nanocristais extremamente pequenos (R tão pequeno quanto 1-2 nm), próximo do chamado limite do regime de confinamento forte, o alargamento observado do “bandgap” com relação ao “bulk” é muito menor do que as previsões teóricas⁸⁻¹⁰.

Conseqüentemente, na faixa de tamanhos correspondente ao regime de confinamento forte, a equação de Brus falha em ajustar as curvas de calibração empíricas do tipo “bandgap *versus* tamanho do nanocristal” publicadas por vários grupos de pesquisa, combinando dados experimentais para diferentes materiais¹¹⁻¹⁴. No caso específico das distribuições de tamanhos analisadas na referência¹⁴ para várias amostras de nanocristais de ZnO, o tamanho obtido a partir da equação de Brus juntamente com medidas de absorção óptica supera o máximo do correspondente histograma de microscopia eletrônica de transmissão em até 25%. Tal discrepância tem sido atribuída, principalmente, à utilização de um modelo de barreiras de potencial infinitas para simular o nanocristal, o que constitui a suposição básica para os resultados principais de Efros e Efros³, e Brus⁵.

Neste contexto, Kayanuma e Momiji¹⁵ realizaram cálculos variacionais para a energia do estado fundamental de um par elétron-buraco confinado em uma nano-esfera por barreiras de potencial finitas. Foi mostrado que o efeito de relaxação da condição de fronteira é bastante significativo e deve ser levado em consideração para que dados experimentais sejam analisados apropriadamente.

Outros pesquisadores¹⁶⁻¹⁸ adotaram um método mais refinado em que as energias do elétron e do buraco confinados em um poço de potencial esférico finito são estimadas numericamente resolvendo-se equações de auto-valores algébricas específicas. Nanda *et al.*¹⁶ e Pellegrini *et al.*¹⁷ investigaram sistematicamente a aplicação desta abordagem a nanocristais semicondutores embebidos em diferentes matrizes e as previsões do modelo mostraram-se quantitativamente precisas para semicondutores com “bandgap” largo.

Neste trabalho, uma nova relação analítica entre o “bandgap” de um nanocristal semicondutor esférico e o seu tamanho característico é apresentada como uma alternativa às

referidas abordagens numéricas e também à equação de Brus em uma faixa de tamanhos específica ($R/a_B \ll 1$), na qual esta fórmula assintótica falha em descrever observações experimentais (limite do confinamento forte). Correções relevantes para o estado fundamental do éxciton nestes sistemas quânticos confinados foram propostas com o objetivo de fornecer curvas realistas do tipo “bandgap do nanocristal *versus* raio”.

Através de uma análise espectroscópica simples baseada em medidas de absorção óptica e de fotoluminescência e aplicada a nanocristais coloidais de CdTe, curvas de distribuição de tamanhos foram estimadas e comparadas diretamente às obtidas de microscopia de força atômica (AFM), de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), bem como da utilização do modelo de Brus. A conversão dos dados de espectroscopia óptica em estimativas de distribuições de tamanhos foi analisada em termos das características específicas da equação proposta neste trabalho para o “bandgap” do nanocristal. Em comparação com o modelo tradicional de Brus, amplamente utilizado até então, foi observada uma melhoria considerável na concordância dos resultados teóricos com os provenientes de microscopia, tanto na estimativa da forma da distribuição de tamanhos quanto de seu valor mais provável, ambos determinados pelas características intrínsecas ao processo de preparação de cada amostra analisada.

2.2. TEORIA

2.2.1. “Bandgap” dependente do tamanho de nanocristais semicondutores coloidais

Do ponto de vista teórico, o problema fundamental na investigação das propriedades ópticas dos nanocristais semicondutores (pontos quânticos), como em todo sistema quântico, consiste em obter os espectros de energia dos portadores de carga confinados e as

funções de onda correspondentes, determinando os estados de elétrons, buracos, éxcitons e as forças de oscilador (“oscillator strength”) das transições.

As dimensões espaciais dos nanocristais são geralmente grandes se comparadas com a constante de rede do material semiconductor “bulk”. Portanto, é uma suposição inicial razoável considerar as estruturas de bandas desses sistemas mesoscópicos como apenas fracamente modificadas em relação ao correspondente material “bulk”. Esta é a aproximação da função envelope e supõe que apenas a parte envelope da função de onda é modificada pela existência de um potencial de confinamento¹⁹. É importante observar que tal aproximação também tem se mostrado capaz de descrever de forma satisfatória as propriedades ópticas de nanocristais ultrapequenos, com tamanhos maiores, porém da mesma ordem de grandeza da constante de rede do correspondente material “bulk”¹⁶⁻¹⁸.

Para os estados na vizinhança da borda de absorção fundamental, geralmente utiliza-se a aproximação de massa efetiva para a função envelope dos portadores de carga confinados, elétrons e buracos. Assim, em vez de ondas planas como no “bulk”, a função envelope é a função de onda de uma partícula, caracterizada por sua massa efetiva escalar, e confinada em um poço de potencial tridimensional apropriado²⁰.

Numa situação em que i) as propriedades eletrônicas do material semiconductor são obtidas a partir de um modelo de duas bandas de energia parabólicas e isotrópicas e ii) a diferença entre os “gaps” de energia do material do nanocristal e do seu meio vizinho possa ser aproximada por barreiras de potencial infinitamente altas, soluções analíticas para o “bandgap” (energia necessária para a criação de um par elétron-buraco) de um único nanocristal esférico são possíveis. No entanto, tais simplificações mostram-se bastante restritivas para uma descrição quantitativa de sistemas realistas de nanocristais

semicondutores, sobretudo quando se consideram tamanhos muito reduzidos, como será mostrado ao longo deste trabalho.

A seguir, é apresentado um formalismo para o cálculo do “bandgap” de nanocristais semicondutores coloidais partindo-se da proposição da forma exata da função envelope dos portadores de carga submetidos a potenciais de confinamento individuais finitos. Em seguida, relevantes contribuições energéticas ao “bandgap” efetivo do nanocristal serão incluídas perturbativamente a fim de se tratar de forma precisa o chamado limite do regime de confinamento forte ($R/a_B \ll 1$).

A equação radial de Schrödinger para uma partícula com massa efetiva m e energia E confinada em uma região esférica de raio R e sujeita ao potencial centro-simétrico finito

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ V, & r \geq R \end{cases} \text{ é dada por:}$$

$$\frac{d^2 R_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{nl}(r)}{dr} + \left[\alpha_{nl}^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl}(r) = 0, \text{ para } r < R, \quad (2.1)$$

$$\frac{d^2 R_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{nl}(r)}{dr} + \left[-\beta_{nl}^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl}(r) = 0, \text{ para } r \geq R \quad (2.2)$$

Nas equações acima, definimos $\alpha_{nl}^2 = \frac{2mR^2}{\hbar^2} E$, $\beta_{nl}^2 = \frac{2mR^2}{\hbar^2} (V - E)$, de modo que $\alpha_{nl}^2 + \beta_{nl}^2 = \frac{2mR^2}{\hbar^2} V = v^2$. Assim, os parâmetros α_{nl} e β_{nl} , que identificam os níveis de energia caracterizados pelos números quânticos $n = 1, 2, 3 \dots$ e $l = 0, 1, 2 \dots$, estão conectados pelo parâmetro $v = \left(\frac{V}{\hbar^2/2mR^2} \right)^{1/2}$. As soluções das Eqs. (2.1) e (2.2) são dadas em termos das funções de Bessel $J_{l+1/2}$ e das funções modificadas de Bessel $K_{l+1/2}$, que são finitas em $r = 0$, tendem a 0 em $r \rightarrow \infty$ e apresentam uma derivada contínua em $r = R$:

$$R_{nl}(r) = \frac{A}{\sqrt{r}} J_{l+1/2} \left(\alpha_{nl} \frac{r}{R} \right), \text{ para } r < R. \quad (2.3)$$

$$R_{nl}(r) = \frac{B}{\sqrt{r}} K_{l+1/2} \left(\beta_{nl} \frac{r}{R} \right), \text{ para } r \geq R. \quad (2.4)$$

Da condição de continuidade da função de onda em $r = R$, decorre a seguinte relação entre as constantes de normalização A e B : $B = A \frac{J_{l+1/2}(\alpha)}{K_{l+1/2}(\beta)}$. A determinação dos níveis de energia α_{nl} e β_{nl} é possível através das soluções da equação transcendente que resulta da condição de continuidade da derivada de primeira ordem de $R_{nl}(r)$ em $r = R$ e também do uso das expressões $J'_\nu(x) = J_{\nu-1}(x) - \frac{\nu}{x} J_\nu(x)$ e $K'_\nu(x) = -K_{\nu-1}(x) - \frac{\nu}{x} K_\nu(x)$ para as derivadas das funções de Bessel:

$$\alpha_{nl} \frac{J_{l-1/2}(\alpha_{nl})}{J_{l+1/2}(\alpha_{nl})} = -\beta_{nl} \frac{K_{l-1/2}(\beta_{nl})}{K_{l+1/2}(\beta_{nl})}. \quad (2.5)$$

Especificamente para o estado fundamental $(n, l) = (1, 0)$, é mais simples utilizar as formas explícitas das funções $J_{1/2}$ e $K_{1/2}$ diretamente nas Eqs. (2.3) e (2.4), ou seja, $J_{1/2}(x) = (2/\pi x)^{1/2} \text{sen}(x)$ e $K_{1/2}(x) = (\pi/2x)^{1/2} e^{-x}$. Assim, a seguinte equação transcendente é obtida:

$$\tan(\alpha_{10}) = -\beta_{10}^{-1} \times \alpha_{10}, \quad (2.6)$$

que, por sua vez, pode ser reescrita apenas em termos dos parâmetros de interesse α_{10} e v por meio da relação $\beta_{10}^2 = v^2 - \alpha_{10}^2$.

De fato, α_{10} representa o estado fundamental de uma partícula confinada em um poço de potencial esfericamente simétrico e finito. A grandeza adimensional $v = v(m, V, R) = \left(\frac{V}{\hbar^2/2mR^2} \right)^{1/2}$, previamente definida, relaciona a altura da barreira de

potencial V e a extensão do confinamento R para uma partícula (portador de carga) caracterizada por um valor específico de massa efetiva m . O limite teórico do potencial infinito é atingido quando $v(m, V, R) \rightarrow \infty$. Assim, a Eq. (2.6) torna-se:

$$\text{sen}(\alpha_{10}) = v(m, V, R)^{-1} \times \alpha_{10}. \quad (2.7)$$

Uma vez que α_{10} tenha sido determinado a partir das soluções da equação acima, a função envelope exata para este estado confinado pode ser recuperada a partir da Eq. (2.3) multiplicando-se a função de onda radial $R_{nl}(r) = R_{10}(r)$ pela componente angular representada pelo harmônico esférico $Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. A forma explícita dessa função, denotada por $\phi_{v_i}(r_i)$, é apresentada abaixo:

$$\phi_{v_i}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{\alpha_{10} j_1(\alpha_{10})} \frac{\text{sen}\left[\frac{\alpha_{10}}{R} r_i\right]}{r_i} = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{\pi f(v_i) j_1[\pi f(v_i)]} \frac{\text{sen}\left[\frac{\pi f(v_i)}{R} r_i\right]}{r_i}, \quad (2.8)$$

onde r_i passa a representar a coordenada radial dos portadores de carga ($i = e$ para o elétron e $i = h$ para o buraco) e $j_1(\alpha_{10}) = j_1[\pi f(v_i)] = \frac{\text{sen}[\pi f(v_i)]}{[\pi f(v_i)]^2} - \frac{\cos[\pi f(v_i)]}{\pi f(v_i)}$ é uma função esférica de Bessel de ordem 1 e argumento $\alpha_{10} = \pi f(v_i)$.

É importante observar que, com base na Eq. (2.7), os níveis de energia α_{10} na Eq. (2.8) foram escritos convenientemente como uma função do parâmetro $v_i = v_i(m_i, V, R) = \left(\frac{V}{\hbar^2/2m_i R^2}\right)^{1/2}$, representada por $f(v_i)$, de modo que no limite $v_i \rightarrow \infty$, $f(v_i) \rightarrow 1$ e, portanto, $\alpha_{10} = \pi f(v_i) \rightarrow \pi$, que é exatamente o resultado esperado para um sistema descrito por barreiras de potencial infinitas. O parâmetro de confinamento finito adimensional, v_i , é o mesmo definido anteriormente e o índice i foi usado apenas para identificar o portador de carga com massa efetiva m_i .

Com base em estudos numéricos de soluções de equações transcendentais para a obtenção dos níveis de energia em estruturas de baixa dimensionalidade²¹, verificou-se que a seguinte expressão analítica para $\pi f(v_i)$ reproduz de forma satisfatória os valores numéricos

$$\text{de } \alpha_{10} \text{ obtidos da equação transcendente característica (Eq.(2.7)): } \pi f(v_i) = \pi \left[1 + \frac{1}{v_i} + \frac{\left(\frac{\pi}{2}-1\right)^2}{v_i(v_i-1)} \right]^{-1}.$$

Na Figura 2.1, a função $\pi f(v_i)$ assim definida representa de forma precisa o conjunto de pontos α_{10} calculados numericamente para diversos valores do parâmetro v_i via Eq. (2.7). Estas considerações serão utilizadas a seguir para propor uma expressão analítica para o “bandgap” de um nanocristal semiconductor esférico que leve em conta não apenas potenciais de confinamento finitos para os portadores de carga como também características específicas do meio em que o nanocristal foi produzido. Isto é particularmente útil na descrição de sistemas coloidais, como será mostrado adiante.

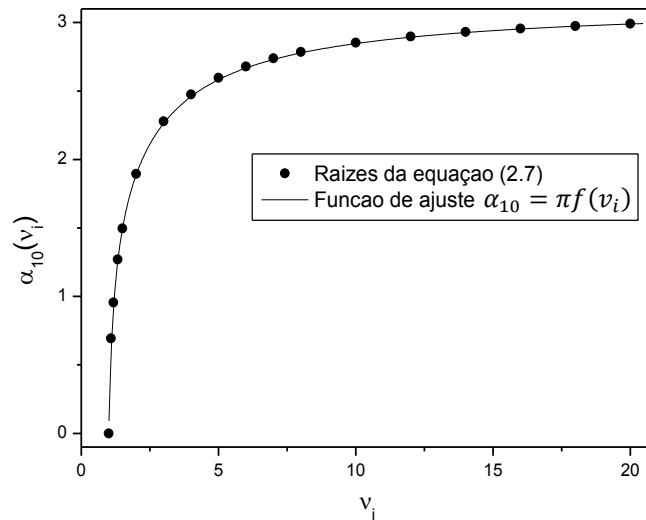


Figura 2.1. Os pontos representam as raízes $\alpha_{10}(v_i)$ da equação transcendente característica (Eq. (2.7)) calculadas numericamente para diversos valores do parâmetro v_i . A curva contínua corresponde à função de ajuste proposta: $\alpha_{10} = \pi f(v_i)$.

Supondo que os movimentos individuais do elétron e do buraco sejam fortemente quantizados em todas as direções espaciais, em concordância com o regime de nanocristais suficientemente pequenos ($R/a_B \ll 1$), a função de onda para o estado fundamental do éxciton $\psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h)$ pode ser fatorada em um produto simples de funções de onda de partícula única do tipo 1S, denotadas por $\phi_{v_i}(r_i)$ [Eq. (2.8)], de modo que $\psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h) \cong \phi_{v_e}(r_e) \times \phi_{v_h}(r_h)$. A energia associada à primeira transição excitônica ou, equivalentemente, o “bandgap” de um nanocristal semiconductor [$E_g(R)$] relativo ao valor correspondente para o “bulk” (E_g^{bulk}) torna-se:

$$E_g(R) = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \left[\frac{\pi}{1 + \frac{1}{v_e} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_e(v_e-1)}} \right]^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h R^2} \left[\frac{\pi}{1 + \frac{1}{v_h} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_h(v_h-1)}} \right]^2 + \Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon_s) + \Delta E_{\text{pol}}(R, v_e, v_h, \varepsilon), \quad (2.9)$$

em que o segundo e terceiro termos correspondem às energias de confinamento do elétron e do buraco em um poço de potencial esférico finito, respectivamente. O quarto termo é devido à interação Coulombiana blindada entre elétron e buraco. Ele depende explicitamente do raio do nanocristal (R), dos parâmetros de confinamento finito dos portadores de carga (v_e, v_h) e da constante dielétrica do material semiconductor que constitui o nanocristal (ε_s). Tratando a interação Coulombiana como uma perturbação de primeira ordem da contribuição dominante da energia cinética para raios pequenos e utilizando o teorema de adição dos polinômios de Legendre para o termo $\frac{1}{|\vec{x}_e - \vec{x}_h|}$, obtemos:

$$\Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon_s) \cong \left\langle \psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h) \left| -\frac{e^2}{\varepsilon_s |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right| \psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h) \right\rangle = -\frac{e^2}{\varepsilon_s} (I_1 + I_2), \quad (2.10)$$

em que

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{r_h} \left(\frac{r_e}{r_h} \right)^n \Theta(r_h - r_e) + \frac{1}{r_e} \left(\frac{r_h}{r_e} \right)^n \Theta(r_e - r_h) \right]. \quad (2.11)$$

$$I_1 = \int d^3 r_h |\phi_{v_h}(r_h)|^2 \int dr_e r_e^2 |\phi_{v_e}(r_e)|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r_h} \left(\frac{r_e}{r_h} \right)^n \Theta(r_h - r_e) \int d\Omega_e P_n(\cos\gamma). \quad (2.12)$$

$$I_2 = \int d^3 r_e |\phi_{v_e}(r_e)|^2 \int dr_h r_h^2 |\phi_{v_h}(r_h)|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r_e} \left(\frac{r_h}{r_e} \right)^n \Theta(r_e - r_h) \int d\Omega_h P_n(\cos\gamma). \quad (2.13)$$

Nas Eqs. (2.11), (2.12) e (2.13), Θ é a função de *Heaviside* usual (função degrau unitária), P_n é o polinômio de Legendre de ordem n e γ é o ângulo entre os vetores posição \vec{r}_e e \vec{r}_h . A integral de $P_n(\cos\gamma)$ com relação ao elemento de ângulo sólido $d\Omega_i$ do elétron ($i = e$) ou do buraco ($i = h$) se anula para todo $n \neq 0$: $\int d\Omega_i P_n(\cos\gamma) = 4\pi\delta_{n,0}$. Este resultado pode ser verificado utilizando-se a expansão em harmônicos esféricos $P_n(\cos\gamma) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n Y_n^{m*}(\Omega_e) Y_n^m(\Omega_h)$ e a identidade $\int d\Omega_i Y_n^{m*}(\Omega_i) = \sqrt{4\pi}\delta_{n,0}\delta_{m,0}$, obtida da relação de ortonormalidade para $Y_n^m(\Omega_i)$.

Além disso, a subsequente integração sobre a função de *Heaviside* $\Theta(r_i - r_j)$ é realizada por meio da identidade $\int_0^\infty \Theta(r_i - r_j) g(r_j) dr_j = \int_0^{r_i} g(r_j) dr_j$, em que os subscritos i e j são usados aqui para representar diferentes portadores de carga e suas correspondentes coordenadas radiais, e $g(r_j)$ é uma função geral da coordenada r_j . Todas estas considerações levam a seguinte expressão para a energia de interação Coulombiana [Eq. (2.10)]:

$$\Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon_s) \cong -\frac{e^2}{\varepsilon_s R} \times \left(\frac{2\pi^{-\frac{5}{2}} f(v_h)^{-1} f(v_e)^{-\frac{3}{2}}}{j_1[\pi f(v_e)] j_1[\pi f(v_h)]} \right)^2 \times \left\{ -\frac{1}{4} \text{Si}[2\pi f(v_e)] - \frac{1}{8} \text{Si}[2\pi(f(v_h) - f(v_e))] + \frac{1}{8} \text{Si}[2\pi(f(v_h) + f(v_e))] + \frac{1}{2} \frac{f(v_e)}{f(v_h)} [\pi f(v_h) - \cos(\pi f(v_h)) \text{sen}(\pi f(v_h))] \right\} \quad (2.14)$$

A expressão entre chaves é escrita em termos da função seno integral $\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\text{sen}(t)}{t} dt$, que pode ser avaliada numericamente.

O último termo na Eq. (2.9), $\Delta E_{\text{pol}}(R, v_e, v_h, \varepsilon)$, é a energia de polarização superficial, que se origina da diferença existente entre as constantes dielétricas do material semiconductor que constitui o nanocristal (ε_s) e do seu meio vizinho (ε_m). Como uma consequência desse “descasamento” dielétrico, a energia de interação Coulombiana efetiva entre o elétron e o buraco em um nanocristal semiconductor esférico embebido em um outro meio dielétrico infinito exhibe um termo adicional $V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ causado pelas cargas superficiais induzidas na esfera^{22,23}: $V_{\text{efetivo}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon_s |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$.

Partindo de considerações de eletrostática clássica, Brus propôs um potencial de polarização para uma esfera dielétrica no campo de uma carga pontual interna em termos da solução geral da equação de Laplace para um sistema com simetria rotacional e com condições de contorno adequadas à superfície de separação dos dois meios dielétricos⁴. Para um sistema composto por um par elétron-buraco, tal potencial [$V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$] foi expresso como a soma das energias de auto-polarização do elétron e do buraco [$V_s(\vec{r}_i)$], resultantes da interação dos portadores com suas próprias cargas induzidas, e de um termo de polarização mútua, resultante da interação de um portador com a carga induzida pelo outro [$V_M(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$]^{5,6}. Assim,

$$\begin{aligned} V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) &= V_s(\vec{r}_e) + V_s(\vec{r}_h) + V_M(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_e}{R}\right)^{2n} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_h}{R}\right)^{2n} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{R} \left(\frac{r_e r_h}{R^2}\right)^n P_n(\cos\gamma), \end{aligned} \quad (2.15)$$

em que α_n é definido por $\alpha_n \equiv \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{\varepsilon_s(n\varepsilon+n+1)}$, e $\varepsilon = \varepsilon_s/\varepsilon_m$ é a constante dielétrica relativa (ε_s e ε_m são tipicamente apresentados em unidades de ε_0 , a permissividade do vácuo). As considerações envolvidas na proposição do potencial de polarização na forma da Eq. (2.15) estão descritas no Apêndice A.

Assumindo potenciais de confinamento infinitamente elevados, as correções dielétricas [Eq. (2.15)] sobre as energias excitônicas em nanocristais esféricos quase se cancelam e são fortemente reduzidas (nesta situação, as contribuições de $V_s(\vec{r}_e) + V_s(\vec{r}_h)$ e $V_M(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ para a energia potencial total do sistema elétron-buraco têm valores absolutos próximos e sinais opostos). Até onde sabemos, o efeito combinado de barreiras de potencial finitas e de descasamento dielétrico nas propriedades ópticas e eletrônicas de nanocristais semicondutores foi investigado em poucos trabalhos²⁴⁻²⁶. Em uma publicação recente²⁶, a correção dielétrica para a geometria cúbica e os auto-estados do correspondente poço finito foram computados para nanocristais de CdTe considerando diferentes valores de descasamento dielétrico e de altura da barreira de potencial.

No presente trabalho, com o objetivo de incluir tanto as correções dielétricas como também os potenciais de confinamento finitos em nano-sistemas esféricamente simétricos, os valores médios das energias de auto-polarização e do termo de polarização mútua no potencial de Brus [Eq. (2.15)] foram recalculados com a função de onda proposta para o estado fundamental do éxciton, $\psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h)$, em um nanocristal semiconductor esférico com barreiras de potencial finitas.

Para tanto, explicitando a contribuição do termo $n = 0$ em cada um dos somatórios da Eq. (2.15), é possível reescrever $V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ da seguinte forma:

$$V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \left[\frac{e^2 \alpha_0}{2R} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_e}{R} \right)^{2n} \right] + \left[\frac{e^2 \alpha_0}{2R} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_h}{R} \right)^{2n} \right] - \left[\frac{e^2 \alpha_0}{R} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{R} \left(\frac{r_e r_h}{R^2} \right)^n P_n(\cos \gamma) \right]. \quad (2.16)$$

Ou, equivalentemente,

$$V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_e}{R} \right)^{2n} \right] + \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_h}{R} \right)^{2n} \right] - \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{R} \left(\frac{r_e r_h}{R^2} \right)^n P_n(\cos \gamma) \right]. \quad (2.17)$$

Assim, a variação de energia ΔE_{pol} devido ao descasamento dielétrico entre o material do nanocristal e o meio em que ele se encontra embebido é obtida do valor médio do potencial de polarização (2.17), a partir da função de onda $\psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h) = \phi_{v_e}(r_e) \times \phi_{v_h}(r_h)$ [Eq.(2.8)]:

$$\Delta E_{\text{pol}}(R, v_e, v_h, \varepsilon) \cong \langle \psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h) | V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) | \psi_{v_e, v_h}(r_e, r_h) \rangle = I_1 + I_2 - I_3, \quad (2.18)$$

em que

$$I_1 = \int d^3 r_h |\phi_{v_h}(r_h)|^2 \int d^3 r_e |\phi_{v_e}(r_e)|^2 \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_e}{R} \right)^{2n} \right]. \quad (2.19)$$

$$I_2 = \int d^3 r_h |\phi_{v_h}(r_h)|^2 \int d^3 r_e |\phi_{v_e}(r_e)|^2 \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{r_h}{R} \right)^{2n} \right]. \quad (2.20)$$

$$I_3 = \int d^3 r_h |\phi_{v_h}(r_h)|^2 \int d^3 r_e |\phi_{v_e}(r_e)|^2 \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{R} \left(\frac{r_e r_h}{R^2} \right)^n P_n(\cos \gamma) \right]. \quad (2.21)$$

A expressão final para $\Delta E_{\text{pol}}(R, v_e, v_h, \varepsilon)$ é apresentada abaixo e utiliza novamente o resultado de que a integral angular do polinômio de Legendre de ordem n se anula para qualquer $n \neq 0$:

$$\Delta E_{pol}(R, v_e, v_h, \varepsilon) = -\frac{e^2}{\varepsilon_s R} \times \left\{ \frac{1}{\pi^2 f(v_e) f(v_h) j_1[\pi f(v_e)] j_1[\pi f(v_h)]} \right\}^2 \times \left\{ \left(1 - \frac{\text{sen}[2\pi f(v_e)]}{2\pi f(v_e)} \right) g(\varepsilon, v_h) + \left(1 - \frac{\text{sen}[2\pi f(v_h)]}{2\pi f(v_h)} \right) g(\varepsilon, v_e) \right\} \quad (2.22)$$

$$\text{em que } g(\varepsilon, v_i) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{(n\varepsilon+n+1)} \int_0^1 dx x^{2n} \text{sen}^2[\pi f(v_i)x].$$

Uma vez que $\Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon_s)$ e $\Delta E_{pol}(R, v_e, v_h, \varepsilon)$ tenham sido determinados através das Eqs. (2.14) e (2.22), respectivamente, o “bandgap” $E_g(R)$ de um nanocristal semiconductor com relação ao seu valor correspondente no “bulk” E_g^{bulk} pode ser calculado por meio da Eq. (2.9). Para um dado sistema, de acordo com Pellegrini¹⁷ e Nanda¹⁶, a altura da barreira V presente na definição dos parâmetros de confinamento v_e e v_h pode ser aproximada pela diferença entre os “bandgaps” do material semiconductor e do meio vizinho E_g^{medium} , de modo que $V = [E_g^{\text{medium}} - E_g^{\text{bulk}}]/2$. Os potenciais de confinamento do elétron e do buraco são considerados idênticos.

Neste ponto, é importante ressaltar que no limite de potenciais de confinamento infinitos ($v_{e,h} \rightarrow \infty$ and $f(v_{e,h}) \rightarrow 1$), Eqs. (2.14) e (2.22) retornam $\Delta E_{e-h} \rightarrow -\frac{4}{\pi} \left\{ -\frac{1}{4} \text{Si}(2\pi) + \frac{1}{8} \text{Si}(4\pi) + \frac{\pi}{2} \right\} \frac{e^2}{\varepsilon_s R} = -1,786 \frac{e^2}{\varepsilon_s R}$ e $\Delta E_{pol} \rightarrow -\frac{2e^2}{\varepsilon_s R} g(\varepsilon, v_i \rightarrow \infty)$, respectivamente. Neste limite, as energias de confinamento (segundo e terceiro termos na Eq. (2.9)) exibem uma dependência quadrática com o inverso do raio do nanocristal. Portanto, o resultado principal do bem conhecido modelo de Brus⁵ é recuperado a partir da forma assintótica da Eq. (2.9):

$$E_g \cong E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\varepsilon_s R} + \beta \frac{e^2}{\varepsilon_s R}, \quad (2.23)$$

em que $\beta = -2g(\varepsilon, v_i \rightarrow \infty) = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{(n\varepsilon+n+1)} \int_0^1 dx x^{2n} \text{sen}^2(\pi x)$ e μ é a massa reduzida do par elétron-buraco. Como efeitos dielétricos parecem estar quase totalmente suprimidos nos modelos que envolvem barreiras de potencial infinitas e confinamento quântico perfeito dos portadores de carga, a Eq. (2.23) é comumente apresentada sem o termo correspondente à energia de polarização ($\beta = 0$). No Apêndice A, os argumentos que levaram à proposição da equação de Brus [Eq. (2.23)] são discutidos em detalhes.

2.2.2. Determinação da distribuição de tamanhos de nanocristais semicondutores coloidais

Em sistemas reais, independentemente do método de síntese adotado, deve-se levar em consideração que sempre existe uma distribuição de tamanhos de nanocristais $P(R)$ em torno de um certo valor médio. Neste contexto, abordagens de química de coloides bem estabelecidas, combinadas com técnicas de pós-preparação como a precipitação seletiva de tamanhos, têm sido capazes de produzir nanocristais de alta qualidade com dispersões de tamanhos tão estreitas quanto 5%^{27,28}.

Como o “bandgap” de um único nanocristal semicondutor depende fortemente do seu tamanho [veja Eqs. (2.9) e (2.23)], uma certa distribuição de tamanhos leva, necessariamente, a uma distribuição de “bandgaps” e introduz um alargamento não homogêneo das ressonâncias originalmente discretas nos espectros ópticos observados. Considerando especificamente o efeito da não uniformidade de tamanhos sobre espectros de fotoluminescência, a intensidade de emissão do “ensemble” de nanocristais semicondutores (em uma escala de comprimentos de onda λ) pode ser simulada por^{14, 29-31}

$$\overline{I_{PL}}(\lambda) = \int_0^{\infty} N_c(R) \alpha_{ABS}^{(R)}(\lambda_{exc}) I_{PL}^{(R)}(\lambda) P(R) dR, \quad (2.24)$$

em que $N_c(R)$ é o número de portadores de carga disponíveis para participar das transições ópticas, aqui escrito como uma função do tamanho do nanocristal; $\alpha_{ABS}^{(R)}(\lambda_{exc})$ e $I_{PL}^{(R)}(\lambda)$ são o coeficiente de absorção óptica linear no comprimento de onda de excitação λ_{exc} e a intensidade de emissão de um único nanocristal com raio R , respectivamente; $P(R)$ é a função de distribuição de probabilidades dos raios.

Supondo que $P(R)$ possa ser representado tanto por uma distribuição normal ou log-normal, a Eq. (2.24) tem sido capaz de se ajustar de forma satisfatória a dados de fotoluminescência experimentais, especialmente para “nanoclusters” de silício com tamanhos situados no intervalo de 2 a 8 nm^{29,30}.

Como N_c acompanha o volume V do nanocristal (o número de portadores aumenta com o tamanho) e α é determinado pela força de oscilador total interbandas por unidade de volume $\frac{f_{osc}(R)}{V}$, a Eq. (2.24) pode ser aproximada por:

$$\overline{I_{PL}}(\lambda) \cong \int_0^\infty f_{osc}(R) I_{PL}^{(R)}(\lambda) P(R) dR = f_{osc}(R) P(R) \frac{1}{\lambda'(R)} \int I_{PL}^{(R)}(\lambda) d\lambda . \quad (2.25)$$

Na Eq. (2.25), o “lineshape” de fluorescência para um raio fixo, $I_{PL}^{(R)}(\lambda)$, relaciona as distribuições $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ e $P(R)$ cujas abcissas estão conectadas pela curva de calibração $\lambda = \lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$. h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e $E_g(R)$ é o “bandgap” do nanocristal escrito explicitamente como uma função única do raio R , para um dado conjunto de parâmetros descritivos $P = \{V, m_i, \varepsilon, \varepsilon_s, E_g^{bulk}\}$, como estabelecido nas Eqs. (2.9) e (2.23). Partindo da relação $\lambda = \lambda(R)$ assim definida, pode-se fazer a seguinte mudança na variável de integração, $dR = \frac{1}{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial R}\right)_P} d\lambda = \frac{1}{\lambda'(R)} d\lambda$, restando apenas a integral sobre $I_{PL}^{(R)}(\lambda)$ para ser avaliada. Considerando um “lineshape” espectral normalizado

(tipicamente, um perfil Gaussiano), $\int I_{PL}^{(R)}(\lambda)d\lambda = 1$, a intensidade de emissão $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ determinada experimentalmente pode ser convertida em uma curva de distribuição de tamanhos $P(R)$ através da relação:

$$P(R) \cong \frac{1}{f_{osc}(R)} \left[\frac{d\lambda}{dR} \times \overline{I_{PL}}(\lambda) \right]_{\lambda=\frac{hc}{E_g(R)}} \cong \frac{1}{V} \left[\frac{d\lambda}{dR} \times \overline{I_{PL}}(\lambda) \right]_{\lambda=\frac{hc}{E_g(R)}} . \quad (2.26)$$

Na Eq. (2.26), a força de oscilador total interbandas, $f_{osc}(R)$, é obtida levando-se em conta as contribuições de todos os estados excitônicos opticamente permitidos. Como discutido nas referências 12 e 32, a magnitude de $f_{osc}(R)$ é determinada pelo elemento de matriz do momento de dipolo elétrico total p_{cv} entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, e também pelo número de células unitárias contidas no nanocristal. Como p_{cv} é definido em termos das funções de onda de Bloch do material “bulk” e, portanto, depende da rede cristalina e da composição do material semiconductor mas não do tamanho do nanocristal, espera-se que $f_{osc}(R)$ varie linearmente com o volume V do nanocristal.

É importante ressaltar que para nanocristais pequenos, caracterizados por efeitos de confinamento quântico significativos, e em temperaturas relativamente baixas, o primeiro autoestado excitado está situado em energias muito mais elevadas do que a energia térmica $k_B T$. Assim, as forças de oscilador de todos $\left(\frac{R}{a_B}\right)^3$ níveis estão concentradas principalmente no estado fundamental do exciton^{33,34} de modo que $f_{osc}(R)$ total é essencialmente determinado por $f_1(R)$. Nesta situação, a contribuição dominante para a fotoluminescência é proveniente da recombinação radiativa de éxcitons confinados no estado fundamental e, assim, o alargamento térmico (< 50 meV a temperatura ambiente) é considerado desprezível em comparação com as larguras espectrais observadas³⁴. Como consequência,

fótons emitidos em uma dada energia originam-se basicamente de nanocristais cujo estado fundamental corresponde àquela energia.

Portanto, de acordo com a Eq. (2.26), para um dado espectro de fotoluminescência

experimental, $\frac{I_{PL}\left(\lambda=\frac{hc}{E_g(R)}\right)}{V}$ representa aproximadamente a fração volumétrica de nanocristais com “bandgap” $E_g(R)$ que é convertida em uma estimativa de curva de distribuição de tamanhos $P(R)$ através do fator $\left[\frac{d\lambda}{dR}\right]_{\lambda=\frac{hc}{E_g(R)}}$.

Alternativamente, a distribuição de tamanhos também pode ser obtida da análise do alargamento não homogêneo observado no espectro de absorção óptica de nanocristais semicondutores. A forma do espectro na vizinhança da borda de absorção fundamental (“absorption edge”) em um semicondutor “bulk” é determinada pela natureza da transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. Quando o tamanho do sistema torna-se menor do que o raio de Bohr do éxciton, efeitos de confinamento quântico levam a um alargamento do “bandgap” e resultam em um deslocamento para o azul (“blue shift”) na região do limiar de absorção (“absorption onset”). Assim, o espectro de absorção óptica de um “ensemble” de nanocristais com uma distribuição de tamanhos arbitrária é influenciado tanto pela transição eletrônica como também pela distribuição de “bandgaps” no sistema.

Para suspensões suficientemente diluídas, Pesika *et al.*^{35,36} propuseram que o espectro de absorção ou simplesmente a absorbância $A(\lambda)$, em qualquer comprimento de onda λ , está relacionada ao volume total de partículas com raios maiores ou iguais ao tamanho correspondente ao comprimento de onda do limiar de absorção por meio de:

$$A(R)_{onset} \propto - \int \frac{4}{3} \pi R^3 P(R) dR, \text{ com } R \geq R(\lambda_{onset}). \quad (2.27)$$

A distribuição de tamanhos $P(R)$ pode então ser estimada tomando-se a derivada de $A(R)$ com relação ao raio do nanocristal e observando que em $R \rightarrow \infty$, $P(R) = 0$. Assim,

$$P(R) \cong -\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{dA(R)_{onset}}{dR} = -\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \left[\frac{dA(R)_{onset}}{d\lambda} \times \frac{d\lambda}{dR} \right]_{\lambda=\frac{hc}{Eg(R)}}. \quad (2.28)$$

Ao contrário da Eq. (2.26), que permite obter $P(R)$ a partir do conjunto completo de dados experimentais de fotoluminescência, a Eq. (2.28) envolve a análise de uma região específica do espectro de absorção óptica em que a contribuição do pico correspondente à primeira transição excitônica é extraída e analisada separadamente. A determinação dessa região de interesse bem como a identificação do comprimento de onda do limiar de absorção são apresentadas na Seção 2.4.

Utilizando a equação proposta para o “bandgap” [Eq. (2.9)], os resultados provenientes da Eq. (2.28) serão comparados aos obtidos do modelo de cálculo de distribuições de tamanhos a partir de espectros de fotoluminescência [Eq. (2.26)]. Como será mostrado na Seção 2.4, nossa expressão analítica para o “bandgap” do nanocristal pode ser usada para melhorar drasticamente as previsões de distribuições de tamanhos resultantes do tradicional modelo de Brus [Eq. (2.23)], possibilitando uma comparação direta com dados experimentais.

Ambos os modelos apresentados para a determinação do “bandgap” (Seção 2.2.1) e da distribuição de tamanhos (Seção 2.2.2) foram implementados em linguagem MapleTM.

2.3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.3.1. Preparação de nanocristais coloidais de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico

Os nanocristais foram sintetizados utilizando-se a abordagem de química de coloides na qual partículas crescem em uma mistura reacional contendo precursores químicos e solventes apropriados, além do agente estabilizante. Este último, também conhecido como passivante, é composto por moléculas orgânicas que se ligam à superfície das partículas em solução a fim de evitar a aglomeração, além do crescimento rápido e excessivo para a fase macrocristalina “bulk”. O sistema formado por todos estes componentes é tipicamente submetido a um processo de aquecimento prolongado durante o qual o crescimento dos nanocristais ocorre efetivamente e pode ser monitorado, por exemplo, com o auxílio de técnicas de espectroscopia de absorção e emissão de luz (como, inclusive, é feito neste trabalho)³⁷.

No contexto das técnicas de síntese baseadas em química de coloides, há pelo menos duas estratégias gerais que permitem obter nanocristais dos materiais semicondutores II-VI e III-V de alta qualidade.

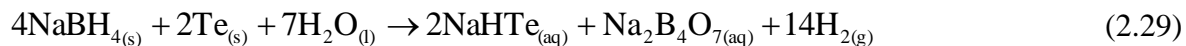
A primeira fundamenta-se na termólise dos precursores dos nanocristais em altas temperaturas em uma mistura dos solventes óxido de trioctilfosfina e trioctilfosfina (TOPO-TOP)²⁷. Esta técnica permitiu, na década de 90, produzir nanocristais de alta qualidade. Contudo, muitos reagentes utilizados neste procedimento tradicional são tóxicos, pirofóricos, explosivos e muito caros. Além disso, esta técnica é difícil de ser controlada e é pouco reprodutível.

A segunda estratégia, alternativa a esta última, é a síntese em meio aquoso, usando polifosfatos, tio-álcoois ou tio-ácidos como agentes estabilizantes³⁸⁻⁴⁰. Esta técnica consiste na injeção do precursor calcogeneto em uma solução aquosa contendo o precursor metálico, seguida de um período de refluxo na temperatura de ebulição da água. Ela começou a ser implementada em 1996 para nanocristais de CdTe⁴¹ e vem sendo aprimorada e utilizada até hoje na síntese de nanocristais de outros materiais semicondutores. A grande contribuição desta técnica é a sua relativa simplicidade e uma maior reprodutibilidade se comparada à síntese envolvendo organometálicos, além de ser muito mais barata.

No presente trabalho, nanocristais de CdTe foram produzidos seguindo essa segunda estratégia, ou seja, um procedimento de síntese em meio aquoso, e composto de duas etapas, como descrito nas referências⁴²⁻⁴⁴ (Fig. 2.2). Utilizamos, para tanto, os seguintes materiais: cloreto de cádmio (99,0%, fonte do cátion metálico Cd²⁺), ácido tioglicólico (99,0%, agente estabilizante), borohidreto de sódio (97%), telúrio em pó (99,8%, fonte do ânion calcogeneto Te²⁻), hidróxido de sódio (97,0%). Além destes reagentes, usamos água ultra-pura (Milli-Q) como solvente.

Na primeira etapa de preparação, em um balão de três bocas vedadas com septos de borracha, foram introduzidos borohidreto de sódio (NaBH₄, 3,56 mmol), telúrio em pó (0,59 mmol) e água (10 mL). Sob fluxo intenso de argônio, a mistura foi submetida à agitação moderada e, cerca de três horas depois, adquiriu uma coloração roxa característica do íon Te²⁻ em solução. O processo de redução do telúrio ocorreu à temperatura ambiente. O precursor NaHTe (hidreto de telúrio e sódio) assim gerado foi, então, transferido cuidadosamente para um outro balão de reação fechado contendo 100 mL de água previamente degaseificada. A atmosfera inerte foi novamente necessária para armazenar o

NaHTe recém-preparado de forma apropriada e evitar oxidação. O processo experimental descrito pode ser representado pela seguinte reação:



Na segunda etapa, 40 mL da solução de NaHTe foram injetados, sob intenso fluxo de argônio e agitação vigorosa, em um balão de três bocas com septos de borracha e um condensador acoplado, contendo cloreto de cádmio (CdCl_2 , 1,11 mmol), água (125 mL) e ácido tioglicólico (ATG, 2,88 mmol). Anteriormente à adição do precursor NaHTe, o valor de pH da solução precursora de cádmio foi ajustado a 11.1 através da adição lenta e gradual de uma solução 1M de NaOH. Então, a mistura reacional foi aquecida a cerca de 100 °C (temperatura de refluxo) por uma hora, e uma amostra foi retirada para caracterização e posterior análise teórica. Esta etapa pode ser representada pela reação:



Nesta rota de síntese, utilizamos a seguinte razão molar inicial para os precursores de cádmio, de telúrio e para o agente estabilizante ($\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{2-}/\text{ATG}$): 1,0 : 0,5 : 2,6. Todos os procedimentos descritos foram realizados no Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras e no Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos, ambos da UFV.

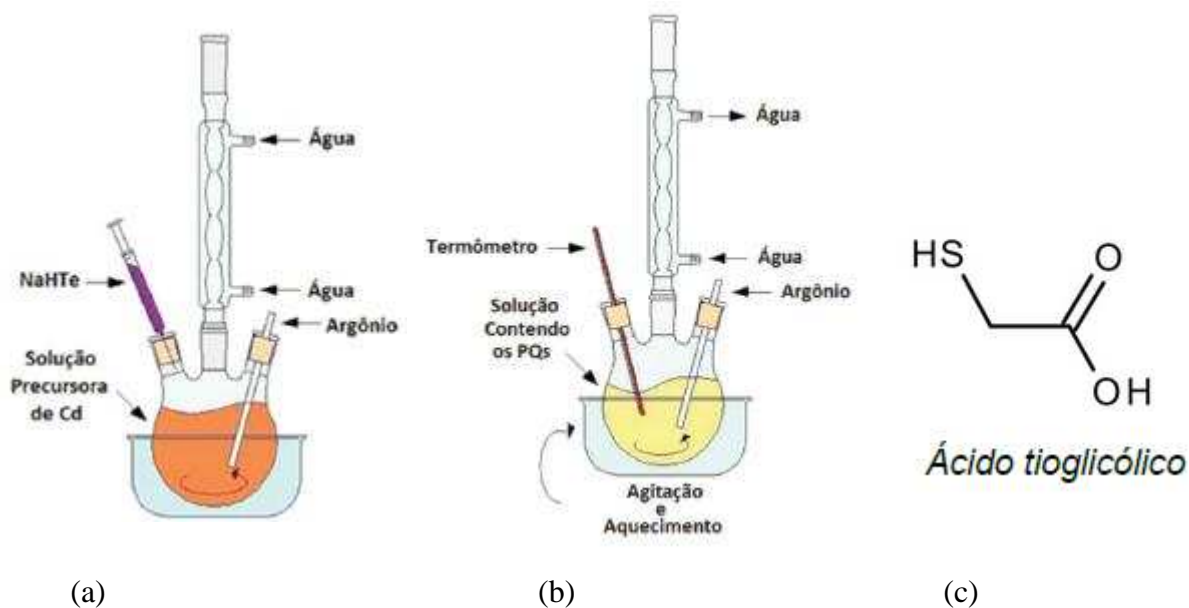


Figura 2.2. Montagem experimental para a síntese de nanocristais coloidais de CdTe/ATG em duas etapas. (a) Adição da solução de NaHTe previamente preparada à solução precursora de cádmio. (b) Formação e crescimento de nanocristais de CdTe em uma solução de precursores químicos sob agitação constante, aquecimento por refluxo e atmosfera inerte. (c) Fórmula estrutural do agente estabilizante utilizado: ácido tioglicólico (ATG). As figuras (a) e (b) foram extraídas da referência⁴⁴. A figura (c) foi extraída do catálogo eletrônico da empresa SIGMA-ALDRICH (www.sigmaaldrich.com).

2.3.2. Técnicas de caracterização

Com relação aos procedimentos de caracterização, todas as medidas ópticas foram conduzidas à temperatura ambiente.

As medidas de absorção óptica (UV-Vis) foram realizadas no Laboratório de Química Verde Coloidal e Macromolecular da UFV, usando um espectrômetro Shimadzu UV-Vis-1501. As medidas de fotoluminescência, por sua vez, foram feitas no Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras da UFV, utilizando um espectrômetro

Ocean Optics USB 4000, tendo como fonte de excitação um laser do tipo diodo (COHERENT CUBE) emitindo em 378 nm.

A análise de microscopia de força atômica (AFM) para a determinação da distribuição de tamanhos das partículas foi executada por meio do microscópio de varredura por sonda multifuncional NT-MDT-NTEGRA Prima, em modo de contato intermitente (Laboratório de Nanoscopia da UFV). Cantilevers da série NSG10 (NT-MDT) com uma frequência de ressonância típica de 240 kHz e uma constante de mola de 11,8 N/m foram utilizados. Após a varredura da amostra, a distribuição de alturas das partículas foi acessada usando o software SPIPTM-Analytical Software for Microscopy⁴⁵. Para uma forma aproximadamente esférica, que é uma suposição razoável para nanocristais preparados pelos métodos de química de coloides aqui descritos, a medida de altura corresponde ao tamanho efetivo ou diâmetro do nanocristal⁴⁶.

Com relação à preparação da amostra, uma micropipeta foi usada para dispersar duas gotas ($\approx 10\mu\text{L}$, cada uma) da solução não diluída de nanocristais em um substrato de mica recém-clivado. Após 15 minutos, o substrato contendo a solução depositada de nanocristais foi colocado em uma placa de Petri onde uma imersão cuidadosa em água deionizada, à temperatura ambiente, ocorreu durante 10 minutos. Em seguida, a água foi removida e o sistema amostra/placa de Petri foi seco lentamente em um forno evaporador com temperatura fixa em 80°C por cerca de um dia. Após a secagem, a amostra já estava pronta para o imageamento AFM.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2.3(a) mostra os espectros de absorção óptica e de fotoluminescência (PL) da amostra de nanocristais coloidais de CdTe preparada a partir do método de síntese

descrito na Seção 2.3. Nesta figura, as curvas contínua e tracejada correspondem às intensidades de emissão e absorção medidas, respectivamente, para a amostra produzida.

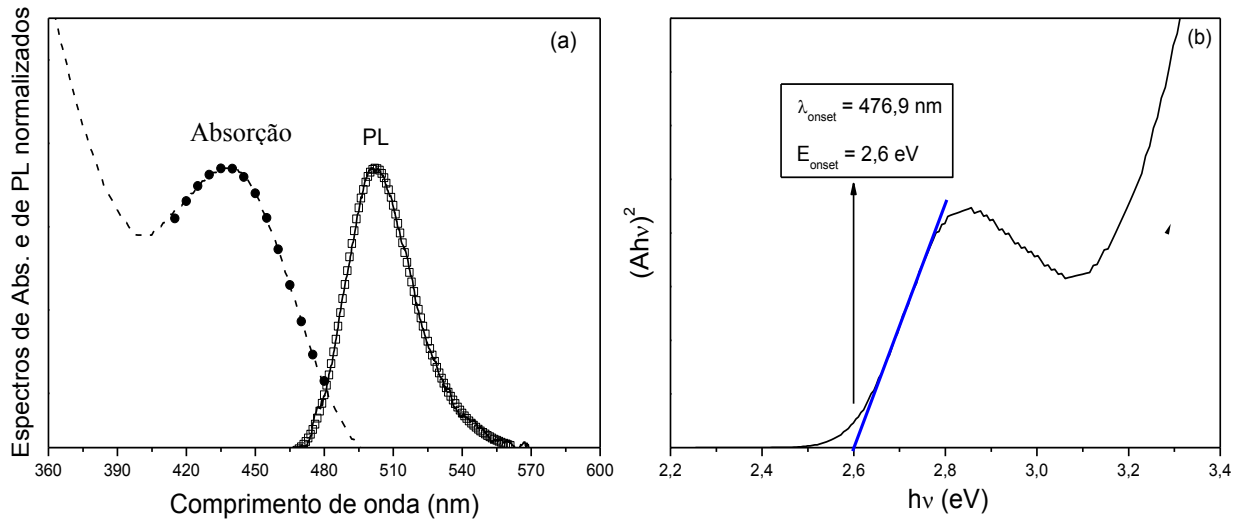


Figura 2.3. (a) Espectros de absorção óptica UV-Vis e de fotoluminescência de nanocristais coloidais aquosos de CdTe passivados com ácido tioglicólico. A amostra analisada foi extraída do meio reacional após uma hora de aquecimento. Círculos e quadrados representam ajustes de dados experimentais de absorbância (curva tracejada) e de PL (curva contínua), respectivamente. (b) Determinação do limiar de absorção (E_{onset} e λ_{onset}) via extrapolação da região linear da curva $(Ahv)^2 \times hv$ (A é o espectro de absorbância e hv é a energia do fóton).

Os ajustes de dados experimentais na Fig. 2.3(a) compreendem a banda de PL inteira (quadrados vazados) e também a borda de absorção fundamental (círculos preenchidos), ou seja, a região que se estende do limiar de absorção do espectro $A(\lambda)$ até o ponto em que $d^2A/d\lambda^2 = 0$ ^{35,36}. A energia correspondente ao limiar de absorção E_{onset} pode ser obtida do espectro original $A \times \lambda$ representando-o na forma $(Ahv)^2 \times hv$, em que hv é a energia do fóton. A região linear presente no espectro assim redefinido pode ser analisada por meio da relação de Tauc⁴⁷, $(Ahv)^2 = \zeta(hv - E_{onset})$, cujo intercepto com o

eixo $h\nu$ retorna E_{onset} ou, equivalentemente, $\lambda_{onset} = \frac{hc}{E_{onset}}$, o comprimento de onda associado ao limiar de absorção (ζ é uma constante arbitrária, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz).

Tal relação decorre do estudo das transições ópticas interbandas na borda de absorção fundamental de materiais semicondutores com “gap” direto, considerando-se um modelo simples de duas bandas de energia parabólicas e isotrópicas⁴⁷. Nesta situação, o coeficiente de absorção óptica α , na vizinhança do limiar de absorção do semicondutor “bulk”, E_{onset}^{bulk} , é dado por $\alpha \equiv \zeta \frac{(h\nu - E_{onset}^{bulk})^{1/2}}{h\nu}$, em que α é proporcional à absorbância A . Decorre daí uma relação de linearidade entre $(Ah\nu)^2$ e $h\nu$, análoga à utilizada anteriormente. O procedimento para a determinação de E_{onset} e λ_{onset} a partir do espectro de absorção óptica da amostra produzida é mostrado na Figura 2.3(b).

Funções de ajuste apropriadas foram escolhidas a fim de reproduzir precisamente os dados espectroscópicos disponíveis. Elas são apresentadas no Apêndice B. Os dados contidos na região do “absorption edge” foram então ajustados por uma função de distribuição do tipo log-normal de quatro parâmetros. Pontos experimentais de PL foram, por sua vez, ajustados por uma função gaussiana modificada exponencialmente. A partir dessas funções de ajuste, as intensidades de fotoluminescência e de absorção medidas ($\overline{I_{PL}}(\lambda)$ e $A(\lambda)$ nas Eqs. (2.26) e (2.28), respectivamente) podem ser escritas explicitamente como funções do comprimento de onda λ .

Ainda de acordo com as Eqs. (2.26) e (2.28), desde que a curva de calibração teórica $\lambda = \lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$ seja determinada a partir do “bandgap” dependente do tamanho do nanocristal, $E_g(R)$, as curvas de distribuição de tamanhos $P(R)$ podem ser estimadas

diretamente a partir das intensidades $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ e $A(\lambda)$ medidas para a amostra analisada. As duas diferentes abordagens para $E_g(R)$ são expressas pelas Eqs. (2.9) e (2.23), que serão investigadas nos próximos resultados.

No que se segue, nossos resultados teóricos [Eqs. (2.9), (2.14) e (2.22)] são apresentados e comparados com as previsões do modelo de Brus [Eq. (2.23), com $\beta \cong -0,448$].

A Figura 2.4(a) mostra o “bandgap” dependente do tamanho $E_g(R)$ estimado a partir das Eqs. (2.9), (2.14) e (2.22) para nanocristais coloidais de CdTe em solução aquosa (curva contínua). Os cálculos foram realizados com os parâmetros: $E_g^{bulk} = 1,475$ eV, $m_e = 0,135m_0$, $m_h = 1,139m_0$ (m_0 é a massa do elétron livre) e $\varepsilon_s = \varepsilon_{CdTe} = 10,4 \varepsilon_0$. Como a amostra de nanocristais analisada foi produzida através de uma rota química em meio puramente aquoso (Seção 2.3), os seguintes valores de parâmetro de descasamento dielétrico e de altura da barreira de potencial foram utilizados: $\varepsilon = \varepsilon_{CdTe}/\varepsilon_{\text{água}} = 0,13$ e $V = [E_g^{(\text{água})} - E_g^{(CdTe)}]/2 = 2,7125$ eV; $E_g^{(\text{água})} = 6,9$ eV é o “bandgap” experimental da água líquida⁴⁸.

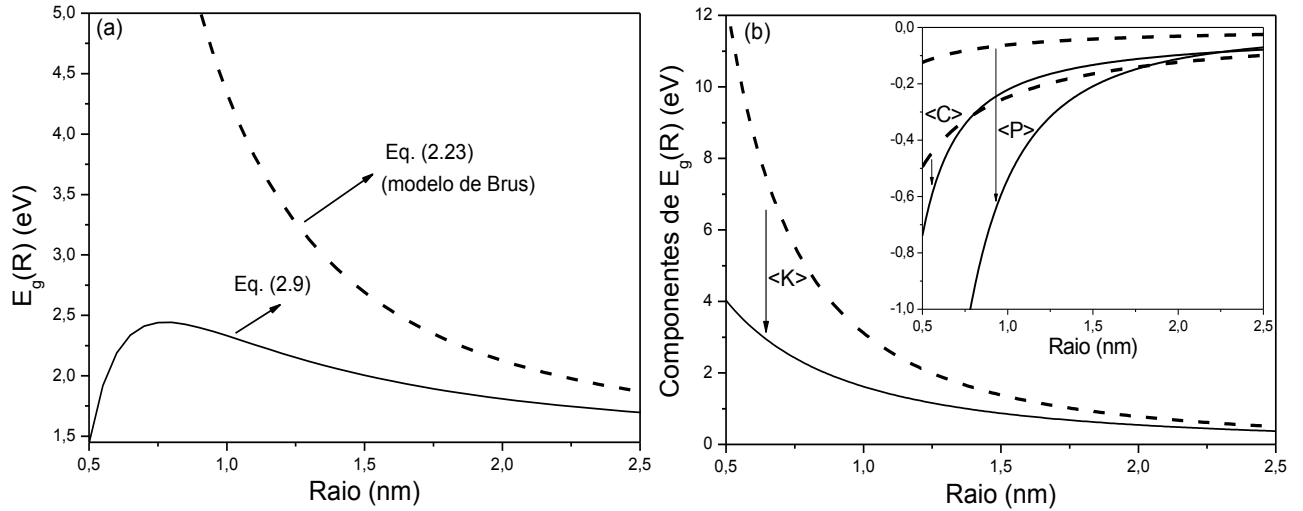


Figura 2.4 (a) “Bandgap” $E_g(R)$ de um nanocristal coloidal de CdTe em solução aquosa calculado por meio da Eq. (2.9) (curva contínua) e do modelo de Brus [Eq. (2.23), com $\beta \cong -0,448$, curva tracejada]. (b) Decomposição de ambas as curvas $E_g(R)$ nas contribuições específicas das energias cinética, Coulombiana e de polarização ($\langle K \rangle$, $\langle C \rangle$ e $\langle P \rangle$, respectivamente). As setas conectam as quantidades calculadas no modelo de barreiras de potencial infinitas [Eq. (2.23), curvas tracejadas] e em nossa abordagem teórica [Eqs. (2.9), (2.14) e (2.22), curvas contínuas].

Com as considerações teóricas aqui propostas, uma forte redução nos valores de “bandgap” previstos pelo modelo de Brus [Eq. (2.23), curva tracejada na figura 2.4(a)] é observada, sobretudo em nanocristais pequenos ($R < 2,5$ nm). Além disso, como consequência do confinamento incompleto dos portadores de carga (devido a um valor finito de V), um ponto de máximo claramente observável na curva contínua $E_g(R)$ indica a existência de um limiar para o desaparecimento dos estados ligados no poço de potencial esféricamente simétrico finito, o que ocorre numa faixa de tamanhos abrangendo nanocristais extremamente pequenos (para $R \lesssim 0,72$ nm, o éxciton não está mais confinado).

De fato, como discutido nas referências 16 e 49, à medida que as dimensões espaciais do nanocristal e , conseqüentemente, a extensão da região de confinamento tornam-se muito reduzidas, há uma probabilidade crescente de se encontrar o elétron fora da barreira de potencial. Abaixo de um certo tamanho crítico, ocorre inicialmente o “desconfinamento” do elétron devido ao fato de sua massa efetiva ser consideravelmente menor do que a do buraco pesado, que permanece no interior do nanocristal. Uma redução ainda mais significativa das dimensões espaciais pode levar ao “desconfinamento” do buraco e , portanto, à inexistência de estados confinados no poço de potencial.

Na Figura 2.4(b), as contribuições individuais dos valores médios da energia cinética [$\langle K \rangle$], segundo e terceiro termos na Eq. (2.9)], da energia Coulombiana [$\langle C \rangle$, Eq. (2.14)] e da energia de polarização [$\langle P \rangle$, Eq. (2.22)] para a curva total $E_g(R)$ são apresentadas separadamente (curvas contínuas, nossos resultados) e comparadas às correspondentes previsões do modelo de Brus (curvas tracejadas). As setas indicam o quão intensamente $\langle K \rangle$, $\langle C \rangle$ and $\langle P \rangle$ variam após a implementação das correções analíticas propostas na Seção 2.

A redução na contribuição dominante da energia cinética torna-se bastante significativa na região de confinamento forte. $\langle K \rangle$ passa a exibir uma dependência atenuada com relação ao tamanho do nanocristal: à medida que o tamanho diminui, $\langle K \rangle$ aumenta com a lei de potência $R^{-1,4}$ em vez de $R^{-2,0}$ (o termo de localização quântica típico na Eq. (2.23) é proporcional ao quadrado do inverso do raio).

Por outro lado, a contribuição de $\langle P \rangle$ para $E_g(R)$ aumenta de forma bastante pronunciada, sobretudo no limite de raios muito pequenos (“inset”). De fato, enquanto a energia de polarização exibe uma relação de proporcionalidade com $R^{-1,0}$ de acordo com a

Eq. (2.23), uma relação de dependência mais forte com o tamanho é obtida em nossos cálculos: $\langle P \rangle \propto R^{-2,6}$. Portanto, em valores pequenos de R , $\langle P \rangle$ torna-se muito mais negativo do que o esperado pelo modelo de barreiras de potencial infinitas no qual efeitos de polarização parecem estar quase completamente suprimidos. De acordo com a referência 25, isto pode ser atribuído ao alargamento e à conseqüente penetração das densidades de probabilidade do elétron ($|\phi_{v_e}(r_e)|^2$) e do buraco ($|\phi_{v_h}(r_h)|^2$) para fora do nanocristal devido à relaxação da condição de fronteira rígida, o que afeta diretamente o cálculo do valor médio do potencial de polarização (Eqs. (2.18) a (2.22)).

Observa-se também que a magnitude da energia Coulombiana $\langle C \rangle$ no intervalo de tamanhos analisado não é significativamente afetada pela existência de um potencial de confinamento finito (“inset”). Este resultado é consistente com cálculos variacionais para a energia do estado fundamental de um par elétron-buraco confinado em uma nano-esfera por barreiras de potencial finitas¹⁵.

Como forma de ilustrar o mecanismo de redução do “bandgap” do nanocristal, determinamos as contribuições específicas das energias cinética ($\langle K \rangle$), Coulombiana ($\langle C \rangle$) e de polarização ($\langle P \rangle$), em particular para $R = 0,72$ nm. Utilizamos, para tanto, a Eq. (2.23) (modelo de Brus, com potencial de confinamento infinito) e a Eq. (2.9) (nosso modelo, com potencial de confinamento finito). Como resultado da inclusão de barreiras de potencial finitas no cálculo dos auto-estados dos portadores de carga confinados, verificamos que $\langle K \rangle$ altera-se de 6,01 eV para 2,55 eV, $\langle C \rangle$ de -0,34 eV para -0,37 eV e $\langle P \rangle$ de -0,09 eV para -1,23 eV. Conseqüentemente, o “bandgap” $E_g(R) = \langle K \rangle + \langle C \rangle + \langle P \rangle$ é reduzido drasticamente de 7,14 eV para 2,43 eV.

Na Figura 2.5(a), as curvas de distribuição de tamanhos (CDTs) obtidas da análise dos espectros de emissão e de absorção óptica para a amostra de nanocristais de CdTe sintetizada [Fig. 2.3(a)] são sobrepostas à distribuição resultante da análise estatística de sua imagem AFM [Fig. 2.5(b)].

A CDT obtida diretamente dos dados espectroscópicos de fotoluminescência (curva contínua) a partir da Eq. (2.26) e da relação aqui proposta para $E_g(R)$ [Eq. (2.9)] exibe uma forma claramente assimétrica com um raio mais provável de 0,82 nm, em estreita concordância com o histograma AFM (colunas brancas com uma altura máxima centrada em 0,81 nm). Esta concordância origina-se das considerações teóricas que conduziram a uma expressão geral para o “bandgap” do nanocristal na forma da Eq. (2.9). Até mesmo para nanocristais embebidos em misturas líquidas, a incompletude do confinamento deve ser considerada como um aspecto relevante que afeta as diferentes contribuições energéticas (energias cinética, Coulombiana e de polarização) para o “bandgap” efetivo que, por sua vez, é significativamente reduzido em nanocristais muito pequenos. Por exemplo, o “bandgap” correspondente a $R = 0,82$ nm é reduzido de 5,8 eV para 2,4 eV quando as correções contidas em cada termo da Eq. (2.9) são implementadas.

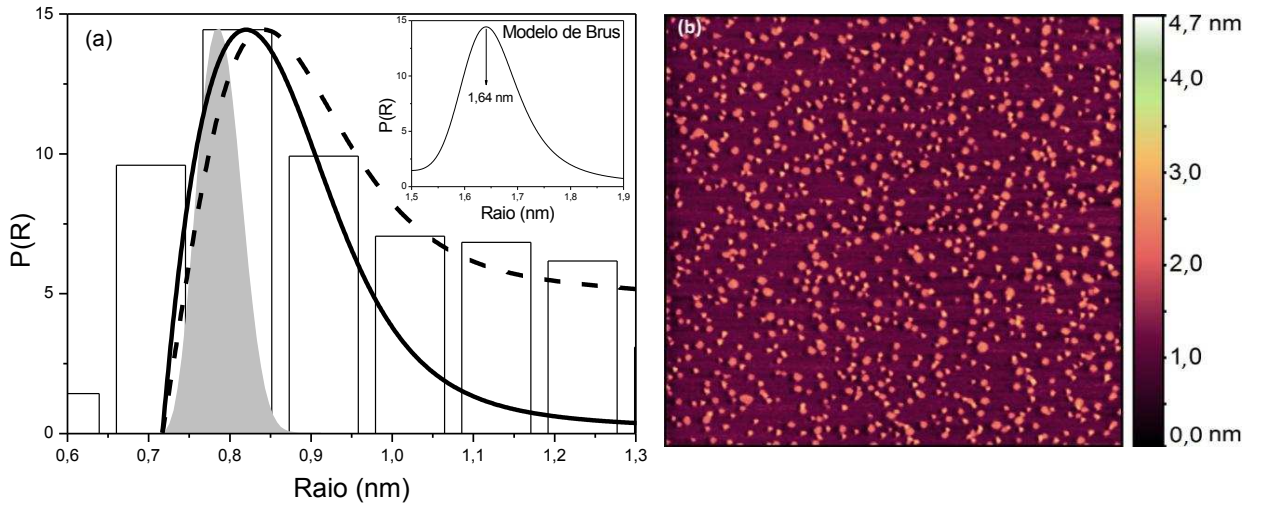


Figura 2.5. (a) Distribuições de tamanhos de nanocristais de CdTe obtidas de: 1) histograma AFM (colunas brancas); 2) “absorption edge” com $E_g(R)$ dado pela Eq. (2.9) (curva preenchida em cinza); 3) espectro de PL com $E_g(R)$ dado pela Eq. (2.9) (curva contínua); 4) espectro de PL com $E_g(R)$ dado pela Eq. (2.9) e fazendo uso do termo assintótico para a força de oscilador [Eq. (2.31), curva tracejada]; 5) espectro de PL com a aproximação de Brus para $E_g(R)$ [Eq. (2.23), “inset”]. (b) Imagem AFM da amostra sintetizada de nanocristais de CdTe (distribuição de alturas).

Como discutido na Seção 2, em uma situação na qual os parâmetros de confinamento individuais finitos $v_{i=e,h}$ são considerados idealmente elevados, todos os termos da equação de Brus são recuperados assintoticamente. Como consequência, o mecanismo de redução do “bandgap” apresentado na Fig. (2.4) não é mais acessado, e a CDT será deslocada em direção a raios maiores. O “inset” na Fig. 2.5(a) mostra a CDT baseada em dados de fotoluminescência [Eq. (2.26)], usando agora a aproximação de Brus para $E_g(R)$ [Eq. (2.23)]. O raio mais provável é, de fato, fortemente superestimado (máximo da CDT centrado em 1,64 nm).

Utilizando novamente nossa relação para o “bandgap” [Eq. (2.9)], a CDT correspondente à curva tracejada foi calculada a partir da Eq. (2.26), como antes, mas uma abordagem diferente foi usada para a força de oscilador do estado excitônico fundamental, $f_1(R)$. Como estamos lidando com partículas extremamente pequenas, $R/a_B \cong 0,1$ para o raio mais provável, parece razoável que $f_1(R)$ também possa ser representado por um limite assintótico análogo ao proposto por Kayanuma³²: para $R/a_B \rightarrow 0$, a força de oscilador normalizada do estado fundamental por nanocristal tende a $f_1^n(R) = \pi|\theta(v_e, v_h)|^2$, onde $\theta(v_e, v_h) = \int \phi_{v_e}(r)\phi_{v_h}(r)d^3r$ é a integral de “overlap” calculada a partir da função de onda (2.8) (Seção 2.2.1). Para potenciais de confinamento infinitos ($v_{e,h} \rightarrow \infty$), o resultado clássico de Kayanuma para o limite do regime de confinamento forte é recuperado, ou seja, $\theta \rightarrow 1$ e $f_1^n(R) \rightarrow \pi$. A expressão utilizada para $f_1^n(R)$ neste cálculo é dada por:

$$f_1^n(R) = \pi|\theta(v_e, v_h)|^2 = \pi \left| \frac{2}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{f(v_e)f(v_h)j_1[\pi f(v_e)]j_1[\pi f(v_h)]} \right\} \int_0^1 \text{sen}[\pi f(v_e)x]\text{sen}[\pi f(v_h)x]dx \right|^2. \quad (2.31)$$

Como antes, a CDT calculada (curva tracejada) apresenta uma estimativa precisa para o raio mais provável. Além disso, a forma assimétrica observada torna-se notavelmente mais larga à direita do máximo da distribuição, em clara concordância com os dados estatísticos de AFM.

Finalmente, a CDT obtida da análise do espectro de absorbância na Fig. 2.3(a) é representada pela curva preenchida em cinza. Este é o resultado da implementação do modelo de Pesika^{35,36} [Eq. (2.28)] combinado com nossa equação para o “bandgap” [Eq. (2.9)]. Embora a CDT baseada em dados de absorbância forneça uma boa estimativa para o

raio mais provável (0,79 nm), a distribuição é altamente simétrica e muito mais estreita do que aquelas obtidas das análises do espectro de fotoluminescência e da imagem AFM.

Tal discrepância é inerente à suposição básica envolvendo a Eq. (2.28). Se a distribuição ou dispersão de tamanhos é suficientemente larga, então a forma do espectro de absorção na região próxima ao seu limiar é dominada pela distribuição de tamanhos. Assim, a análise da borda de absorção fundamental (“absorption edge”) tem levado a melhores resultados quando aplicada à nanocristais coloidais produzidos em tempos de reação prolongados, após um alargamento natural da banda de absorção com o tempo⁵⁰. Em uma situação oposta, nossa amostra de nanocristais de CdTe (extraída em um tempo de reação reduzido) exibe um pico de absorção fundamental bem resolvido e relativamente estreito, o que limita a análise da distribuição de tamanhos a partir do espectro de absorção via Eq. (2.28).

a influência dos diferentes valores de massas efetivas no cálculo das CDTs foi analisada em termos de sua forte dependência direcional em materiais semicondutores (“bulk”), na estrutura “zinc-blende”. Este efeito é mais pronunciado na banda de buraco pesado cuja massa efetiva apresenta valores muito maiores ao longo da direção [111] do que ao longo das direções [100] e [110]⁵¹. Utilizando a metodologia teórica apresentada na referência⁵², de minha autoria, e aqui aplicada ao composto semiconductor binário CdTe, as massas efetivas do elétron e do buraco pesado foram determinadas ao longo dessas três direções cristalográficas por meio de cálculos *ab initio* de estruturas de bandas usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)⁵³. Massas efetivas médias também foram calculadas tomando-se a média ponderada dos valores obtidos ao longo das direções consideradas. A metodologia de cálculo de massas efetivas via DFT é descrita de forma sucinta no Apêndice C.

Nas Figs. 2.4 e 2.5, todos os cálculos foram realizados com as massas efetivas ao longo da direção [111], que levaram a descrições mais precisas da distribuição de tamanhos medida. É importante ressaltar que, no intervalo de tamanhos observado nas amostras analisadas, correspondente ao regime de confinamento forte, a concordância entre previsões teóricas e dados experimentais foi pouco afetada quando as massas efetivas médias foram usadas nos cálculos. De fato, as CDTs estimadas a partir desses dois conjuntos de parâmetros (massas efetivas [111] e massas efetivas médias) são bastante semelhantes entre si e exibem valores muito próximos para os tamanhos mais prováveis. Ambas descrevem de forma precisa o histograma AFM obtido da análise de microscopia de força atômica. Contudo, quando as massas efetivas ao longo das direções [110] e [100] foram usadas, os tamanhos mais prováveis aumentaram significativamente com relação aos valores correspondentes aos dois primeiros conjuntos de parâmetros, comprometendo a comparação com os resultados experimentais.

Esse tipo de análise é igualmente válida para vários compostos semicondutores binários (CdS, CdSe, ZnS, ZnTe, ZnTe, e outros) e deve ser levada em consideração a fim de se determinar apropriadamente a distribuição de tamanhos de “ensembles” de nanocristais semicondutores. Para fins de completeza, as massas efetivas do elétron e do buraco pesado calculadas para o CdTe e para esta série de compostos binários do grupo II-VI são listadas na Tabela I. É importante ressaltar que, embora estes materiais semicondutores sejam extensivamente estudados, alguns deles (incluindo o CdTe) apresentam valores de massas efetivas, reportados em diversas referências, que diferem consideravelmente entre si. Este problema pode então ser contornado utilizando-se o conjunto de massas efetivas *ab initio* da Tabela I para a realização dos nossos cálculos. Isto é potencialmente aplicável a qualquer outro modelo de cálculo cuja implementação

dependa necessariamente do conhecimento das massas efetivas dos portadores de carga em um dado material semiconductor.

Tabela I. Massas efetivas do elétron (e) e do buraco pesado (hh) (em unidades da massa do elétron livre, m_0), ao longo das direções [111], [110] e [100], para materiais semicondutores II-VI.

Semicondutores	[111]		[110]		[100]		Média	
	m_e	m_{hh}	m_e	m_{hh}	m_e	m_{hh}	$\langle m_e \rangle$	$\langle m_{hh} \rangle$
CdTe	0,135	1,139	0,133	0,520	0,131	0,506	0,133	0,825
CdSe	0,106	1,424	0,104	0,673	0,101	0,684	0,104	1,052
CdS	0,150	1,589	0,148	0,781	0,146	0,771	0,148	1,182
ZnTe	0,152	0,963	0,149	0,418	0,146	0,417	0,149	0,690
ZnSe	0,127	1,262	0,124	0,570	0,122	0,568	0,125	0,915
ZnS	0,183	1,440	0,181	0,655	0,179	0,661	0,181	1,049

Com o objetivo de compilar as principais ideias aqui apresentadas, um diagrama esquemático mostrando nossa abordagem geral ao problema de determinação da distribuição de tamanhos de sistemas coloidais é apresentado na Figura 2.6 (etapas 1 a 7).

Para um sistema particular de nanocristais semicondutores embebidos em um meio específico, um conjunto de parâmetros descritivos é inicialmente definido (1): valores de “bandgap” do material semiconductor “bulk” (E_g^{bulk}) e do meio circundante (E_g^{medium}), descasamento dielétrico (ϵ), massas efetivas dos portadores de carga confinados (m_e, m_h) e altura da barreira de potencial (V). Estes parâmetros iniciais são usados para calcular o “bandgap” do nanocristal (2) que, por sua vez, permite converter dados de fotoluminescência [$\overline{I_{PL}}(\lambda)$] e de absorbância [$A(\lambda)$] em curvas de distribuição de tamanhos (3). $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ e $A(\lambda)$ são obtidos através de medidas ópticas previamente realizadas em

suspensões de nanocristais coloidais (4,5). Posterior caracterização por AFM (ou TEM) (6) fornece o histograma da distribuição de tamanhos, permitindo assim uma comparação direta com as previsões teóricas (7).

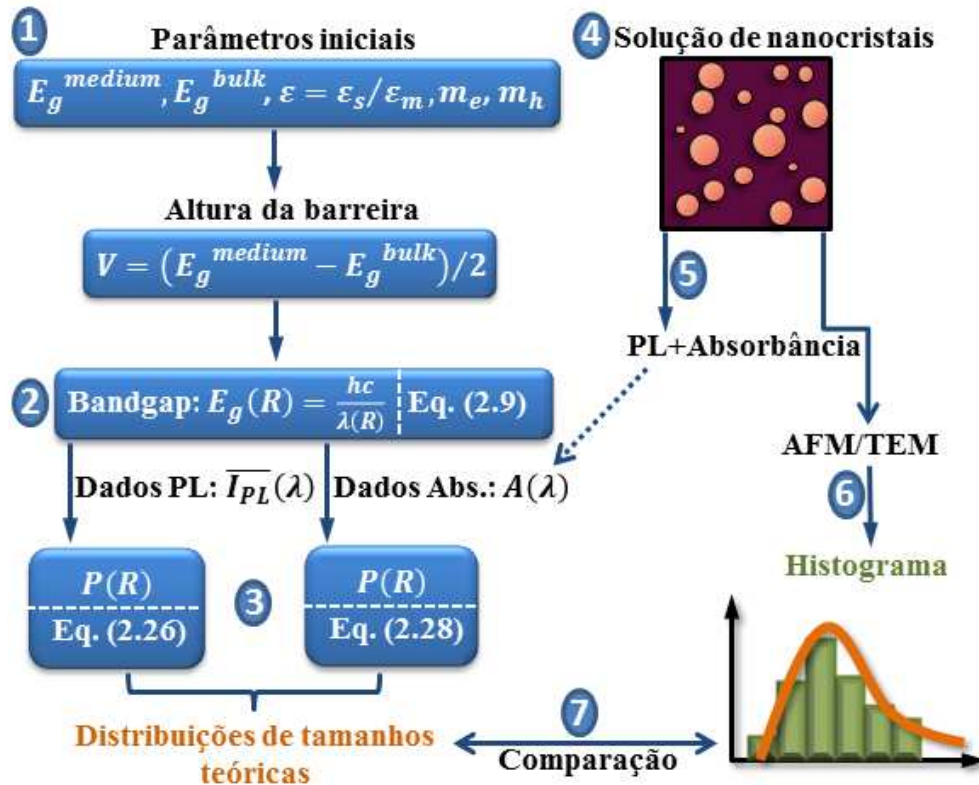


Figura 2.6. Diagrama esquemático representando o método empregado para determinar curvas de distribuição de tamanhos de nanocristais a partir de dados espectroscópicos.

2.5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, calculamos o “bandgap” dependente do tamanho de nanocristais semicondutores coloidais partindo de uma revisão extensa das principais

contribuições teóricas para a compreensão deste bem conhecido efeito de confinamento quântico.

Considerando a função de onda exata dos portadores de carga confinados em um poço de potencial esférico finito, a relevância da incompletude do confinamento pode ser quantificada. Uma vez que potenciais de confinamento finitos tenham sido considerados, os valores esperados da energia cinética, da interação Coulombiana elétron-buraco e da energia de polarização foram calculados apropriadamente levando a uma redução dramática do “bandgap” do nanocristal. Este resultado foi interpretado em termos de uma diminuição expressiva na magnitude da energia cinética, que foi acompanhada de um aumento pronunciado na contribuição da energia de polarização para o “bandgap” efetivo de nanocristais aquosos de CdTe. Para este sistema em particular, verificou-se que o termo de polarização tornou-se muito mais negativo do que o esperado pelo modelo de barreiras de potencial infinitas. Isto contribuiu decisivamente para a redução dos valores de “bandgap”, sobretudo nos nanocristais menores. A energia de interação Coulombiana mostrou-se pouco influenciada pela existência de potenciais de confinamento finitos. Como consequência desse mecanismo de redução do “bandgap”, que é tanto mais significativo quanto menor o tamanho do nanocristal, a chamada inadequação da aproximação de massa efetiva para nanocristais pertencentes ao regime de confinamento forte foi superada.

As distribuições de tamanhos obtidas da análise do espectro de fotoluminescência juntamente com a equação proposta para o “bandgap” são diretamente comparáveis aos dados apresentados de microscopia de força atômica. Estimativas precisas para o raio mais provável foram fornecidas assim como formas assimétricas e relativamente largas em grande semelhança com a distribuição medida. Por outro lado, a curva de distribuição de

tamanhos obtida da análise mais comum da borda de absorção fundamental mostrou-se quase simétrica e muito mais estreita do que a distribuição medida.

A metodologia apresentada neste trabalho para o cálculo do “bandgap” e para a determinação da distribuição de tamanhos pode ser facilmente implementada e estendida a outros sistemas de nanocristais semicondutores. Ela pode ser utilizada como uma “ferramenta” complementar para a caracterização de “ensembles” de nanocristais produzidos através de abordagens de síntese variadas. Isso será verificado no Capítulo 3, em particular para nanocristais de CdTe obtidos a partir de um processo de preparação em meio aquoso completamente diferente do utilizado neste capítulo.

Finalmente, a possibilidade de recuperar a distribuição de tamanhos a partir de experimentos espectroscópicos pode ser usada para elucidar a cinética de crescimento de nanocristais coloidais uma vez que a evolução temporal dos espectros ópticos pode ser facilmente monitorada durante um experimento típico de crescimento. A cinética de crescimento de nanocristais aquosos de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico foi completamente descrita no contexto das teorias de cristalização clássicas empregando esta metodologia. Estes resultados serão mostrados no Capítulo 4.

2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, V. A. Tsekhomskii, *Sov. Phys. Chem. Glass* **6**, 511 (1980).

²V. V. Golubkov, A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, V. A. Tsekhomskii, *Sov. Phys. Chem. Glass* **7**, 397 (1981).

- ³Al. L. Éfros, A. L. Éfros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982).
- ⁴L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- ⁵L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- ⁶L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 2555 (1986).
- ⁷R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1086 (1983).
- ⁸A. I. Ekimov, Al. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **56**, 921 (1985).
- ⁹B. Pejova, A. Tanusevski, I. Grozdanov, *J. Solid State Chemistry* **177**, 4785 (2004).
- ¹⁰V. G. Klyuev, D. V. Volykhin, O. V. Ovchinnikov, S. I. Pokutnyi, *J. Nanophotonics* **10**, 33507 (2016).
- ¹¹W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003).
- ¹²C. M. Donegá, R. Koole, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6511 (2009).
- ¹³J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, M. Califano, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19468 (2009).
- ¹⁴S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2854 (1998).
- ¹⁵Y. Kayanuma, H. Momiji, *Phys. Rev. B* **41**, 10261 (1990).
- ¹⁶K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan, *Nano Letters* **1**, 605 (2001).
- ¹⁷G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, *J. Appl. Phys.* **97**, 073706 (2005).
- ¹⁸S. Baskoutas, A. F. Terzis, *J. Appl. Phys.* **99**, 013708 (2006).

- ¹⁹H. Haug, S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1994).
- ²⁰D. E. Gómez, M. Califano, P. Mulvaney, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 4989 (2006).
- ²¹X. Leyronas, M. Combescot, *Solid State Communications* **119**, 631 (2001).
- ²²L. Bányai, S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 2003).
- ²³L. Bányai, Y. Z. Hu, M. Lindberg, S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **38**, 8142 (1988).
- ²⁴P. G. Bolcatto, C. R. Proetto, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**, 191 (2000).
- ²⁵P. G. Bolcatto, C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 319 (2001).
- ²⁶V. I. Boichuk, I. V. Bilynsky, I. O. Shakleina, I. P. Kogoutiuk, *J. Phys.: Conf. Ser.* 289, 012004 (2011).
- ²⁷C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- ²⁸X. Peng, J. Thessing, *Struct. Bonding (Berlin)* **118**, 79 (2005).
- ²⁹X. Chen, J. Zhao, G. Wang, X. Shen, *Phys. Lett. A* **212**, 285 (1996).
- ³⁰P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, C. W. Pitt, *J. Appl. Phys.* **83**, 3789 (1998).
- ³¹G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, *Phys. Rev. B* **62**, 15942 (2000).
- ³²Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38**, 9797 (1988).

- ³³Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991).
- ³⁴E. N. Prabhakar, C. A. Huber, D. Heiman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **164**, 141 (1990).
- ³⁵N. S. Pesika, K. J. Stebe, P. C. Searson, *Advanced Materials* **15**, 1289 (2003).
- ³⁶N. S. Pesika, K. J. Stebe, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10412 (2003).
- ³⁷F. O. Silva, L. C. S. Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, M. A. Schiavon, *Química Nova* **33**, 1933 (2010).
- ³⁸H. Döllefeld, K. Hoppe, J. Kolny, K. Schilling, H. Weller, A. Eychmüller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4747 (2002).
- ³⁹N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7177 (2002).
- ⁴⁰A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3065 (1999).
- ⁴¹A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1772 (1996).
- ⁴²L. Li, H. Qian, N. Fang, J. Ren, *J. Lumin.* **116**, 59 (2006).
- ⁴³D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licínio, M. Valadares, L. A. Cury, M. A. Schiavon, J. L. A. Alves, *J. Chem. Phys.* **131**, 084712 (2009).
- ⁴⁴L. C. S. Viol, F. O. Silva, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, M. A. Schiavon, *Química Nova* **34**, 595 (2011).

- ⁴⁵Nós utilizamos a versão de avaliação gratuita disponível no seguinte endereço eletrônico:
www.imagemet.com/products/spip/download.
- ⁴⁶J. Grobelny, F. W. DelRio, N. Pradeep, D. I. Kim, V. A. Hackley, R. F. Cook, *Methods in Molecular Biology* **697**, 71 (2011).
- ⁴⁷P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, 1996).
- ⁴⁸C. Fang, W. Li, R. S. Koster, J. Klimes, A. Blaaderen, M. A. Huis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 365 (2015).
- ⁴⁹J. L. Marín, R. Rieira, S. A. Cruz, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1349 (1998).
- ⁵⁰J. Park, K. H. Lee, J. F. Galloway, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17849 (2008).
- ⁵¹S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties* (World Scientific, Singapore, 1994).
- ⁵²D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licínio, M. A. Schiavon, J. L. A. Alves, *J. Chem. Phys.* **132**, 014107 (2010).
- ⁵³E. K. U Gross, R. M. Dreizler, *Density Functional Theory*, NATO ASI Series B: Physics Vol. 337 (Plenum, New York, 1995).

CAPÍTULO 3 – ESTUDO DE CASO: NANOCRISTAIS DE CdTe ESTABILIZADOS COM GSH

3.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, os modelos teóricos recém-propostos para o cálculo do “bandgap” e da distribuição de tamanhos são aplicados a uma amostra de nanocristais coloidais aquosos de CdTe estabilizados com glutathione L-reduzida (GSH). Esta amostra foi sintetizada (e caracterizada) pelo Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal de São João del-Rei¹ através de uma rota química diferente da que utilizamos nos estudos do capítulo anterior. O procedimento de preparação desenvolvido recentemente naquela instituição teve como objetivo fornecer uma alternativa mais simples à tradicional síntese de nanocristais de CdTe em duas etapas, que foi descrita previamente (Seção 2.3.1). Os espectros de absorção óptica e de fotoluminescência dessa amostra, obtida a partir de uma abordagem sintética composta de uma única etapa (“one-pot approach”), serão utilizados na Seção 3.3 para calcular as curvas de distribuição de tamanhos de forma análoga à realizada no Capítulo 2 para nanocristais de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico. Estes resultados serão comparados diretamente com o histograma resultante da análise estatística da imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) disponível para a amostra considerada.

3.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparação dos nanocristais

Nanocristais de CdTe foram produzidos seguindo uma abordagem em uma única etapa de acordo com as referências 2 e 3 (Fig. 3.1). Brevemente, 0,43 mmol de cloreto de

cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi diluído em 80 mL de água ultrapura em um béquer de 100 mL. Glutathiona L-reduzida (0,52 mmol) foi adicionada sob agitação, e o pH da solução foi então ajustado a 10,0 com uma solução 1,0M de NaOH. Em seguida, esta solução foi transferida para um balão de três bocas de 100 mL com uma coluna de refluxo e um termopar, e este sistema foi acoplado a uma manta aquecedora (Cole & Parmer®) a fim de controlar a temperatura. Então, 0,04 mmol de Na_2TeO_3 (telurito de sódio) e 1,0 mmol de NaBH_4 (borohidreto de sódio) foram adicionados à solução, seguindo-se o refluxo a 100°C por uma hora. Finalmente, a amostra foi purificada através da adição de acetona para a precipitação das nanopartículas.

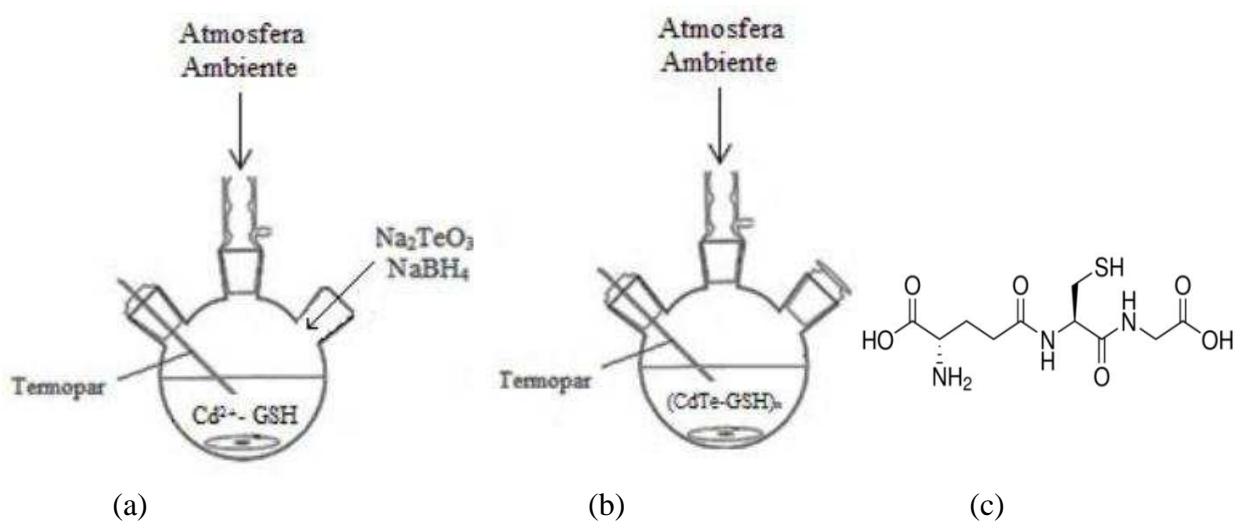


Figura 3.1. Montagem experimental para a síntese de nanocristais coloidais de CdTe/GSH em uma única etapa. (a) Adição de todos precursores químicos em meio aquoso. (b) Formação e crescimento de nanocristais de CdTe em uma mistura reacional sob agitação constante, aquecimento por refluxo e atmosfera ambiente. (c) Fórmula estrutural do agente estabilizante utilizado: Glutathiona L-reduzida (GSH). As figuras (a) e (b) foram extraídas da referência 3. A figura (c) foi retirada do catálogo eletrônico da empresa SIGMA-ALDRICH (www.sigmaaldrich.com).

3.2.2. Técnicas de caracterização

Com relação à caracterização, todos os procedimentos foram conduzidos à temperatura ambiente. As medidas de absorção óptica (UV-Vis) e de fotoluminescência foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu UV-2550 e em um fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC, respectivamente. Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foi utilizado o equipamento JEM 2100F, operando em 200 kV (LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Campinas). Várias micrografias foram registradas a partir das quais as distribuições de tamanhos foram determinadas.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3.2 (a) mostra os espectros de absorção óptica e de fotoluminescência (PL) da amostra de nanocristais coloidais de CdTe preparada a partir do método de síntese descrito na Seção 3.2. Nesta figura, as curvas contínua e tracejada correspondem às intensidades de emissão e absorção medidas, respectivamente, para a amostra produzida.

Seguindo exatamente o mesmo método de análise detalhado na Seção 2.4, os ajustes de dados experimentais na Fig. 3.2 (a) abrangem toda a banda de PL (quadrados) e também a borda de absorção fundamental (círculos). Esta última estende-se do limiar de absorção do espectro $A(\lambda)$ até o ponto em que $d^2A/d\lambda^2 = 0$. O procedimento para a determinação do comprimento de onda correspondente ao limiar de absorção ($\lambda_{onset} = \frac{hc}{E_{onset}}$) a partir do espectro de absorção óptica da amostra produzida é mostrado na Figura 3.2 (b). Ele consiste na extrapolação da região linear da curva $(Ah\nu)^2 \times h\nu$ e na utilização da relação de Tauc⁴.

Os dados contidos na borda de absorção fundamental, $A(\lambda)$, foram ajustados satisfatoriamente por uma função de distribuição do tipo log-normal de quatro parâmetros.

Já o espectro de PL, $\overline{I_{PL}}(\lambda)$, foi ajustado por uma função sigmoïdal dupla assimétrica (ver Apêndice B).

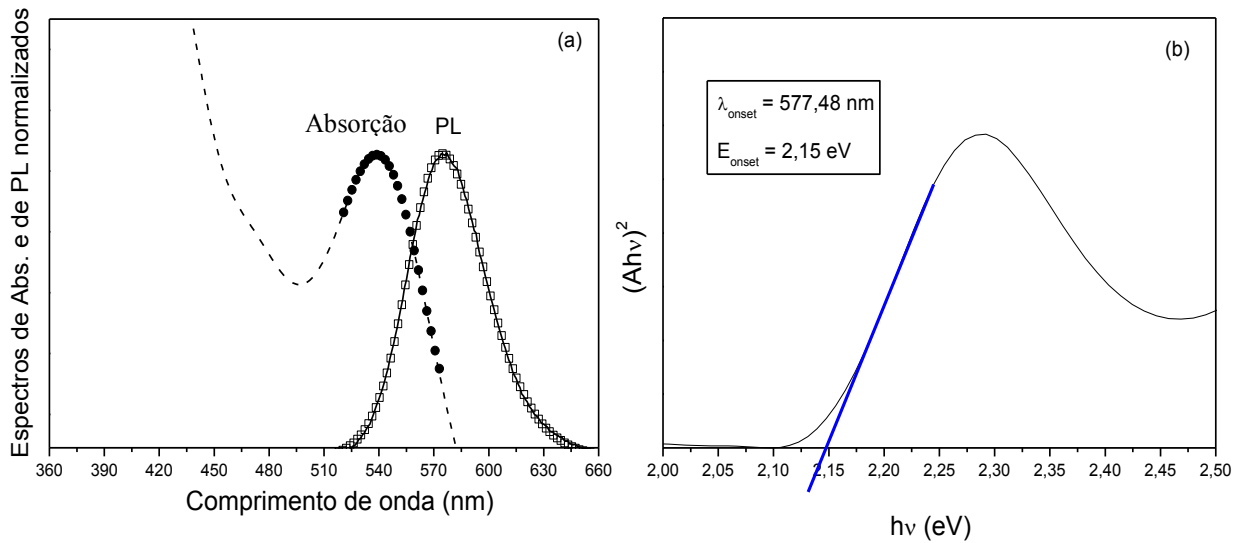


Figura 3.2. (a) Espectros de absorção óptica UV-Vis e de fotoluminescência de nanocristais coloidais aquosos de CdTe passivados com glutathiona L-reduzida (GSH). A amostra analisada foi extraída do meio reacional após uma hora de aquecimento. Círculos e quadrados representam ajustes de dados experimentais de absorbância (curva tracejada) e de PL (curvas contínua), respectivamente. (b) Determinação do limiar de absorção (E_{onset} e λ_{onset}) via extrapolação da região linear da curva $(Ahv)^2 \times hv$ (A é o espectro de absorbância e hv é a energia do fóton).

De acordo com as Eqs. (2.26) e (2.28), desde que se conheçam $\overline{I_{PL}}(\lambda)$, $A(\lambda)$ e a curva de calibração teórica $\lambda = \lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$, a distribuição de tamanhos $P(R)$ pode ser estimada. $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ e $A(\lambda)$ já foram determinados para a amostra sintetizada. Com relação ao “bandgap” dependente do tamanho do nanocristal, $E_g(R)$, as duas diferentes abordagens utilizadas neste trabalho foram apresentadas no Capítulo 2 e são expressas pela Eq. (2.9) (nosso resultado) e pela Eq. (2.23) (modelo de Brus). As duas curvas geradas para o

“bandgap” de uma nanocristal de CdTe em meio aquoso foram comparadas na Fig. 2.4 onde se verificou uma forte redução nos valores de $E_g(R)$ induzida pela existência de potenciais de confinamento finitos para os portadores de carga. Os resultados referentes à determinação da distribuição de tamanhos da amostra sintetizada são mostrados a seguir.

Na Figura 3.3 (a), análises similares às do Capítulo 2 foram realizadas para a amostra de nanocristais de CdTe estabilizados com GSH usando os espectros de emissão e de absorção óptica apresentados na Fig. 3.2 (a).

A curva de distribuição de tamanhos (CDT) baseada em dados de espectroscopia de fotoluminescência (curva contínua, Eq. (2.26)) e calculada a partir da nossa equação proposta para o “bandgap” [$E_g(R)$, Eq. (2.9)] exibe uma forma assimétrica em estreita concordância com o histograma (colunas brancas) obtido da correspondente imagem TEM [Fig. 3.3 (b)].

Contudo, os resultados experimentais são notavelmente subestimados na vizinhança de $R = 1,0$ nm. Isto pode resultar da dificuldade em se obterem medidas precisas de partículas menores a partir de imagens TEM⁵. Como nós estamos lidando com um sistema caracterizado por uma dispersão de tamanhos considerável (27%), isto também pode indicar que um procedimento de pós-preparação como a técnica de precipitação seletiva de tamanhos^{6,7} deva ser usado convenientemente para produzir novas amostras com distribuições de tamanhos mais estreitas, antes do cálculo da CDT.

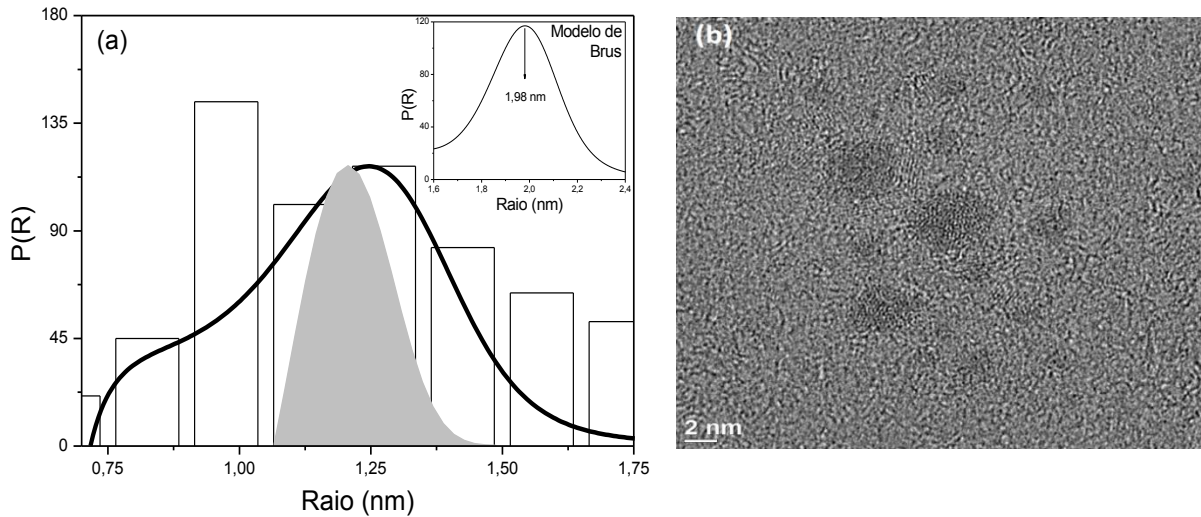


Figura 3.3. (a) Distribuições de tamanhos de nanocristais de CdTe/GSH obtidas de: histograma TEM (colunas brancas); “absorption edge” com $E_g(R)$ dado pela Eq. (2.9) (curva preenchida em cinza); espectro de PL com $E_g(R)$ dado pela Eq. (2.9) (curva contínua); espectro de PL com a aproximação de Brus para $E_g(R)$ [Eq. (2.23), “inset”]. (b) Imagem TEM da amostra de nanocristais de CdTe/GSH.

No limite de potenciais de confinamento infinitos, $v_i \rightarrow \infty$, a distribuição inicialmente centrada em 1,25 nm (curva contínua, nossos resultados) desloca-se para 1,98 nm (“inset”, modelo de Brus), distante dos dados estatísticos de TEM, como consequência do uso da fórmula assintótica (2.23) para o “bandgap” do nanocristal. Nessa situação, caracterizada por barreiras de potencial idealmente elevadas, o mecanismo de redução do “bandgap” ilustrado na Fig. 2.4 não é mais acessado, levando a uma estimativa de distribuição de tamanhos que não é comparável aos dados experimentais disponíveis.

A curva preenchida em cinza representa uma CDT baseada em dados de absorvância com uma forma aproximadamente simétrica, computada a partir da Eq. (2.28) e da nossa expressão para $E_g(R)$ [Eq. (2.9)]. Esta distribuição (centrada em 1,21 nm) é

muito mais estreita do que aquelas obtidas da análise do espectro de fotoluminescência e dos dados de TEM, como também observado anteriormente no caso da amostra de nanocristais de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico (ATG).

Como a distribuição de tamanhos da amostra de nanocristais de CdTe/GSH está deslocada substancialmente para a direita da distribuição de tamanhos da amostra de CdTe/ATG, o limite assintótico previamente investigado para a força de oscilador [Eq. (2.31)] mostrou-se inadequado para descrever as partículas maiores na amostra de nanocristais passivados com GSH. De fato, a amostra de CdTe/GSH (Fig. 3.2 (a)) exibe bandas de absorção e emissão mais largas situadas em comprimentos de onda maiores do que a amostra de CdTe/TGA (Fig. 2.3 (a)).

3.4. CONCLUSÕES

As mesmas conclusões gerais do Capítulo 2 aplicam-se aos resultados mostrados na Seção 3.3. Reafirma-se, assim, a relevância da finitude do potencial de confinamento para o cálculo do “bandgap” de nanocristais semicondutores e, portanto, para a determinação da distribuição de tamanhos de sistemas de partículas coloidais, como se verificou em amostras resultantes de dois processos de síntese química distintos.

Especificamente com relação à amostra analisada (CdTe/GSH), a distribuição de tamanhos obtida a partir do seu espectro de fotoluminescência, juntamente com a equação proposta para o “bandgap”, pode ser comparada diretamente ao seu histograma de microscopia eletrônica de transmissão. Há, de fato, uma grande semelhança com a distribuição medida, inclusive na sua forma assimétrica e relativamente larga. Por outro lado, a curva de distribuição de tamanhos resultante da análise mais comum da borda de

absorção fundamental mostrou-se quase simétrica e muito mais estreita do que a distribuição medida.

Finalmente, o resultado mais contundente é a incapacidade de se fornecerem estimativas precisas de curvas de distribuição de tamanhos quando se considera o limite teórico de potenciais de confinamento infinitamente elevados. Nessa situação, não é possível uma comparação direta com dados experimentais disponíveis, o que mais uma vez enfatiza a importância de se considerar a incompletude do confinamento dos portadores de carga como um fator essencial para a descrição das propriedades básicas (ópticas e eletrônicas) de nanocristais semicondutores. Todas estas observações são igualmente válidas para a amostra previamente estudada de nanocristais de CdTe/ATG, indicando, assim, que a metodologia de cálculo de distribuição de tamanhos é potencialmente aplicável a outros sistemas nanocristalinos.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹Pesquisadores responsáveis pela realização da síntese e da caracterização: Dr. José Carlos Leandro de Sousa e prof. Dr. Marco Antônio Schiavon.

²J. C. L. Sousa, M. G. Vivas, J. L. Ferrari, C. R. Mendonça, M. A. Schiavon, RSC Advances **4**, 36024 (2014).

³José Carlos Leandro de Sousa. Estudo Espectronumérico de Pontos Quânticos Coloidais de Telureto de Cádmio Sintetizados em Meio Aquoso. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.

⁴P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, 1996).

⁵J. Park, K. H. Lee, J. F. Galloway, P. C. Searson, J. Phys. Chem. C **112**, 17849 (2008).

⁶C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).

⁷X. Peng, J. Thessing, *Struct. Bonding (Berlin)* **118**, 79 (2005).

CAPÍTULO 4 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUCTORES COLOIDAIIS: ESTUDOS TEÓRICO E EXPERIMENTAL.

4.1. INTRODUÇÃO

Nos procedimentos típicos de síntese química coloidal¹⁻⁴, a preparação de nanocristais envolve os chamados processos de nucleação e crescimento. Neste último, um nanocristal cresce em um meio com precursores químicos e agentes estabilizantes dispersos em um solvente seguindo duas etapas distintas e subsequentes. Primeiramente, espécies moleculares ou atômicas ativas liberadas através da quebra das moléculas dos precursores (monômeros) são levadas até a superfície da partícula via difusão a partir da solução “bulk”. Num segundo momento, estes monômeros reagem com a superfície da partícula ou são adsorvidos por ela a uma taxa específica ditada pela afinidade e probabilidade de integração à superfície, levando ou não à incorporação de materiais cristalizantes. Ambos regimes cinéticos são caracterizados por taxas de crescimento específicas que são definidas em termos das constantes de difusão e de reação⁵.

Independentemente das rotas de síntese química adotadas (em meio aquoso ou não-aquoso), uma descrição quantitativa da cinética de crescimento requer uma determinação precisa da evolução temporal do tamanho dos nanocristais em solução, durante o crescimento. Como as propriedades ópticas desses nano-sistemas dependem fortemente do seu tamanho característico, as posições dos picos de absorção óptica e de fotoluminescência correspondentes à primeira transição excitônica podem ser correlacionadas às estimativas de tamanho obtidas de vários métodos experimentais. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM) e espalhamento dinâmico de luz

(DLS) são exemplos de técnicas extensivamente usadas⁶⁻⁸. Neste contexto, dados de fotoluminescência (PL) previamente calibrados por TEM (posição do pico de PL *versus* tamanho médio do histograma TEM) foram usados por Peng *et al.*⁹ para acessar a evolução temporal do tamanho de nanocristais de CdSe e InAs produzidos por rotas organometálicas. A variação do tamanho dos nanocristais com o tempo de síntese foi, então, analisada por meio das equações deduzidas por Sugimoto⁵ para o modo de crescimento controlado por difusão. A variação da dispersão de tamanhos durante as sínteses reportadas foi inferida a partir dos espectros de PL e observou-se a existência de regiões de estreitamento e de alargamento controláveis pelo grau de supersaturação da solução de monômeros¹⁰.

Tentativas adicionais de se alcançar uma compreensão quantitativa do crescimento de nanocristais basearam-se no desenvolvimento de modelos teóricos capazes de simular os processos de formação básicos em colóides (nucleação e crescimento)¹¹⁻¹⁴. Este problema foi abordado em um trabalho recente¹⁴ através da proposição de um novo modelo que envolve tanto a difusão no “bulk” como também as reações na superfície da partícula sem a necessidade de assumir a existência de um processo determinante único. Um novo conjunto de relações analíticas para taxas e leis de crescimento (tempo como função do tamanho) tornou possível simular a cinética de nanocristais de CdSe. Por toda a síntese reportada, o tamanho e a concentração de nanocristais em solução foram calculados por meio de duas fórmulas empíricas largamente difundidas¹⁵ que estabelecem relações funcionais simples entre: i) o tamanho do nanocristal e a posição do pico de absorção óptica fundamental; ii) o coeficiente de extinção molar e o tamanho do nanocristal.

No presente trabalho, utilizamos o método espectroscópico apresentado no Capítulo 2 para determinar de forma precisa a evolução temporal do tamanho e da concentração de nanocristais de CdTe produzidos em meio aquoso e estabilizados com ácido tioglicólico.

Por meio de alíquotas extraídas do meio reacional durante um período de aquecimento prolongado, os correspondentes espectros de fotoluminescência foram convertidos em curvas de distribuição de tamanhos, o que permitiu determinar a variação do tamanho representativo de cada amostra de nanocristais ao longo do processo de síntese. A lei de crescimento assim obtida pode, então, ser analisada em termos de um modelo cinético misto que considera o crescimento influenciável tanto por difusão quanto por reação superficial¹⁴. A análise cronomal de Nielsen^{16,17} também foi utilizada com o intuito de elucidar a cinética da síntese apresentada. Por fim, a evolução temporal da concentração foi determinada por meio da Lei de Beer-Lambert¹⁵ e dos tamanhos previamente calculados.

4.2. TEORIA

4.2.1. Nucleação

As chamadas partículas coloidais monodispersas são geralmente definidas como partículas que são uniformes em tamanho, forma e estrutura interna. Tais sistemas são caracterizados por distribuições de tamanhos bastante estreitas, com coeficientes de variação CV inferiores a 10% (CV é definido como a razão entre o desvio padrão e o tamanho médio da distribuição)¹. A maior importância dada a estes sistemas pode ser atribuída à uniformidade das propriedades físico-químicas das partículas individuais, o que permite correlacionar as propriedades do sistema como um todo com as propriedades de cada partícula constituinte, facilitando as abordagens teóricas. Devido a estas características, estes sistemas são usados não apenas como modelos ideais para estudos

¹ Nesse sentido, a notação usada extensamente na bibliografia equivoca-se ao nomear essas partículas como “monodispersas” já que há sempre uma dispersão na distribuição de tamanhos, mesmo que pequena. Entendemos que o termo mais apropriado seria “partículas de baixa dispersão” ou “baixíssima dispersão”.

fundamentais em ciência de coloides, mas também possuem importância industrial uma vez que suas propriedades básicas podem ser controladas de forma bastante efetiva dependendo das características intrínsecas ao processo de síntese adotado.

Neste contexto, o processo de formação de nanocristais coloidais apresenta dois estágios bem definidos: a nucleação e o crescimento. Embora estes processos estejam fortemente correlacionados, normalmente são discutidos separadamente por uma questão de simplicidade. LaMer *et al.*^{18,19} estudaram extensivamente nucleação e crescimento em sois de enxofre e, assim, desenvolveram uma compreensão do mecanismo para a formação de coloides ou nanocristais a partir de um meio homogêneo e supersaturado.

Foi apresentado por LaMer o conceito de nucleação explosiva ou “burst nucleation”. Trata-se de um processo no qual muitos núcleos são gerados ao mesmo tempo e, então, eles começam a crescer sem que ocorra simultaneamente uma nucleação adicional, o que torna possível controlar a distribuição de tamanhos durante o crescimento. Do contrário, se a nucleação ocorresse durante todo o processo de formação das partículas, as “histórias” de crescimento das partículas individuais seriam bastante diferentes umas das outras e, assim, o controle da distribuição de tamanhos seria muito difícil. A nucleação explosiva é um conceito frequentemente adotado para o desenvolvimento de rotas de síntese dedicadas à produção de amostras de nanocristais com baixa dispersão. É necessário, para tanto, induzir um único evento de nucleação e evitar a formação de novos núcleos no subsequente processo de crescimento. Esta é a chamada separação entre nucleação e crescimento e constitui uma estratégia de síntese amplamente disseminada^{20,21}.

O problema de formação de uma nova fase (sólida) dentro de outra (líquida) já existente e separada por uma superfície bem definida foi abordado por LaMer em termos da

teoria de nucleação homogênea uma vez que não há sítios preferenciais para a nucleação em uma solução homogênea (uma partícula pode ser nucleada em qualquer ponto do sistema considerado). Além disso, deve-se considerar a metaestabilidade da fase antiga, ou seja, a existência de uma barreira de energia que precisa ser superada para que a transformação de fase (nucleação) ocorra espontaneamente.

O diagrama de LaMer (Fig. 4.1(a)) ajuda a visualizar como o processo de nucleação explosiva pode ser induzido mediante a variação das condições de supersaturação da solução para a transposição da barreira de energia. Distinguem-se três estágios que são descritos em termos da variação da concentração de monômeros em solução: pré-nucleação (I), nucleação (II) e crescimento (III). Monômeros são espécies atômicas ou moleculares ativas, liberadas a partir da decomposição das moléculas dos precursores químicos, o que ocorre, tipicamente, através do aquecimento do meio reacional em temperaturas suficientemente elevadas. A supersaturação S associada à solução de monômeros é definida, por sua vez, como a razão entre a concentração de monômeros em um dado instante de tempo ($C(t)$) e a concentração de saturação ou de equilíbrio a determinadas temperatura e pressão (C_s): $S = C(t)/C_s$.

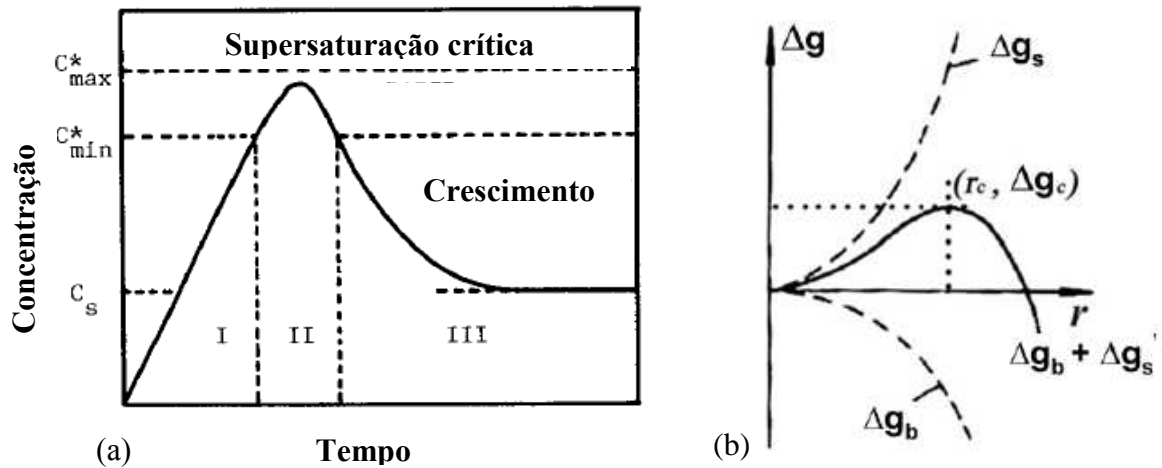


Figura 4.1. (a) Diagrama de LaMer mostrando os estágios de pré-nucleação (I), nucleação (II) e crescimento (III) de uma partícula em uma solução homogênea supersaturada. (b) Variação de energia livre Δg durante o processo de formação de uma partícula esférica de raio r . Δg_b e Δg_s são as componentes de volume (“bulk”) e de superfície da energia livre total, respectivamente. O raio crítico do núcleo (r_c) e sua correspondente barreira de energia livre (Δg_c) também são indicados na figura. Os diagramas 4.1 (a) e (b) foram extraídos das referências 10 e 22, respectivamente.

No estágio I, a concentração de monômeros $C(t)$ aumenta continuamente com o tempo. É importante observar que neste estágio não ocorre precipitação (formação de compostos sólidos) mesmo em condições supersaturadas ($S > 1$) porque a barreira de energia para a nucleação homogênea espontânea ainda é alta.

No estágio II, $C(t)$ atinge o valor mínimo para deflagrar o processo de nucleação (C_{\min}^*), ou seja, o grau de supersaturação é elevado o suficiente ($S_{\min} = C_{\min}^*/C_s$) de modo a suplantar a barreira de energia, resultando na formação e no acúmulo de núcleos estáveis. A concentração de monômeros continua aumentando por algum tempo, atinge um certo valor máximo e, então, passa a diminuir até atingir novamente o nível C_{\min}^* , imediatamente abaixo do qual a taxa de nucleação (número de núcleos formados por unidade de tempo) é

nula. Esta mudança de comportamento é consequência da elevada taxa de consumo de monômeros durante um intenso processo de nucleação que, a partir de um determinado momento (ponto de inflexão no estágio II), passa a superar a taxa de produção de monômeros (iniciada no estágio I, com a decomposição dos compostos precursores).

Abaixo do nível $C_{\text{mín}}^*$ o sistema inicia a etapa de crescimento (estágio III) na qual a nucleação é efetivamente interrompida desde que a solução se mantenha supersaturada ($C(t) > C_s$). Uma vez que a concentração de monômeros tenha sido exaurida, o crescimento pode continuar por meio da maturação de Ostwald em que a dissolução das partículas menores resulta no crescimento das partículas maiores e, como consequência, na formação de sistemas com um número progressivamente menor de partículas.

O processo de nucleação homogênea é interpretado termodinamicamente como se segue²². Para que ocorra a transformação de uma fase antiga (solução de precursores químicos) em uma fase nova (sólido cristalino), ambas separadas por uma superfície bem definida, a energia livre molar da solução inicial deve ser maior do que a soma das energias livres molares da fase cristalina e da solução final.

A diferença na energia livre molar entre as regiões do “bulk” e da superfície é, por definição, a energia livre interfacial, que é positiva e atua no sentido de desestabilizar o núcleo. Assim, quando se consideram tamanhos muito pequenos, em uma situação em que muitas espécies químicas residem na superfície ou próximo dela, o núcleo é instável. A adição de uma unidade monomérica atômica ou molecular vai aumentar a energia livre do sistema, devido à elevação da energia livre associada à interface, e tal núcleo tenderá a se dissolver. Mas, uma vez que o núcleo se torne grande o suficiente, ocorrerá uma queda significativa na energia livre associada à formação da fase “bulk”, que adquire, assim, uma

contribuição preponderante sobre a energia livre superficial. Nesta situação, a adição de monômeros reduzirá a energia livre do sistema.

Existe um tamanho intermediário chamado de raio crítico ou raio do núcleo de tamanho crítico, denotado por r_c , além do qual a energia livre do sistema é reduzida, o que é conhecido como efeito de Gibbs-Thomson²². Partículas com raio $r < r_c$ são chamadas embriões e partículas com raio $r > r_c$ são chamadas núcleos. Assim, para $r > r_c$, as partículas diminuirão sua energia livre por meio do seu crescimento através da adesão de átomos ou moléculas. Para $r < r_c$, as partículas tenderão a se dissolver para reduzir sua energia livre de modo que átomos ou moléculas precipitados na fase cristalina migrarão para fora da partícula, retornando à matriz líquida. Partículas com $r = r_c$ poderão crescer ou dissolver-se, pois ambos os processos resultarão em redução da energia livre. A existência de uma barreira de energia livre para a formação de um núcleo de tamanho crítico é analisada quantitativamente a seguir.

A variação de energia livre molar total Δg devido à formação de um núcleo esférico de raio r em uma solução homogênea, caracterizada pela supersaturação S , é dada pela soma dos termos de “bulk” (Δg_b) e de superfície (Δg_s), representados na Fig. 4.1(b):

$$\Delta g = \Delta g_b + \Delta g_s = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta g_v}{V_m} + 4\pi r^2 \gamma, \quad (4.1)$$

em que $\Delta g_v/V_m$ é a variação da energia livre durante o processo de cristalização dos monômeros inicialmente dispersos em solução (compostos iônicos ou moleculares) por unidade de volume da espécie química solidificada. Em físico-química, V_m é mais comumente representado pelo volume molar do cristal “bulk”. Δg_v é definido em termos da

temperatura T , da supersaturação da solução S e da constante de Boltzmann k_B por meio da relação: $\Delta g_v = k_B T \ln S$. Por fim, γ é a energia livre interfacial.

Na Eq. (4.1), o primeiro termo varia com o cubo do raio e permanece negativo contanto que $\Delta g_v > 0$, o que corresponde à condição de solução supersaturada ($S > 1$). O segundo termo varia com o quadrado do raio e é sempre positivo ($\gamma > 0$). Como mostrado na Fig. 4.1(b), a curva Δg versus r resultante da soma destes dois termos apresenta um máximo bem definido. O valor de r , para o qual Δg é máximo, é chamado de raio crítico (r_c) que, como discutido anteriormente, é o raio mínimo para o qual o núcleo pode crescer espontaneamente em uma solução supersaturada. Fazendo $d(\Delta g)/dr = 0$ em $r = r_c$, obtemos a partir da Eq. (4.1) a seguinte expressão para o raio crítico:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{\Delta g_v} = \frac{2V_m}{k_B T} \frac{\gamma}{\ln S}. \quad (4.2)$$

A Eq. (4.2) impõe uma condição necessária para a supersaturação com nucleação homogênea. Como r_c é o raio mínimo do núcleo que persistirá e não se dissolverá na solução, S deve ser mantido alto o suficiente para que r_c seja tão pequeno quanto os embriões que formarão os núcleos durante o processo de nucleação homogênea. Embora não se conheça muito sobre estes embriões de cristais, devido à dificuldade de seu estudo experimental, seus tamanhos podem ser menores do que 1 nm, o que é comparável ao tamanho de “clusters” moleculares inorgânicos. Substituindo (4.2) em (4.1), a energia livre crítica necessária para a formação de um núcleo estável é dada por

$$\Delta g_c \equiv \Delta g(r = r_c) = \frac{16\pi V_m^2}{3(k_B T)^2} \frac{\gamma^3}{(\ln S)^2}, \quad (4.3)$$

que pode ser reescrita em termos do raio crítico como:

$$\Delta g_c = \frac{1}{3} 4\pi r_c^2 \gamma = \frac{1}{3} \Delta g_s(r = r_c). \quad (4.4)$$

Assim, o valor mínimo de energia livre para que se forme um núcleo estável sob uma supersaturação S é igual a um terço da energia necessária para formar sua superfície. A barreira de energia livre para a nucleação homogênea espontânea (Eqs. (4.3) e (4.4)) pode ser expressa em termos do raio crítico (Eq. (4.2)) que, por sua vez, é uma função da supersaturação da solução e da energia interfacial a uma dada temperatura. A nucleação pode, então, até certo ponto, ser controlada modulando o raio crítico. Quanto menor a energia interfacial ou quanto maior o grau de supersaturação, menores o raio crítico e a barreira de energia livre, e mais favorável é a ocorrência do processo de nucleação. Ambos os parâmetros são relativamente fáceis de serem controlados, mudando a concentração das espécies e também alterando a natureza da matriz líquida (solvente) pela mistura de co-solventes e/ou adição de agentes tensoativos.

Há duas abordagens gerais que utilizam o conceito de nucleação homogênea para sintetizar nanocristais coloidais em soluções orgânicas e também em meio aquoso. O método de injeção a quente^{1,2} é baseado na rápida injeção de precursores organometálicos, como o dimetilcádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, em um solvente coordenante, como o óxido de trioctilfosfina (TOPO), em temperaturas elevadas. Neste procedimento de síntese, um alto grau de supersaturação é mantido na mistura reacional através de injeções adicionais de precursores químicos ao longo do tempo. Assim, contorna-se o problema da rápida redução da concentração de monômeros em solução após uma etapa de nucleação pronunciada, seguida de um período de crescimento prolongado. Esta técnica é particularmente útil para a produção de nanocristais dos grupos II-VI (CdS, CdSe e CdTe) e III-V (InAs, InP) em meio orgânico.

Um método alternativo foi proposto visando a preparação de nanocristais de materiais semicondutores diversos utilizando-se um sistema coloidal aquoso^{3,4}. Esta síntese é baseada na injeção do precursor calcogeneto em uma solução aquosa contendo o precursor metálico, seguida por um período de refluxo na temperatura de ebulição da água. Nesse sistema, grupos polifosfatos, tióis ou aminas de cadeias curtas são utilizados como ligantes a fim de diminuir os defeitos de superfície dos nanocristais. Neste caso, condições de saturação elevadas são atingidas naturalmente ao longo do processo de síntese através da decomposição térmica lenta e gradual dos precursores químicos em unidades monoméricas ativas. Como os tempos de reação costumam ser bastante prolongados, estendendo-se até mesmo por dias, criam-se condições adequadas para um estudo mais detalhado dos processos de nucleação e crescimento. Isto será mostrado ao longo deste trabalho, que adota o método de síntese em meio aquoso. É importante ressaltar ainda que ambos os métodos produzem nanocristais de alta qualidade, com propriedades ópticas controláveis, além de exibirem uma grande uniformidade de tamanhos (distribuições de tamanho estreitas).

4.2.2. Crescimento

Assim que núcleos com tamanho superior ao raio crítico se formam em uma solução supersaturada, inicia-se o estágio de crescimento. Geralmente, dois processos principais ocorrem sequencialmente durante o crescimento de nanocristais em solução: i) o transporte de massa via difusão de materiais cristalizantes (monômeros) a partir da solução “bulk” de precursores químicos em direção à interface nanocristal-solução; ii) a incorporação dos monômeros à rede cristalina da partícula em crescimento através de processos envolvendo reações na superfície.

Partículas suspensas em um fluido deslocam-se ativamente como resultado do movimento Browniano. Assim, se uma partícula coloidal cresce em condições de supersaturação, os monômeros podem difundir-se da fase líquida “bulk” para a superfície da partícula através de uma camada de difusão caracterizada por uma certa espessura δ . Este processo ocorre de acordo com o gradiente de concentração mostrado na Fig. 4.2(a) em que C_b é a concentração de monômeros na fase líquida da solução “bulk” supersaturada, C_i é a concentração de monômeros na interface sólido-líquido e C_e é a concentração de equilíbrio da partícula (solubilidade). A Fig. 4.2(b) mostra um esquema macroscópico da camada de difusão em torno de uma partícula esférica de raio r . A variável x representa a distância radial medida a partir do centro da partícula e δ é a espessura da camada de difusão.

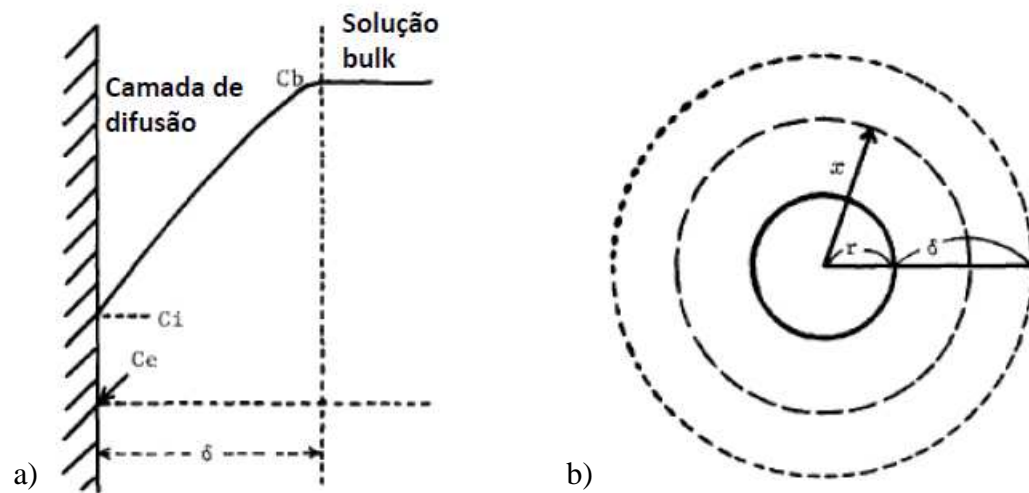


Figura 4.2. (a) Perfil de concentração de monômeros em uma camada de difusão. (b) Representação da camada de difusão ao redor de uma partícula esférica. Ambas figuras foram extraídas da referência 10.

O módulo do fluxo total de monômeros J_d passando através de uma superfície esférica com raio x , situada dentro da camada de difusão, é dado pela primeira lei de Fick:

$$J_d = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx}, \quad (4.5)$$

em que D é o coeficiente de difusão e C é a concentração de monômeros em x ($r < x < \delta$). Em condições estacionárias (J_d constante dentro da camada de difusão), $C(x)$ pode ser integrado de $x = r + \delta$ até $x = r$, levando à seguinte expressão para o fluxo total de monômeros:

$$J_d = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i). \quad (4.6)$$

O processo de difusão é seguido por reações superficiais que culminam na deposição de monômeros na superfície da partícula esférica. Esta etapa é aqui representada por um mecanismo simples de 1ª ordem com constante de reação k , ao qual é associado o fluxo J_r definido por:

$$J_r = 4\pi r^2 k (C_i - C_e). \quad (4.7)$$

Igualando o fluxo de monômeros que se deslocam por meio da camada de difusão em direção à partícula com a taxa de consumo de monômeros na sua superfície ($J_d = J_r = J$), a concentração de monômeros C_i na interface pode ser eliminada a partir das Eqs. (4.6) e (4.7), resultando na seguinte expressão para o fluxo:

$$J = (C_b - C_e) \left[\frac{\delta}{4\pi D r (r + \delta)} + \frac{1}{4\pi r^2 k} \right]^{-1}. \quad (4.8)$$

A relação entre o fluxo de monômeros J e a taxa de crescimento $\frac{dr}{dt}$ da partícula é obtida redefinindo J em termos da taxa de variação do volume da partícula com relação ao volume molar V_m dos monômeros presentes na solução “bulk” (taxa de incorporação de material cristalizante):

$$J \equiv \frac{d}{dt} \left(\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_m} \right) = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt}. \quad (4.9)$$

Igualando as Eqs. (4.8) e (4.9), a taxa de crescimento pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DkV_m(r+\delta)}{D(r+\delta)+k\delta r} (C_b - C_e) \cong \frac{DkV_m}{D+kr} (C_b - C_e), \quad (4.10)$$

em que se fez uso da aproximação $r \ll \delta$, pois a espessura da camada de difusão é tipicamente da ordem de micrômetros superando, em muito, o tamanho médio dos nanocristais.

A utilização da Eq. (4.10) para descrever a cinética de crescimento de nanocristais coloidais requer o conhecimento da concentração de monômeros em solução (C_b) e de como ela varia ao longo de todo processo de síntese. No nosso procedimento de preparação de nanocristais aquosos de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico/ATG (Cap. 2, Seção 2.3), $C_b = C_b^{\text{Cd,Te}}$ pode referir-se tanto à concentração de cádmio quanto à de telúrio no meio reacional. $C_b^{\text{Cd,Te}}$ é, então, calculado subtraindo-se da concentração inicial de cádmio ou telúrio ($C_{b,0}^{\text{Cd,Te}}$) a quantidade que já foi consumida ou incorporada ao nanocristal de raio r :

$$C_b^{\text{Cd,Te}} = C_{b,0}^{\text{Cd,Te}} - \frac{N}{V_m} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right), \quad (4.11)$$

em que N é a densidade numérica de partículas e V_m é o volume molar do sólido (CdTe).

Substituindo (4.11) em (4.10),

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DkV_m}{D+kr} \left(C_b^{\text{Cd,Te}} - C_e^{\text{Cd,Te}} \right) = \frac{DkV_m}{D+kr} \left[C_{b,0}^{\text{Cd,Te}} - C_e^{\text{Cd,Te}} - \frac{N}{V_m} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right) \right]. \quad (4.12)$$

Na Eq. (4.12), $C_e^{\text{Cd,Te}}$ representa a concentração molar de equilíbrio de cádmio ou telúrio em solução. Numa situação específica em que $C_e^{\text{Cd,Te}}$ sofra variações pouco significativas ao longo de todo processo de crescimento, o que será verificado adiante para a nossa síntese em particular (CdTe/ATG), a Eq. (4.12) pode ser simplificada:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dk}{D+kr} (a^3 - b^3 r^3) \cong \begin{cases} \frac{D}{r} (a^3 - b^3 r^3), & D \ll kr \\ k(a^3 - b^3 r^3), & kr \ll D \end{cases} \quad (4.13)$$

onde $a^3 = V_m (C_{b,0}^{\text{Cd,Te}} - C_e^{\text{Cd,Te}})$, $b^3 = \frac{4}{3} \pi N$, e $C_e^{\text{Cd,Te}}$ é considerado constante.

Na Eq (4.13), foram avaliadas duas situações limitantes. No chamado modo de crescimento controlado por difusão ($D \ll kr$), a etapa mais lenta e determinante do processo de evolução temporal do tamanho da partícula em solução é a difusão de monômeros para a superfície da partícula. Já no modo de crescimento controlado por reação ($kr \ll D$), a etapa mais lenta é representada pelas reações superficiais dos monômeros.

Contudo, em condições experimentais reais, o crescimento será determinado por uma combinação de difusão e reações na superfície^{14,20}. A contribuição específica de cada modo de crescimento para o processo total é dada por sua constante característica de difusão (D) ou de reação (k). Pode-se definir então o parâmetro adimensional $h \equiv D/(k\bar{r})$, que relaciona estas duas constantes e o raio médio \bar{r} . Assim, para $h < 1$, a difusão tem uma contribuição preponderante para o crescimento. Numa situação contrária ($h > 1$), as reações superficiais passam a representar a contribuição majoritária.

A integração da forma geral da taxa de crescimento $\frac{dr}{dt}$ (Eq. (4.13)), expressa em termos das constantes de reação (k) e de difusão (D), produz a seguinte relação entre o tempo de crescimento e o raio da partícula:

$$t = \frac{1}{6Dka^2b^2} \left[(ak + bD) \ln \frac{a^2 + abr + b^2r^2}{(a-br)^2} - 2\sqrt{3}(ak - bD) \arctan \frac{a+2br}{\sqrt{3}a} \right] + Z, \quad (4.14)$$

em que Z é uma constante de integração arbitrária.

Esta relação do tipo $t = t(r)$ foi originalmente apresentada na referência 14 e mostrou-se capaz de simular a cinética de crescimento de nanocristais de CdSe sintetizados em uma mistura reacional de TOP/TOPO/HDA (trioctilfosfina/óxido de trioctilfosfina/hexadecilamina).

Alternativamente, a Eq. (4.14) pode ser reescrita em termos do quociente entre as constantes de difusão e de reação, $Q \equiv \frac{D}{k}$. Assim,

$$t = \frac{1}{6Da^2b^2} \left[(a + bQ) \ln \frac{a^2 + abr + b^2r^2}{(a-br)^2} - 2\sqrt{3}(a - bQ) \arctan \frac{a+2br}{\sqrt{3}a} \right] + Z. \quad (4.15)$$

Uma vez que se conheça a lei de crescimento para um dado experimento de síntese de nanocristais, ou seja, como os raios variam ao longo do tempo, a Eq. (4.15) pode ser ajustada ao conjunto de dados disponíveis. A partir do valor numérico obtido para Q , pode-se calcular o parâmetro $h \equiv \frac{D}{kr} = \frac{Q}{r}$ e assim inferir qual modo de crescimento possui uma contribuição mais significativa para o processo observado. Portanto, h é o parâmetro relevante a ser determinado para a realização da análise cinética baseada na Eq. (4.15).

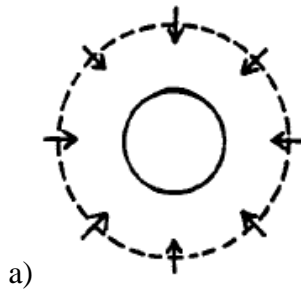
4.2.3. Análise cronomal

Como um método alternativo ao apresentado na Seção 4.2.2, a análise cronomal de Nielsen^{16,17} tem sido utilizada frequentemente no estudo de sistemas de partículas coloidais para identificar modos de crescimento individuais. Supõe-se, portanto, que existe uma etapa determinante do processo de crescimento (difusão ou reações na superfície), diferentemente da Seção 4.2.2, onde uma combinação dessas etapas foi considerada. Neste tipo de análise, além do tradicional crescimento por difusão de monômeros, o modo de crescimento limitado por reação passa a ser associado a dois mecanismos de nucleação superficial. É importante salientar que o termo “nucleação superficial” é usado no sentido de informar o mecanismo de crescimento de novas camadas na superfície do nanocristal a partir de um ou mais núcleos depositados na superfície.

No crescimento por camada polinuclear, ocorre uma nucleação rápida na superfície, ou seja, a taxa de formação de núcleos superficiais é muito maior do que a sua correspondente taxa de crescimento ao longo da superfície da partícula. Já no crescimento por camada mononuclear, ocorre a situação contrária: o núcleo formado na superfície do cristal cresce muito rapidamente se comparado com a taxa de nucleação nesta mesma superfície, que será então recoberta por uma nova camada sólida iniciada por um único núcleo.

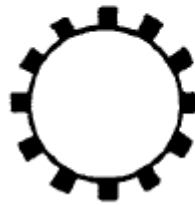
Os três modos de crescimento presentes na análise cronomal são representados de forma bastante simplificada na Fig. 4.3.

**Crescimento controlado
por difusão**



Crescimento controlado por reação

Polinuclear



b)

Mononuclear

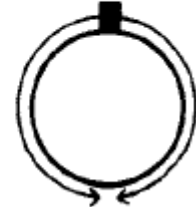


Figura 4.3. Representação dos modos de crescimento controlados por (a) difusão (as setas mostram o deslocamento dos precursores químicos da matriz líquida até a superfície da partícula) e (b) reação (polinuclear e mononuclear – as setas curvas mostram que os átomos ou moléculas precipitados na superfície da partícula ainda podem se movimentar pela superfície). Todas as figuras foram extraídas da referência 5.

Na análise cronomal, a taxa de crescimento de ordem cinética n no modo de crescimento controlado por reação é dada por:

$$\frac{dr}{dt} = V_m k_p C(t)^n, \quad (4.16)$$

em que r é o raio da partícula em um instante de tempo t , V_m é o volume molar do cristal “bulk”, k_p é a constante de reação, $C(t)$ é a concentração de monômeros na solução “bulk” no mesmo instante de tempo t .

Alternativamente, a Eq. (4.16) pode ser expressa em termos do grau de reação α , que é definido através da razão $C(t)/C_0$ entre as concentrações de monômeros em um instante t qualquer e no instante inicial:

$$\alpha = 1 - \frac{C}{C_0}. \quad (4.17)$$

De acordo com a teoria desenvolvida por Nielsen, considerando-se o processo de crescimento de uma partícula ao longo de um intervalo de tempo bem definido, o parâmetro α também pode ser relacionado ao volume da partícula em um instante de tempo qualquer e no instante de tempo final de observação. Assim,

$$\alpha = \frac{4/3\pi r^3}{4/3\pi r_f^3} = \frac{r^3}{r_f^3}, \quad (4.18)$$

em que r é raio da partícula no tempo t e r_f é o raio final observado.

Através das Eqs. (4.17) e (4.18), a taxa de crescimento (4.16) pode ser escrita em termos do grau de reação:

$$\frac{dr}{dt} = V_m k_p \left(1 - \frac{r^3}{r_f^3}\right)^n = V_m k_p (1 - \alpha)^n. \quad (4.19)$$

Para o crescimento controlado por reação superficial (crescimento por camada polinuclear), a cronomal é definida a partir da integração da Eq. (4.19):

$$t = K_p I_p^n, \quad (4.20)$$

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 n -ésima ordem. As variáveis K_p e I_p^n são expressas como se segue.

$$K_p = \frac{r_f}{3V_m k_p c_0^n}. \quad (4.21)$$

$$I_p^n = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-n} d\alpha. \quad (4.22)$$

As cronomais de primeira ($n = 1$) e segunda ($n = 2$) ordens são, então, definidas como:

$$I_p^{n=1} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-1} d\alpha. \quad (4.23)$$

$$I_p^{n=2} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} (1 - \alpha)^{-2} d\alpha. \quad (4.24)$$

A cronomal I_m para o modo de crescimento por camada mononuclear é definida para $n = 0$.

$$I_m = I_p^{n=0} = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-2/3} d\alpha. \quad (4.25)$$

A cronomal I_d para o modo de crescimento controlado por difusão é obtida de forma análoga a partir da integração de sua taxa de crescimento característica

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m}{r} (C - C_e), \quad (4.26)$$

de onde resulta que

$$I_d = \int_0^{\alpha(t)} \alpha^{-1/3} (1 - \alpha)^{-1} d\alpha. \quad (4.27)$$

Como habitual, D corresponde ao coeficiente de difusão e C_e é a concentração de equilíbrio da partícula (solubilidade).

Para um dado processo de síntese em que a evolução temporal do tamanho das partículas produzidas pode ser observada e quantificada, as integrais (4.22) a (4.25) e (4.27) podem ser calculadas numericamente. O limite superior dessas integrais corresponde ao grau de reação $\alpha(t)$ calculado em um tempo de crescimento específico t , ao qual corresponde o raio $r(t)$. Assim, a cada ponto da curva $r(t)$ corresponderá um valor numérico para cada uma das cronomais I_d , I_p^n e I_m . Dentre as várias cronomais definidas, aquela que for capaz de satisfazer a relação de linearidade com o tempo ($t = K_p I_p^n$ ou $t = K_d I_d$) identificará o modo de crescimento característico do sistema em análise.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 4.4 mostra a evolução temporal do espectro de fotoluminescência durante a síntese, em duas etapas, de nanocristais coloidais de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico (Cap. 2, Seção 2.3).

As amostras 1 a 14 correspondem a porções retiradas do meio reacional após períodos de aquecimento específicos: 1 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 22 h, 26 h, 30 h, 34 h, 38 h, 42 h e 47h. A amostra 1 foi retirada após 1 hora de aquecimento e a amostra 14 ao final de 47 horas.

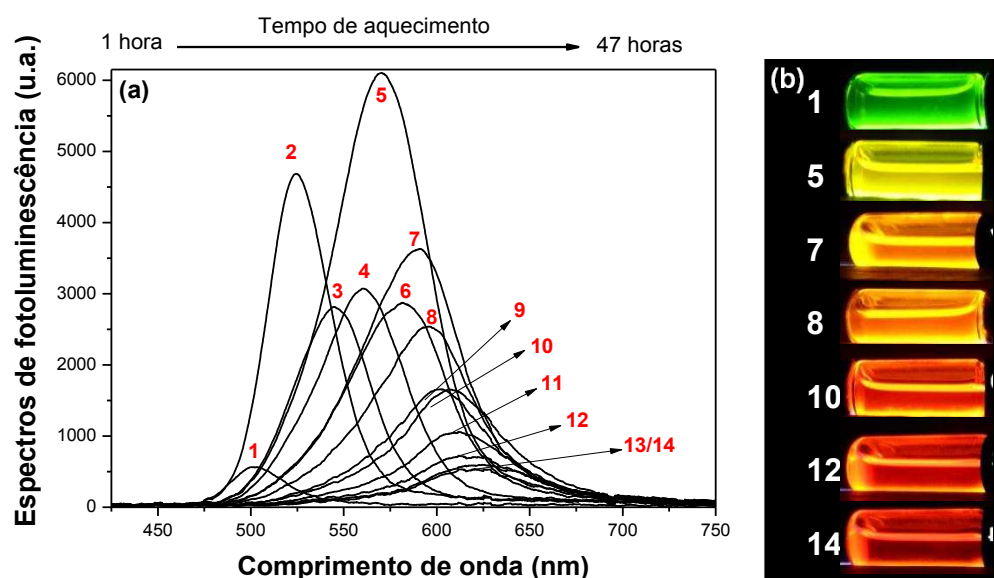


Figura 4.4. (a) Variação do espectro de fotoluminescência durante a realização da síntese de nanocristais de CdTe. (b) Diferentes cores de fluorescência exibidas por algumas amostras de nanocristais, mantidas sob excitação com uma lâmpada UV.

Como mostrado na Fig. 4.4(a), durante o processo de síntese, ocorreu um deslocamento significativo dos picos de emissão em direção a comprimentos de onda maiores, de 504 nm na amostra 1 para 624 nm na amostra 14. Assim, observa-se uma

variação nas cores de fluorescência do verde ao vermelho (Fig. 4.4(b)). Este “red-shift” no comprimento de onda (deslocamento para o vermelho), relacionado a efeitos de confinamento quântico, indica um aumento progressivo no tamanho dos nanocristais, como será corroborado mais adiante pelos nossos cálculos. Além dos resultados de fotoluminescência, apresentamos na Fig. 4.5 o conjunto correspondente de espectros de absorção óptica (UV-Vis) para as amostras 1 a 14.

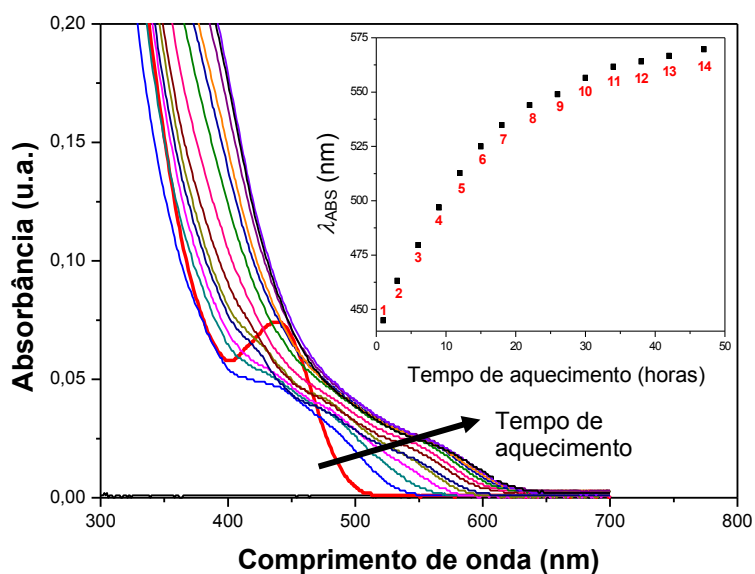


Figura 4.5. Variação do espectro de absorção óptica (UV-Vis) durante o processo de síntese de nanocristais de CdTe. A seta indica a sequência de medidas ao longo do tempo, de 1 a 47 horas. O “inset” apresenta a variação do comprimento de onda do pico de absorção fundamental em função do tempo de aquecimento.

Na Fig. 4.5, o pico de absorção óptica fundamental apresenta-se claramente resolvido apenas na amostra 1, que corresponde a 1 hora de aquecimento (curva vermelha). Ao longo de um período de aquecimento prolongado, a banda de absorção alarga-se visivelmente como consequência da existência de uma dispersão de tamanhos de

nanocristais que se torna tanto mais relevante quanto maior o tempo de duração do tratamento térmico. Ainda assim, há um deslocamento efetivo do máximo de absorção à medida que a síntese procede, de 445 nm na amostra 1 para 570 nm na amostra 14 (“inset” na Fig. 4.5), o que pode ser interpretado em termos do crescimento dos nanocristais em solução, assim como foi feito com os resultados de fotoluminescência. Este intenso deslocamento para o vermelho no comprimento de onda (“red-shift”) foi acessado extraindo-se numericamente de cada uma das curvas de absorção apresentadas o mínimo da derivada de segunda ordem, que identifica a posição do pico associado à primeira transição excitônica.

Por fim, uma tentativa de quantificar a variação da dispersão de tamanhos ao longo do procedimento de síntese consistiu em determinar o desvio padrão $\sigma_{PL}(\lambda)$ e a média $\langle\lambda\rangle$ das distribuições de intensidade de fotoluminescência apresentadas na Fig. 4.4(a). Por meio de ajustes de funções gaussianas, foi possível extrair de cada curva de emissão um valor específico do desvio padrão relativo ξ_{PL} , aqui definido por $\xi_{PL} = 2\sigma_{PL}(\lambda)/\langle\lambda\rangle$, conforme mostrado na Fig. 4.6.

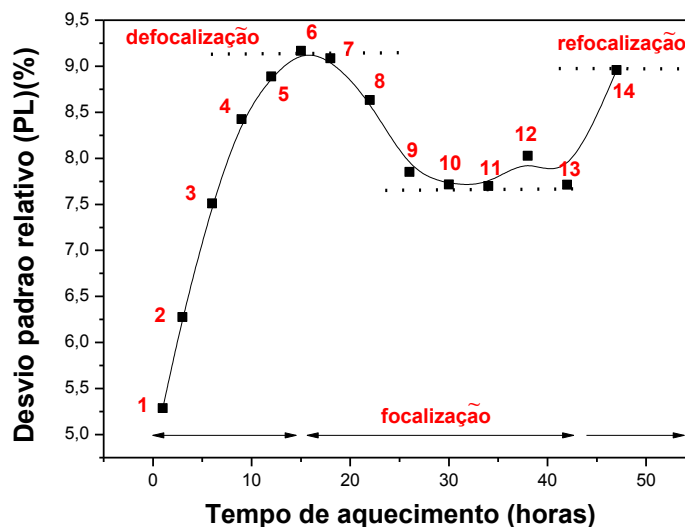


Figura 4.6. Variação do desvio padrão relativo das bandas de fotoluminescência (%) como uma função do tempo de aquecimento. A linha contínua é o resultado de um ajuste polinomial que serve apenas como um guia para o comportamento da curva.

No contexto da discussão do Capítulo 2 acerca da proposição de uma relação funcional simples para o “bandgap” do nanocrystal, a suposição básica aqui é a de que exista uma correspondência única entre o comprimento de onda de emissão λ e o raio R dos nanocristais presentes em solução. Conseqüentemente, o parâmetro ξ_{PL} recém-definido pode ser tomado como uma aproximação para a dispersão em raios $\xi_R = 2\sigma_R/\langle R \rangle$ desde que o alargamento do espectro óptico seja devido apenas ao efeito da não homogeneidade de tamanhos.

De fato, alguns dos primeiros trabalhos dedicados ao cálculo de propriedades ópticas de “ensembles” de nanopartículas propuseram uma relação de proporcionalidade bastante simples entre estes dois parâmetros de dispersão (ξ_R e ξ_{PL}), que se aproximam suficientemente um do outro em sistemas de partículas pequenas e com grande uniformidade de tamanhos^{23,24}.

Estamos interessados, aqui, apenas nas variações relativas do parâmetro ξ_{PL} ao longo do tempo de síntese, o que pode trazer importantes informações sobre aspectos cinéticos e de crescimento. Assim, na Fig. 4.6, há um aumento no desvio padrão relativo de 5,3% para 9,2% nas 15 primeiras horas de síntese química. Depois disso, ξ_{PL} se reduz para aproximadamente 7,7%. Este valor é mantido aproximadamente constante durante as 27 horas subsequentes de reação e, ao final do período de observação, um novo aumento é percebido (8,9%).

Esta situação pode ser interpretada por meio de conceitos propostos com o intuito de se produzirem, de maneira controlada, sistemas de nanocristais com baixíssima polidispersão^{9,25}. De forma sucinta, o processo de crescimento de nanocristais ocorre em dois regimes distintos, focalização (“focusing”) e defocalização (“defocusing”), dependendo da concentração de monômeros em solução.

Um raio crítico existe para uma dada concentração de monômeros ou, equivalentemente, para um dado grau de supersaturação da solução, conforme definido na Eq. (4.2). Em concentrações elevadas de monômeros, o raio crítico é pequeno de modo que praticamente todas as partículas crescem. Nesta situação, partículas menores crescem mais rápido do que as maiores e, como resultado, a dispersão de tamanhos pode ser focalizada para um valor próximo de um sistema monodisperso. Se, por outro lado, a concentração de monômeros está abaixo de um limite crítico, nanocristais pequenos são exauridos à medida que os maiores crescem e a dispersão de tamanhos se alarga.

Assim, no início da síntese, sob baixa saturação das espécies atômicas ativas provenientes da lenta decomposição dos precursores químicos, a dispersão de tamanhos se alarga (defocalização). À medida que a síntese procede, quando então a supersaturação é

elevada o suficiente, a dispersão de tamanhos torna-se mais estreita e é, portanto, espontaneamente focalizada. Ao final de um tempo de aquecimento prolongado, a dispersão de tamanhos volta a se alargar como resultado do consumo pronunciado de monômeros ao longo de todo processo de crescimento observado e da conseqüente redução no grau de supersaturação da solução de monômeros. Este último regime é conhecido como refocalização (“refocusing”). A identificação das regiões de alargamento e de estreitamento das dispersões de tamanhos na Fig. 4.6 sugere a existência de dois regimes cinéticos com propriedades distintas, o que será investigado a seguir.

A Fig. 4.7 apresenta a evolução temporal do tamanho e da concentração dos nanocristais de CdTe ao longo do procedimento de síntese. Para tanto, o espectro de fotoluminescência de cada amostra produzida (Fig. 4.4(a)) foi convertido em uma curva de distribuição de tamanhos por meio da Eq. (2.26), juntamente com a relação proposta neste trabalho para a dependência do “bandgap” do nanocristal com seu tamanho (Eq. (2.9)). O raio mais provável de cada distribuição de tamanhos calculada foi então identificado e o conjunto total de valores obtidos para todas as amostras (ou para seus tempos de reação correspondentes) é exibido na Fig. 4.7. O Apêndice B apresenta as funções de ajuste utilizadas para reproduzir os dados espectroscópicos das amostras 1 a 14. O Apêndice D reúne os espectros de fotoluminescência e as correspondentes distribuições de tamanhos de todas estas amostras.

A concentração de nanocristais em cada amostra foi determinada, por sua vez, através da Lei de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon l C, \tag{4.28}$$

em que A é a absorvância medida no comprimento de onda correspondente à primeira transição excitônica, ε é o coeficiente de absorção molar ou coeficiente de extinção molar dos nanocristais ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l é o comprimento do caminho óptico percorrido pelo feixe luminoso no interior do meio absorvedor durante a realização do experimento ($l = 1$ cm) e C é a concentração molar de nanocristais na amostra ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

O coeficiente de extinção molar ε exibe uma forte dependência com o raio r do nanocristal e, especificamente para o CdTe, a seguinte relação empírica foi proposta a partir de um grande número de dados experimentais disponíveis na literatura, compilados na referência 15:

$$\varepsilon(r) = 10043(2r)^{2.12}, \quad (4.29)$$

com r expresso em nanômetros e $\varepsilon(r)$ em unidades de $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Assim, utilizando-se a estimativa de raio mais provável extraída da curva de distribuição de tamanhos teórica de cada amostra, $\varepsilon(r)$ torna-se conhecido via Eq. (4.29). Além disso, o comprimento de onda do pico de absorção fundamental e o correspondente valor de absorvância podem ser acessados diretamente das curvas de absorção óptica mostradas na Fig. 4.5 (as posições dos picos são mostradas no “inset”). Com estas informações, a concentração de nanocristais de CdTe em cada amostra foi calculada através da Eq. (4.28).

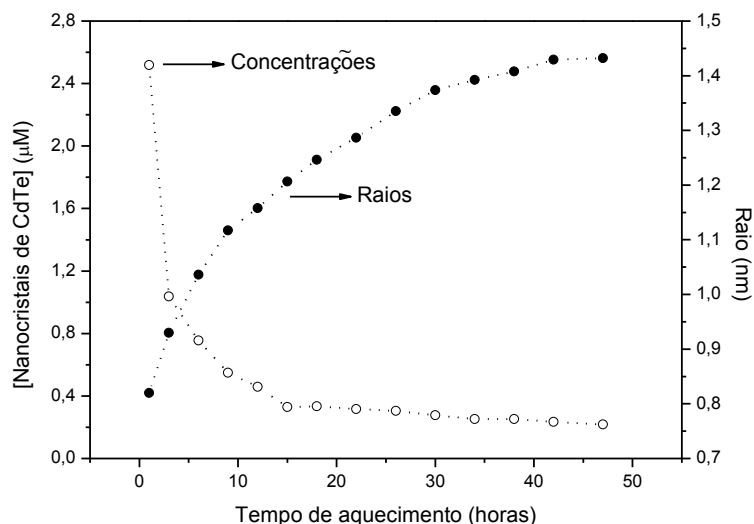


Figura 4.7. Evolução temporal do tamanho (círculos preenchidos) e da concentração (círculos vazios) de nanocristais de CdTe.

Na Fig. 4.7, observa-se que o aquecimento da mistura reacional contendo precursores químicos, solvente e agente estabilizante estende-se por um tempo prolongado (47 horas), levando a um claro aumento no tamanho dos nanocristais à medida que a síntese procede (r varia de 0,82 nm até 1,43 nm em todo processo). A variação na concentração dos nanocristais, por sua vez, é muito pequena ao longo da síntese, exceto nas suas horas iniciais nas quais uma queda abrupta é observada. Este comportamento é idêntico ao relatado recentemente para nanocristais de CdSe em solventes variados^{14,26,27} e é utilizado como um argumento para que a concentração de equilíbrio da partícula na solução “bulk” de precursores seja tratada como aproximadamente constante. Este argumento foi usado sem qualquer justificativa prévia na Eq. (4.13) onde consideramos $C_e^{Cd,Te} \cong \text{const.}$, possibilitando a obtenção de uma relação funcional simplificada do tipo $t = t(r)$ [Eq. (4.15)], que será testada agora.

De acordo com o diagrama de LaMer, a queda pronunciada na concentração de nanocristais bem no início da síntese remonta à etapa final do período de nucleação. Após a nucleação explosiva (“burst nucleation”) e a rápida formação de um grande número de núcleos, atinge-se um limiar além do qual ocorre a redução na supersaturação da solução e na taxa de formação de novos núcleos. A nucleação então termina e o tamanho crítico dos núcleos aumenta como consequência da redução na supersaturação, iniciando-se assim o processo de crescimento. Logo no início desse processo, algumas partículas menores se dissolvem devido ao aumento no raio crítico, resultando em uma queda dramática na concentração dos nanocristais de CdTe.

Utilizando a relação (4.15) entre o tempo de crescimento e o raio do nanocristal como uma função de ajuste do tipo $t = t(r)$, a lei de crescimento na Fig. 4.7 pode ser decomposta em duas regiões ou regimes cinéticos com características distintas, como mostrado na Fig. 4.8. No regime I, que abrange as primeiras 18 horas de síntese, os raios variam de 0,82 nm até 1,25 nm. No regime II, que compreende tempos de síntese superiores a 22 horas, os raios variam de 1,29 nm até 1,41 nm. Ambos os conjuntos de pontos mostram-se precisamente reproduzíveis pela Eq. (4.15) e, portanto, apresentam valores específicos do parâmetro relevante para os nossos estudos cinéticos (h).

Do ajuste da Eq. (4.15) ao conjunto de pontos contidos na região I da Fig. 4.8, obtivemos $h = 0,133 \pm 0,013$. No contexto das considerações da Seção 4.2.2, o parâmetro $h < 1$ indica que, no regime I, a difusão tem uma contribuição preponderante no processo de crescimento observado. Como uma informação adicional, a extrapolação da curva de ajuste $t = t(r)$ em $t = 0$ h resulta na seguinte estimativa para o raio crítico do núcleo: $r_c = 0,78$ nm.

O mesmo tipo de análise foi realizado no conjunto restante de pontos da Fig. 4.8 (regime II). Nesta região, obtivemos $h = 1,581 \pm 0,180$. Como $h > 1$, a cinética de crescimento na região considerada é influenciada, predominantemente, mas não exclusivamente, pelos processos que envolvem reações superficiais.

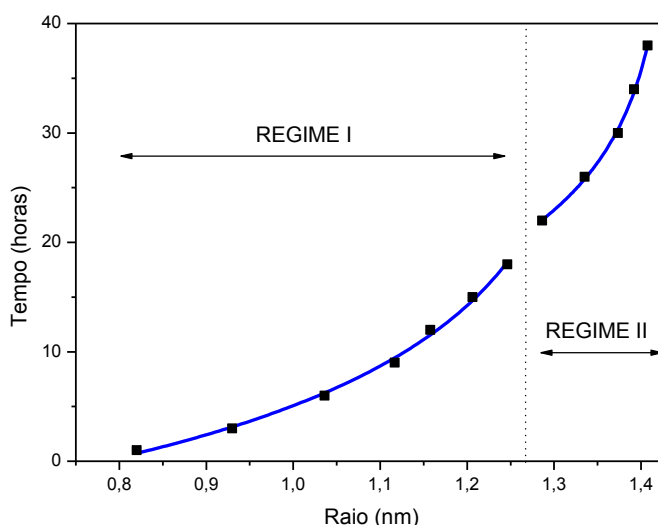


Figura 4.8. Evolução temporal do raio de nanocristais de CdTe durante a síntese. As curvas contínuas são o resultado do ajuste da Eq. (4.15) aos raios calculados (quadrados).

Ainda com relação à Fig. 4.8, é necessário ressaltar que a existência dos regimes cinéticos I e II foi prevista inicialmente pela análise da variação do desvio padrão relativo das bandas de emissão ao longo do tempo de síntese (Fig. 4.6). De fato, na Fig. 4.6, o regime inicial de defocalização abrangia as amostras 1 a 7, que compõem a região I na Fig. 4.8. O regime seguinte de focalização abrangia as amostras 8 a 12, que compõem a região II na Fig. 4.8. As amostras 13 e 14, que estavam associadas ao início de um rápido processo de refocalização na Fig. 4.6, não foram incluídas na análise da Fig. 4.8, pois seus pontos $[t, r(t)]$ correspondentes destoavam claramente dos ajustes propostos pelas Eq. (4.15). Como estas duas amostras em particular correspondem a tempos de crescimento bastante

prolongados e estão associadas a uma baixa concentração de monômeros em solução e a um alargamento da distribuição de tamanhos dos nanocristais, uma teoria cinética baseada em processos de “coarsening” (maturação de Ostwald) parece ser apropriada nestes casos.

Por fim, é importante observar que os valores numéricos obtidos para o coeficiente de difusão D por meio do ajuste da Eq. (4.15) aos regimes I e II, embora bastante próximos entre si ($\sim 10^{-14}$ cm²/s), são muito inferiores ao esperado para íons Cd²⁺ em meio aquoso à temperatura de 100 °C ($\sim 10^{-6}$ cm²/s)²⁸. Isto também foi relatado nas referências 14 e 27 em que a cinética de crescimento de nanocristais de CdSe sintetizados pela rota TOP/TOPO/HDA (trioctilfosfina/óxido de trioctilfosfina/hexadecilamina) foi investigada por meio do modelo teórico descrito na Seção 4.2.2. Atribuímos tal discrepância às considerações que levaram à proposição de uma taxa de crescimento na forma simplificada da Eq. (4.13). São discutidas a seguir duas suposições que podem conduzir a uma forma mais geral da taxa de crescimento e que poderiam, em tese, levar a estimativas mais realistas para a constante de difusão.

Primeiramente, a equação de Gibbs-Thompson prevê uma dependência da concentração de equilíbrio (solubilidade) da partícula C_e com o seu raio r na forma $C_e(r) \cong C_\infty \left(1 + \frac{\alpha}{r}\right)$, em que C_∞ é a solubilidade do sólido com dimensões infinitas e $\alpha \equiv 2\gamma V_m/RT$ é definido em termos da tensão interfacial (γ), do volume molar (V_m), da constante universal dos gases (R) e da temperatura (T)^{10,20}. Assim, a suposição $C_e \cong \text{const.}$, que foi utilizada na obtenção da Eq. (4.13), é válida apenas para partículas suficientemente grandes. À medida que o tamanho da partícula diminui, C_e tende a aumentar, exibindo, assim, uma dependência com o raio r de acordo com a equação de Gibbs-Thompson.

Um outro aspecto a ser analisado é que a taxa $\frac{dr}{dt}$ expressa pela Eq. (4.13) pode ser modificada para descrever de forma mais realista o processo de crescimento de partículas coloidais. Nesse sentido, a referência 12 propõe que, além dos processos de difusão e incorporação (adsorção) de monômeros à rede cristalina da partícula, deve-se considerar também a possibilidade de remoção (dessorção) de monômeros a partir da partícula. Este processo de dissolução seria controlado por uma constante cinética característica, assim como é feito tipicamente nos processos de difusão e de reações na superfície da partícula. A inclusão do processo de dessorção, bem como a consideração da dependência da solubilidade da partícula com seu tamanho via equação de Gibbs-Thompson, poderiam melhorar a estimativa da constante de difusão.

Os resultados apresentados a seguir referem-se à análise cronomal, que tem sido utilizada frequentemente desde sua proposição como um meio efetivo de distinguir os processos individuais baseados em difusão de monômeros ou em reações superficiais (crescimento por camada mononuclear ou polinuclear), permitindo em muitos casos determinar a cinética de crescimento de partículas coloidais.

Diferentemente dos resultados anteriores nos quais o processo de crescimento como um todo é analisado em termos das contribuições relativas dos modos de crescimento característicos de uma partícula em solução, na análise cronomal supõe-se a existência de um modo de crescimento preferencial. Este último é determinado calculando-se numericamente as cronomais I_d e I_p^n em diferentes tempos de crescimento t , aos quais correspondem valores específicos do grau de reação α . O conjunto de pontos $(I_d; I_p^n) \times t$ representável por uma função linear identificará uma cronomal em particular, I_d ou I_p^n , que

estabelecerá então o modo de crescimento particular do sistema: difusivo (I_d) ou polinuclear de ordem n (I_p^n).

A Fig. 4.9 mostra as cronomais I_d e $I_p^{n=1}$, as únicas para as quais verificou-se a linearidade com o tempo.

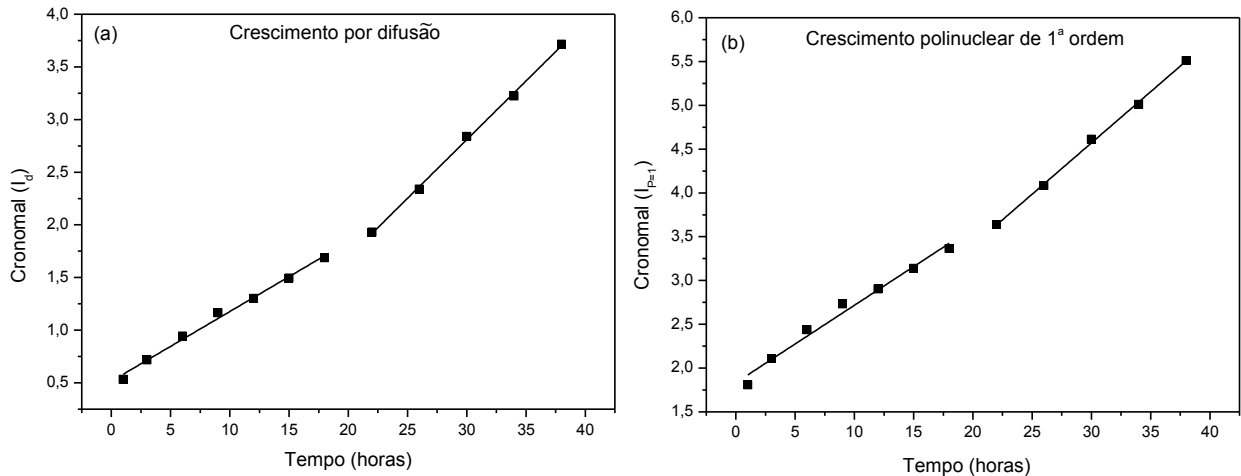


Figura 4.9. Cronomais (a) I_d e (b) $I_p^{n=1}$ ao longo da síntese de nanocristais de CdTe.

A análise cronomal para o crescimento por difusão (Fig. 4.9(a)) e para o crescimento polinuclear de 1ª ordem (Fig. 4.9(b)) revela a existência de duas regiões lineares distintas em cada caso. As cronomais correspondentes ao crescimento mononuclear (I_m) e ao crescimento polinuclear de ordem superior ($I_p^{n=2,3,\dots}$) apresentam uma dependência não-linear com o tempo, o que exclui estes modos de crescimento de nossa análise.

Assim, embora não seja possível apontar claramente um modo de crescimento individual, a análise cronomal indica, claramente, a existência de duas regiões (ou regimes cinéticos) com propriedades diferenciadas, que podem ser influenciadas tanto por difusão

quanto por reações superficiais de 1ª ordem. Estes regimes cinéticos são delimitados da mesma forma como nas Figs. 4.6 e 4.8 mostrando que os resultados da análise cronomal, embora não tão conclusivos quanto esta teoria se propõe a ser, são consistentes com os nossos resultados anteriores. Isto reforça o argumento de que em sistemas reais o crescimento de partículas em solução deve ser estudado como um processo misto no qual difusão e reações superficiais possuem contribuições não-nulas que podem ser quantificadas utilizando-se, por exemplo, o modelo cinético apresentado neste trabalho.

Com o objetivo de compilar as principais ideias aqui apresentadas, a Figura 4.10 consiste em um diagrama esquemático (etapas 1 a 9) mostrando nossa abordagem geral ao problema de determinação da cinética de crescimento de nanocristais semicondutores.

De acordo com o modelo teórico apresentado no Capítulo 2, para um sistema particular de nanocristais semicondutores embebidos em um meio específico, um conjunto de parâmetros descritivos é inicialmente definido (1): valores de “bandgap” do material semiconductor “bulk” (E_g^{bulk}) e do meio circundante (E_g^{medium}), descasamento dielétrico (ϵ), massas efetivas dos portadores de carga confinados (m_e, m_h) e altura da barreira de potencial (V). Estes parâmetros iniciais são usados para calcular o “bandgap” do nanocristal (2) que, por sua vez, permite converter espectros de fotoluminescência [$\overline{I_{PL}}(\lambda)$] em curvas de distribuição de tamanhos (3).

O espectro de emissão $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ é obtido através de medidas ópticas previamente realizadas em suspensões de nanocristais coloidais. Em um dado procedimento típico de síntese química (4), várias amostras são extraídas do meio reacional em diferentes tempos de aquecimento (5). A caracterização óptica produz espectros de fotoluminescência, que são utilizados na determinação da evolução temporal do tamanho ($r = r(t)$) (6,7) via

repetição dos procedimentos 1 a 3. Os espectros de absorção óptica, por sua vez, permitem a determinação da evolução temporal da concentração ($C = C(t)$) (8). Ambas as curvas $r = r(t)$ e $C = C(t)$ são, então, analisadas em termos de teorias de cristalização clássicas baseadas na nucleação homogênea de partículas em solução. Raio crítico, modos de crescimento, constantes de reação e difusão (ou a razão entre estas duas constantes) são, enfim, determinados (9).

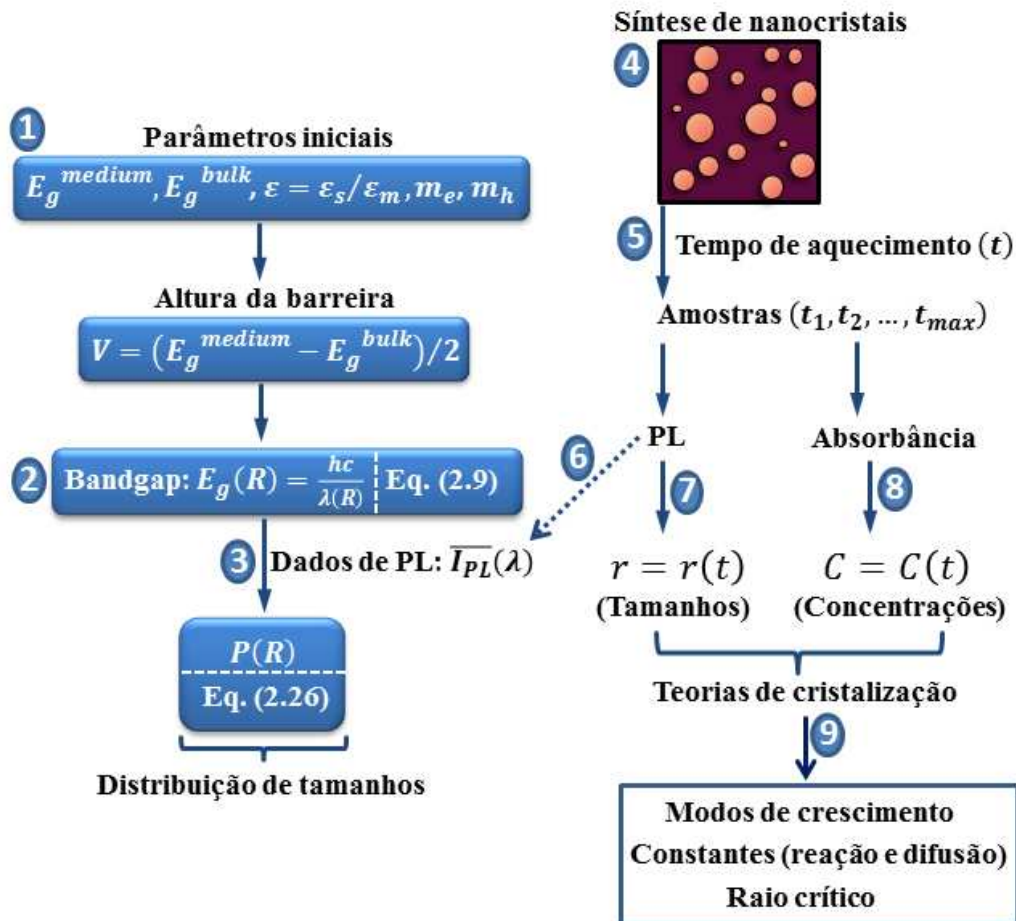


Figura 4.10. Diagrama esquemático representando o método empregado para determinar a cinética de crescimento de nanocristais coloidais a partir da análise teórica de dados espectroscópicos.

4.4. CONCLUSÕES

A cinética de crescimento de nanocristais de CdTe passivados com ácido tioglicólico foi completamente descrita empregando uma metodologia teórico-experimental que consiste em converter dados espectroscópicos experimentais (espectros de fotoluminescência e absorção óptica) em estimativas de tamanho e concentração de nanocristais em solução. Isso foi possível por meio do cálculo da curva de distribuição de tamanhos a partir da proposição de uma equação para o “bandgap” do nanocristal que se mostrou adequada para fornecer previsões quantitativas, como uma alternativa aos modelos mais tradicionais de massa efetiva.

Como a evolução temporal dos espectros ópticos pôde ser monitorada facilmente durante a realização de uma típica síntese química coloidal, a metodologia apresentada neste trabalho é particularmente útil para a determinação das chamadas leis de crescimento, que estabelecem uma correspondência única entre o tempo de crescimento e o tamanho dos nanocristais para um dado procedimento de síntese.

Assim, a lei de crescimento para a nossa síntese de nanocristais de CdTe foi obtida e interpretada em termos de uma teoria de cristalização que permitiu quantificar as contribuições dos modos de crescimento controlados por difusão e por reações superficiais a partir da magnitude relativa de suas respectivas constantes de difusão e de reação. Trata-se de um modelo cinético misto, adequado ao tratamento de sistemas realistas de nanocristais, que foi capaz de explicar a forma da lei de crescimento apresentada através da identificação de dois regimes com propriedades físico-químicas diferenciadas, ambos influenciáveis pelos processos de difusão e de reação superficial. Por fim, um modelo de

cinética de crescimento mais difundido (análise cronomal) foi utilizado no sentido de corroborar os resultados obtidos.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- ²X. Peng, J. Thessing, *Struct. Bonding (Berlin)* **118**, 79 (2005).
- ³A. Eychmüller, A. L. Rogach, *Pure Appl. Chem* **72**, 179 (2000).
- ⁴Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14628 (2007).
- ⁵T. Sugimoto, *Monodispersed Particles* (Elsevier, Amsterdam, 2001).
- ⁶C. M. Hoo, N. Starostin, P. West, M. L. Mecartney, *J. Nanopart. Res.* **10**, 89 (2008).
- ⁷E. Tomaszewska, K. Soliwoda, K. Kadziola, B. Tkacz-Szczesna, G. Celichowski, M. Cichomski, W. Szmaja, J. Grobelny, *Journal of Nanomaterials* **2013**, 1 (2013).
- ⁸W. D. Pyrz, D. J. Buttrey, *Langmuir* **24**, 11350 (2008).
- ⁹X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343 (1998).
- ¹⁰T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **28**, 65 (1987).
- ¹¹N. V. Mantzaris, *Chemical Engineering Science* **60**, 4749 (2005).
- ¹²J. van Embden, J. E. Sader, M. Davidson, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16342 (2009).
- ¹³C. R. Bullen, P. Mulvaney, *Nano Letters* **4**, 2303 (2004).

- ¹⁴H. Su, J. D. Dixon, A. Y. Wang, J. Low, J. Xu, J. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 823 (2010).
- ¹⁵W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003).
- ¹⁶A. E. Nielsen, *Kinetics of precipitation* (Pergamon Press, Oxford, 1964).
- ¹⁷K. D. Kim, H. J. Bae, H. T. Kim, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **221**, 163 (2003).
- ¹⁸V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).
- ¹⁹V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1270 (1952).
- ²⁰R. Viswanatha, D. D. Sarma, *Growth of Nanocrystals in Solution*. In: *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p139–170, 2007).
- ²¹F. Zhang, “Wet” *Chemical Synthesis and Manipulation of Upconversion Nanoparticles*. In: *Photon Upconversion Nanomaterials. Nanostructure Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, p21-71, 2015).
- ²²J. J. de Yoreo, P. G. Vekilov, *Rev. Mineral. Geochem.* **54** (1), 57 (2003).
- ²³W. Y. Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, U. Efron, *Applied Physics Letters* **51**, 710 (1987).
- ²⁴D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, Chichester, 1999).
- ²⁵Y. Yin, A P. Alivisatos, *Nature* **437**, 664 (2005).
- ²⁶B. Pan, R. He, F. Gao, D. Cui, Y. Zhang, *Journal of Crystal Growth* **286**, 318 (2006).

²⁷X. Chuang, H. Hongxun, C. Wei, W. Jingkan, *Journal of Crystal Growth* **310**, 3504 (2008).

²⁸J. Buffle, Z. Zhang, K. Startchev, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7609 (2007).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho, propusemos uma nova expressão analítica para o “bandgap” de um nanocristal semicondutor esférico, escrita em termos de um conjunto de parâmetros que se mostraram adequados à descrição de sistemas coloidais: o tamanho do nanocristal, as massas efetivas dos portadores de carga confinados, além das constantes dielétricas e dos valores de “bandgap” associados tanto ao material semicondutor “bulk” quanto ao meio em que o nanocristal encontra-se embebido. Em particular, a diferença entre os referidos valores de “bandgap” foi utilizada para definir a altura finita da barreira de potencial.

A conjugação de cálculos teóricos, baseados em uma teoria de massa efetiva modificada pela existência de potenciais de confinamento finitos, com resultados experimentais (espectroscopias de absorção e fotoluminescência) permitiu uma descrição precisa dos histogramas de distribuição de tamanhos (obtidos via AFM/TEM) para amostras de nanocristais de CdTe. A metodologia teórico-experimental apresentada parece constituir uma abordagem promissora para a caracterização de nanocristais coloidais de vários materiais semicondutores, inclusive no limite de partículas muito pequenas (regime de confinamento forte), em que os modelos de massa efetiva tradicionais mostravam-se, até então, inadequados.

A metodologia desenvolvida foi aplicada sistematicamente a diversas amostras de nanocristais de CdTe, extraídas do meio reacional em diferentes tempos de aquecimento, o que tornou possível monitorar a evolução temporal do tamanho e da concentração dos nanocristais em solução. Estes dois conjuntos de resultados foram analisados em termos de teorias de cristalização clássicas, resultando em estimativas numéricas de parâmetros físico-químicos (raio crítico e constantes cinéticas) e em estudos envolvendo as contribuições

relativas dos processos de difusão e de reações superficiais. Tanto quanto sabemos, esta foi a primeira vez que curvas de crescimento de nanocristais foram obtidas teoricamente levando em conta os espectros ópticos de cada amostra e suas características particulares. Estas últimas são descritas pelas constantes ópticas que servem como parâmetros iniciais para o cálculo da energia associada à primeira transição excitônica em um poço de potencial esfericamente simétrico e finito. Trata-se, portanto, de uma alternativa viável e de fácil implementação às curvas de calibração empíricas em que as posições dos picos de absorção óptica e de fotoluminescência são correlacionadas a estimativas de tamanho provenientes de vários métodos experimentais (frequentemente, microscopia eletrônica de transmissão).

Por fim, utilizamos técnicas de química de coloides que permitiram sintetizar nanocristais de CdTe em meio aquoso com propriedades ópticas (bandas de absorção e emissão) bem definidas, fortemente dependentes do tamanho, e controláveis de acordo com os parâmetros descritivos do processo de síntese (concentração dos precursores químicos e do agente estabilizante, tempo de aquecimento, entre outros). Os procedimentos experimentais adotados mostram a viabilidade de produção e caracterização de nanocristais a baixo custo para posterior utilização em aplicações diversas como, por exemplo, na fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

APÊNDICE A - A EQUAÇÃO DE BRUS PARA O “BANDGAP” DE UM NANOCRISTAL SEMICONDUTOR

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon_s |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (\text{A.1})$$

No assim chamado hamiltoniano do éxciton de Wannier, m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, e ϵ_s é a constante dielétrica do semicondutor. As massas efetivas dos portadores de carga são geralmente expressas como uma pequena fração da massa do elétron livre, o que implica em termos de energia cinética elevados em (A.1). Por outro lado, a constante dielétrica em semicondutores inorgânicos está tipicamente no intervalo de $5\epsilon_0$ a $12\epsilon_0$, de modo que a interação Coulombiana é quase completamente blindada (ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo). Esta combinação de massas efetivas pequenas e atração eletrostática fraca fazem com que a função de onda do éxciton estenda-se por uma larga região do material. No caso do éxciton 1S no semicondutor binário CdS, esta região tem uma extensão de cerca de 60 \AA no sistema de coordenadas do centro de massa.

Visando o estudo de sistemas de baixa dimensionalidade (cristalitos semicondutores nanométricos ou nanocristais), L. E. Brus¹⁻³ propôs uma abordagem teórica na qual a equação de Schrödinger para os auto-estados de éxcitons confinados em nanocristais semicondutores esféricos possa ser escrita da seguinte forma:

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

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

Manteve-se, assim, o mesmo nível de aproximação envolvido na análise das excitações eletrônicas no “bulk” via hamiltoniano de Wannier (Eq. (A.1)), em que o termo de energia cinética é tratado no contexto da aproximação da massa efetiva. A proposição de uma função energia potencial baseada em interações de caráter eletrostático entre os portadores de carga reforçará a analogia com a Eq. (A.1), o que será feito mais adiante. Como consequência, no limite de nanocristais suficientemente grandes, as soluções da equação de Schrödinger para o éxciton de Wannier serão recuperadas assintoticamente a partir da equação proposta (Eq. (A.2)).

Numa primeira aproximação, $V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ pode ser considerado infinito fora da esfera e nulo em seu interior. Além disso, para esferas com raios grandes, $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ será intermediária entre uma forma hidrogenóide (Eq. (A.1)) e uma forma influenciada pelo confinamento dos portadores dentro da esfera. Para esferas com raios pequenos, $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ será dominada essencialmente pelo confinamento dos portadores, podendo ser representada por uma base de funções de onda do tipo S , obtidas do problema de uma partícula quântica confinada em um poço de potencial esfericamente simétrico, com barreiras de potencial infinitas:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Phi_1(\vec{r}_e) \times \Phi_1(\vec{r}_h), \quad (\text{A.3})$$

$$\Phi_1(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r_i} \text{sen}\left(\frac{\pi r_i}{R}\right), \quad (\text{A.4})$$

em que R é o raio da esfera e o índice i identifica o portador de carga $i = (e, h)$ ao qual é associada a coordenada radial r_i .

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

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h R^2} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}. \quad (\text{A.5})$$

Na equação (A.5), E_g^{bulk} é o “gap” de energia do material semiconductor “bulk” e μ é a massa reduzida do par elétron-buraco. Nesta situação, os portadores de carga são tratados como partículas não interagentes e a energia de ressonância é expressa simplesmente como a soma das energias de confinamento do elétron e do buraco.

Um passo adiante na determinação do “bandgap” $E_g(R)$ do nanocristal semiconductor foi dado supondo que as interações de caráter eletrostático entre os portadores de carga possam ser aproximadas por um potencial Coulombiano clássico na forma $V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cong -\frac{e^2}{\epsilon_s |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$. Se as nanopartículas forem suficientemente pequenas, aproximando-se, assim, do chamado limite do regime de confinamento forte, o termo de energia cinética na Eq. (A.5), proporcional a $\frac{1}{R^2}$, representará a contribuição preponderante. Assim, a energia de interação Coulombiana, da ordem de $\frac{1}{R}$, agirá como uma perturbação da contribuição da energia cinética que é, portanto, a contribuição dominante para raios $R \ll a_B$ (a_B é o raio de Bohr do éxciton). Nesta faixa de tamanhos, característica do regime de confinamento forte⁴, pode-se estimar o efeito da inclusão da interação Coulombiana por meio de uma teoria de perturbação de primeira ordem, levando a um decréscimo no “bandgap” do nanocristal dado por:

$$\Delta E_{e-h} = \langle \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \left| -\frac{e^2}{\epsilon_s |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right| \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \rangle = -1,786 \frac{e^2}{\epsilon R}. \quad (\text{A.6})$$

Assim, a equação (A.5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_g(R) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon_s R}, \quad (\text{A.7})$$

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

Uma forma alternativa e pouco utilizada da equação de Brus considera um termo perturbativo adicional decorrente de correções dielétricas (efeito de polarização superficial), conforme discutido no Capítulo 2. O potencial de polarização proposto por Brus em seu artigo seminal¹ e utilizado nos estudos da tese aqui apresentada é deduzido a seguir.

Seguindo o tratamento dado por C. J. F. Böttcher⁵ ao problema de uma esfera dielétrica no campo de uma carga pontual interna, vamos calcular inicialmente o potencial criado em um ponto arbitrário \vec{r} , dentro ou fora da esfera, por uma carga positiva de magnitude e situada em um ponto \vec{s} no seu interior. A esfera possui raio R e constante dielétrica ϵ_2 . Além disso, ela encontra-se embebida em um meio infinito com constante dielétrica ϵ_1 (Figura A1).

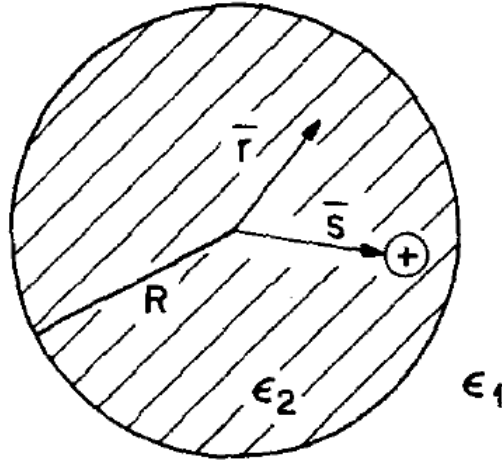


Fig. A1. Diagrama esquemático de uma esfera com constante dielétrica ϵ_2 embebida em um meio infinito com constante dielétrica ϵ_1 . Uma carga positiva de magnitude e existe na posição \vec{s} . O vetor \vec{r} indica uma posição arbitrária no interior ou no exterior da esfera. O centro da esfera coincide com a origem do sistema de referência. Figura extraída da referência 1.

Para o potencial $\phi_1(r)$ na região $r > R$ e o potencial $\phi_2(r)$ na região $s < r < R$, a equação de Laplace é válida (s é a distância da carga pontual ao centro da esfera). Devido à simetria rotacional do problema, os potenciais $\phi_1(r)$ e $\phi_2(r)$ devem depender apenas dos módulos r e s dos vetores \vec{r} e \vec{s} e também do ângulo γ entre estes dois vetores. Estes potenciais podem, portanto, ser escritos em termos da solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas:

$$\phi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \gamma) \quad (\text{A.8})$$

$$\phi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(C_n r^n + \frac{D_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \gamma) \quad (\text{A.9})$$

As condições de contorno apropriadas a este problema são:

$$1) \phi_1(r \rightarrow \infty) = 0. \quad (\text{A.10})$$

$$2) \phi_1(r = R) = \phi_2(r = R). \quad (\text{A.11})$$

$$3) \frac{\partial \phi_1}{\partial r}(r = R) = \epsilon \frac{\partial \phi_2}{\partial r}(r = R), \text{ com } \epsilon \equiv \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}. \quad (\text{A.12})$$

Mas, o potencial devido a uma carga pontual de magnitude e em um material dielétrico, caracterizado por uma constante dielétrica ϵ_2 , pode também ser escrito como:

$$\phi = \frac{e}{\epsilon_2 r} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r}\right)^n P_n(\cos \gamma) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{es^n/\epsilon_2}{r^{n+1}}\right) P_n(\cos \gamma). \quad (\text{A.13})$$

Comparando-se as equações (A.13) e (A.9) e igualando-se apenas os termos proporcionais a $r^{-(n+1)}P_n(\cos \gamma)$, a seguinte expressão para D_n é obtida:

$$D_n = \frac{es^n}{\epsilon_2}. \quad (\text{A.14})$$

Da primeira condição de contorno (Eq. (A.10)) e do fato de que as funções de Legendre são linearmente independentes, decorre que $A_n = 0$ para qualquer valor de n . Da segunda condição de contorno (Eq. (A.11)) e da terceira (Eq. (A.12)), resultam as igualdades:

$$\frac{B_n}{R^{n+1}} = C_n R^n + \frac{es^n}{\epsilon_2 R^{n+1}} \quad (\text{A.15})$$

e

$$\frac{(-n-1)B_n}{R^{n+2}} = \epsilon n C_n R^{n-1} + \frac{\epsilon(-n-1)es^n}{\epsilon_2 R^{n+2}}. \quad (\text{A.16})$$

Resolvendo (A.15) e (A.16), encontramos os coeficientes B_n e C_n :

$$B_n = \frac{2n+1}{\varepsilon n+n+1} e s^n \quad (\text{A.17})$$

e

$$C_n = \frac{(n+1)(\varepsilon-1)}{\varepsilon_2(\varepsilon n+n+1)} \frac{e s^n}{R^{2n+1}}. \quad (\text{A.18})$$

Substituindo os coeficientes A_n , B_n , C_n e D_n nas equações (A.8) e (A.9), as seguintes expressões são obtidas para $\phi_1(r)$ e $\phi_2(r)$:

$$\phi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{\varepsilon n+n+1} \frac{e s^n}{r^{n+1}} P_n(\cos \gamma) \quad (\text{A.19})$$

$$\phi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{\varepsilon_2(\varepsilon n+n+1)} \frac{e s^n r^n}{R^{2n+1}} + \frac{e s^n}{\varepsilon_2 r^{n+1}} \right\} P_n(\cos \gamma). \quad (\text{A.20})$$

A forma final do potencial dentro da esfera dielétrica devido a uma carga pontual interna positiva e que serviu de base para estudos iniciais envolvendo portadores de carga confinados em nanocristais semicondutores foi apresentada por Brus como:

$$\phi(\vec{s}, \vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{\varepsilon_2(\varepsilon n+n+1)} \frac{e s^n r^n}{R^{2n+1}} \right\} P_n(\cos \gamma) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \alpha_n \frac{e s^n r^n}{R^{2n+1}} \right\} P_n(\cos \gamma), \quad (\text{A.21})$$

em que $\alpha_n = \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{\varepsilon_2(\varepsilon n+n+1)}$.

A Eq. (A.21) foi proposta a partir da Eq. (A.20) eliminando-se o termo independente do raio R da esfera dielétrica, que poderia levar a energias de polarização infinitas ($\lim_{r \rightarrow 0} \frac{e s^n}{\varepsilon_2 r^{n+1}} \rightarrow \infty$). Assim, $\phi(\vec{s}, \vec{r})$ na Eq. (A.21) representa um potencial

eletrostático efetivo obtido subtraindo-se da Eq. (A.20) a contribuição divergente. Além disso, este termo também é independente do parâmetro de descasamento dielétrico ε , definido pela razão entre as constantes dielétricas da esfera e do meio em que ela se encontra embebida.

Da forma como o potencial de polarização foi definido em (A.21), para um dado valor de R , $\phi(\vec{s}, \vec{r})$ é uma função única do parâmetro ε , que se anula apenas quando $\varepsilon = 1$, ou seja, quando não existe uma diferença entre os valores das constantes dielétricas dentro e fora da esfera. Retornando ao problema quântico que motivou a proposição de Brus, a correção dielétrica nos níveis de energia dos portadores confinados será tanto mais relevante quanto maior o valor assumido pela constante dielétrica relativa ε , obviamente, quanto menor o tamanho do nanocristal.

O potencial $\phi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ devido à existência de duas cargas de magnitude e situadas nas posições \vec{s}_1 e \vec{s}_2 no interior da esfera dielétrica pode ser obtido a partir da Eq. (A.21) utilizando-se o princípio de superposição segundo o qual o potencial efetivo pode ser expresso como a soma dos potenciais criados por cada uma das cargas pontuais²:

$$\phi(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{s_1}{R}\right)^{2n} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{s_2}{R}\right)^{2n} \mp \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{R} \left(\frac{s_1 s_2}{R^2}\right)^n P_n(\cos \gamma). \quad (\text{A.22})$$

Na equação acima, o sinal negativo corresponde a um sistema formado por duas cargas com sinais opostos. O sinal positivo, por sua vez, aplica-se a cargas com mesmo sinal. A expressão (A.22) foi utilizada no Capítulo 2 na determinação do estado fundamental de um par elétron-buraco confinado em um poço de potencial esférico finito. De fato, a Eq. (2.15) para o potencial de polarização $V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ é obtida substituindo-se \vec{s}_1 e \vec{s}_2 na Eq. (A.22) pelos vetores posição do elétron (\vec{r}_e) e do buraco (\vec{r}_h), respectivamente:

$V_{\text{pol}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \phi(\vec{s}_1 = \vec{r}_e, \vec{s}_2 = \vec{r}_h)$. Os dois primeiros termos são chamados de potências de auto-polarização das cargas individuais. Já o terceiro é chamado de potencial de polarização mútu.

Retornando à equação de Brus (Eq. (A.7)), a inclusão de efeitos de polarização por meio do potencial $\phi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$, tratado perturbativamente no limite do regime de confinamento forte, introduz um termo adicional na equação para o “bandgap” do nanocristal, proporcional a $\frac{1}{R}$. No entanto, os valores assumidos por esta energia de polarização são pouco significativos até mesmo em nanocristais pequenos ($R \sim 30 \text{ \AA}$), mostrando-se inferiores (em magnitude) à energia de interação Coulombiana². Como efeitos dielétricos parecem estar quase totalmente suprimidos nos modelos que envolvem barreiras de potencial infinitas e confinamento quântico perfeito dos portadores de carga, a Eq. (A.7) é comumente apresentada sem o termo correspondente à energia de polarização.

A.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983).

²L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).

³L. E. Brus, J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1986).

⁴Al. L. Éfros and A. L. Éfros, Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).

⁵C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization* (Elsevier, Amsterdam, 1993).

APÊNDICE B – FUNÇÕES DE AJUSTE PARA OS DADOS ESPECTROSCÓPICOS

De acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 2 e também utilizada nos Capítulos 3 e 4, funções de ajuste apropriadas foram escolhidas a fim de reproduzir os dados espectroscópicos disponíveis para cada amostra de nanocristais analisada e, assim, permitir o cálculo das curvas de distribuição de tamanhos.

Os dados contidos na borda de absorção fundamental ($A(\lambda)$), nas Figs. 2.3(a) e 3.2(a)) foram ajustados por funções do tipo log-normal de quatro parâmetros,

$$A(\lambda) = A_0 + B \exp \left\{ - \frac{\ln(2)}{\ln^2(E)} \ln^2 \left[1 + \frac{(\lambda-C)(E^2-1)}{D \cdot E} \right] \right\}. \quad (\text{B.1})$$

Os valores numéricos dos parâmetros utilizados na definição da função (B.1) são apresentados na Tabela I. A amostra “CdTe/ATG” corresponde a nanocristais de CdTe estabilizados com ácido tioglicólico. Seu espectro de absorção óptica é mostrado na Fig. 2.3(a). Já a amostra “CdTe/GSH” refere-se a nanocristais de CdTe estabilizados com glutatona L-reduzida. Seu espectro de absorção óptica é mostrado na Fig. 3.2 (a).

Tabela I. Parâmetros utilizados no ajuste da Eq. (B.1) aos espectros de absorção óptica das amostras de nanocristais de CdTe/ATG e CdTe/GSH.

Amostra	A_0	B	C	D	E	R^2
CdTe/ATG	0,014903511	0,059226025	437,3177749	70,78345637	0,674575282	0,9994
CdTe/GSH	0,000434486	0,010099958	543,0974171	62,16514533	0,771028649	0,9997

Passemos à análise numérica dos dados complementares de fotoluminescência (PL) dessas mesmas amostras. O espectro de PL da amostra “CdTe/ATG”, denotado por $\overline{I_{PL}}(\lambda)$, foi representado por uma função gaussiana modificada exponencialmente,

$$\overline{I_{PL}}(\lambda) = I_0 + \frac{A}{t_0} e^{\frac{1}{2}(\frac{\omega}{t_0})^2} \frac{\lambda - \lambda_c}{t_0} \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy, \text{ com } z = \frac{\lambda - \lambda_c}{\omega} - \frac{\omega}{t_0}. \quad (\text{B.2})$$

Os valores numéricos dos parâmetros I_0 , A , t_0 , ω e λ_c , obtidos do ajuste da expressão (B.2) às intensidades de fotoluminescência medidas para a amostra “CdTe/ATG” são: $I_0 = 36,93464$, $A = 20451,77558$, $\lambda_c = 493,13322$, $\omega = 10,83765$ e $t_0 = 15,1561$ ($R^2 = 0,99888$ é o coeficiente de correlação do ajuste).

Já o espectro de PL da amostra “CdTe/GSH” foi ajustado por uma função sigmoideal dupla assimétrica, definida por:

$$\overline{I_{PL}}(\lambda) = I_0 + \frac{A}{1 + e^{-\frac{(\lambda - \lambda_c + \frac{\omega_1}{2})}{\omega_2}}} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{(\lambda - \lambda_c - \frac{\omega_1}{2})}{\omega_3}}} \right). \quad (\text{B.3})$$

Os valores numéricos dos parâmetros de ajuste são listados a seguir: $I_0 = 1,14046$, $\lambda_c = 574,82476$, $A = 36,94495$, $\omega_1 = 30,93284$, $\omega_2 = 9,86729$, $\omega_3 = 15,16811$ ($R^2 = 0,98988$).

Os próximos dados numéricos a serem apresentados referem-se exclusivamente aos espectros de PL que constam do Capítulo 4 (amostras 1 a 14, Fig. 4.4(a)). São amostras de nanocristais de CdTe passivados com ácido tioglicólico.

As bandas de emissão das amostras 1 e 2 foram reproduzidas através da Eq. (B.2).

Os parâmetros relevantes são mostrados na Tabela I.

Tabela I. Parâmetros utilizados no ajuste da Eq. (B.2) aos espectros de fotoluminescência das amostras 1 e 2.

Amostra	I_0	A	λ_c	ω	t_0	R^2
1	36,93464	20451,77558	493,13322	10,83765	15,1561	0,99888
2	74,31709	200791,6044	515,41454	13,73085	13,66228	0,99974

Os espectros de fotoluminescência das amostras 3 a 5 e 8 a 14 foram representados por uma função polinomial inversa (veja Tabela II),

$$\overline{I}_{PL}(\lambda) = I_0 + \frac{A}{1+A_1\left[2\left(\frac{\lambda-\lambda_c}{\omega}\right)\right]^2 + A_2\left[2\left(\frac{\lambda-\lambda_c}{\omega}\right)\right]^4 + A_3\left[2\left(\frac{\lambda-\lambda_c}{\omega}\right)\right]^6} \quad (\text{B.4})$$

Tabela II. Parâmetros utilizados no ajuste da Eq. (B.4) aos espectros de fotoluminescência das amostras 3 a 5 e 8 a 14.

Amostra	I_0	λ_c	ω	A	A_1	A_2	A_3	R^2
3	59,30161	544,2202	62,03364	2739,66174	1,26654	0,36538	0,36817	0,99853
4	45,61473	559,39435	75,67193	3017,78912	1,73058	0,0022	0,52754	0,99740
5	-67,8299	569,35888	79,4683	6152,50575	1,30881	0,71862	0,04604	0,99786
8	-13,1189	592,81372	87,87144	2536,14532	1,68652	0,19902	0,04404	0,99617
9	29,0431	600,88615	88,99644	1618,53415	1,90336	0,0	0,13281	0,99819
10	17,9361	608,02764	90,53933	1630,42642	1,87104	0,0	0,08196	0,99897
11	-0,18423	612,46227	96,2983	1053,19308	1,88968	0,0	0,06397	0,99835
12	32,3042	617,53058	100,1047	687,12534	1,77929	0,32442	0,08179	0,99644
13	14,97277	621,11492	98,88949	516,4117	1,72028	0,23146	0,05529	0,99482
14	29,75019	624,61749	103,7888	563,66161	1,58493	0,49704	0,0	0,99512

Já na análise das amostras 6 e 7, utilizamos uma função sigmoideal dupla assimétrica (Eq. (B.3), parâmetros listados na Tabela III).

Tabela III. Parâmetros utilizados no ajuste da Eq. (B.3) aos espectros de fotoluminescência das amostras 6 e 7.

Amostra	I_0	λ_c	A	ω_1	ω_2	ω_3	R^2
6	69,56995	581,25005	5455,29667	30,05093	18,37822	14,63413	0,99782
7	183,76384	589,40262	6771,89766	28,95359	19,09288	14,01085	0,99826

APÊNDICE C- A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

C.1. INTRODUÇÃO

O Hamiltoniano descrevendo um cristal perfeito pode ser escrito no sistema de unidades CGS como^{1,2}:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{C.1})$$

em que \vec{r}_i denota a posição do i -ésimo elétron, \vec{R}_j a posição do j -ésimo núcleo, Z_j o número atômico do núcleo j , \vec{p}_i e \vec{P}_j são os operadores momento linear dos elétrons e núcleos, respectivamente, e $-e$ é a carga eletrônica. Nesta expressão, os termos correspondem respectivamente às energias cinéticas dos elétrons (K_e), energias cinéticas dos núcleos (K_n), energias de interação núcleo-núcleo (U_{nn}), energias de interação elétron-núcleo (U_{en}) e energias de interação elétron-elétron (U_{ee}). O tratamento do Hamiltoniano de muitas partículas (C.1) envolve a utilização de certas simplificações como a separação dos elétrons em dois grupos: os elétrons de valência e os do “core”. Os elétrons do “core” situam-se nos orbitais preenchidos e estão localizados predominantemente em torno dos núcleos de modo que eles podem ser agrupados junto com os núcleos (elétrons $1s^2$, $2s^2$ e $2p^6$ no caso do silício). Já os elétrons de valência situam-se nas camadas parcialmente preenchidas como a $3s$ e $3p$ no caso do silício.

Uma outra simplificação comumente utilizada é a aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer. Os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e, portanto, movem-se muito mais lentamente. As frequências das vibrações nucleares nos sólidos são

tipicamente menores que 10^{13} s^{-1} . Para um semicondutor em que a energia do “gap” fundamental é da ordem de 1 eV, a frequência típica de excitação é da ordem de 10^{15} s^{-1} e assim os elétrons podem responder ao movimento nuclear quase

instantaneamente, ou seja, para os elétrons os núcleos são essencialmente estacionários. Por outro lado, os núcleos não podem acompanhar o movimento dos elétrons e percebem apenas um potencial eletrônico adiabático médio no tempo. Na aproximação Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano (C.1) é então expresso como a soma de três termos:

$$H = H_n(\vec{R}_j) + H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0}) + H_{e-n}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j), \quad (\text{C.2})$$

em que $H_n(\vec{R}_j)$ é o Hamiltoniano descrevendo o movimento nuclear sob a influência dos potenciais nucleares mais o potencial eletrônico adiabático médio, $H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0})$ é o Hamiltoniano para os elétrons com os núcleos fixos em suas posições de equilíbrio \vec{R}_{j0} , e $H_{e-n}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j)$ descreve a variação da energia eletrônica como um resultado dos deslocamentos $\delta\vec{R}_j$ dos núcleos a partir de suas posições de equilíbrio. H_{e-n} é a interação elétron-fônon.

O Hamiltoniano eletrônico H_e é dado por:

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{j0}|}. \quad (\text{C.3})$$

Diagonalizar o Hamiltoniano (C.3) em um semicondutor em que existe um número superior a $10^{23} \text{ elétrons/cm}^3$ é uma tarefa computacionalmente dispendiosa de modo que aproximações adicionais devem ser utilizadas. Na aproximação de campo médio, por

exemplo, supõe-se que cada elétron esteja sujeito a um potencial médio $V(\vec{r})$ o que conduz a um conjunto de equações de Schrödinger idênticas descrevendo o movimento de cada elétron:

$$H_{1e}\phi_n(\vec{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \phi_n(\vec{r}) = E_n \phi_n(\vec{r}), \quad (\text{C.4})$$

em que H_{1e} , ϕ_n e E_n denotam, respectivamente, o Hamiltoniano de um elétron, e a função de onda e energia de um elétron em um autoestado n sujeito ao princípio da exclusão de Pauli.

Assim, o cálculo das energias eletrônicas E_n passa necessariamente pela determinação do potencial $V(\vec{r})$, o que pode ser feito por meio de abordagens empíricas ou semi-empíricas em que o potencial é expresso em termos de parâmetros determinados por meio de ajustes de resultados experimentais. Há também abordagens de primeiros princípios nas quais as posições e os números atômicos são os únicos parâmetros exigidos no cálculo. Dentre estes procedimentos *ab initio*, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) representa a formulação teórica principal para cálculos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos na teoria quântica de materiais.

C.2. Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A formulação moderna da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi apresentada na década de 60 por Hohenberg, Kohn e Sham como uma teoria exata para sistemas de muitos corpos, aplicando-se a qualquer sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A DFT fundamenta-se em dois teoremas primeiro provados por Hohenberg e Kohn³, que são apresentados a seguir.

Teorema I: O potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ aplicado a qualquer sistema de partículas interagentes é determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade de partículas no estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.

Corolário I: Uma vez que com o conhecimento do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o Hamiltoniano do sistema quântico é totalmente conhecido, a função de onda de muitos corpos do sistema no estado fundamental fica determinada. Portanto, todas as propriedades do sistema são completamente obtidas desde que seja dada apenas a densidade do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.

Teorema II: Para qualquer potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, existe um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$. A energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional, e a densidade exata do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, é dada pela densidade $n(\vec{r})$ que minimiza este funcional.

Corolário II: O funcional $E[n]$ é suficiente para determinar a densidade e a energia exatas do estado fundamental do sistema, não proporcionando qualquer informação a respeito dos estados excitados.

Assim, estabeleceu-se a existência de um funcional para qualquer densidade de cuja minimização obtém-se a densidade e a energia exatas do sistema verdadeiro de muitos corpos interagentes. Contudo, os teoremas de Hohenberg e Kohn não proporcionam um

guia ou um método para a determinação deste funcional, de maneira que a utilidade da DFT depende da elaboração de aproximações suficientemente precisas. Retomamos então a necessidade de solução do problema original de muitos corpos na presença de um potencial externo.

Para tanto, a abordagem de Kohn-Sham⁴ consiste em substituir este problema, descrito pelo Hamiltoniano (C.1), por um sistema auxiliar que possa ser tratado mais facilmente. A escolha de um sistema não-interagente leva a equações de partículas independentes para este sistema que podem ser resolvidas exatamente (por meio de métodos numéricos) com os termos de muitos corpos incluídos em um funcional da densidade, de troca e correlação. Resolvendo as equações, obtém-se a densidade e a energia do estado fundamental do sistema original interagente com a precisão limitada apenas pelas aproximações no funcional de troca e correlação.

Assim, são feitas duas suposições⁵:

- i) A densidade do estado fundamental exata pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes. Isto é chamado de “representabilidade V não-interagente” em referência ao fato de que o funcional de Hohenberg-Kohn é definido apenas para densidades que podem ser geradas por algum potencial externo V , agora aplicado a um sistema de partículas não-interagentes.
- ii) O Hamiltoniano auxiliar, H_{aux}^{σ} , é escolhido de modo a ter um operador energia cinética usual e um potencial efetivo local, $V_{ef}^{\sigma}(\vec{r})$, atuando em um elétron de spin σ em um ponto \vec{r} .

Os cálculos são então realizados no sistema auxiliar definido pelo Hamiltoniano (em unidades atômicas de Hartree):

$$H_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\vec{r}). \quad (C.5)$$

Para um sistema de $N = N^{\downarrow} + N^{\uparrow}$ elétrons independentes obedecendo este Hamiltoniano, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos N^{σ} orbitais $\psi_i^{\sigma}(\vec{r})$ com os menores autovalores ε_i^{σ} do Hamiltoniano (C.5). A densidade do sistema auxiliar é dada pela soma dos quadrados dos orbitais para cada spin:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (C.6)$$

A energia cinética T_s de partícula independente é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (C.7)$$

A energia de interação coulombiana clássica da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ interagindo com ela própria é definida por:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (C.8)$$

A abordagem de Kohn-Sham para o problema de muitos corpos interagentes consiste em escrever o funcional para a energia do estado fundamental na forma:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_H + E_{xc}[n] = T_s[n] + E_{CC}[n] + E_{xc}[n]$$

(C.9)

Na equação acima, T_s e $E_{Hartree}$ são definidos em (C.7) e (C.8), respectivamente. $V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo devido aos núcleos e à qualquer outro campo externo. E_{II} é a energia de interação coulombiana entre os núcleos:

$$E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (C.10)$$

de modo que os três termos intermediários na equação (C.9) agrupam as energias coulombianas clássicas, denotadas por E_{CC} . A energia cinética T_s de partícula independente é dada explicitamente como um funcional dos orbitais. Contudo, para cada spin σ , T_s deve ser um funcional único da densidade $n(\vec{r}, \sigma)$ pela aplicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn ao Hamiltoniano (C.5). Na expressão (C.9), todos os efeitos de troca e correlação de muitos corpos são agrupados no termo E_{xc} , a energia de troca e correlação, que passa a ser definida pelo seguinte funcional:

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle + \langle V_{int} \rangle - T_s[n] - E_{Hartree}[n]. \quad (C.11)$$

Assim, E_{xc} também deve ser um funcional de n , denotado por $E_{xc}[n]$, uma vez que todos os termos no segundo membro da Equação (C.11) o são. E ainda, E_{xc} fica definido pela diferença entre as energias cinética e de interação interna do sistema verdadeiro de muitos corpos interagentes ($\langle T \rangle + \langle V_{int} \rangle$) e do sistema fictício de partículas independentes ($T_s[n] + E_{Hartree}[n]$).

Se o funcional universal $E_{xc}[n]$ definido em (C.11) fosse conhecido, então a densidade e a energia exatas do estado fundamental do problema eletrônico de muitos corpos poderiam ser encontradas a partir das soluções das equações de Kohn-Sham para as

partículas independentes. A solução do sistema auxiliar de Kohn-Sham, por sua vez, consiste em um problema de minimização com relação à densidade $n(\vec{r}, \sigma)$ ou ao potencial efetivo $V_{ef}^\sigma(\vec{r})$. Desde que T_s é explicitamente expresso como um funcional dos orbitais, mas todos os outros termos em (C.9) são considerados funcionais da densidade, pode-se obter a seguinte equação variacional⁵:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0, \quad (C.12)$$

sujeita à condição de normalização $\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}$. A partir das definições de T_s e de $n(\vec{r}, \sigma) \equiv n^\sigma(\vec{r})$, a utilização das relações

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (C.13)$$

e

$$\frac{\delta n^\sigma(\vec{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (C.14)$$

juntamente com o método dos multiplicadores de Lagrange, conduz a um conjunto de equações do tipo Schrödinger:

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0, \quad (C.15)$$

em que ε_i são os autovalores e H_{KS} é o Hamiltoniano efetivo em unidades atômicas de Hartree:

$$H_{KS}^\sigma(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}), \quad (C.16)$$

com

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}). \quad (C.17)$$

As Equações (C.15) a (C.17) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, com a densidade resultante $n(\vec{r}, \sigma)$ e a energia total E_{KS} dadas pelas equações (C.6) e (C.9), respectivamente. As equações têm a forma de equações de partícula independente com um potencial que deve ser encontrado de maneira auto-consistente juntamente com a densidade resultante. Estas equações são independentes de qualquer aproximação para o funcional $E_{xc}[n]$ e levariam à energia e à densidade do estado fundamental exatas para o sistema interagente se o funcional exato fosse conhecido. Além disso, decorre dos teoremas de Hohenberg-Kohn que a densidade do estado fundamental determina univocamente o potencial no ponto de mínimo, de modo que há um potencial de Kohn-Sham único, $V_{eff}^{\sigma}(\vec{r})|_{\min} \equiv V_{KS}^{\sigma}(\vec{r})$, associado a um dado sistema de elétrons interagentes.

C.3. O Funcional para Troca e Correlação

A energia de troca e correlação desempenha um papel crucial na abordagem de Kohn-Sham. Assim, separando a energia cinética de partícula independente e os termos de energia coulombiana clássica, o funcional de troca e correlação restante pode ser aproximado razoavelmente por uma função local ou quase-local da densidade. De fato, Kohn e Sham observaram que os sólidos podem ser considerados como próximos do limite de um gás de elétrons homogêneo. Neste limite, efeitos de troca e correlação são aproximadamente locais de modo que se propõe a Aproximação de Densidade Local (LDA) ou, de maneira mais geral, a aproximação de densidade local de spin (LSDA). Nesta aproximação, a energia de troca e correlação é simplesmente uma integral tomada em todo

espaço, com a densidade de energia de troca e correlação em cada ponto sendo a mesma de um gás de elétrons homogêneo com esta densidade:

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) = \\
 &= \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))
 \end{aligned} \tag{C.18}$$

Na Eq. (C.18), $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} = \varepsilon_x^{\text{hom}} + \varepsilon_c^{\text{hom}}$ é a soma das energias de troca ($\varepsilon_x^{\text{hom}}$) e correlação ($\varepsilon_c^{\text{hom}}$) do gás homogêneo de elétrons. A LSDA pode ser formulada em termos de duas densidades de spin, $n^\uparrow(\vec{r})$ e $n^\downarrow(\vec{r})$, e em termos da densidade total $n(\vec{r})$, que definem a polarização fracional de spin: $\zeta(\vec{r}) = (n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r})) / n(\vec{r})$. Para sistemas não polarizados, a LDA é encontrada simplesmente fazendo $n^\uparrow(\vec{r}) = n^\downarrow(\vec{r}) = n(\vec{r})/2$.

C.4. O Método de Ondas Planas Aumentadas Linearizado

A DFT está implementada de diversas formas em diferentes métodos e códigos computacionais. Neste trabalho, usaremos o método de ondas planas aumentadas linearizado (LAPW)⁶ implementado, em particular, no código WIEN2K⁷.

O método LAPW é um procedimento para resolver as equações de Kohn-Sham (Equações (C.15) a (C.17)) e assim calcular a densidade do estado fundamental, a energia total e os auto-valores (bandas de energia) de um sistema de muitos elétrons (por exemplo, um cristal) pela introdução de um conjunto de funções base especialmente adaptado ao problema. A célula unitária do cristal é dividida em regiões esféricas (I), que não se superpõem, centradas nos sítios atômicos, e em regiões intersticiais (II). Nestas duas regiões as funções base usadas são diferentes:

(I) Dentro de uma esfera atômica t , de raio R_t (raio “muffin-tin”), é usada uma combinação linear de funções radiais, multiplicada por harmônicos esféricos $Y_{lm}(\hat{r})$:

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} \mu_l(r, E_l) + B_{lm,k_n} \dot{\mu}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}), \quad (\text{C.19})$$

em que $\mu_l(r, E_l)$ é a solução regular (na origem) da equação radial de Schrödinger para a energia E_l ; $\dot{\mu}_l(r, E_l)$ é a derivada de $\mu_l(r, E_l)$ em relação à energia, avaliada na mesma energia E_l . Uma combinação linear destas duas funções leva à linearização da função radial. Os coeficientes A_{lm} e B_{lm} são funções de k_n determinados pela condição de que esta função base ϕ_{k_n} se ajuste (em valor e derivada) com cada onda plana que, por sua vez, constitui a função base da região intersticial. μ_l e $\dot{\mu}_l$ são obtidas por integração numérica da equação de Schrödinger radial dentro de cada esfera.

(II) Na região intersticial, é usada uma expansão em ondas planas,

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i \vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (\text{C.20})$$

em que $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$; \vec{K}_n representa os vetores da rede recíproca e \vec{k} é o vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin. Cada onda plana é aumentada por uma função do tipo atômica em cada esfera t .

As soluções das equações de Kohn-Sham são expandidas nesta base de ondas planas aumentadas (LAPW's)

$$\psi_k = \sum_n C_n \phi_{k_n}$$

(C.21)

e os coeficientes C_n são determinados variacionalmente.

O tamanho da base e, conseqüentemente sua convergência, são controlados por um parâmetro de corte $R_{mt} K_{máx}$ variando de 6 a 9, em que R_{mt} é o menor raio de esfera atômica na célula unitária e $K_{máx}$ é o módulo do maior vetor K na Equação (C.21).

C.5. Cálculo *ab initio* das Massas Efetivas do Cristal Semicondutor

O estado fundamental de um cristal semicondutor ideal (sem impurezas) consiste em um conjunto de níveis completamente ocupados (banda de valência) que são energeticamente separados de um conjunto de níveis de energia eletrônicos desocupados (banda de condução). Excitação eletrônica desses cristais ocorre quando um elétron sofre uma transição de um dos níveis ocupados para um dado nível na banda de condução. Como consequência, um nível vazio é criado na banda de valência (um buraco) e a excitação eletrônica leva, portanto, à criação de um par elétron-buraco. Devido à atração Coulombiana mútua, o par elétron-buraco pode formar estados ligados conhecidos como éxcitons. Para semicondutores cujo “gap” de energia está na faixa de 1.4 eV a 2.5 eV, tais transições para os estados excitados são tipicamente induzidas pela interação do cristal com a luz visível (absorção de um fóton).

A determinação da estrutura eletrônica das bandas de valência e de condução do cristal semicondutor pode ser simplificada por meio do conceito de massa efetiva⁸. Na vizinhança dos extremos dessas bandas (topo da banda de valência e fundo da banda de

condução), pode-se considerar como uma primeira aproximação que as relações de dispersão de energia $E(\vec{k})$ são parabólicas, ou seja,

$$E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 + E_g, \quad (\text{C.22})$$

$$E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_h} k^2, \quad (\text{C.23})$$

em que E_g é o “gap” de energia entre as bandas de valência ($E_v(\vec{k})$) e de condução ($E_c(\vec{k})$), e m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

Assim, desde que as Eqs. (C.22) e (C.23) sejam válidas, os portadores de carga excitados podem ser tratados como partículas movendo-se livremente. A influência do potencial cristalino periódico e das interações com outros elétrons é levada em consideração pela introdução da massa efetiva, que depende de parâmetros específicos do material como o tipo de estrutura cristalina, a composição química e as energias de ligação.

A massa efetiva reflete assim o quão fortemente a mobilidade de um portador de carga (elétron ou buraco) em um semiconductor é modificada com relação à de um elétron no vácuo. Uma massa efetiva que é maior do que a do elétron livre corresponde à uma interação com a rede cristalina que desacelera o portador de carga, enquanto uma mobilidade maior está associada à uma massa efetiva menor. Alternativamente, pode-se tomar a massa efetiva como um indicador para a extensão espacial da função de onda do portador, pois o grau de delocalização é inversamente proporcional à massa efetiva (portadores mais leves são mais delocalizados)⁹.

Em geral, a estrutura de bandas na vizinhança de um ponto \vec{k}_0 , ou seja, em $\vec{k} = \vec{k}_0 + \delta\vec{k}$, pode ser expandida em série de Taylor¹⁰

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \vec{\nabla}_k E \cdot \delta\vec{k} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \partial k_{\alpha} \partial k_{\beta} + \dots, \quad (\text{C.24})$$

em que δk_i é a componente $i = (\alpha, \beta)$ de $\delta\vec{k}$.

Considerando a expansão em $\delta\vec{k}$ até 2ª ordem, a equação acima pode ser reescrita como:

$$E(\vec{k}) \cong E(\vec{k}_0) + \vec{\nabla}_k E \cdot \delta\vec{k} + \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} \partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}, \quad (\text{C.25})$$

em que m^* é o tensor de massa efetiva. Para estados no topo da banda de valência (E_v) e no fundo de banda de condução (E_c), $E(\vec{k})$ possui, respectivamente, um máximo e um mínimo em \vec{k}_0 . O gradiente em (C.25) é, então, nulo de maneira que o primeiro termo da correção é quadrático em $\delta\vec{k}$.

De um modo geral, o tensor de massa efetiva fica definido por:

$$\left[m^*(\vec{k}) \right]_{\alpha\beta}^{-1} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}, \quad (\text{C.26})$$

em que o sinal é negativo ou positivo dependendo de \vec{k} estar próximo do máximo da banda de valência (buracos) ou do mínimo da banda de condução (elétrons), respectivamente. A Eq. (C.26) estabelece que a massa efetiva do portador de carga é inversamente proporcional à curvatura da relação de dispersão. Uma estrutura de bandas típica de um semiconductor com “gap” direto (CdTe) é mostrada na Fig. C.1 onde se distinguem as bandas do elétron, do buraco leve, e do buraco pesado com suas diferentes curvaturas às quais correspondem diferentes valores de massas efetivas.

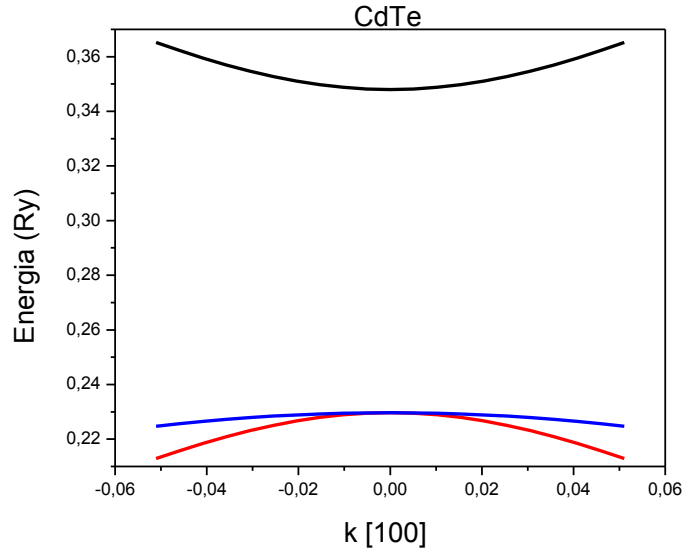


Figura C.1. Estrutura de bandas do semiconductor CdTe calculada ao longo da direção [100]. Distinguem-se as bandas do elétron (curva preta), do buraco leve (curva vermelha) e do buraco pesado (curva azul). Figura extraída da referência¹¹.

Na referência 11, de minha autoria, o método LAPW, implementado no código Wien-2k, foi utilizado para calcular as massas efetivas de compostos semicondutores binários na estrutura “zinc-blende” (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe e ZnTe). Adotamos a aproximação de densidade local (LDA) para o potencial de troca e correlação de Ceperley-Alder¹². As estruturas de bandas $E(\vec{k})$ foram determinadas em torno do máximo da banda de valência e do mínimo da banda de condução em 21 pontos \vec{k} no intervalo $-0.01(2\pi/a)$ a $0.01(2\pi/a)$. As massas efetivas dos portadores de carga, ao longo das direções cristalográficas [100], [110] e [111], foram obtidas a partir de ajustes parabólicos das bandas de energia $E(\vec{k})$, computando sua derivada numérica de 2ª ordem.

As massas efetivas do elétron e do buraco pesado foram, então, utilizadas como parâmetros para o cálculo do “bandgap” e da distribuição de tamanhos de nanocristais

semicondutores, de acordo com os modelos apresentados no Capítulo 2. Em particular, as massas efetivas *ab initio* obtidas a partir do parâmetro de rede de equilíbrio do CdTe foram publicadas no artigo mostrado no Apêndice E. Elas se mostraram essenciais para a implementação dos modelos teóricos propostos uma vez que se constatou uma grande variação nos valores de massas efetivas reportados na literatura. Além disso, a forte dependência direcional apresentada, sobretudo pela massa efetiva do buraco pesado, é difícil de ser acessada por meio de métodos de princípios e raramente é incluída nos modelos voltados para o cálculo de propriedades ópticas e eletrônicas de nanocristais. Além do CdTe, as massas efetivas do CdS fazem parte do conjunto de resultados que compõem o artigo mostrado no Apêndice F. Há ainda dados disponíveis para outros materiais semicondutores (CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe) que poderão ser utilizados futuramente em outros estudos relacionados a efeitos de confinamento quântico em nanocristais. Por todas estas razões, este Apêndice C teve o propósito de fornecer uma descrição mais detalhada das aproximações envolvidas no cálculo das massas efetivas do cristal semicondutor.

C.6. Referências bibliográficas

¹P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, 1996).

²Cláudio de Oliveira. Estruturas Atômica e Eletrônica de Ligas e Pontos Quânticos Semicondutores. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

³P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys.Rev.* **136**, B864 (1964).

⁴W. Kohn, L. J. Sham, *Phys.Rev.* **140**, A1133 (1965).

- ⁵R. M. Martin, *Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- ⁶D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994).
- ⁷P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k User's Guide* (Inst. Materials Chemistry, TU Vienna, 2001).
- ⁸D. E. Gómez, M. Califano, P. Mulvaney, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 4989 (2006).
- ⁹R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, C. de Mello Donegá, *Size Effects on Semiconductor Nanoparticles*. In: *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* (Springer-Verlag, Berlin, p13-51, 2014).
- ¹⁰A. Chen, A. Sher, *Semiconductor Alloys* (Plenum Press, New York, 1995).
- ¹¹Diego Lourençoni Ferreira. Estudos Teórico e Experimental de Nanopartículas de Semicondutores II-VI: Modelo de Massa Efetiva para Partículas Esféricas Tensionadas; Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Coloidais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São João del-Rei, 2007.
- ¹²D. M. Ceperlay, B. I. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

APÊNDICE D – ESPECTROS DE PL E CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS

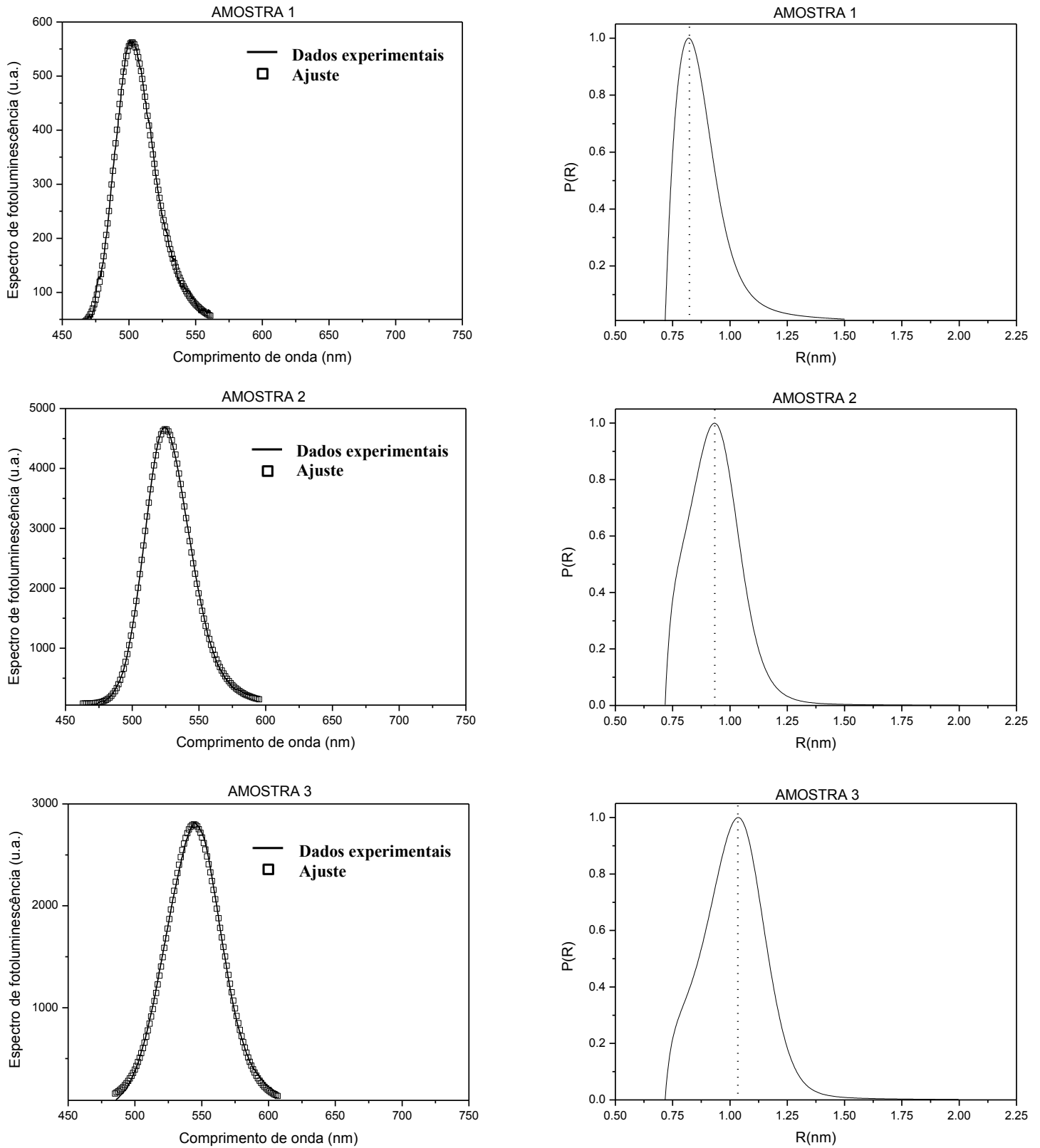


Fig. D.1. Espectros de fotoluminescência de nanocristais de CdTe/ATG (à esquerda) e as correspondentes curvas de distribuição de tamanhos (à direita) para as amostras 1, 2 e 3.

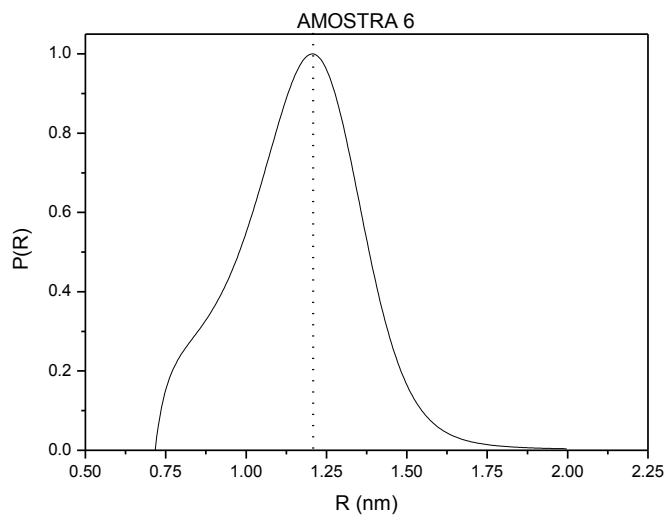
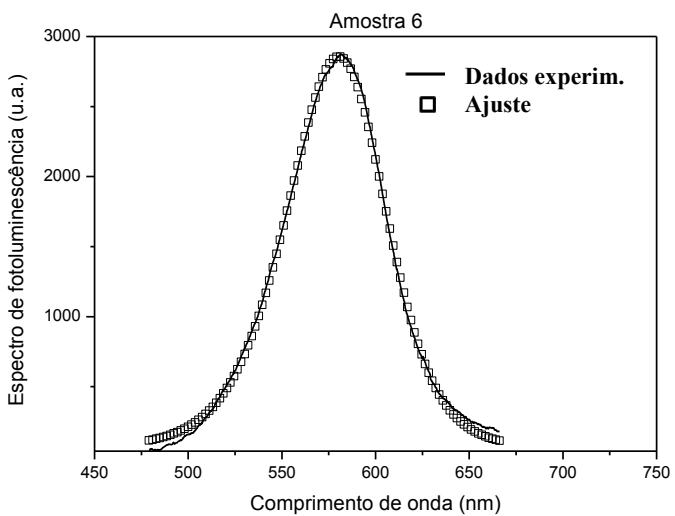
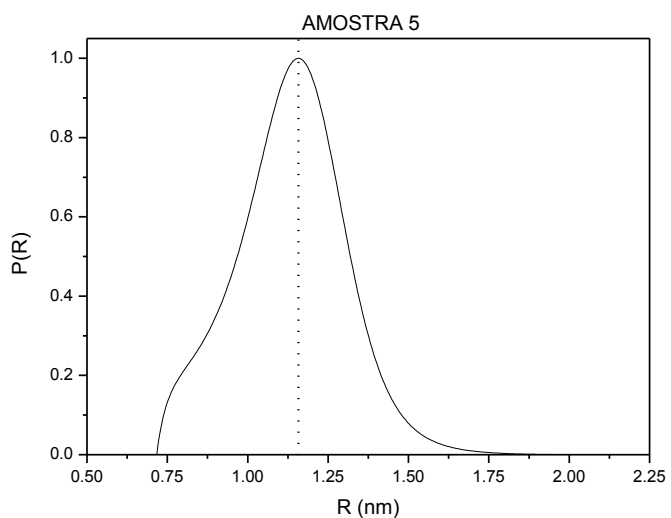
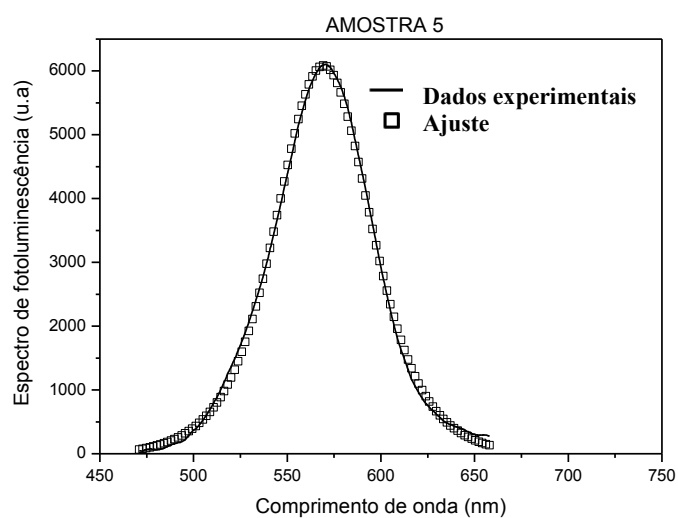
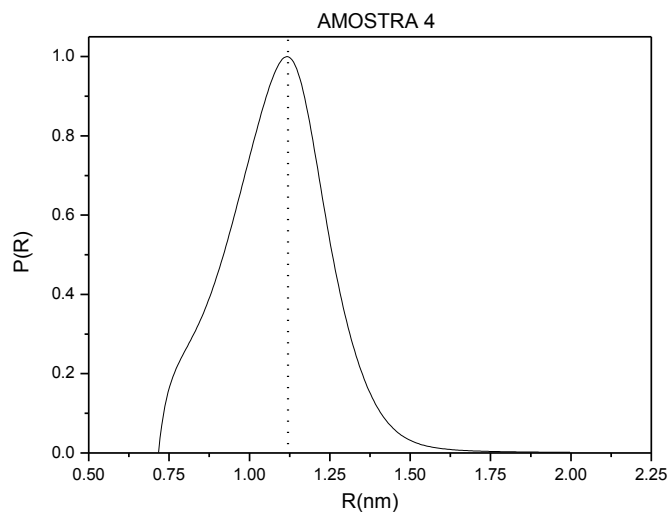
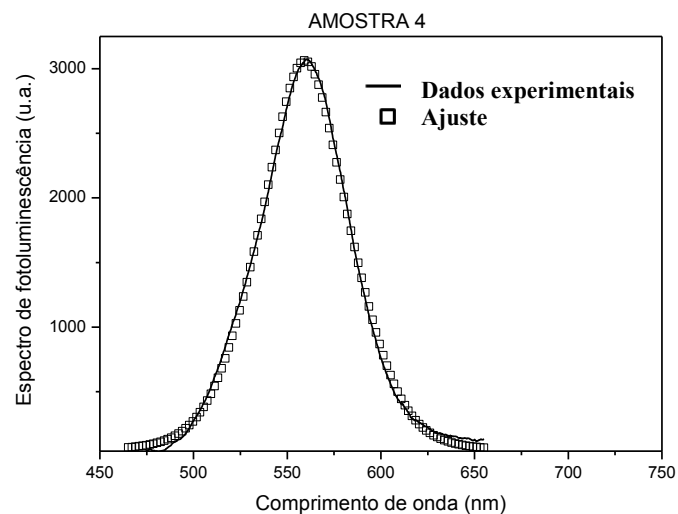


Fig. D.2. Espectros de fotoluminescência de nanocristais de CdTe/ATG (à esquerda) e as correspondentes curvas de distribuição de tamanhos (à direita) para as amostras 4, 5 e 6.

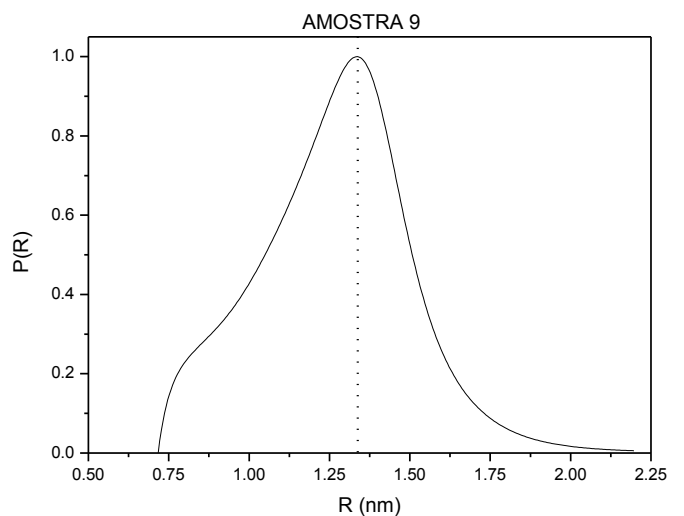
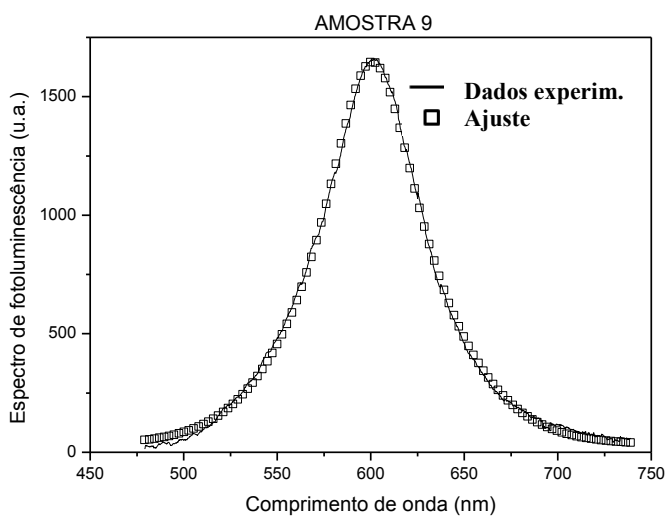
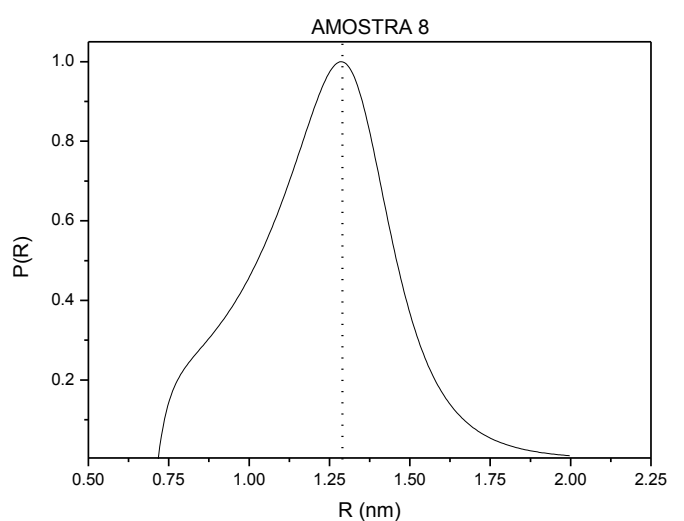
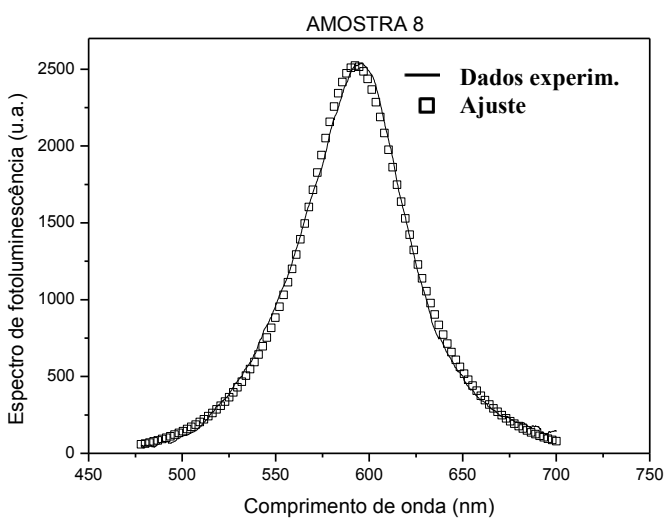
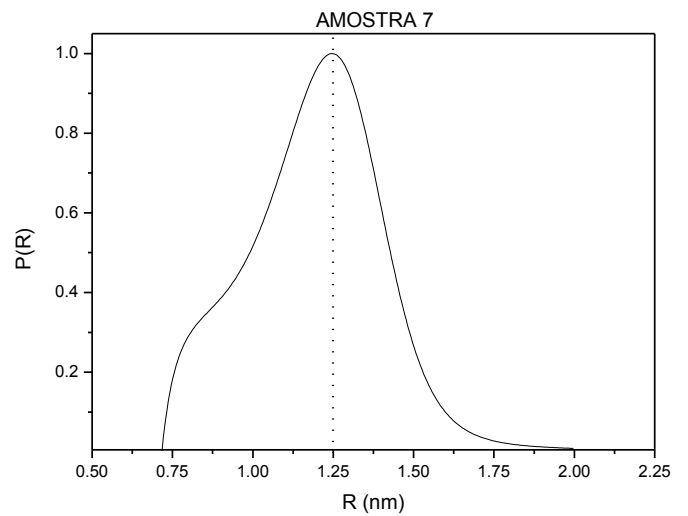
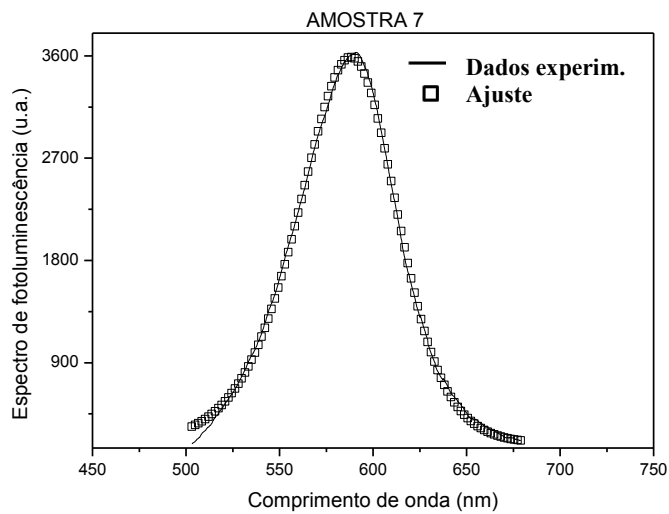


Fig. D.3. Espectros de fotoluminescência de nanocristais de CdTe/ATG (à esquerda) e as correspondentes curvas de distribuição de tamanhos (à direita) para as amostras 7, 8 e 9.

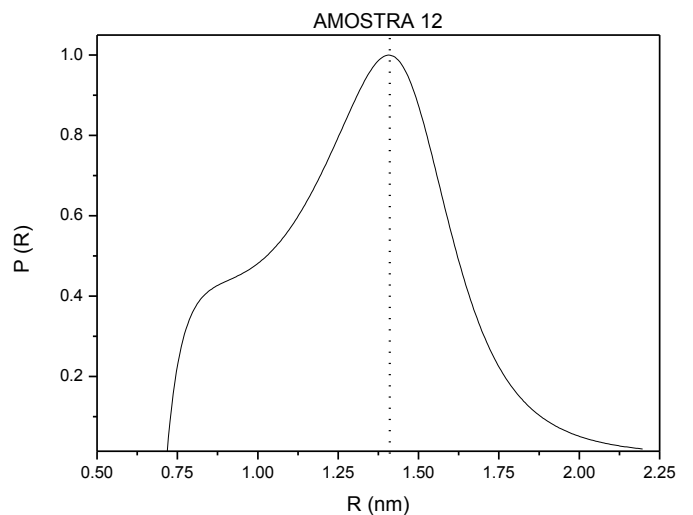
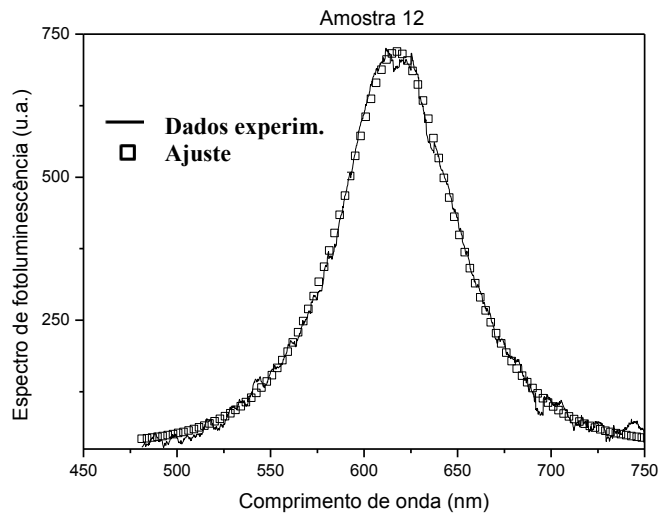
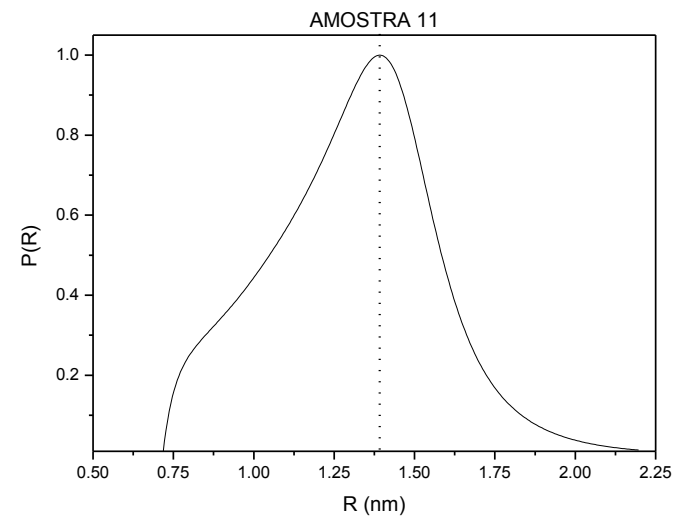
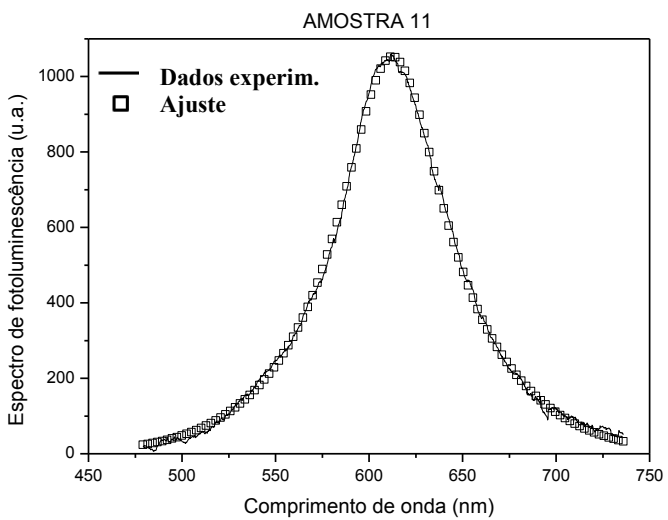
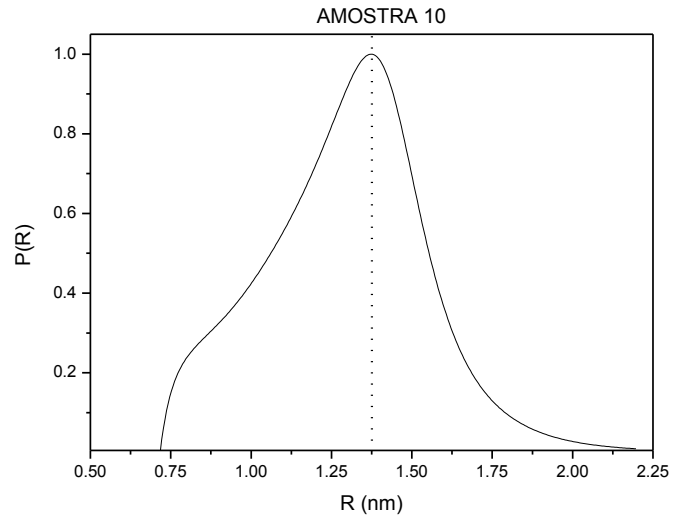
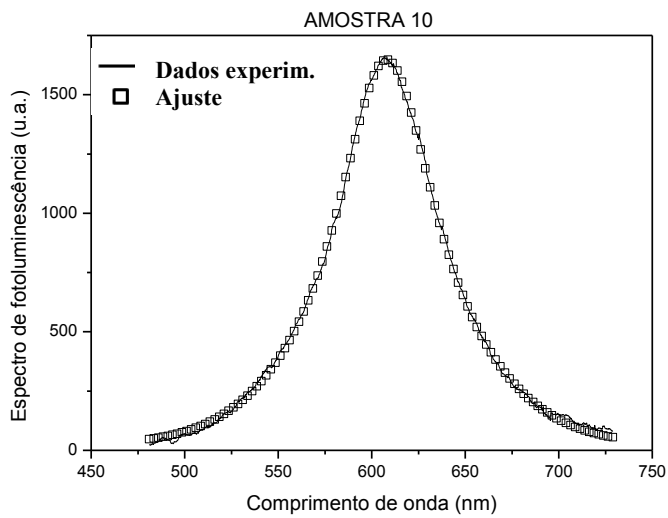


Fig. D.4. Espectros de fotoluminescência de nanocristais de CdTe/ATG (à esquerda) e as correspondentes curvas de distribuição de tamanhos (à direita) para as amostras 10, 11 e 12.

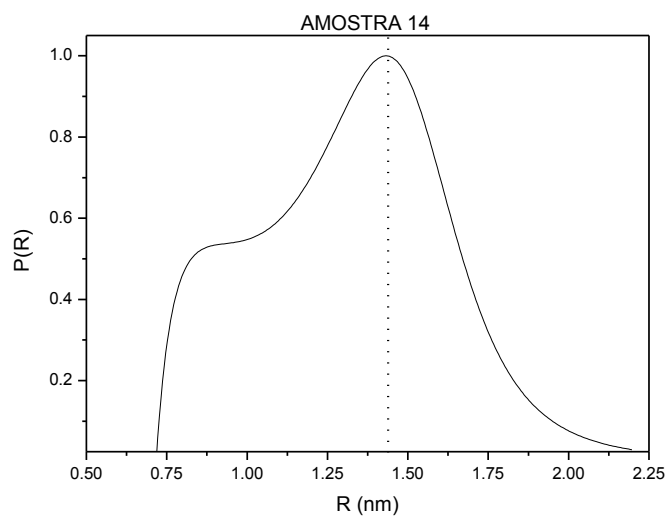
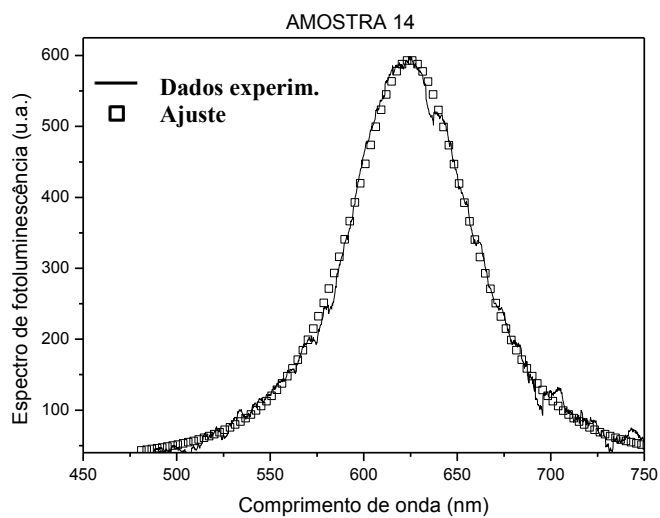
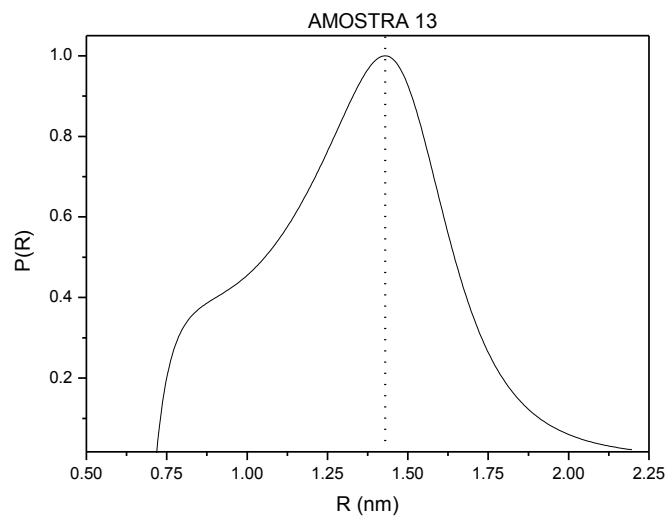
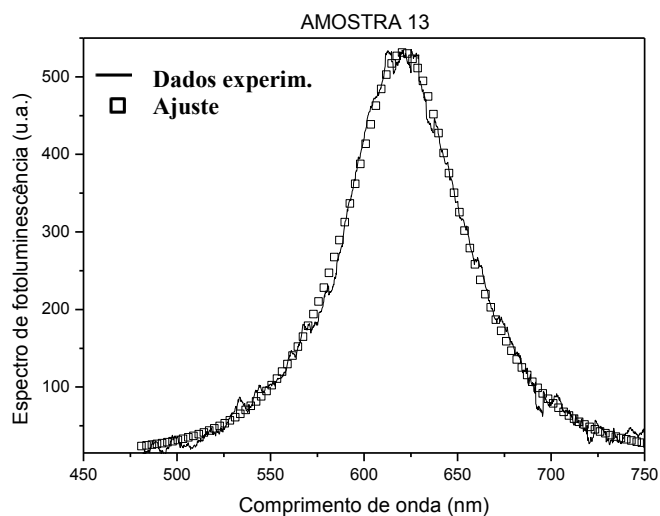


Fig. D.5. Espectros de fotoluminescência de nanocristais de CdTe/ATG (à esquerda) e as correspondentes curvas de distribuição de tamanhos (à direita) para as amostras 13 e 14.

APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO

**“SIZE-DEPENDENT BANDGAP AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF
COLLOIDAL SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS”**

Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals

D. L. Ferreira, J. C. L. Sousa, R. N. Maronesi, J. Bettini, M. A. Schiavon, A. V. N. C. Teixeira, and A. G. Silva

Citation: *The Journal of Chemical Physics* **147**, 154102 (2017); doi: 10.1063/1.4999093

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4999093>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/jcp/147/15>

Published by the [American Institute of Physics](#)

A banner for Scilight featuring a dark blue background with a network of glowing yellow nodes and blue lines. The text is white and yellow.

Scilight

Sharp, quick summaries **illuminating**
the latest physics research

Sign up for **FREE!**

AIP
Publishing

Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals

D. L. Ferreira,^{1,a)} J. C. L. Sousa,² R. N. Maronesi,¹ J. Bettini,³ M. A. Schiavon,²
 A. V. N. C. Teixeira,¹ and A. G. Silva¹

¹*Departamento de Física, CCE, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brazil*

²*Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Dom Bosco, 36301-160 São João del-Rei, Minas Gerais, Brazil*

³*Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 4 August 2017; accepted 2 October 2017; published online 17 October 2017)

A new analytical expression for the size-dependent bandgap of colloidal semiconductor nanocrystals is proposed within the framework of the finite-depth square-well effective mass approximation in order to provide a quantitative description of the quantum confinement effect. This allows one to convert optical spectroscopic data (photoluminescence spectrum and absorbance edge) into accurate estimates for the particle size distributions of colloidal systems even if the traditional effective mass model is expected to fail, which occurs typically for very small particles belonging to the so-called strong confinement limit. By applying the reported theoretical methodologies to CdTe nanocrystals synthesized through wet chemical routes, size distributions are inferred and compared directly to those obtained from atomic force microscopy and transmission electron microscopy. This analysis can be used as a complementary tool for the characterization of nanocrystal samples of many other systems such as the II-VI and III-V semiconductor materials. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.4999093>

I. INTRODUCTION

Motivated by Ekimov's first experimental observation of the size dependence of nanocrystal optical properties in semiconductor-doped glasses,^{1,2} Efros and Efros conducted pioneering theoretical investigations of quantum confinement effects in semiconductor spherical microcrystallites.³ In the framework of the effective mass approximation for the confined charge carriers, interband optical absorption coefficients were calculated in two limiting cases or the so-called quantum confinement regimes, depending on the ratio of the crystallite radius (R) to the effective Bohr radius of the electron-hole pair (a_B): the strong confinement limit ($R/a_B \ll 1$, individual particle confinement regime) and the weak confinement limit ($R/a_B \gg 1$, exciton confinement regime). An intermediate confinement regime was also introduced for $a_h \ll R \ll a_e$ (a_h and a_e are the Bohr radii of the hole and the electron, respectively). Expressions for the energy of the first excited electronic state were derived for each case so that the bandgap enlargement due to size quantization effects (the bandgap of the semiconductor particle relative to the bulk value) could be first estimated.

Since Efros and Efros seminal contribution,³ several models have been proposed to understand the size-dependent bandgap of low dimensional semiconductor structures especially in the size range of small particles corresponding to the strong confinement regime ($R/a_B \ll 1$). However, development of a theoretical analytical model suitable for quantitative predictions is still a partially solved problem.

One of the most used theoretical models that allows a relatively simple analytical relationship between the bandgap and particle size is the much quoted Brus model.⁴⁻⁶ In its simplest form, the widely known Brus equation results from an effective mass model for spherical particles in the case of strong size quantization. As an improvement to Efros and Efros treatment³ of the strong confinement regime, the Coulomb interaction between the electron and hole was included by means of first order perturbation theory. Quantum confinement effects on ionization potentials, electron affinities, and redox potentials were then analyzed in detail in the sense of the Brus model. The blue shift of the absorption spectrum was also obtained in reasonable agreement with experiment for large clusters.⁷ However, experimental observations carried out extensively have revealed that in a system composed of extremely small nanocrystals (R as small as 1–2 nm), near the so-called strong confinement limit, the observed bandgap shift with respect to the bulk value is much smaller than the theoretical prediction.⁸⁻¹⁰ Consequently, in the size range corresponding to the strong confinement regime, the Brus equation fails to fit the empirical sizing curves (nanocrystal bandgap vs size) published by several groups by combining experimental data for different materials.¹¹⁻¹³ In the specific case of the size distributions analyzed in Ref. 13 for various samples of ZnO nanocrystals, the particle size obtained from the absorption onset measurement and Brus sizing curve deviates roughly by 25% from the maximum of the corresponding transmission electron microscopy (TEM) histogram. Such discrepancy has been attributed mainly to the boundary constraint of the infinite barrier model, which constitutes the underlying assumption for the main results of Efros and Efros³ and Brus.⁵ In this context,

^{a)}Email: diegolourenconi@gmail.com

Kayanuma and Momiji¹⁴ introduced variational calculations of the ground state energy of an electron-hole pair system confined in a microsphere by finite potential barriers. It was shown that the effect of relaxation of the boundary constraint is quite significant and must be taken into account to analyze the experimental data properly. Other researchers^{15–17} adopted a more refined method based on the finite-depth square-well effective mass approximation and suitable for quantitative predictions. Assuming a spherical finite potential well, electron and hole energies can be estimated numerically by solving appropriate nonlinear algebraic eigenvalue equations. Nanda *et al.*¹⁵ and Pellegrini *et al.*¹⁶ investigated systematically the application of this approach to several semiconductor nanocrystals embedded in different matrices and the model predictions for wide-bandgap semiconductors turned out to be quantitatively accurate.

In addition to the reported theoretical investigations, empirical calibration curves have also been proposed for CdS, CdSe, and CdTe colloidal nanocrystals providing useful relationships between the mean size of the nanocrystals and the position of the first excitonic absorption peak.¹¹ Such empirical functions agree very well with the calculated absorption spectra using time-dependent density functional methods for similar cadmium chalcogenides.¹⁸ A good agreement is also found when an atomistic semiempirical pseudopotential approach is used for calculating the size dependent exciton transition energies of small CdSe nanocrystals.¹⁹

In this paper, a new analytical relationship between the bandgap of a spherical semiconductor nanocrystal and its characteristic size is presented as an alternative to the referred numerical approaches and also to the Brus equation in a specific size range ($R/a_B \ll 1$) where this asymptotic formula fails to describe experimental observations (the strong confinement limit). Relevant corrections to the lowest excited state of these quantum confined systems were compiled in order to provide realistic sizing curves (nanocrystal bandgap vs radius). From a simple spectroscopic analysis based on optical absorption and photoluminescence measurements and applied to CdTe colloidal nanocrystals, particle size distributions (PSDs) were estimated and compared directly to those obtained from atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM).

II. THEORY

A. Size-dependent bandgap of colloidal semiconductor nanocrystals

Leyronas and Combescot²⁰ derived analytical expressions for the single particle confinement energies in a spherical nanocrystal with finite potential barriers in order to reproduce impressively well the numerical solutions of the characteristic transcendental eigenvalue equation for any level, barrier height, and confinement size. From them, we can propose in the present paper the exact ground-state wave function for the charge carriers in a spherically symmetric finite potential well with radius R ,

$$\phi_{v_i}(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{\pi f(v_i) j_1[\pi f(v_i)]} \frac{\sin[\frac{\pi}{R} f(v_i) x_i]}{x_i}, \quad (1)$$

where x_i is the radial coordinate for the electron ($i = e$) and the hole ($i = h$), $j_1[\pi f(v_i)]$ is a first-order spherical Bessel function with argument $\pi f(v_i)$, and $f(v_i) = \left[1 + \frac{1}{v_i} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_i(v_i-1)}\right]^{-1}$ is a quantity defined in terms of the dimensionless parameter $v_i = (\frac{V}{\hbar^2/2m_i R^2})^{1/2}$. This finite confining parameter relates the barrier height V and the confinement energy of the charge carrier i , characterized by the effective mass m_i . The infinite potential limit is reached when $v_i \rightarrow \infty$. Assuming that the individual motions of the electron and the hole are strongly quantized in all spatial directions, in accordance with the regime of sufficiently small nanocrystals ($R/a_B \ll 1$), the exciton ground-state wave function $\psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h)$ can be factorized into a simple product of the 1S single-particle wave functions $\phi_{v_i}(x_i)$ so that $\psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h) \cong \phi_{v_e}(x_e) \times \phi_{v_h}(x_h)$. The energy corresponding to the first excitonic transition or, equivalently, the bandgap of a semiconductor nanocrystal $[E_g(R)]$ relative to the bulk value (E_g^{bulk}) becomes

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \left[\frac{\pi}{1 + \frac{1}{v_e} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_e(v_e-1)}} \right]^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h R^2} \left[\frac{\pi}{1 + \frac{1}{v_h} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_h(v_h-1)}} \right]^2 + \Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \epsilon_s) + \Delta E_{pol}(R, v_e, v_h, \epsilon), \quad (2)$$

where the second and the third terms correspond to the confinement energies of the electron and of the hole, respectively, in a finite spherical potential well. The fourth term is due to the screened Coulomb interaction between the electron and the hole. It depends explicitly on the nanocrystal radius (R), the finite confining parameters for the charge carriers (v_e, v_h), and the dielectric constant of the bulk semiconductor material (ϵ_s). Treating the Coulomb interaction as a first order perturbation to the dominant kinetic energy contribution for small radii and making use of the Legendre polynomial addition theorem for the $\frac{1}{|\vec{x}_e - \vec{x}_h|}$ term, we obtain

$$\Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \epsilon_s) \cong \left\langle \psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h) \left| -\frac{e^2}{\epsilon_s |\vec{x}_e - \vec{x}_h|} \right| \psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h) \right\rangle = -\frac{e^2}{\epsilon_s} (I_1 + I_2), \quad (3)$$

where

$$I_1 = \int d^3 x_h |\phi_{v_h}(x_h)|^2 \int dx_e x_e^2 |\phi_{v_e}(x_e)|^2 \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{x_h} \left(\frac{x_e}{x_h}\right)^n \Theta(x_h - x_e) \int d\Omega_e P_n(\cos\gamma) \quad (4)$$

and

$$I_2 = \int d^3 x_e |\phi_{v_e}(x_e)|^2 \int dx_h x_h^2 |\phi_{v_h}(x_h)|^2 \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{x_e} \left(\frac{x_h}{x_e}\right)^n \Theta(x_e - x_h) \int d\Omega_h P_n(\cos\gamma). \quad (5)$$

In Eqs. (4) and (5), Θ is the usual Heaviside unit step function, P_n is the n -th order Legendre polynomial, and γ is the angle between the position vectors \vec{x}_e and \vec{x}_h . The integral of $P_n(\cos\gamma)$ with respect to the solid angle element $d\Omega_i$ for the electron ($i = e$) and the hole ($i = h$) vanishes for all $n \neq 0$: $\int d\Omega_i P_n(\cos\gamma) = 4\pi\delta_{n,0}$. The subsequent integration over the Heaviside function $\Theta(x_i - x_j)$ is

$$\Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon_s) \cong -\frac{e^2}{\varepsilon_s R} \left(\frac{2\pi^{-\frac{5}{2}} f(v_h)^{-1} f(v_e)^{-\frac{3}{2}}}{j_1[\pi f(v_e)] j_1[\pi f(v_h)]} \right)^2 \left\{ -\frac{1}{4} \text{Si} [2\pi f(v_e)] - \frac{1}{8} \text{Si} [2\pi(f(v_h) - f(v_e))] \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \text{Si} [2\pi(f(v_h) + f(v_e))] + \frac{1}{2} \frac{f(v_e)}{f(v_h)} [\pi f(v_h) - \cos(\pi f(v_h)) \sin(\pi f(v_h))] \right\}. \quad (6)$$

The expression between braces is written in terms of the $\text{Si}(x)$ sine integral.

The last term in Eq. (2), $\Delta E_{pol}(R, v_e, v_h, \varepsilon)$, is the surface polarization energy that arises from the difference in dielectric constants between the nanocrystal semiconductor material (ε_s) and the surrounding medium (ε_m). As a consequence of this dielectric mismatch, the effective Coulomb interaction between the electron and the hole in a spherical semiconductor nanocrystal embedded in a dielectric medium exhibits an additional term caused by the induced surface charge of the sphere.^{21,22} From classical electrostatics, Brus derived a polarization potential for a dielectric sphere in the field of a single point charge within it.⁵ For one electron-hole pair system, such a potential [$V_{pol}(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$] was expressed as a sum of the self-energy of an electron and a hole due its own image charge [$V_s(\vec{x}_i)$] and a mutual polarization contribution coming from the interaction of a carrier with the charge induced by the other one [$V_M(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$]. Indeed,

$$V_{pol}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) = V_s(\vec{x}_e) + V_s(\vec{x}_h) + V_M(\vec{x}_e, \vec{x}_h) \\ = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{x_e}{R} \right)^{2n} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{2R} \left(\frac{x_h}{R} \right)^{2n} \\ - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^2 \alpha_n}{R} \left(\frac{x_e x_h}{R^2} \right)^n P_n(\cos\gamma), \quad (7)$$

$$\Delta E_{pol}(R, v_e, v_h, \varepsilon) \cong \langle \psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h) | V_{pol}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) | \psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h) \rangle = -\frac{e^2}{\varepsilon_s R} \left\{ \frac{1}{\pi^2 f(v_e) f(v_h) j_1[\pi f(v_e)] j_1[\pi f(v_h)]} \right\}^2 \\ \times \left\{ \left(1 - \frac{\sin [2\pi f(v_e)]}{2\pi f(v_e)} \right) g(\varepsilon, v_h) + \left(1 - \frac{\sin [2\pi f(v_h)]}{2\pi f(v_h)} \right) g(\varepsilon, v_e) \right\}, \quad (8)$$

where $g(\varepsilon, v_i) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{(n\varepsilon+n+1)} \int_0^1 dx x^{2n} \sin^2 [\pi f(v_i)x]$. A sufficiently high number of terms must be considered in this expansion in order to ensure convergence ($n = 14\,000$ in our calculations).

Once $\Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon_s)$ and $\Delta E_{pol}(R, v_e, v_h, \varepsilon)$ have been determined from Eqs. (6) and (8), respectively, the bandgap

performed making use of the identity $\int_0^{\infty} \Theta(x_i - x_j) g(x_j) dx_j = \int_0^{x_i} g(x_j) dx_j$, where the subscripts i and j are used here to represent different charge carriers and their corresponding radial coordinates, and $g(x_j)$ is a general function of the coordinate x_j . All these considerations lead to the following expression for the Coulomb interaction energy [Eq. (3)]:

where α_n is defined by $\alpha_n \equiv \frac{(\varepsilon-1)(n+1)}{\varepsilon_s(n\varepsilon+n+1)}$ and $\varepsilon = \varepsilon_s/\varepsilon_m$ is the relative dielectric constant. By assuming infinitely high confining potentials, the dielectric mismatch corrections on excitonic energies in spherical nanocrystals almost cancel each other out and are greatly reduced [in this situation, the contributions from $V_s(\vec{x}_e) + V_s(\vec{x}_h)$ and $V_M(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$ to the potential energy of the electron-hole system have close absolute values and opposite signs]. To the best of our knowledge, the combined effect of finite potential barriers and dielectric mismatch on electronic and optical properties of semiconductor nanocrystals has been investigated only in a few studies.^{23–25} In a very recent publication,²⁵ the dielectric correction for cubic geometry and the eigenstates of the corresponding finite square well were computed for CdTe nanocrystals considering different values of dielectric mismatches and barrier heights. In the present work, in order to account for both dielectric corrections and finite confining potentials in spherically symmetric nanosystems, the electron and hole self-energies and the mutual polarization term from the Brus polarization potential [Eq. (7)] were averaged with the proposed exciton ground-state wave function, $\psi_{v_e, v_h}(x_e, x_h)$, for a spherical semiconductor nanocrystal with finite potential barriers, yielding the following analytical expression for the energy shift ΔE_{pol} :

$E_g(R)$ of a semiconductor nanocrystal with respect to the bulk value E_g^{bulk} can be calculated from Eq. (2). For a given system, according to Pellegrini¹⁶ and Nanda,¹⁵ the barrier height V entering in the definition of the confining parameters v_e and v_h can be approximated by the difference between the bandgaps of the nanocrystal semiconductor material E_g^{bulk} and of the

surrounding medium E_g^{medium} so that $V = [E_g^{medium} - E_g^{bulk}] / 2$. The confining potentials for the electron and the hole are assumed to be identical.

At this point, it is worth noting that in the limit of infinite confining potentials ($v_{e,h} \rightarrow \infty$ and $f(v_{e,h}) \rightarrow 1$), Eqs. (6) and (8) return $\Delta E_{e-h} \rightarrow -\frac{4}{\pi} \left\{ -\frac{1}{4} \text{Si}(2\pi) + \frac{1}{8} \text{Si}(4\pi) + \frac{\pi}{2} \right\} \frac{e^2}{\epsilon_s R} = -1.786 \frac{e^2}{\epsilon_s R}$ and $\Delta E_{pol} \rightarrow -\frac{2e^2}{\epsilon_s R} g(\epsilon, v_i \rightarrow \infty)$, respectively. In this limit, the confinement energies [second and third terms in Eq. (2)] exhibit an inverse quadratic dependence on the nanocrystal radius. Therefore, the main result of the well-known Brus model⁵ is recovered from the asymptotic form of Eq. (2),

$$E_g \cong E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon_s R} + \beta \frac{e^2}{\epsilon_s R}, \quad (9)$$

where $\beta = -2g(\epsilon, v_i \rightarrow \infty) = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon-1)(n+1)}{(n\epsilon+n+1)} \int_0^1 dx x^{2n} \sin^2(\pi x)$ and μ is the reduced electron-hole mass.

B. Determination of the particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals

In real systems, regardless the adopted synthesis methods, one has to take into account that there is always a certain distribution of nanocrystal sizes $P(R)$ around a certain mean value. In this context, well established colloidal chemistry approaches combined with post-preparative size-selective precipitation techniques have been able to furnish high quality nanocrystals with size dispersions as narrow as 5%.^{26,27} Since the bandgap of a single semiconductor nanocrystal depends strongly on its radius [see Eqs. (2) and (9)], a certain size distribution leads necessarily to a distribution of bandgaps and introduces a pronounced inhomogeneous broadening of the originally discrete resonances in the observed optical spectra. Considering specifically the effect of size nonuniformity on the photoluminescence spectra of semiconductor nanocrystals, the ensemble emission intensity (on the λ -wavelength scale) can be simulated as^{13,28–30}

$$\overline{I_{PL}}(\lambda) = \int_0^{\infty} N_c(R) \alpha_{ABS}^{(R)}(\lambda_{exc}) I_{PL}^{(R)}(\lambda) P(R) dR, \quad (10)$$

where $N_c(R)$ is the size-dependent number of carriers available to take part in optical transitions, $\alpha_{ABS}^{(R)}(\lambda_{exc})$ and $I_{PL}^{(R)}(\lambda)$ are the linear absorption coefficient at the excitation wavelength λ_{exc} and the emission intensity for a single nanocrystal of radius R , respectively, $P(R)$ is the probability distribution function of radii. Assuming that $P(R)$ can be represented either by a normal or by a log-normal dispersion, Eq. (10) has furnished a good fit to experimental photoluminescence data especially for silicon nanoclusters over the size range 2–8 nm.^{28,29} Since N_c scales with the nanocrystal volume V (the number of carriers increases as the size increases) and α is determined by the total interband oscillator strength per unit volume $\frac{f_{osc}(R)}{V}$, Eq. (10) can be approximated by

$$\begin{aligned} \overline{I_{PL}}(\lambda) &\cong \int_0^{\infty} f_{osc}(R) I_{PL}^{(R)}(\lambda) P(R) dR \\ &= f_{osc}(R) P(R) \frac{1}{\lambda'(R)} \int I_{PL}^{(R)}(\lambda) d\lambda. \end{aligned} \quad (11)$$

In Eq. (11), the fluorescence line shape for a fixed radius, $I_{PL}^{(R)}(\lambda)$, relates the distributions $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ and $P(R)$ whose abscissas are connected by the relation $\lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$ so that $d\lambda = d \left[\frac{hc}{E_g(R)} \right] = \lambda'(R) dR$, thus allowing the change in the variable of integration. h is the Planck's constant, c is the speed of light, and $E_g(R)$ is the nanocrystal bandgap written explicitly as a function of the radius R , for a given set of descriptive parameters, as defined in Eqs. (2) and (9). Considering a normalized spectral line shape (typically, a Gaussian profile), $\int I_{PL}^{(R)}(\lambda) d\lambda = 1$, the experimentally measured $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ can be converted into a size distribution $P(R)$ through the relation

$$\begin{aligned} P(R) &\cong \frac{1}{f_{osc}(R)} \left[\frac{d\lambda}{dR} \times \overline{I_{PL}}(\lambda) \right]_{\lambda = \frac{hc}{E_g(R)}} \\ &\cong \frac{1}{V} \left[\frac{d\lambda}{dR} \times \overline{I_{PL}}(\lambda) \right]_{\lambda = \frac{hc}{E_g(R)}}. \end{aligned} \quad (12)$$

In Eq. (12), the total interband oscillator strength, $f_{osc}(R)$, is obtained by integrating over all the optically allowed exciton states. As discussed in Refs. 12 and 31, the magnitude of $f_{osc}(R)$ is determined by the total interband matrix element p_{cv} between the valence-band top and the conduction-band bottom and also by the number of unit cells contained in the nanocrystal. Since p_{cv} is defined in terms of the Bloch wave functions of the bulk material, accounting for semiconductor's composition and crystal lattice, which do not depend on the nanocrystal size, it can be expected that $f_{osc}(R)$ scales linearly with the nanocrystal volume V . It is worth pointing out that for small nanocrystals where confinement effects are significant and at relatively low temperatures, the first excited eigenstate is situated at much higher energies than the thermal energy $k_B T$. In this picture, the oscillator strengths of all $\left(\frac{R}{a_B}\right)^3$ levels are mainly concentrated on the lowest exciton state^{32,33} so that the overall $f_{osc}(R)$ is essentially determined by $f_1(R)$. In such a situation, the major contribution to luminescence is from radiative recombination of confined ground-state excitons, the thermal broadening (<50 meV at room temperature) being negligible in comparison to the observed spectral linewidths.³³ As a consequence, photons emitted at a given energy arise basically from nanocrystals whose lowest excited state corresponds to that energy. Therefore, according to Eq. (12), for a given experimental photoluminescence spectrum, $\frac{\overline{I_{PL}}(\lambda = \frac{hc}{E_g(R)})}{V}$ represents approximately the volume fraction of nanocrystals with energy bandgap $E_g(R)$ that is converted into a particle size distribution $P(R)$ through the factor $\left[\frac{d\lambda}{dR} \right]_{\lambda = \frac{hc}{E_g(R)}}$.

Alternatively, the size distribution can also be obtained from analysis of the inhomogeneous broadening observed in the optical absorption spectra of semiconductor nanocrystals. Pesika *et al.*^{34,35} estimated $P(R)$ from the local slope of the absorption spectrum $A(\lambda)$ in the vicinity of the onset through the relation

$$P(R) \cong -\frac{1}{V} \frac{dA}{dR} = -\frac{1}{V} \left[\frac{dA}{d\lambda} \times \frac{d\lambda}{dR} \right]_{\lambda = \frac{hc}{E_g(R)}}. \quad (13)$$

Using the proposed bandgap equation [Eq. (2)], the results from Eq. (13) will be compared to those obtained from the

photoluminescence-based size distribution model [Eq. (12)]. As will be shown in Sec. IV, our analytical expression for the nanocrystal bandgap can be used to improve dramatically the size distribution predictions resulting from the Brus model [Eq. (9)], enabling a direct comparison with experimental data.

The here presented theoretical models are suitable for describing systems composed of very small semiconductor nanocrystals belonging to the strong confinement limit. As discussed in Sec. II A, in this situation, the nanocrystal radius is much smaller than the exciton Bohr radius ($R \ll a_B$), which allows one to treat the effective electrostatic interaction between charge carriers as a perturbation of the dominant kinetic energy contribution.²¹ The bandgap relation [Eq. (2)] required for the size distribution computation [Eqs. (12) and (13)] was obtained in this specific size range, thus establishing a limit for the applicability of the developed analysis. In particular for cadmium telluride (CdTe), the semiconductor material we are interested in, the exciton Bohr radius is $a_B = 7.5$ nm.³⁶

III. EXPERIMENT

A. Preparation of the nanocrystals

The nanocrystals were synthesized using the colloidal chemistry approach in which the particle growth occurs in a solution of chemical reagents containing the metallic cation and the anion sources such as a cadmium salt and a suitable chalcogenide precursor. In this wet chemical preparation, organic stabilizing agents are used in order to inhibit the excessive growth of the evolving particles to a bulk macrocrystalline phase. In the present work, two synthetic routes were adopted. Initially, CdTe nanocrystals were produced following a two-step procedure in accordance with Refs. 37 and 38. In the first step, NaBH₄ (3.56 mmol) and tellurium powder (0.59 mmol) were mixed with 10 ml of deionized water in a 25 ml three-necked flask sealed with rubber plugs. Under intense argon flow, the mixture was stirred gently at room temperature and about 3 h later, a clear purple solution was observed. The generated NaHTe precursor was then transferred carefully into a closed reaction vessel with 100 ml of degassed water. The inert atmosphere was again necessary to store the fresh NaHTe properly and to avoid oxidation. In the second step, 40 ml of the freshly prepared NaHTe solution was injected, under an intense argon flow and vigorous stirring, in a three-necked flask fitted with rubber septa and containing CdCl₂ (1.11 mmol), deionized water (125 ml), and thioglycolic acid (TGA) (2.88 mmol). The pH value of the cadmium precursor solution was adjusted to 11.1 with 1M NaOH solution before injection of NaHTe. Then, the reaction mixture was heated to 100 °C (reflux temperature) for 1 h, and a sample was taken for further characterization and theoretical analysis.

Concerning the characterization procedure, all optical measurements were performed at room temperature. Ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy was carried out with a Shimadzu UV-Vis-1501 spectrophotometer. Photoluminescence was measured using a modular system consisting of a 378 nm light-emitting diode laser (COHERENT CUBE) as the

excitation source and an Ocean Optics USB 4000 spectrometer for collecting the PL emission. Atomic force microscopy (AFM) analysis for the determination of particle size distribution was conducted using an NT-MDT-NTEGRA Prima multifunctional scanning probe microscope in a tapping mode. Noncontact “golden” silicon cantilevers (NSG10 series/NT-MDT) with a typical resonance frequency of 240 kHz and a spring constant of 11.8 N/m were used. Once the sample was scanned, the particle height distribution was assessed using SPIP™—analytical software for microscopy.³⁹ For a nearly spherical shape, which is a reasonable assumption for nanocrystals prepared by the described colloidal chemistry methods, the height measurement corresponds to the size or diameter of the nanocrystal.⁴⁰ With respect to sample preparation, a micropipette was used to disperse two droplets (≈ 10 μ l, each one) of the undiluted nanocrystal solution on a freshly cleaved mica substrate. After 15 min, the substrate containing the deposited nanocrystal solution was placed in a Petri dish where a careful immersion in deionized water at room temperature took place for 10 min. Then, the water was removed and the Petri dish/sample system was slowly dried in a muffle furnace at 80 °C for about one day. After that, the sample was ready for AFM imaging.

CdTe nanocrystals were also produced following a one-pot approach in accordance with Ref. 41. Briefly, 0.43 mmol CdCl₂·H₂O was diluted in 80 ml of ultrapure water in a 100 ml beaker. L-glutathione (GSH) (0.52 mmol) was added while stirring, followed by adjusting the pH to 10.0 with a solution of 1.0 mol l⁻¹ of NaOH. Next, this solution was added to a 100 ml three-neck flask with a reflux column and a thermocouple coupled with a thermal heater (Cole & Parmer®) in order to control the temperature. Then, 0.04 mmol Na₂TeO₃ and 1.0 mmol NaBH₄ were added to the solution, followed by reflux at 100 °C for 1 h. After that, the sample was purified by adding acetone for precipitation of the nanoparticles.

Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrum was registered on a diode array UV-2550 Shimadzu spectrometer. Fluorescence spectrum (PL) was obtained at room temperature, using a Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer equipped with a xenon lamp of 150 W. Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a JEM 2100 FEG-TEM operating at 200 kV (LNNano- Brazilian Nanotechnology National Laboratory). Suspensions of CdTe QDs samples were dispersed in 300-mesh Lacey Formvar with an ultrathin carbon film, which was previously treated by argon plasma to make it hydrophilic. Several images were registered and the size of the nanoparticles was measured using the ImageJ software.

The characterization procedures were described separately for each sample since the reported syntheses were performed in two different research groups.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays typical room temperature absorption and photoluminescence spectra of two colloidal CdTe nanocrystal samples obtained from different synthetic methods as described in Sec. III: a two-step procedure that uses thioglycolic acid as a stabilizer agent (TGA-capped CdTe nanocrystals) and a one-pot approach based on L-glutathione

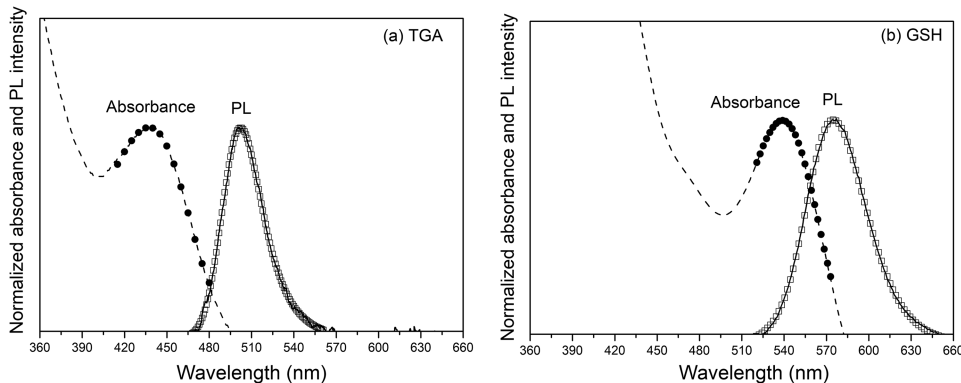


FIG. 1. UV-visible absorption and photoluminescence spectra of as-prepared CdTe colloidal nanocrystals capped with (a) thioglycolic acid (TGA) and (b) L-glutathione (GSH). Circles and squares represent fits to absorbance (dashed curves) and PL (solid lines) experimental data, respectively.

(GSH-capped CdTe nanocrystals). In Figs. 1(a) and 1(b), the solid and dashed curves correspond to the measured emission and absorption intensities, respectively, for both CdTe/TGA and CdTe/GSH nanocrystal samples. The fits to experimental data comprise, for each sample, the entire PL band (squares) and also the absorption edge (circles), that is, the region extracted from the absorbance spectrum ($A(\lambda)$) ranging from the onset to the point where $d^2A/d\lambda^2 = 0$. The energy corresponding to the absorption onset can be obtained by plotting the linear function $(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_{onset})$ and finding its intercept (A is the absorbance, $h\nu$ is the photon energy, and C is a constant). Appropriate fitting functions were chosen in order to reproduce accurately the available experimental data. The data enclosed in the absorbance edge regions were then fitted to four-parameter log-normal functions. PL experimental points were, in turn, fitted to an exponentially modified Gaussian function (CdTe/TGA sample) and to an asymmetric double sigmoidal function (CdTe/GSH sample). From these fitting functions, the measured photoluminescence and absorption intensities ($\overline{I}_{PL}(\lambda)$ and $A(\lambda)$ in Eqs. (12) and (13), respectively) are written explicitly as functions of λ . Once the theoretical sizing curve $\lambda = \lambda(R) = \frac{hc}{E_g(R)}$ is determined, the size distribution curves $P(R)$ can be estimated for the analyzed samples. The two different approaches used for the nanocrystal bandgap $E_g(R)$ are represented by Eqs. (2) and (9).

In what follows, our theoretical results are presented and compared to the predictions of the Brus model [Eq. (9)]. Figure 2(a) shows the size dependent bandgap $E_g(R)$ estimated from Eqs. (2), (6), and (8) for CdTe colloidal nanocrystals in aqueous solution (solid line). The calculations were performed with the parameters $E_g^{bulk} = 1.475$ eV,

$m_e = 0.135m_0$, $m_h = 1.139m_0$ (m_0 is the free electron mass), and $\varepsilon_s = \varepsilon_{CdTe} = 10.4$. Since the analyzed nanocrystal samples were produced by means of purely aqueous medium routes (Sec. III), the following values of dielectric mismatch and potential barrier height were used: $\varepsilon = \varepsilon_{CdTe}/\varepsilon_{water} = 0.13$ and $V = [E_g^{(water)} - E_g^{(CdTe)}]/2 = 2.7125$ eV; $E_g^{(water)} = 6.9$ eV is the experimental bandgap of liquid water. With the theoretical considerations proposed here, a strong reduction of the nanocrystal bandgap values predicted by the Brus model [Eq. (9), dashed curve] is observed in a small size range ($R < 2.5$ nm). Furthermore, as a consequence of the incomplete confinement of the carriers (due to a finite V), a clearly noticeable inflexion point in the $E_g(R)$ continuous curve indicates an onset for the vanishing of the bound states in the finite spherically symmetric well (for $R \leq 0.72$ nm, the exciton is no longer confined). In Fig. 2(b), the individual contributions of the expectation values of the kinetic energy [$\langle K \rangle$, second and third terms in Eq. (2)], the Coulomb energy [$\langle C \rangle$, Eq. (6)], and the polarization energy [$\langle P \rangle$, Eq. (8)] to the total $E_g(R)$ curve are presented separately (solid lines, our results) and compared to the corresponding predictions of the Brus model (dashed lines). The arrows indicate how $\langle K \rangle$, $\langle C \rangle$, and $\langle P \rangle$ change after the implementation of the analytical corrections derived in Sec. II. The reduction in the dominant kinetic energy contribution becomes quite large in the strong confinement region, and an attenuated size dependence is verified for $\langle K \rangle$: as the nanocrystal size decreases, $\langle K \rangle$ increases as $R^{-1.4}$ instead of $R^{-2.0}$ (the typical quantum localization term in Eq. (9) scales with the square of the inverse radius). On the other hand, the contribution of $\langle P \rangle$ to $E_g(R)$ is greatly enhanced for small sizes (inset), which is mainly attributed to a significant spreading of the electron

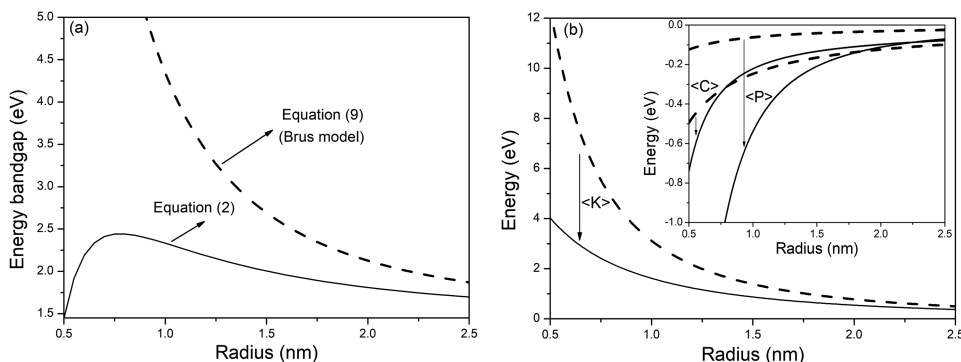


FIG. 2. (a) Calculated bandgap $E_g(R)$ for a CdTe colloidal nanocrystal in aqueous solution through Eq. (2) (solid line) and from the Brus model [Eq. (9), dashed line]. (b) Decomposition of both $E_g(R)$ curves into $\langle K \rangle$, $\langle C \rangle$, and $\langle P \rangle$ contributions (kinetic, Coulomb, and polarization energies). The arrows connect the quantities calculated in the infinite barrier model [Eq. (9), dashed lines] and in our theoretical approach [Eqs. (2), (6), and (8), solid lines].

and hole probability densities outside the nanocrystal by relaxing the hard-wall boundary condition, as discussed in Ref. 24. In fact, while polarization energy is supposed to shift $E_g(R)$ to lower energies as $R^{-1.0}$ [see Eq. (9)], a stronger size dependence was obtained: in our calculations, $\langle P \rangle$ scales with $R^{-2.6}$. Therefore, at small values of R , $\langle P \rangle$ becomes much more negative than expected from the infinite barrier model in which polarization effects seem to be almost suppressed. It can also be observed that the magnitude of the Coulomb energy $\langle C \rangle$ in the observed size range is not significantly affected by the existence of a finite confinement potential (inset), which is partly due to the long-range character of the Coulomb interaction. In particular for $R = 0.72$ nm, $\langle K \rangle$ changes from 6.01 eV to 2.55 eV, $\langle C \rangle$ changes from -0.34 eV to -0.37 eV, $\langle P \rangle$ changes from -0.09 eV to -1.23 eV, and the calculated bandgap is drastically reduced from 7.14 eV to 2.43 eV.

In Fig. 3(a), the particle size distributions (PSDs) obtained from the analysis of both the emission and the absorption spectra for the produced CdTe/TGA nanocrystal sample [Fig. 1(a)] are superimposed on the distribution obtained from the analysis of the displayed AFM image [Fig. 3(b)]. The photoluminescence-based PSD (solid line) calculated directly from Eq. (12) and the proposed relation for $E_g(R)$ [Eq. (2)] exhibits a clear asymmetric shape with a most probable radius of 0.82 nm in close agreement with the AFM histogram (white bars with a maximum height centered at 0.81 nm). Such agreement arises from the theoretical considerations that led to a general expression for the nanocrystal bandgap in the form of Eq. (2). Even for nanocrystals embedded in liquid mixtures, the incompleteness of the confinement must be considered as a relevant aspect that affects the different energetic contributions (kinetic, Coulomb, and polarization energies) to the effective bandgap which, in turn, is greatly reduced in very small nanocrystals. For example, the bandgap corresponding to $R = 0.82$ nm is reduced from 5.8 eV to 2.4 eV when the corrections enclosed in each term of Eq. (2) are implemented. As discussed in Sec. II, in a situation in which the dimensionless confining parameters $v_{i=e,h}$ are considered ideally high, all terms of the Brus equation are asymptotically recovered. Consequently, the mechanism of bandgap reduction presented in Fig. 2 is no longer assessed, and the PSD will be dislocated to larger radii. The inset of Fig. 3(a) shows the photoluminescence-based PSD [Eq. (12)], using now the Brus

approximation to $E_g(R)$ [see Eq. (9)]. The most probable radius is, in fact, strongly overestimated (PSD maximum centered at 1.64 nm). Making use of our bandgap relation again [Eq. (2)], the PSD corresponding to the dashed curve was calculated from Eq. (12), as before, but a different approach was used for the oscillator strength of the lowest exciton state, $f_1(R)$. Since we are dealing with extremely small particles, $R/a_B \cong 0.1$ for the most probable radius, it seems reasonable that $f_1(R)$ can also be represented by an asymptotic limit analogous to that proposed by Kayanuma:³¹ for $R/a_B \rightarrow 0$, the normalized oscillator strength of the ground state per nanocrystal tends to $f_1^n(R) = \pi|\theta(v_e, v_h)|^2$, where $\theta(v_e, v_h) = \int \phi_{v_e}(x)\phi_{v_h}(x)d^3x$ is the overlap integral calculated from wave function (1) (see Sec. II). For infinite confining potentials ($v_{e,h} \rightarrow \infty$), the classical Kayanuma result for the strong confinement limit is recovered, that is, $f_1^n(R) \rightarrow \pi$. As before, the calculated PSD presents an accurate estimate for the most probable radius. Furthermore, the observed asymmetric shape becomes noticeably broader to the right of the maximum in clear agreement with the AFM statistical data. Finally, the PSD obtained from the analysis of the absorbance spectrum in Fig. 1(a) is represented by the gray filled curve. This is the result from the implementation of the Pesika model^{34,35} [Eq. (13)] combined with our bandgap equation [Eq. (2)]. Although the absorption-based PSD furnishes a good estimate for the most probable radius (0.79 nm), the distribution is highly symmetrical and much sharper than those obtained from the analysis of both the AFM image and the photoluminescence spectrum. Such discrepancy is inherent to the basic assumption underlying Eq. (13). If the particle size distribution is sufficiently large, then the shape of the absorbance spectrum near the onset is dominated by the particle size distribution. In this situation, the analysis of the absorption edge led to better results for CdSe colloidal nanocrystals produced at prolonged reaction times after a natural broadening of the absorption bands with time.⁴² In an opposite situation, our CdTe/TGA nanocrystal sample (corresponding to a short reaction time) exhibits a relatively narrow well-resolved absorption peak, which limits the analysis of size distributions from the absorption spectrum through Eq. (13).

In Fig. 4(a), similar analyses were performed for the produced CdTe/GSH nanocrystal sample using the emission and the absorption spectra displayed in Fig. 1(b). The PL-based PSD (solid line) calculated from Eqs. (2) and (12) exhibits an

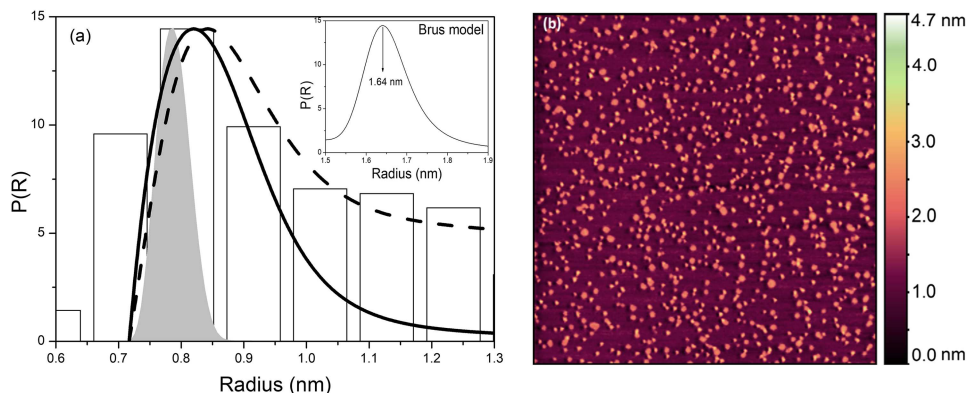


FIG. 3. (a) Size distributions of CdTe/TGA nanocrystals obtained from AFM histogram (white bars), absorption edge with $E_g(R)$ given by Eq. (2) (gray filled curve), PL spectrum with $E_g(R)$ given by Eq. (2) (solid line), PL spectrum with $E_g(R)$ given by Eq. (2) and making use of an asymptotic oscillator strength term (dashed curve) and PL spectrum with the Brus approximation to $E_g(R)$ [Eq. (9), inset]. (b) AFM image of the CdTe/TGA nanocrystal sample (height distribution).

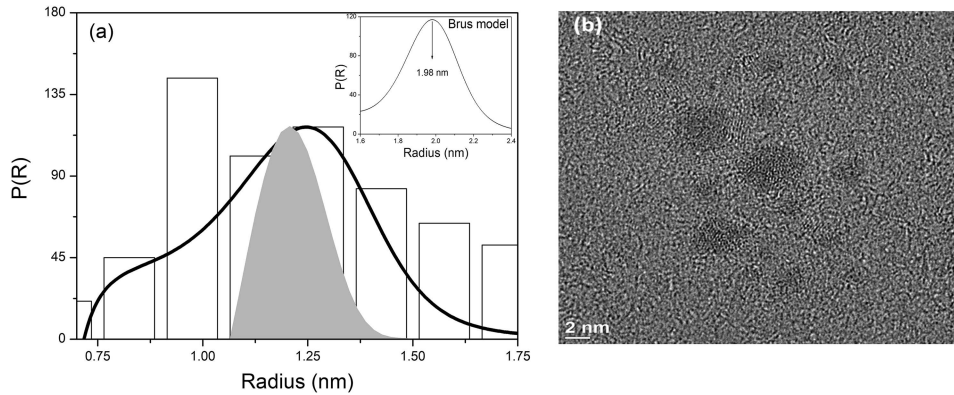


FIG. 4. (a) Size distributions of CdTe/GSH nanocrystals obtained from TEM histogram (white bars), absorption edge with $E_g(R)$ given by Eq. (2) (gray filled curve), PL spectrum with $E_g(R)$ given by Eq. (2) (solid line), and PL spectrum with the Brus approximation to $E_g(R)$ [Eq. (9), inset]. (b) TEM image of the CdTe/GSH nanocrystal sample.

asymmetric shape in close agreement with the size distribution histogram (white bars) obtained from the corresponding TEM image [Fig. 4(b)] except for the region in the vicinity of $R = 1.0$ nm where experimental results are noticeably underestimated. This may be the result of the difficulty in obtaining precise measurements of smaller particles from TEM images.⁴² Since we are dealing with a system characterized by a considerable size dispersion (27%), this may also indicate that a post-preparative procedure such as the size selective precipitation technique^{26,27} should be used conveniently to produce new samples with narrower size distributions before the PSD computation. In the infinite potential limit $v_i \rightarrow \infty$, the calculated distribution centered at 1.25 nm (solid line) shifts to 1.98 nm (inset, the Brus model) far from the TEM statistical data, as a consequence of the use of the asymptotic formula (9) for the nanocrystal bandgap. The gray filled curve represents an absorbance-based PSD with an approximately symmetric shape computed from Eq. (13) and our expression for $E_g(R)$ [Eq. (2)]. This distribution (centered at 1.21 nm) is much sharper than that obtained from the analysis of the photoluminescence spectrum and TEM data for the same reasons discussed previously. Since the size distribution of the CdTe/GSH sample is dislocated substantially to the right of the distribution of the CdTe/TGA sample, the previously investigated asymptotic limit for the oscillator strength turned out to be unsuitable to describe the larger particles in the GSH-capped nanocrystal sample. In fact, the CdTe/GSH sample exhibits broader absorption and emission bands situated at much longer wavelengths than the CdTe/TGA sample (Fig. 1).

The influence of different effective mass values on PSD computation was analyzed in terms of the anisotropy effect in zinc-blende (bulk) semiconductor materials. Such an effect is more pronounced for the heavy-hole band which has a strongly directional-dependent effective mass, with a larger mass along the [111] direction than along the [110] and [100] directions.⁴³ Using a theoretical methodology developed for the first author of the present paper⁴⁴ and applied here to the binary semiconductor CdTe, the electron and the heavy-hole effective masses along these three directions were determined from *ab initio* total energy calculations based on the density functional theory.⁴⁵ Then, mean effective masses were obtained by averaging over the directions. In Figs. 2–4, all calculations were performed with the [111] effective masses that led to the most accurate descriptions of the measured distributions. It is worth

pointing out that in the observed size range of the analyzed samples, corresponding to the strong confinement regime, the agreement between theoretical predictions and experimental data was little affected when the mean effective masses were used in the calculations. Indeed, the PSDs estimated from these two sets of parameters ([111] effective masses and mean effective masses) are quite similar and exhibit very close values for the most probable sizes. However, when the effective masses along the [110] and [100] directions were used, the most probable sizes increased significantly with respect to the values corresponding to the first two sets of parameters, compromising the comparison with experimental data. These considerations are equally valid for several zinc-blende binary semiconductor materials (CdS, CdSe, ZnS, ZnTe, ZnTe, and others) and must be taken into account in order to determine the size distribution of ensembles of nanocrystals properly. For the sake of completeness, the calculated electron and heavy-hole effective masses are listed here: $m_e^{[100]} = 0.131m_0$, $m_{hh}^{[100]} = 0.506m_0$, $m_e^{[110]} = 0.133m_0$, $m_{hh}^{[110]} = 0.520m_0$, $m_e^{[111]} = 0.135m_0$, $m_{hh}^{[111]} = 1.139m_0$, $m_e^{Mean} = 0.133m_0$, $m_{hh}^{Mean} = 0.825m_0$.

In order to summarize the main ideas proposed in this paper, a schematic diagram showing our general approach to size distribution determination is presented in Fig. 5 (steps 1

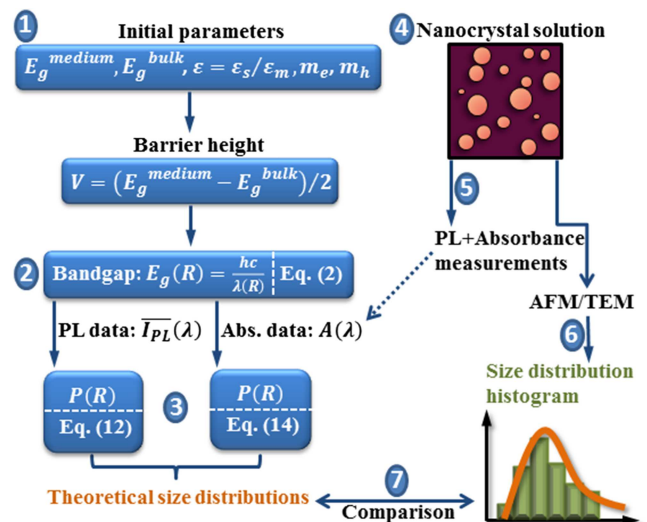


FIG. 5. Schematic diagram showing in a few steps (1 to 7) the method employed to determine the particle size distribution through spectroscopic data.

to 7). For a particular system of semiconductor nanocrystals embedded in a specific medium, a set of descriptive parameters is initially defined (1): bandgap values of the bulk semiconductor material (E_g^{bulk}) and of the surrounding medium (E_g^{medium}), dielectric mismatch (ϵ), effective masses of the confined charge carriers (m_e , m_h), and barrier height (V). These initial parameters are used to calculate the nanocrystal bandgap (2) which, in turn, allows one to convert PL [$\overline{I_{PL}}(\lambda)$] and absorbance [$A(\lambda)$] data into size distribution curves (3). $\overline{I_{PL}}(\lambda)$ and $A(\lambda)$ are obtained from optical measurements previously performed on suspensions of as-prepared colloidal nanocrystals (4 and 5). Subsequent AFM/TEM characterization (6) yields the particle size distribution histogram, enabling a direct comparison with theoretical predictions (7).

V. CONCLUSIONS

In the present work, we have calculated the size-dependent bandgap of colloidal semiconductor nanocrystals from an extensive revision of the main theoretical contributions to the understanding of this well-known quantum confinement effect. By considering the exact wave function for the charge carriers confined in a finite spherical potential well, the relevance of the incompleteness of the confinement can be quantified. Once finite confining potentials are considered, the expectation values of the kinetic energy, the electron-hole Coulomb interaction, and the polarization energy are calculated properly leading to a dramatic reduction of the nanocrystal bandgap. Consequently, the so-called inadequacy of the effective mass approximation for small nanocrystal sizes is overcome. In fact, the size distributions obtained from the analysis of the photoluminescence spectrum together with the proposed bandgap equation are directly comparable to the presented AFM and TEM data. Precise estimates for the most probable radius were provided as well as relatively broad and asymmetric shapes in close resemblance to the measured distributions. On the other hand, the particle size distributions obtained from the most common analysis of the absorbance edge turned out to be almost symmetrical and much narrower than the measured distributions as already discussed in other publications. The methodology presented in this paper for bandgap calculation and particle size determination can be easily implemented and extended to other systems of semiconductor nanocrystals. It can be used as a complementary tool for the characterization of ensembles of nanocrystals produced from different synthetic approaches. Finally, the possibility of recovering the size distribution from spectroscopic experiments can be used to clarify the growth kinetics of colloidal nanocrystals since the temporal evolution of optical spectra is easily monitored during a typical growth experiment. The growth kinetics of TGA-capped CdTe nanocrystals was completely described by the present authors in the sense of the classical crystallization theories by employing this methodology. These new results will be shown in a forthcoming publication.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FAPEMIG.

- ¹A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, and V. A. Tsekhomskii, *Sov. Glass Phys. Chem.* **6**, 511 (1980) [*Fiz. Khim. Stekla* **6**, 511 (1980)].
- ²V. V. Golubkov, A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, and V. A. Tsekhomskii, *Sov. Glass Phys. Chem.* **7**, 397 (1981) [*Fiz. Khim. Stekla* **7**, 397 (1981)].
- ³Al. L. Éfros and A. L. Éfros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982) [*Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **16**, 1209 (1982)].
- ⁴L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- ⁵L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- ⁶L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 2555 (1986).
- ⁷R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1086 (1983).
- ⁸A. I. Ekimov, Al. L. Éfros, and A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **56**, 921 (1985).
- ⁹B. Pejova, A. Tanusevski, and I. Grozdanov, *J. Solid State Chem.* **177**, 4785 (2004).
- ¹⁰V. G. Klyuev, D. V. Volykhin, O. V. Ovchinnikov, and S. I. Pokutnyi, *J. Nanophotonics* **10**, 033507 (2016).
- ¹¹W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003).
- ¹²C. M. Donegá and R. Koole, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6511 (2009).
- ¹³S. Monticone, R. Tufeu, and A. V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2854 (1998).
- ¹⁴Y. Kayanuma and H. Momiji, *Phys. Rev. B* **41**, 10261 (1990).
- ¹⁵K. K. Nanda, F. E. Krus, and H. Fissan, *Nano Lett.* **1**, 605 (2001).
- ¹⁶G. Pellegrini, G. Mattei, and P. Mazzoldi, *J. Appl. Phys.* **97**, 073706 (2005).
- ¹⁷S. Baskoutas and A. F. Terzis, *J. Appl. Phys.* **99**, 013708 (2006).
- ¹⁸R. Jose, N. U. Zhanpeisov, H. Fukumura, Y. Baba, and M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 629 (2006).
- ¹⁹J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, and M. Califano, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19468 (2009).
- ²⁰X. Leyronas and M. Combescot, *Solid State Commun.* **119**, 631 (2001).
- ²¹L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 2003).
- ²²L. Bányai, Y. Z. Hu, M. Lindberg, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **38**, 8142 (1988).
- ²³P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *Phys. Status Solidi B* **220**, 191 (2000).
- ²⁴P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).
- ²⁵V. I. Boichuk, I. V. Bilynsky, I. O. Shackleina, and I. P. Kogoutiuk, *J. Phys.: Conf. Ser.* **289**, 012004 (2011).
- ²⁶C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- ²⁷X. Peng and J. Thessing, *Structure and Bonding* (Springer-Verlag, Berlin, 2005), Vol. 118, p. 79.
- ²⁸X. Chen, J. Zhao, G. Wang, and X. Shen, *Phys. Lett. A* **212**, 285 (1996).
- ²⁹P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, and C. W. Pitt, *J. Appl. Phys.* **83**, 3789 (1998).
- ³⁰G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard, *Phys. Rev. B* **62**, 15942 (2000).
- ³¹Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38**, 9797 (1988).
- ³²Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991).
- ³³E. N. Prabhakar, C. A. Huber, and D. Heiman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **164**, 141 (1990).
- ³⁴N. S. Pesika, K. J. Stebe, and P. C. Searson, *Adv. Mater.* **15**, 1289 (2003).
- ³⁵N. S. Pesika, K. J. Stebe, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10412 (2003).
- ³⁶Y. Masumoto and K. Sonobe, *Phys. Rev. B* **56**, 9734 (1997).
- ³⁷L. Li, H. Qian, N. Fang, and J. Ren, *J. Lumin.* **116**, 59 (2006).
- ³⁸D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licínio, M. Valadares, L. A. Cury, M. A. Schiavon, and J. L. A. Alves, *J. Chem. Phys.* **131**, 084712 (2009).
- ³⁹We used the free evaluation version available at www.imagemet.com/products/spip/download.
- ⁴⁰J. Grobelny, F. W. DelRio, N. Pradeep, D. I. Kim, V. A. Hackley, and R. F. Cook, *Methods Mol. Biol.* **697**, 71 (2011).
- ⁴¹J. C. L. Sousa, M. G. Vivas, J. L. Ferrari, C. R. Mendonça, and M. A. Schiavon, *RSC Adv.* **4**, 36024 (2014).
- ⁴²J. Park, K. H. Lee, J. F. Galloway, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17849 (2008).
- ⁴³S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties* (World Scientific, Singapore, 1994).
- ⁴⁴D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licínio, M. A. Schiavon, and J. L. A. Alves, *J. Chem. Phys.* **132**, 014107 (2010).
- ⁴⁵E. K. U. Gross and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory*, Volume 337 of NATO ASI Series B: Physics (Plenum, New York, 1995).

APÊNDICE F – ARTIGO SUBMETIDO

“A FACILE SYNTHESIS ROUTE FOR PREPARING AQUEOUS COLLOIDAL CDS QUANTUM DOTS WITH SIZE-TUNABLE OPTICAL PROPERTIES”

Este artigo propõe uma forma simplificada de análise de tamanhos, que foi desenvolvida simultaneamente à tese aqui apresentada, para suprir uma demanda interna do Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras da UFV.

Os resultados mostram como espectros de absorção óptica combinados com valores de “bandgap” determinados teoricamente podem ser usados como uma ferramenta rápida e eficiente para estimar o tamanho de nanocristais semicondutores dispersos no seu próprio meio reacional. Este tipo de cálculo fornece, como tamanho representativo da amostra de nanocristais analisada, apenas o raio correspondente ao limiar de absorção do espectro óptico que, por sua vez, pode ser correlacionado ao máximo da distribuição de tamanhos medida (utilizamos aqui microscopia de força atômica).

Para tanto, foram adotadas as diferentes abordagens descritas no Capítulo 2 para a dependência do “bandgap” do nanocristal com seu tamanho. Os cálculos foram particularizados para nanocristais aquosos de CdS estabilizados com SDS (dodecilsulfato de sódio), sintetizados por R. N. Maronesi segundo uma rota de síntese química desenvolvida originalmente no Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras da UFV. Este artigo foi submetido recentemente para publicação na revista “Journal of Luminescence”.

A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties

R. N. Maronesi, D. L. Ferreira*, M. L. Lana Jr., M. S. Couto, S. O. Ferreira, and A. G. Silva

Departamento de Física, CCE, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900, Viçosa, Minas Gerais, Brazil.

*Email: diegolourenconi@gmail.com

ABSTRACT

A simple one-pot route for the chemical synthesis of CdS colloidal quantum dots in aqueous medium was developed. In this wet chemical preparation, the anionic surfactant SDS (sodium dodecylsulfate) was used as the organic stabilizer added to the solution of chemical precursors containing the appropriate sources of the metallic cation (Cd^{2+}) and the chalcogenide anion (S^{2-}). The optical characterization was performed by means of ultraviolet-visible absorption and photoluminescence spectroscopy. Particle size distributions were obtained from the statistical analysis of atomic force microscopy (AFM) images generated for several quantum dot samples. The maximum of each AFM histogram was correlated to the size determined from absorption onset measurements combined with a well-established effective mass model for the size-dependent bandgap of spherical semiconductor quantum dots. An alternative theoretical model capable of providing improved size estimates was also proposed and implemented. From a simple experimental protocol based on the variation of the chalcogenide precursor concentration in the reaction medium, CdS quantum dots with size-tunable band-edge absorption and emission were synthesized.

KEYWORDS: CdS quantum dots, Chemical synthesis, Quantum confinement effect, Bandgap equation, Particle size calculation, Size distribution analysis.

1. Introduction

The goal of producing high quality semiconductor nanocrystals or quantum dots has been quite relevant in material science research over the past years. These nano-sized systems display size-dependent optical properties that can be tuned by controlling the initial descriptive variables of the preparative procedure such as concentration of the chemical precursors, surface passivants, pH of the reaction mixture, etc.

In the framework of the colloidal chemistry approaches, two main strategies have been used for synthesizing colloidal quantum dots: the organometallic [1,2] and the aqueous medium routes [3,4]. The first one is based on the high temperature thermolysis of chemical precursors in a TOP/TOPO (trioctyl phosphine/trioctyl phosphine oxide) reaction mixture. This technique produced high quality quantum dots in terms of crystallinity and size uniformity in spite of its poor reproducibility, high cost, and the traditionally used hazardous reactants. The second one occurs in a purely aqueous medium composed of appropriate chemical precursors and also stabilizing agents commonly represented by polyphosphates or thiols. This technique provided alternative synthetic conditions for the preparation of semiconductor quantum dots in the II-VI and III-V binary systems. In general, the great contribution of the aqueous medium route is its relative simplicity and greater reproducibility when compared to the synthesis involving organometallics, besides being much cheaper. As a variation of this synthetic procedure, instead of phosphates and thiols, specific surfactants may also be used as stabilizing agents added to the solution of chemical precursors containing the metal and anion sources. Organic molecules with different chain lengths and head groups have been used as cationic (cetyltrimethylammonium bromide-CTAB, tetradecyltrimethylammonium bromide-TTAB, dodecyltrimethylammonium bromide-DTAB) or anionic surfactants (sodium laurate-SL, sodium dodecylsulfate-SDS, sodium dodecylbenzene sulfonate-SDBS). In this context, Mehta *et al* [5,6] studied how the growth, stability and optical properties of ZnS colloidal quantum dots are modifiable through the interactions between these different organic molecules with the surface of the particle. CdS quantum dots have also been synthesized using similar approaches with the organic surfactants CTAB [7] and CPC (Cetylpyridinium chloride) [8] in a pentanol-hexane reaction medium. Zou *et al* [9], in turn, reported the possibility of shape, size and phase control of CdS quantum dots by varying the concentration of different surfactants (CTAC, CTAB, CTAOH) in a 1-octadecene reaction medium.

In the present work, we report on a new wet chemical route for the synthesis of CdS colloidal quantum dots in aqueous medium in which suitable precursor solutions are used as sources of the chalcogenide anion (S^{2-}) and the metal ion (Cd^{2+}) in the presence of the stabilizing agent SDS, a long chain anionic surfactant. We succeeded in producing CdS quantum dots with different sizes and optical

properties following a simple, low cost and high reproducible one-pot procedure. Quantum dot samples with effective size-tunable optical properties (absorption edge and emission spectrum) were obtained. These results were established by means of UV-Vis absorbance and photoluminescence measurements. Atomic force microscopy (AFM) was used to determine the size distribution of the synthesized quantum dots. Finally, the problem of size determination from the onset of the absorption spectrum, which is related to the bandgap of the quantum dot sample, was addressed theoretically using two different approaches: i) the Brus equation [10], the most used analytical relationship between the bandgap of a spherical semiconductor quantum dot and its characteristic size; ii) the DLF equation [11], which was recently developed by the second author of this publication and allows a more realistic description of the size-dependent bandgap under strong size quantization. The results from both models were correlated to the size distribution histograms generated through the AFM analysis.

2. Experimental

2.1. Materials

CdS quantum dots were synthesized from sodium dodecylsulfate (SDS, 95%), cadmium chloride hemi(pentahydrate) ($\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%), sodium hydroxide (NaOH, 97%), and elemental sulfur powder (99.5%). All chemicals were used as received, without any further purification. Milli-Q water (Millipore) was used as a solvent in all experiments.

2.2. Preparation of CdS quantum dots

CdS quantum dots were synthesized using cadmium chloride hemi(pentahydrate) as the cadmium ion (Cd^{2+}) source and elemental sulfur as the sulfide ion (S^{2-}) source. The latter was adopted as an alternative to conventional highly toxic sulfur sources and typical organometallic precursors. The chalcogenide precursor (CP) was obtained from the reaction between elemental sulfur and water in the presence of sodium hydroxide: under hydrothermal conditions, sulfur disproportionates to sulfide (the required S^{2-} anion) and thiosulfate [12]. Briefly, 0.16g of sulfur powder was added into a reaction vessel containing 4.00 g of NaOH and 50 mL of ultrapure water under heating ($120\text{ }^\circ\text{C}$) and vigorous stirring. This process lasted for about 3 hours and there was an observable change in the color of the solution to orange. At this point, sulfur powder was completely consumed. Then, the resulting solution was filtered and left to rest for 7 days, after which it was ready to be used in the synthetic experiment. The metal precursor (MP) was obtained from a 0.1 M $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution, which furnished the required Cd^{2+} cation. Then, the CP and MP solutions were transferred directly into another vessel containing ultrapure water (100 mL) and the surfactant SDS (0.25g). By injecting different volumes of the cadmium and sulfur precursor solutions to this previously prepared SDS aqueous medium, several

samples with distinct characteristics can be synthesized. Table 1 summarizes the specific volumes of the CP and MP solutions used in the preparation of some individual samples. Samples 1 to 9 were produced in a reaction mixture composed of a fixed volume of the MP solution (100 μL) and increasing volumes of the CP solution (from 60 μL to 600 μL). In such systems, the emergence of nanostructures occurs immediately after the mixing of the chemical precursors and the surfactant solution, which is carried out under open atmosphere and at room temperature.

Table I. Volumes of the CP and MP solutions used in the preparation of 9 different samples of CdS quantum dots.

Sample	CP Solution Volume (μL)	MP Solution Volume (μL)
1	60	100
2	136	100
3	212	100
4	288	100
5	364	100
6	450	100
7	520	100
8	550	100
9	600	100

2.3. Characterization procedures

All optical measurements were performed at room temperature. Photoluminescence (PL) was measured using a modular system consisting of a 378 nm light-emitting diode laser (Coherent CUBE) as the excitation source and an Ocean Optics USB 4000 spectrometer for collecting the PL emission. Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy was carried out with a Shimadzu UV-Vis-1501 spectrophotometer. Atomic force microscopy (AFM) analysis for determination of particle size distribution was conducted using an NT-MDT-NTEGRA Prima multifunctional scanning probe microscope in a tapping mode. Noncontact “golden” silicon cantilevers (NSG-010 series/NT-MDT) with a typical resonance frequency of 240 kHz and a spring constant of 11.8 N/m were used. Once the sample was scanned, the particle height distribution was assessed using SPIPTM-Analytical Software for

Microscopy [13]. For a nearly spherical shape, which is a reasonable assumption for quantum dots prepared by the described colloidal chemistry method, the height measurement corresponds to the size or diameter of the quantum dot [14]. With respect to sample preparation, a micropipette was used to disperse two droplets ($\approx 10\mu\text{L}$, each one) of the undiluted quantum dot solution on a freshly cleaved mica substrate. After 15 minutes, the substrate containing the deposited quantum dot solution was placed in a Petri dish where a careful immersion in deionized water at room temperature took place for 10 minutes. Then, the water was removed and the Petri dish/sample system was slowly dried in a muffle furnace at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for about one day. After that, the sample was ready for AFM imaging. All characterization procedures were made using the as-prepared solution of quantum dots without any post-preparative purification process.

3. Calculation

The sizes of the prepared CdS quantum dots were estimated from their optical absorption spectra using two different approaches to a well-known quantum confinement effect: the size dependence of the bandgap in low dimensional semiconductor structures. Firstly, we adopted the so-called Brus model [10], one of the most used theoretical models that allows a relatively simple analytical relationship between bandgap and particle size. The quantum dots are approximated as spheres whose surfaces constitute infinite potential barriers. Consequently, the motion of the charge carriers (electron and hole) is completely confined inside the dot. The effective mass approximation is used for the envelope wave function of the carriers, which are characterized by scalar effective masses and are subject to a perturbative Coulomb interaction. In its simplest form, the widely known Brus equation is given by:

$$E_g^{QD}(R) = E_g^{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh}} \right) - 1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} - 0.248 \frac{e^4}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

where $E_g^{QD}(R)$ is the bandgap of a semiconductor quantum dot with radius R , E_g^{bulk} is the bandgap of the bulk semiconductor material, m_e and m_{hh} are the effective masses of the electron and heavy-hole, respectively, in units of m_0 (the free electron mass), e is the electron charge, ϵ is the dielectric constant of the semiconductor material, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, and $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h is the Plank's constant), as usual. The second term on the right-hand side of Eq. (1) is the sum of the electron and hole confinement energies. The third term corresponds to the screened Coulomb interaction between the electron and the hole. The fourth term is a finite and size-independent contribution to the exciton ground state energy due to spatial correlation effects [15].

Although the Brus model has provided a great comprehension of the quantum confinement effect, extensive experimental observations have revealed that the theoretically predicted bandgap value

$(E_g^{QD}(R))$, Eq. (1)) strongly overestimates the observed bandgap when sufficiently small quantum dots are considered [16-18]. Consequently, in the size range corresponding to the strong confinement regime (the dot radius is much smaller than the exciton Bohr radius), the Brus equation fails to fit the empirical sizing curves (bandgap vs dot size) published by several groups by combining experimental data for different materials [19-21]. In order to allow a quantitative description of the quantum confinement effect, one of the present authors (D.L.F) proposed in a very recent publication [11] a new analytical expression for the size-dependent bandgap of colloidal semiconductor quantum dots. The so-called DLF equation is written here in a simplified form that resembles the Brus equation:

$$E_g^{QD}(R) = E_g^{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e R^2} f(v_e)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h R^2} f(v_h)^2 + \Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \epsilon) - 0.248 \frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1} \quad (2)$$

Briefly, Eq. (2) is obtained from the exact ground-state wave function for the charge carriers confined in a spherical potential well (with radius R) by finite potential barriers, so that the incompleteness of the quantum confinement can be taken into account. The function $f(v_i) = \left[1 + \frac{1}{v_i} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{v_i(v_i-1)} \right]^{-1}$ is defined in terms of the dimensionless parameter $v_i = \left(\frac{V}{\hbar^2/2m_i R^2} \right)^{1/2}$. This finite confining parameter relates the barrier height V and the confinement extension R of the charge carrier i , characterized by the effective mass m_i ($i = e$ for the electron and $i = h$ for the hole). The infinite potential limit is reached when $v_i \rightarrow \infty$ and $f(v_i) \rightarrow 1$. The barrier height V entering the definition of the confining parameters v_e and v_h can be approximated by the difference between the bandgaps of the quantum dot semiconductor material E_g^{bulk} and of the surrounding medium E_g^{medium} : $V = [E_g^{medium} - E_g^{bulk}]/2$ [22].

The second and third terms on the right-hand side of Eq. (2) correspond to the confinement energies of the electron and of the hole, respectively, in a finite spherical potential well. The fourth term is due to the screened Coulomb interaction between the electron and the hole, now explicitly written in terms of the dot radius (R), the finite confining parameters for the charge carriers (v_e, v_h), the dielectric constant of the bulk semiconductor material (ϵ), and the $\text{Si}(x)$ sine integral:

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

The fifth term in Eq. (2) is the same size-independent contribution presented in Eq. (1) and associated to spatial correlation effects. At this point, it is worth noting that in the limit of infinite confining potentials, Eq. (3) returns $\Delta E_{e-h} \rightarrow -\frac{4}{\pi} \left\{ -\frac{1}{4} \text{Si}(2\pi) + \frac{1}{8} \text{Si}(4\pi) + \frac{\pi}{2} \right\} \frac{e^2}{\epsilon_s R} = -1.786 \frac{e^2}{\epsilon_s R}$. In this limit, the confinement energies (second and third terms in Eq. (2)) exhibit an inverse quadratic dependence on the dot radius. Therefore, the main result of the Brus model [10] is recovered from the asymptotic form of Eq. (2). Once the bandgap $E_g^{QD}(R)$ is determined for a particular sample of quantum dots, Eqs. (1) and (2) can provide two estimates for the radius R . The determination of $E_g^{QD}(R)$ from spectroscopic data (absorption spectra) as well as the correlation between these theoretical sizes and those obtained from the AFM analysis are presented and discussed in details in sections 4.2 and 4.3, respectively.

4. Results and discussion

4.1. Photoluminescence (PL) results

In Fig. 1, the normalized photoluminescence spectra taken immediately after the preparation of each sample are compared. It can be observed the displacement of the emission peak toward larger wavelengths from 512 nm in sample 1 to 569 nm in sample 9. This red shift is related to quantum confinement effects and indicates an apparent continuous increase in the quantum dot sizes, which will be corroborated in the next sections (4.2 and 4.3) by means of theoretical and experimental methods. It can also be observed a noticeable broadening of the emission bands: the full width at half maximum (FWHM) changes from 130 nm in sample 1 to 197 nm in sample 9. Since progressively larger volumes of the chalcogenide precursor (CP) solution are used in the preparation of samples 1 to 9, it can be inferred that the increase in the concentration of the S^{2-} anion in the reaction medium is associated with the formation of systems with larger particles and higher size dispersion.

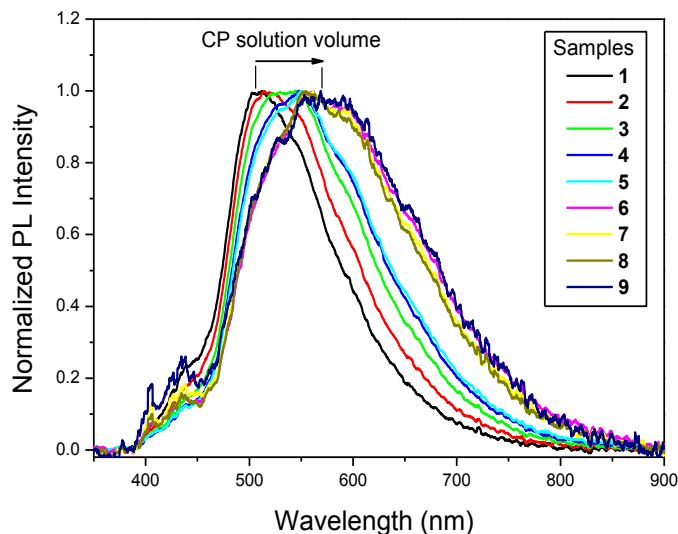


Fig. 1. Normalized PL spectra recorded soon after the preparation of each sample (1 to 9) of CdS colloidal quantum dots. The arrow indicates increasing volumes of the chalcogenide precursor (CP) solution.

In order to obtain information about the temporal evolution of the optical properties of the synthesized quantum dots, PL based analyses were performed at specific times after the sample preparation: 72 hours, 192 hours, 336 hours, and 432 hours. Throughout this paper, “0 hour” identifies the measurements carried out immediately after the preparation of each quantum dot sample as already shown in Fig. 1. The variation of the position and the linewidth of the PL peaks with the post-preparative time was determined for all samples as displayed in Figs. 2(a) and 2(b), respectively.

In Fig. 2(a), the position of the PL peaks seems to be little affected by time in samples 3, 4 and 5 in comparison to the others. This may indicate that an additional growth did not occur at the considered observation times, which can be attributed to a higher stability of the referred samples. In fact, such behavior was not observed in the other samples, characterized by more significant variations of the PL peak position with respect to the post-preparative time. Regardless of these temporal variations, there is a noticeable increase in the PL peak position as larger volumes of the chalcogenide precursor solution are used. This suggests that the CP solution volume can be adopted as a suitable synthetic parameter to control the size of the quantum dots for any of the considered post-preparative times. Such hypothesis will be validated by the size analyses presented in sections 4.2 and 4.3.

Complementary information can be accessed from the FWHM values of the measured emission bands. Indeed, the photoluminescence linewidth of the produced quantum dots can be used as a reliable parameter to infer size dispersion or distribution [23]. As a rule of thumb, the lower the linewidth, the

narrower is the size dispersion. In Fig. 2(b), the variation of the linewidth of the PL peaks with time seems to depend intrinsically on the individual characteristics of each sample. For example, the FWHM values increase with time in samples 1, 2 and 5, indicating a broadening of the size dispersion. On the other hand, a nonmonotonic behavior is observed in all other samples. Regardless of the temporal variation of the PL linewidth for the individual samples, there is a clear tendency to increase the FWHM value and, consequently, the size dispersion as larger volumes of the chalcogenide precursor solution are used. Therefore, for any of the analyzed post-preparative times, the CP solution volume acts as an effective control parameter that allows a kind of size dispersion selectivity. With respect to the points displayed in Fig. 2(b) for samples 1 and 2, it is worth noting that the information about the linewidth of the photoluminescence spectra could not be extracted for all post-preparative times because the observed emission intensities decreased rapidly after the sample preparation (see Fig. 3 in the subsequent analysis).

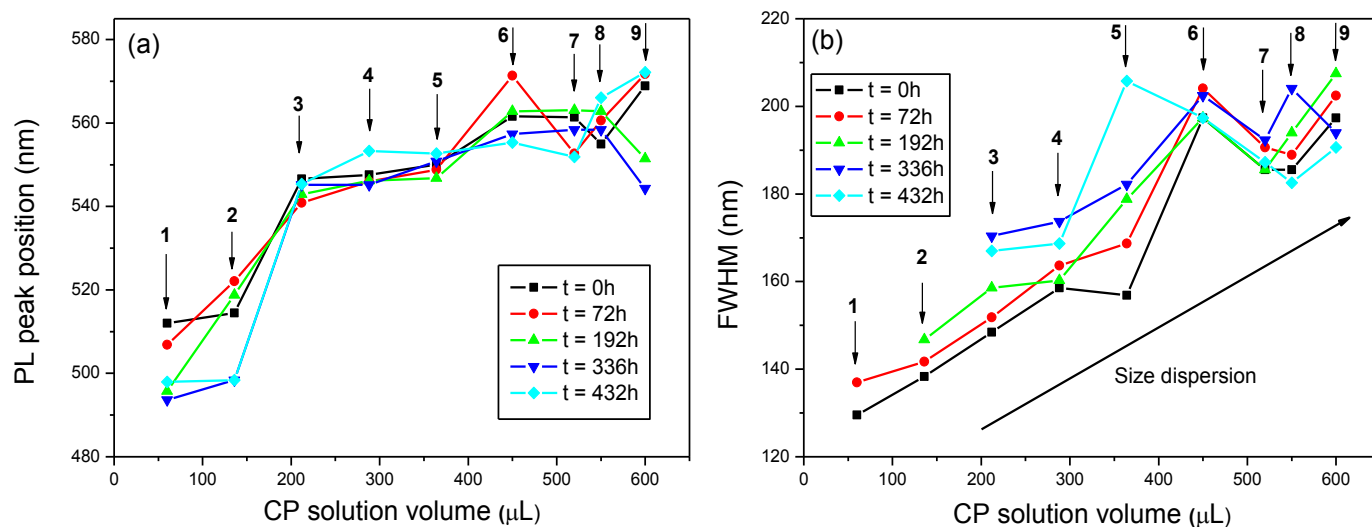


Fig. 2. (a) Position and (b) linewidth of the PL peaks with respect to the volume of the chalcogenide precursor (CP) solution used in samples 1 to 9. The measurements were performed at the indicated times, after the sample preparation. The lines connecting the points are just guides to the eyes.

Finally, Fig. 3 shows how the maximum emission intensity is altered by increasing the volume of the chalcogenide precursor solution injected in the reaction medium during the preparation procedure. Initially, at lower CP solution volumes, it occurs an increase in the intensities of the PL peaks while a significant reduction is observed at higher CP volumes (especially in samples 6, 7, 8, 9). Furthermore, it can also be observed a strong reduction of the PL intensities with time at relatively lower CP solution

volumes. On the other hand, the PL intensities are slightly affected by time at higher CP volumes, which indicates that among all analyzed samples the highest stability with respect to the measured emission intensity is achieved in 6, 7, 8 and 9. Therefore, the CP solution volume can play a significant role in controlling or even enhancing the ability of aqueous CdS quantum dots to maintain their emission intensity stable over time.

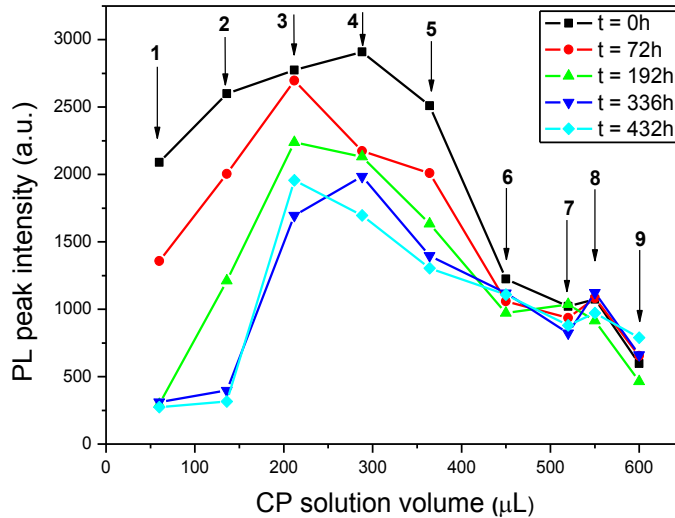


Fig. 3. Intensity of the PL peaks with respect to the volume of the chalcogenide precursor (CP) solution used in samples 1 to 9. The measurements were performed at the indicated times, after the sample preparation. The lines connecting the points are just guides to the eyes.

4.2. Particle size determination from optical absorption measurements

In what follows, our theoretical results [DLF model, Eqs. (2) and (3)] are presented and compared to the predictions of the Brus model [Eq. (1)]. Fig. 4 shows the size dependent bandgap $E_g^{QD}(R)$ estimated from Eqs. (2) and (3) for CdS colloidal quantum dots in aqueous solution (solid line). The calculations were performed with the parameters: $E_g^{bulk} = 2.42$ eV, $m_e = 0.149m_0$, $m_h = 1.182m_0$ (m_0 is the free electron mass), and $\epsilon = 5.23$. Since the analyzed samples were produced by means of purely aqueous medium routes (section 2.2), the following value of potential barrier height was used: $V = [E_g^{(water)} - E_g^{(CdS)}]/2 = 2.24$ eV where $E_g^{(water)} = 6.9$ eV is the experimental bandgap of liquid water [24]. With the theoretical considerations proposed here, a strong reduction of the bandgap values predicted by the Brus model [Eq. (1), dashed curve] is observed especially in the smaller quantum dots. Furthermore, as a consequence of the incomplete confinement of the carriers (due to a finite V), a clearly noticeable inflexion point in the $E_g^{QD}(R)$ continuous curve represents an onset for the vanishing

of the bound states in the finite spherically symmetric well (for $R \lesssim 0.44$ nm, the exciton is no longer confined).

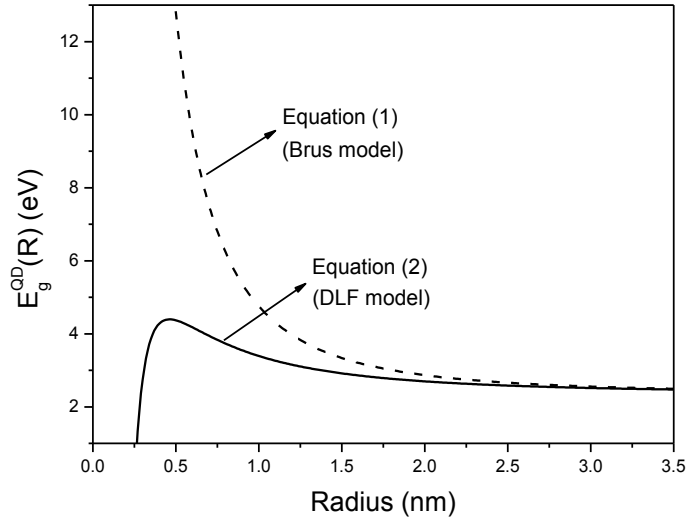


Fig. 4. Calculated bandgap $E_g^{OD}(R)$ for a CdS colloidal quantum dot in aqueous solution from the DLF model [Eq. (2), solid line] and from the Brus model [Eq. (1), dashed line].

The following results (Figs. 5(a) and 5(b)) show in details how the theoretical bandgap curves displayed in Fig. 4 combined with optical absorption data can be used as efficient tools to estimate the size of semiconductor quantum dots dispersed in their own colloidal reaction medium.

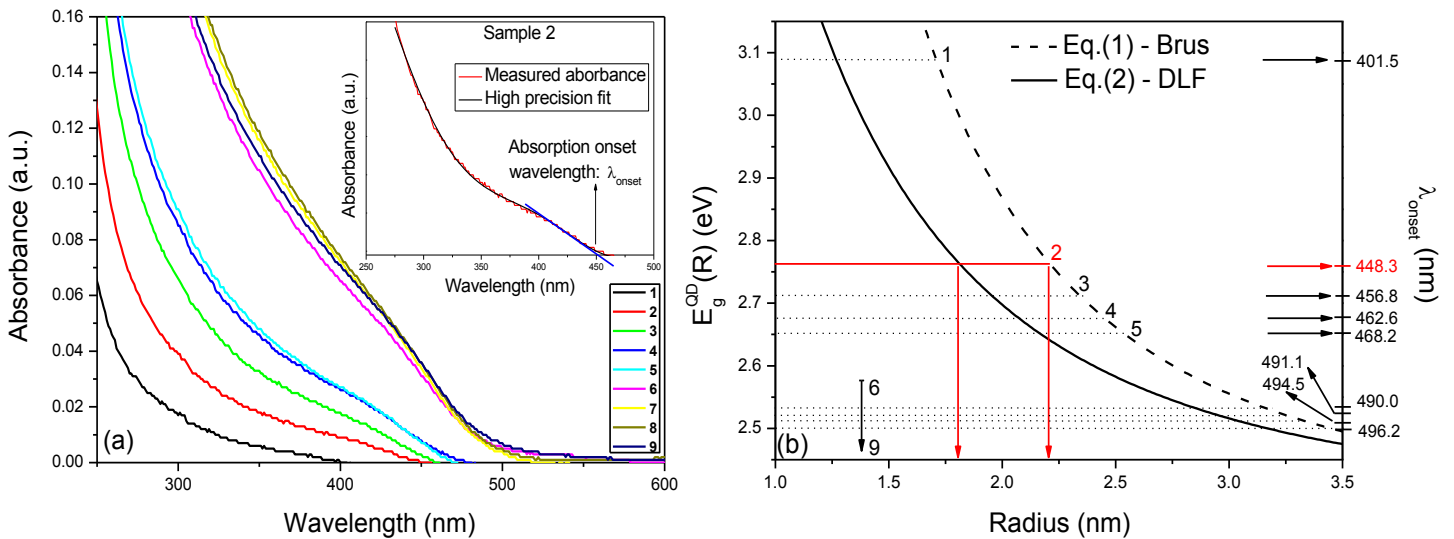


Fig. 5. (a) UV-visible absorption spectra of the as-prepared CdS colloidal quantum dots (samples 1 to 9). Inset: location of the absorption onset wavelength of sample 2. (b) Size determination method by matching the theoretical bandgap curves ($E_g^{OD}(R)$, Eqs. (1) and (2)) and the optical bandgap corresponding to the absorption onset wavelength (λ_{onset}) of each sample. The calculation scheme is shown in particular for sample 2 (red lines).

In Fig. 5(a), the UV-Vis absorption spectra of all samples are presented. Then, for each absorption curve, the wavelength corresponding to its onset (λ_{onset}) was obtained by extrapolating the linear region identified in the fundamental absorption edge (inset, sample 2). The intersection with the wavelength axis yields a cut-off value which is associated with the absorption onset [7,25]. In order to obtain accurate estimates for λ_{onset} , high order polynomial fitting functions were used to reproduce satisfactorily the available absorbance data in the vicinity of the onset (inset).

In Fig. 5(b), once λ_{onset} is determined for each quantum dot sample, the corresponding optical bandgap can be calculated through the relation $E_g^{QD} = \frac{hc}{\lambda_{onset}}$ (h is the Planck's constant and c is the speed of light). By matching this experimental bandgap and the theoretical ones belonging to the sizing curves (bandgap vs dot size) generated from Eqs. (1) and (2), two different estimates for the dot radius are obtained depending on the adopted approach. As expected due to size quantization effects, it is clear from Fig. 5(b) that increasing values of λ_{onset} are associated to samples composed of quantum dots with larger sizes. It can also be observed that the sizes calculated from the DLF model (Eq. (2)) are systematically smaller than those obtained from the Brus model. For example, in sample 2, the radii determined from both models are 1.8 nm (DLF) and 2.2 nm (Brus). Such a difference becomes more significant as the dot size is reduced which can be interpreted in terms of the mechanism of bandgap reduction provided by the DLF model (see Fig. 4).

With respect to the experimental determination of λ_{onset} , it is worth pointing out that the absorption measurements were performed at different post-preparative times as well as in our previous photoluminescence results. Shortly after the preparation of the samples, the fundamental absorption bands were not clearly resolved. However, at longer times they could be observed and used in the size analysis. The time evolution of the absorption edge (the region of interest) turned out to be subtle compared to the observed variations in the PL spectra so that we chose a set of absorption curves for a given time (96 h in the case of Fig. 5(a)) for which the noise in the vicinity of the onset was reduced.

Before comparing the theoretically determined sizes to the experimental available data, care should be taken to deal with the effective masses of the charge carriers whose values are strongly directional-dependent [26]. Using a theoretical methodology developed for the second author of the present paper [27] and applied here to the binary semiconductor CdS, the electron and the heavy-hole effective masses along the high symmetry directions [100], [110] and [111] were determined from *ab initio* total energy calculations based on the density functional theory [28]. Then, mean effective masses were obtained by averaging over the directions. In Figs. 4 and 5(b), all calculations were performed with the mean effective masses. In order to take into account the influence of different effective mass values

on size computation, all described calculation procedures were repeated considering these 4 sets of *ab initio* parameters: $m_e^{[100]} = 0.146m_0$ and $m_{hh}^{[100]} = 0.771m_0$; $m_e^{[110]} = 0.148m_0$ and $m_{hh}^{[110]} = 0.781m_0$; $m_e^{[111]} = 0.150m_0$ and $m_{hh}^{[111]} = 1.589m_0$; $\langle m_e \rangle = 0.149m_0$ and $\langle m_{hh} \rangle = 1.182m_0$. A fifth set of parameters was also used based on values commonly found in literature [22,25]: $m_e = 0.18m_0$ and $m_{hh} = 0.53m_0$. In Figs. 6(a) (Brus model) and 6(b) (DLF model), the $E_g^{QD}(R)$ bandgap curve was recalculated considering all listed effective masses, yielding an average value for the characteristic dot radius of each sample accompanied by a dispersion that results from the various numerical values assumed by the calculation parameters.

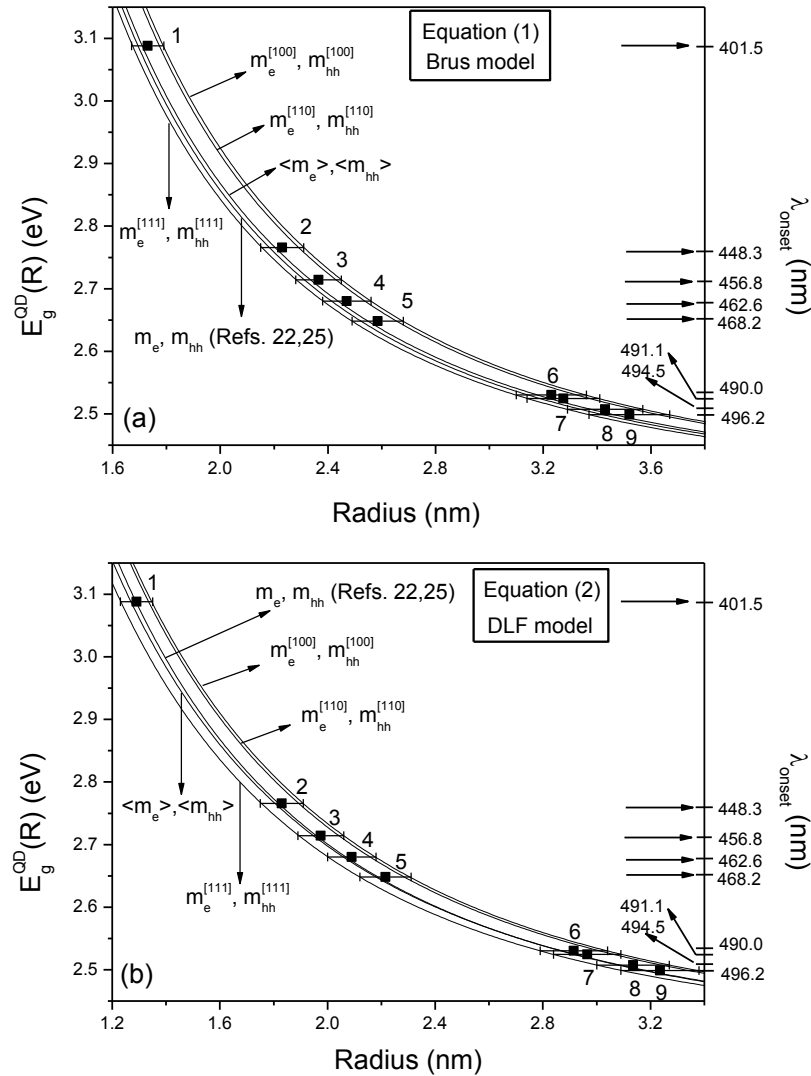


Fig. 6. Theoretical sizing curves for CdS colloidal quantum dots (samples 1 to 9) calculated using two different approaches: (a) Brus model and (b) DLF model. Each $E_g^{QD}(R)$ bandgap curve corresponds to a specific set of effective masses. Each square represents an average value for the estimated dot radius with respect to the individual values obtained from all considered parameters.

4.3. Atomic force microscopy (AFM) analysis

In addition to the previous theoretical results, a quantitative size analysis of the synthesized quantum dots was implemented through atomic force microscopy. The particle size distributions of several samples were accessed from the statistical analysis of the generated AFM scanning images. In particular, the AFM topological images of samples 3 and 8 are displayed in Figs. 7(a) and 8(a), respectively. The measured particle height, represented by the color scale, was used to determine the diameter of each quantum dot and thus its radius. A clear increase in the dot sizes from sample 3 to 8 is observed in accordance with our theoretical predictions (Fig. 6). The corresponding size distribution histograms are shown in Figs. 7(b) (sample 3) and 8(b) (sample 8). Three different results are identified in each AFM histogram: the measured most probable radius (R^*), and the theoretical estimates for the dot radius obtained in Section 4.2 from the Brus equation (R_{Brus} , Eq.(1)) and from the DLF equation (R_{DLF} , Eq. (2)). Similar data were produced for samples 1, 2 and 5. The AFM analysis was performed at the same post-preparative time adopted in section 4.2 for the determination of the absorption onset of the quantum dot samples. This allows one to compare directly the size estimates determined from both theoretical and experimental methods.

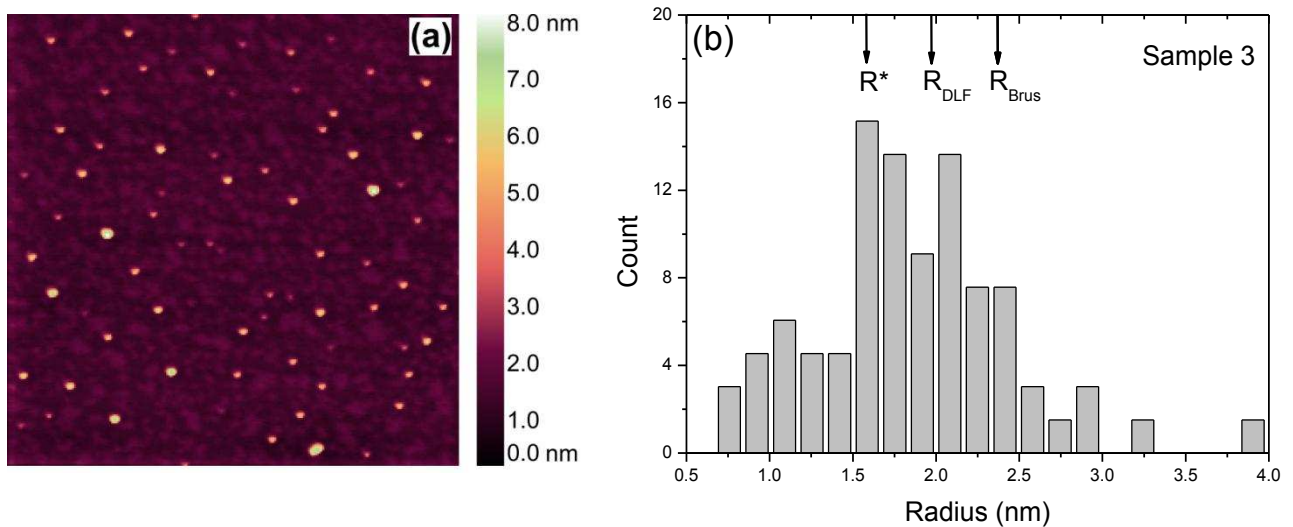


Fig. 7. (a) AFM topological image of sample 3. The color scale indicates the measured particle height or diameter. (b) Corresponding size distribution histogram. The AFM most probable radius (R^*), the Brus radius (R_{Brus} , Eq. (1)), and the DLF radius (R_{DLF} , Eq. (2)) are presented.

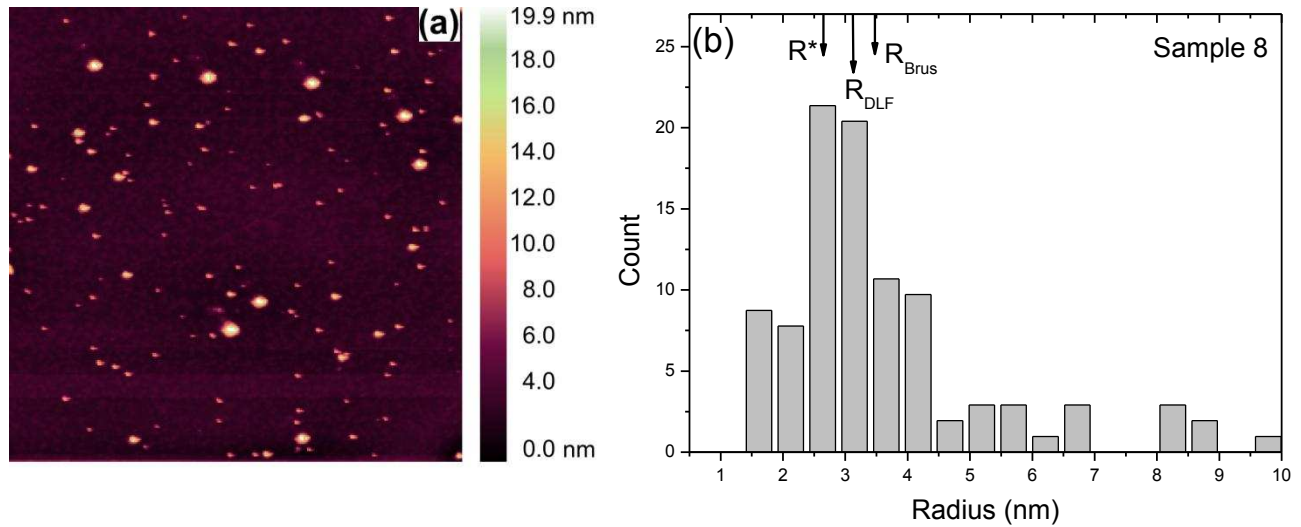


Fig. 8. (a) AFM topological image of sample 8. The color scale indicates the measured particle height or diameter. (b) Corresponding size distribution histogram. The AFM most probable radius (R^*), the Brus radius (R_{Brus} , Eq. (1)), and the DLF radius (R_{DLF} , Eq. (2)) are presented.

The analyzed samples are characterized by an appreciable size polydispersity. Depending on the features required for a specific application, such broad size dispersions can be efficiently reduced by using an appropriate post-preparative size-selective precipitation technique [1]. Furthermore, the observed range of values for R^* , R_{Brus} , and R_{DLF} shows that we are dealing with nanosized particles belonging to the strong confinement regime [29]. In this situation, the dot radius is smaller than the exciton Bohr radius of bulk CdS (5.8 nm) [7]. In fact, from sample 1 to 8, the most probable radius increases from 1.1 nm to 2.6 nm, the DLF radius varies from 1.3 nm to 3.1 nm, and the Brus radius extends from 1.7 nm to 3.4 nm. Although not explicitly located in the histograms, the statistical mean radius calculated from each AFM histogram follows the same tendency, ranging from 1.4 nm to 3.9 nm.

All these results are summarized in Fig. 9 in which R^* , R_{Brus} , and R_{DLF} are presented as functions of the volume of the chalcogenide precursor (CP) solution used in the preparation of the quantum dot samples. For each histogram, the theoretical radii (R_{Brus} and R_{DLF}) are correlated to the maximum of the measured size distribution to which a most probable radius is assigned (R^*). This direct comparison is possible because R_{Brus} and R_{DLF} were calculated from Eqs. (1) and (2) that describe solely the size dependence of the fundamental bandgap transition in terms of a unique experimental parameter: the wavelength of the absorption onset. The correlation between the maximum of a typical size distribution histogram and the size corresponding to the absorption onset wavelength was discussed in detail by Monticone *et al.* [21]. The strong deviation found between theoretical and experimental data

was explained in terms of the theoretical limitations of the sizing curves based on the Brus approximation (Eq.(1)).

Two main observations arise from Fig. 9. Firstly, both sets of theoretical radii describe satisfactorily the observed behavior of the most probable radius under variation of the CP precursor volume. Secondly, the radii calculated from the DLF model are systematically smaller than those obtained from the Brus model, leading to a significant improvement of the size predictions with respect to the available experimental data. Consequently, it can be inferred that the incomplete confinement of the charge carriers due to the existence of finite confining potentials must be considered in real systems of quantum dots. Finally, it is shown that the dot sizes can be selected by changing the volume of the chalcogenide precursor solution used in the preparation of the quantum dot samples, thus establishing a protocol for the effective synthesis of size-tunable CdS quantum dots. In fact, R^* , R_{Brus} , and R_{DLF} follow the same tendency, exhibiting larger values as the concentration of the chalcogenide precursor in the reaction medium is increased, in accordance with our optical spectroscopic data.

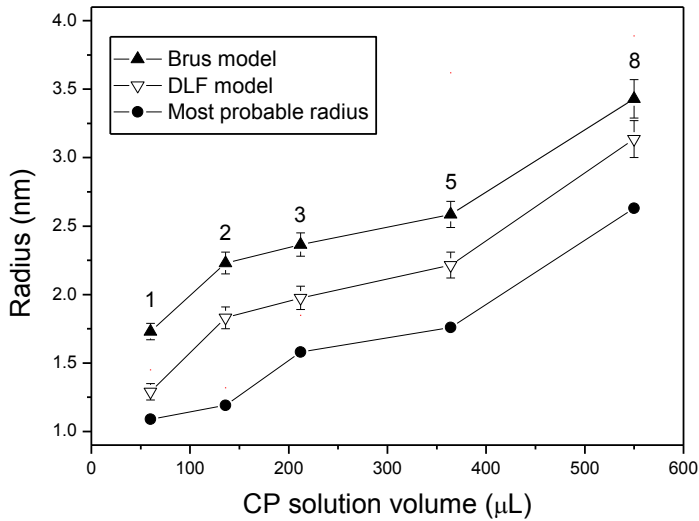


Fig. 9. Comparison between the dot sizes R^* (the AFM most probable radius), R_{Brus} (the Brus radius, Eq. (1)), and R_{DLF} (the DLF radius, Eq. (2)) determined for all samples and their corresponding CP solution volumes.

5. Conclusion

In summary, we have developed a new strategy for the synthesis of CdS colloidal quantum dots in a purely aqueous medium containing the anionic surfactant SDS (sodium dodecylsulfate) as the stabilizing agent. Cadmium chloride and elemental sulfur were used as the cadmium ion (Cd^{2+}) source and the sulfide ion (S^{2-}) source, respectively. The latter is especially interesting as a potential

alternative to conventional highly toxic sulfur sources and typical organometallic precursors. By means of a simple, low cost and high reproducible one-pot procedure, quantum dots with different sizes were produced by varying a unique synthetic parameter: the volume of the chalcogenide precursor solution. This approach allows one to produce samples with specific characteristics such as desirable absorption and emission wavelengths, size distribution and optical stability. With respect to the size analysis, a new theoretical model for the size-dependent bandgap of colloidal semiconductor quantum dots was proposed. The so-called DLF equation generalizes the widely known Brus equation by considering the existence of finite confining potentials for the charge carriers. As a consequence, the theoretical predictions for dot sizes are improved. New attempts to extend DLF model by including relevant effects are being considered such as surface polarization of the quantum dots and dielectric corrections. Complementary studies concerning other chemical components of the reported synthesis are under current investigation. For example, preliminary results indicate that an increase in the concentration of the stabilizing agent is associated with a displacement of the emission maxima towards shorter wavelengths and with the formation of progressively smaller sizes. As expected, the composition of the reaction medium will affect strongly the basic processes involving formation of particles in solution, which naturally constitute subject for future studies.

6. Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES and CNPq.

7. References

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706-8715.
- [2] X. Peng, J. Thessing, Controlled synthesis of high quality semiconductor nanocrystals, in: X. Peng, D. M. P. Mingos (Eds.), *Semiconductor nanocrystals and silicate nanoparticles, Structure and Bonding*, vol. 118, Springer, Berlin, 2005, pp. 79-119.
- [3] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14628-14637.
- [4] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1772-1778.

- [5] S.K. Mehta, S. Kumar, M. Gradzielski, Growth, stability, optical and photoluminescent properties of aqueous colloidal ZnS nanoparticles in relation to surfactant molecular structure, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 497-507.
- [6] S.K. Mehta, S. Kumar, S. Chaudhary, K. K. Bhasin, Effect of cationic surfactant head groups on synthesis, growth and agglomeration behavior of ZnS nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 1197-1208.
- [7] I. Harvey J. Arellano, J. Mangadlao, I. B. Ramiro, K. F. Suazo, 3-component low temperature solvothermal synthesis of colloidal cadmium sulfide quantum dots, *Mater. Lett.* 64 (2010) 785-788.
- [8] S. S. Prasad, M. D. Raja, J. Madhavan, Synthesis of CdS quantum dots by reverse micelle method, *Proceedings of the International Conference on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies (ICANMEET), India, 2013, 38-39.*
- [9] Y. Zou, D. Li, D. Yang, Shape and phase control of CdS nanocrystals using cationic surfactant in noninjection synthesis, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 374-1-6.
- [10] L. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403-4409.
- [11] D. L. Ferreira, J. C. L. Sousa, R. N. Maronesi, J. Bettini, M. A. Schiavon, A. V. N. C. Teixeira, A. G. Silva, Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 154102-1-9.
- [12] H. Lin, Z. Li, K. Tohji, N. Tsuchiya, N. Yamasaki, Reaction of Sulfur with Water under Hydrothermal Conditions, *Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam (ICPWS), Japan, 2005, 365-368.*
- [13] We used the free evaluation version available at www.imagemet.com/products/spip/download.
- [14] J. Grobelny, F. W. DelRio, N. Pradeep, D. Kim, V. A. Hackley, R. F. Cook, Size measurement of nanoparticles using atomic force microscopy, *Methods Mol. Biol.* 697 (2011) 71-82.
- [15] Y. Kayanuma, Quantum size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 9797-9805.
- [16] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Commun.* 56 (1985) 921-924.

- [17] B. Pejova, A. Tanusevski, I. Grozdanov, Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4785-4799.
- [18] V. G. Klyuev, D. V. Volykhin, O. V. Ovchinnikov, S. I. Pokutnyi, Relationship between structural and optical properties of colloidal $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ quantum dots in gelatin, *J. Nanophotonics* 10 (2016) 033507-1-13.
- [19] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2854-2860.
- [20] C. M. Donegá, R. Koole, Size dependence of the spontaneous emission rate and absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6511-6520.
- [21] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2854-2862.
- [22] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, Finite depth square well model: applicability and limitations, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 073706-1-8.
- [23] D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licinio, M. Valadares, L. A. Cury, M. A. Schiavon, J. L. A. Alves, Growth kinetics of CdTe colloidal nanocrystals, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 084712-1-4.
- [24] C. Fang, W-F. Li, R. S. Koster, J. Klimes, A. Blaaderen, M. A. Huis, The accurate calculation of the band gap of liquid water by means of GW corrections applied to plane-wave density functional theory molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 365-375.
- [25] J. M. Nedeljkovic, R. C. Patel, P. Kaufman, C. Joyce-Pruden, N. O. Leary, Synthesis and optical properties of quantum-sized metal sulfide particles in aqueous solution, *J. Chem. Educ.* 70 (1993) 342-345.
- [26] S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*, first ed., World Scientific, Singapore, 1994.

- [27] D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. S. Viol, P. Licínio, M. A. Schiavon, J. L. A. Alves, Theoretical and experimental studies of stressed nanoparticles of II-VI semiconductors, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 014107-1-8.
- [28] E. K. U Gross, R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, first ed., Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [29] Al. L. Éfros, A. L. Éfros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere, *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982) 772-775.