

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

GABRIEL DORNELA ALVES DA ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE
SELENETO DE CÁDMIO E SUA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL PARA
APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

GABRIEL DORNELA ALVES DA ROCHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE
SELENETO DE CÁDMIO E SUA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL PARA
APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina



Coordenação de Engenharia de Materiais

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE SELENETO DE CÁDMIO E SUA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

por

GABRIEL DORNELA ALVES DA ROCHA

Monografia apresentada no dia 19 de junho de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Profa. Dra. Delia do Carmo Vieira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Física)
Orientador

Profa. Dra. Delia do Carmo Vieira

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades ao longo desta jornada.

Aos meus pais, Romário e Sônia por possibilitarem que eu chegasse até aqui.

À minha namorada Sabrina, por compreender a necessidade do empenho dado a este trabalho.

Ao meu orientador Prof^o. Dr. Sidney, por ter me mostrado o magnífico mundo da ciência e pelo conhecimento compartilhado nestes quase três anos de parceria.

Aos Professores do Departamento Acadêmico de Materiais, por me ensinarem com dedicação.

Aos Professores Felipe La Porta, Carlos Cava, Marco Aurélio e Delia Vieira por contribuírem neste trabalho e também pelos ensinamentos científicos ao longo destes anos.

À banca por dispor do seu tempo para sugestões e melhorias neste trabalho.

Ao pessoal da UEL, Neusmar e Felipe pelas colaborações e trocas de ideias.

Ao Bruno Daniel, pela ajuda na realização da técnica de espectroscopia de infravermelho.

Ao Felipe Ferreira Lopes, por contribuir de maneira significativa no final deste trabalho.

À Empresa PlastLondri pela pausa concedida para a escrita final do trabalho.

Às inúmeras amigas criadas ao longo da graduação.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina, pelo apoio e estrutura concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de Gigantes”.
(Isaac Newton)

RESUMO

DORNELA A. ROCHA, Gabriel. **Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Coloidais de Seleneto de Cádmio e sua Modificação Superficial para Aplicações em Dispositivos Fotovoltaicos**. 2017. 57f.

Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina 2017.

Este trabalho apresenta a síntese de pontos quânticos coloidais (PQs), partículas nanocristalinas que apresentam diâmetro entre 2 e 20 nm. Material extensivamente estudado devido suas propriedades óptico-eletrônicas especiais e por sua potencial aplicação tecnológica, como em dispositivos fotovoltaicos. Através da rota organometálica de síntese foram obtidos distintos tamanhos de PQs de seleneto de cádmio (CdSe), nos quais foram caracterizados pela espectroscopia óptica de absorção no UV-Vis e de fotoluminescência. Foi desenvolvido um *software* para o cálculo do tamanho médio dos nanocristais e de sua concentração em solução. Por meio do método de troca de ligantes, foi realizado a modificação superficial dos PQs com o ligante bifuncional Ácido 3-Mercaptopropiônico (MPA), para melhor aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos. A comprovação da fixação do ligante na superfície do PQ, foi inferida pelas técnicas espectroscópicas de absorção molecular no UV-Vis e fotoluminescência e confirmada pela espectroscopia vibracional molecular no infravermelho. Por fim, foi feita uma análise dos materiais obtidos neste trabalho para a potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Palavras-chave: Pontos Quânticos. CdSe. MPA. Dispositivos Fotovoltaico. Estados de Armadilha.

ABSTRACT

DORNELA A. D. ROCHA, Gabriel. **Synthesis and Characterization of Colloidal Quantum Dots of Cadmium Selenide and its Surface Modification for Applications in Photovoltaic Devices**. 2017. 57p.

Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina 2017.

This work presents the synthesis of colloidal quantum dots (QDs), nanocrystalline particles that have a diameter between 2 and 20 nm. Material extensively studied due to its special optical-electronic properties and its potential technological application, as in photovoltaic devices. Through the organometallic route different sizes of cadmium selenide (CdSe) QDs were obtained, in which they were characterized by optical absorption spectroscopy in UV-Vis and photoluminescence. A software was developed to calculate the mean size of the nanocrystals and their concentration in solution. By means of ligand exchange reaction, the surface modification of the QDs with the bifunctional ligand 3-Mercaptopropionic Acid (MPA) was performed, for better applicability in photovoltaic devices. The evidence of the binding of the ligand on the surface of the QDs was inferred by the spectroscopic techniques of absorption molecular in UV-Vis and photoluminescence and confirmed by infrared molecular vibrational spectroscopy. Finally, an analysis of the materials obtained in this work was made for the potential application in photovoltaic devices.

Keywords: Quantum Dots. CdSe. MPA. Photovoltaic Devices. Trap States.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Versatilidade de aplicações dos PQs.....	1
Figura 2 - Gráfico estatístico de artigos indexados	4
Figura 3 - Representação da Configuração de Bandas para Isolantes, Semicondutores e Metais.....	5
Figura 4 - Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas,	6
semicondutores macrocristalinos e em pontos quânticos.....	6
Figura 5 - Descolamento do Espectro de Absorção de PQs	7
Figura 6 - Ilustração do Dispositivo	8
Figura 7 - Representação esquemática dos níveis	8
Figura 8 - Modelo de LaMer.....	11
Figura 9 - Molécula de Trioctilfosfina.....	12
Figura 10 - Moléculas de Ligantes modificadores de superfície.....	13
Figura 11 - Reação entre o Selênio com o TOP no solvente Octadeceno,	15
Figura 12 - Procedimento de dissolução do Selênio	16
Figura 13 - Esquema do processo de síntese de pontos	16
Figura 14 - Injeção do TOP-Se e crescimento dos pontos quânticos com o tempo de reação.....	17
Figura 15 – Sistema utilizado para agitação da solução e medição da absorvância	21
Figura 16 - Representação esquemática do sistema de fotoluminescência.....	22
Figura 17 - Processo de Síntese realizado.....	24
Figura 18 - Espectro de Absorção de PQ0 no UV-Vis.....	26
Figura 19 - Espectro de Fotoluminescência e Efeito Tyndall	27
Figura 20 - Programa para otimizar o cálculo do diâmetro médio e concentração .	28
Figura 21 - Espectro de Absorção Óptica de três PQs de tamanho distintos.....	30
Figura 22 - Espectro de Fotoluminescência de PQ1, PQ2 e PQ3.....	31
Figura 23 - Esquema do desaparecimento de estados de	33
Figura 24 - Espectro de absorção óptica do PQ/MPA.....	34
Figura 25 - Espectro de fotoluminescência em função do volume de MPA.	35

Figura 26 - Região de formação de armadilha com aumento do volume de MPA. .36	36
Figura 27 - Espectro de Fotoluminescência de PQ1, PQ2 e PQ2/MPA.37	37
Figura 28 - Espectros obtidos pela técnica de espectroscopia38	38
Figura 29 – Esquema de transferência de carga40	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Materiais utilizados na síntese e funcionalização de pontos quânticos de CdSe.	14
Tabela 2 – Relação de dados obtidos por meio das caracterizações ópticas.	29
Tabela 3 - Dados Nanopartículas de Tamanhos Distintos	33
Tabela 4 - Principais vibrações características dos grupos moleculares dos ligantes de superfície no espectro infravermelho.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

PQs	Pontos Quânticos
nm	Nanômetro
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
CdTe	Telureto de Cádmio
-SH	Tiol
-COOH	Ácido Carboxílico
-NH	Amina
MPA	Ácido 3-Mercaptopropiônico
TG	1 -Tioglicerol
PbS	Sulfeto de Chumbo
GaP	Fosforeto de Gálio
K	Kelvin
eV	Elétron-volt
PEDOT:PSS	Poli(3,4 – etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
µm	Micrómetro
K _{ps}	Constante de produto de solubilidade
S	Saturação
NCs	Nanocristais
TOP	Trioctilfosfina
TGA	Ácido Tioglocólico
mg	Miligramas
Se	Selênio
Cd	Cádmio
CdO	Óxido de Cádmio
ODEA	1-Octadeceno
OLEA	Ácido Oléico
UV-VIS	Ultravioleta – Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 JUSTIFICATIVA	4
4 REFERENCIAL TEÓRICO	5
4.1 PONTOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS.....	5
4.2 APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	7
4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS.....	9
4.4 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS	9
4.5 ESTABILIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO	12
4.6 TROCA DE LIGANTE.....	13
5 MATERIAIS E MÉTODOS	14
5.1 MATERIAIS	14
5.2 MÉTODOS	15
5.2.1 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE SELENETO DE CÁDMIO (CDSE)	15
5.2.2 CÁLCULO DO TAMANHO E OBTENÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	18
5.2.3 TROCA DE LIGANTES	19
5.3 CARACTERIZAÇÕES	20
5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA MOLECULAR NO UV-VIS ..	20
5.3.2 FOTOLUMINESCÊNCIA	21
5.3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ..	23
6 RESULTADO E DISCUSSÕES	24
6.1 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CDSE.	24
6.2 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS PARA AMOSTRA PQ0 DE CDSE.....	26
6.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS PARA AS AMOSTRAS PQ1, PQ2 E PQ3 DE CDSE	30
6.4 FUNCIONALIZAÇÃO	34

6.4.1 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DA AMOSTRA PQ0 COM MPA.	34
6.4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PQ1 E PQ2 COM MPA.	37
6.4.3 CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DA AMOSTRA PQ0.	38
6.5 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS PQS DE CDSE FUNCIONALIZADOS COM MPA PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.	40
7 CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Pontos Quânticos (PQs) são constituídos de partículas nanocristalinas que apresentam diâmetro variando entre 2 e 20 nm, o que corresponde a aproximadamente entre 100 e 1000 átomos por nanopartícula. Os PQs têm sido extensivamente estudados nos últimos anos devido suas potenciais aplicações em diversas áreas, como em dispositivos eletrônicos, fotoquímica, química analítica, medicina, farmácia e na biologia molecular (GESZKE-MORITZ; MORITZ, 2013). A Figura 1 ilustra as diversas aplicações dos PQs.

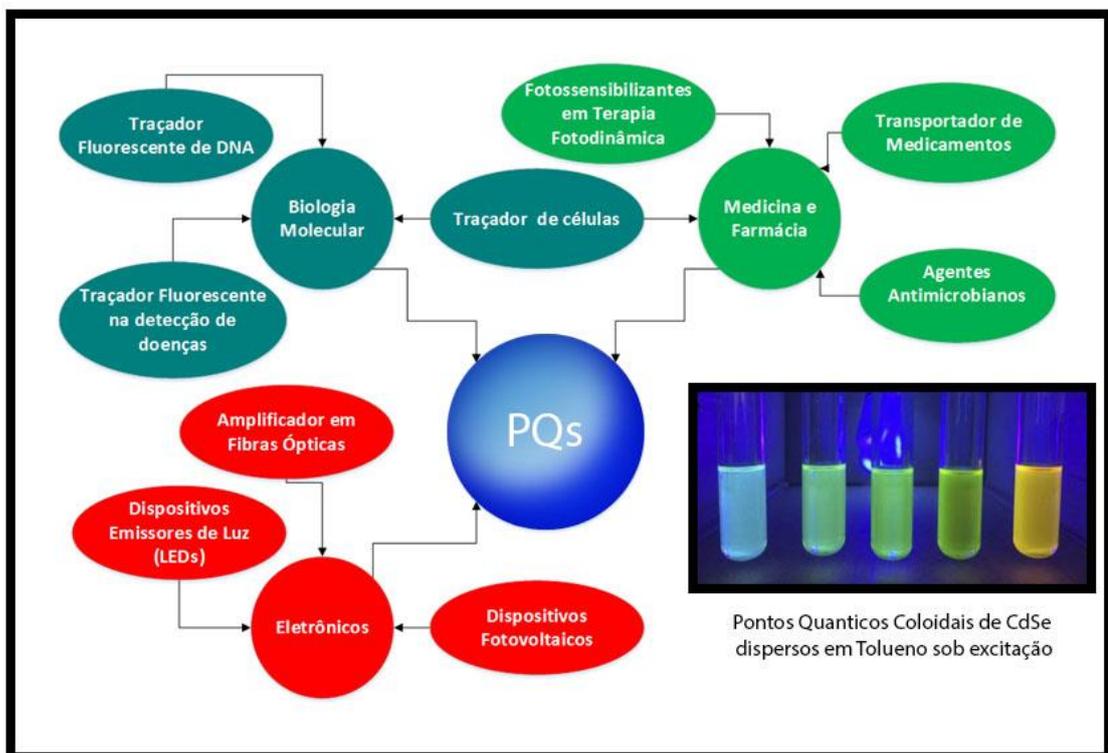


Figura 1 - Versatilidade de aplicações dos PQs.

Fonte: Adaptado de GESZKE-MORITZ; MORITZ (2013).

Uma das aplicações de maior interesse utilizando PQs é em dispositivos fotovoltaicos, isto se dá devido ao alto preço da tecnologia atual utilizada para células solares, além do fato dos PQs estarem numa escala nanométrica o que proporciona a este material propriedades óptico-eletrônicas especiais, tais como a variação da absorção da radiação incidente com a variação do tamanho das nanopartículas, facilidade de transferência de elétrons e uma abundância de área superficial para

interações eletrônicas e químicas. O seu processamento é muito simples e econômico, a partir de soluções coloidais. Além disso, estes PQs podem ser facilmente depositado em todo tipo de substrato, o que faz dos PQs materiais de grande interesse para aplicações tecnológicas.

A primeira síntese de PQs foi feita na década de 80, utilizando-se de precursores metálicos e calcogenetos. No entanto, tal rota não apresentou um efetivo controle do tamanho dos nanocristais.

Na década de 90 um significativo progresso na síntese de pontos quânticos foi alcançado, através de um novo método proposto por (MURRAY et.al., 1993), no qual obtiveram de maneira controlada nanocristais de (CdS), (CdSe) e (CdTe) em uma faixa de tamanhos de 2 a 12 nm. Este método de síntese é baseado na injeção de precursores organometálicos, em um solvente coordenante a temperaturas moderadas. Devido a facilidade de obtenção destas nanopartículas com um processo de controle de seu tamanho, este método passou a ser o mais utilizado para a obtenção destes materiais.

Os dispositivos fotovoltaicos, em geral, baseados em PQs já chegaram a uma eficiência de aproximadamente 7% em 2012 (ZELAYA, 2015). Na busca por melhores resultados, pesquisadores começaram a investigar que a modificação superficial destes PQs com a utilização de ligantes bifuncionais diminui o número de ligações pendentes, aumenta o transporte e coleta de elétrons, criando transições radiativas mais eficientes (BAKER; KAMAT, 2010). Estes ligantes bifuncionais são moléculas que se caracterizam por apresentar uma parte não polar formada por uma cadeia de hidrocarbonetos e um grupo polar terminal como (-SH ou -NH), sendo este grupo responsável pela ligação à superfície dos PQs (SPERLING; PARAK, 2010).

Logo, este trabalho tem como objetivo principal a síntese de PQs coloidais de seleneto de cádmio (CdSe), utilizando a rota organometálica, e a sua modificação superficial com o ligante bifuncional Ácido 3 -Mercaptoprôpionico (MPA) por meio do método troca de ligantes, a fim de melhorar a aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos que utilizam PQs como camada ativa. Após a síntese e modificação da superfície dos PQs foram realizados estudos de suas propriedades óptico-eletrônicas por meio de técnicas de espectroscopia de absorção óptica no UV-Vis, fotoluminescência e vibração molecular no infravermelho, a fim de se obter um melhor entendimento sobre a modificação superficial para o uso em dispositivos fotovoltaicos

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese de PQs coloidais de CdSe e modificação de sua superfície para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar pontos quânticos de CdSe de tamanhos distintos.
- Caracterização óptica dos PQs por espectroscopia de fotoluminescência e absorção no UV-Vis.
- Desenvolvimento de um *software* para o cálculo do tamanho médio e concentração em solução dos PQs.
- Estudo da razão átomos na superfície pelo volume em relação as propriedades óptico-eletrônicas
- Modificar a superfície dos PQs com o ligante de superfície MPA.
- Caracterizar por espectroscopia vibracional molecular no infravermelho os PQs funcionalizados a fim de observar as bandas características de grupos funcionais das moléculas do ligante de superfície MPA.
- Analisar as propriedades dos PQs funcionalizados com MPA para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

3 JUSTIFICATIVA

Células solares de silício cristalino e amorfo dominam o mercado nos dias atuais. Porém, estas células apresentam alguns inconvenientes que dificultam a popularização desta tecnologia, dentre dos quais podemos destacar o seu complexo processo de fabricação e o alto custo (ZELAYA, 2015). Assim, pesquisas surgem com o objetivo de buscar novas possibilidades, observando parâmetros como custo, novos materiais, eficiência e simplificação dos processos de fabricação.

Uma alternativa viável para estes problemas está baseada numa classe de nanomateriais chamados PQs, os quais podem ser utilizados na camada ativa de células solares. Este tipo de material tornou-se objetivo de estudo de vários grupos de pesquisa na utilização em dispositivos fotovoltaicos, devido suas particulares propriedades óptico-eletrônicas, uma prova disso é o número de artigos publicados entre 2006 e 2014, Figura 2, que possuem em seus títulos as palavras chaves células solares e pontos quânticos (BERNARDES, 2015). Logo, percebe-se o grande interesse neste tema.

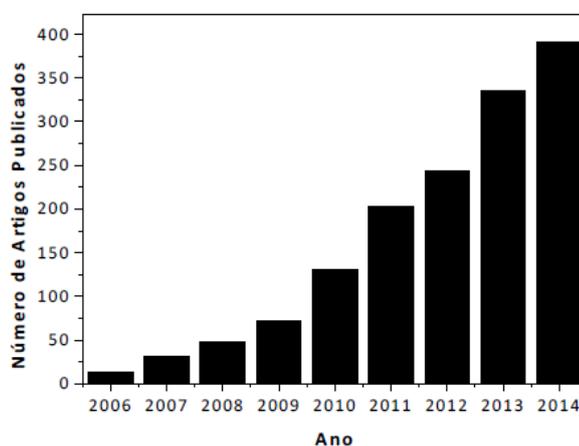


Figura 2 - Gráfico estatístico de artigos indexados na base de dados "Web of Science" entre 2006 e 2014.

Fonte: BERNARDES (2015).

Assim, pelo fato destes materiais apresentarem um processamento simples e econômico comparado a outras tecnologias de células solares, este trabalho visa através da modificação superficial dos pontos quânticos de CdSe uma análise para aumentar a eficiência do uso dos PQs em dispositivos fotovoltaicos.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 PONTOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS

Os PQs nanocrystalinos podem ser divididos em diferentes grupos da tabela periódica como: IV-VI (sulfeto de chumbo, PbS), II-VI (seleneto de cádmio, CdSe) e III-V (fosforeto de gálio, GaP). Todos estes materiais são caracterizados como semicondutores, materiais sólidos cristalinos não metálicos que possuem uma banda de valência preenchida a 0 K, com energia de banda proibida entre 0,8 eV e 3,0 eV e largura de banda proibida intermediária aos materiais condutores (energia de banda proibida inferior a 0,5 eV) e isolantes (energia de banda proibida de aproximadamente 5 eV), como ilustrado na Figura 3 (CALLISTER; RETHWISCH, 2007 e TEIXEIRA, 2015).

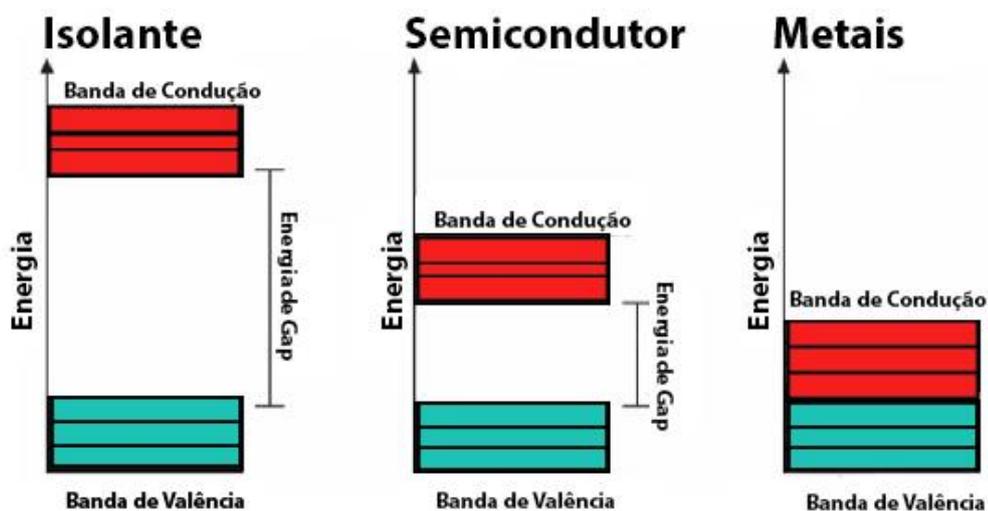


Figura 3 - Representação da Configuração de Bandas para Isolantes, Semicondutores e Metais.

Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Devido as dimensões reduzidas dos PQs entre 2 a 20 nm, estes apresentam um efeito de confinamento quântico, que possibilita alterar de forma significativa as propriedades óptico-eletrônicas dos materiais, pois leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos de energia, o que faz com que sejam

caracterizados como materiais intermediários entre átomos, moléculas e corpo massivo *bulk*, como mostrado na Figura 4.

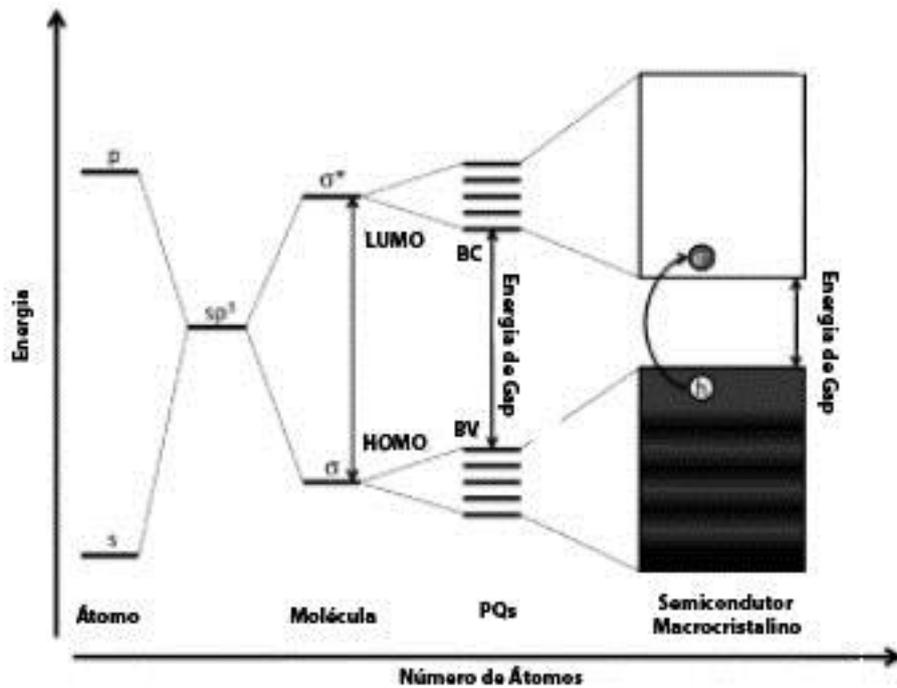


Figura 4 - Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, semicondutores macrocristalinos e em pontos quânticos.

Fonte: Adaptado de CARVALHO (2015).

Assim, com a redução do tamanho nas três direções nos pontos quânticos, há uma modificação na densidade de estados, que provoca nos portadores de carga o confinamento quântico, aumentando a energia do *gap*. Entretanto, com o aumento do tamanho das partículas o *gap* diminui e pode-se observar que em espectros de absorção e luminescência dos nanocristais semicondutores há um deslocamento para comprimentos de onda maiores (CHAVES, 2011).

A Figura 5 mostra a dependência do espectro de absorção com o tamanho das nanopartículas, na qual com o aumento do diâmetro dos PQs há um deslocamento do espectro para a região do vermelho.

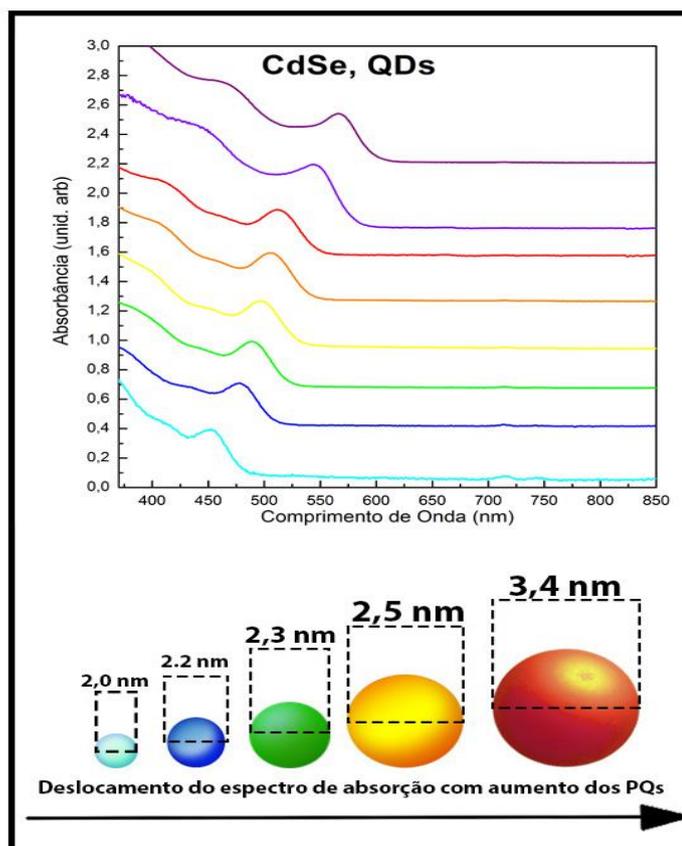


Figura 5 - Descolamento do Espectro de Absorção de PQs Coloidais de CdSe com aumento do diâmetro das partículas.

Fonte: Adaptado de ROCHA, G; LOURENÇO, S; SILVA, M.A.T (2016).

4.2 APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Dispositivos fotovoltaicos de PQs surgiram com uma alternativa viável em comparação as células solares de silício. Apesar destas células solares ainda dominarem o mercado, e apresentarem um alto desempenho cerca de 15-20%, seus preços ainda estão de certa forma inviabilizando a disseminação em larga escala.

Assim pelo fato dos PQs apresentarem propriedades muito bem definidas, sendo de particular interesse a variação da absorção da radiação incidente com a variação do tamanho dos PQs semicondutores, podendo absorver a luz nas regiões visíveis e infravermelho próximo, várias pesquisas em torno dos PQs para aplicações em dispositivos solares vêm sendo realizadas para substituir as células de silício, tanto pelo fato das propriedades ópticas quanto pelo investimento mais acessível.

A Figura 6 ilustra um esquema típico de um dispositivo fotovoltaico de heterojunção. A arquitetura consiste em uma camada de PQs posicionada entre uma camada transportadora de buracos, neste caso um polímero semiconductor PEDOT:PSS, e um metal como o alumínio na função de elétronodo.



Figura 6 - Ilustração do Dispositivo Fotovoltaico em camadas.

Fonte: Autoria Própria.

A representação esquemática dos níveis de energia deste dispositivo, é mostrada abaixo para um melhor entendimento. Quando a luz é absorvida pelo dispositivo há uma excitação nos elétrons dos PQs, de modo que estes vão da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco (portador de carga positiva) na banda de valência. Desta forma há a criação de um par elétron-buraco responsável pela geração da corrente elétrica no sistema, devido ao surgimento do campo elétrico causado pela diferença de portadores de cargas entre os materiais.

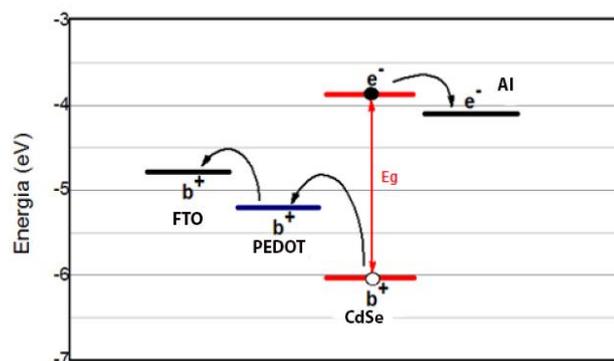


Figura 7 - Representação esquemática dos níveis energéticos do dispositivo com CdSe.

Fonte: Adaptado de ZELAYA (2015).

4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS

A síntese destes materiais pode ser realizada tanto pelo método *top-down*, que utiliza técnicas físicas, como por exemplo a litografia, ou pelo método *bottom-up*, que emprega técnicas de química coloidal.

Através do método *top-down* é possível obter uma grande quantidade de material, contudo o tamanho destes nanocristais não apresentam uniformidade, tornando esta técnica inviável na obtenção de nanocristais de distribuição estreita. Em contrapartida, por meio da química coloidal, é possível obter nanocristais com tamanhos relativamente uniformes. Além de apresentar outras vantagens como: a) não requer o uso de substratos para crescimento das nanoestruturas, b) geração de uma quantidade mínima de resíduos, c) possibilita uma alteração superficial para diferentes aplicações e d) facilidade para produção em larga escala com custo inferior às demais técnicas (SILVA et al., 2010), (CHAVES, 2011).

4.4 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS

De acordo com a terminologia da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), sistemas coloidais podem ser divididos em dispersão coloidal que consiste em partículas dispersas nas quais pelo menos umas das dimensões está entre 1 μm e 1 nm, ou o sistema denominado de suspensão coloidal no qual partículas em suspensão sejam maiores do que 1 μm (NEVES, 2002), (LOPES MOREIRA, 2005).

A síntese de nanopartículas coloidais ocorre por reações que permitam controlar a nucleação e o crescimento destes materiais. O precursor é uma molécula ou um complexo que contém um ou mais átomos necessários para o crescimento do nanocristal. Uma vez que os precursores são introduzidos na reação, eles se decompõem, dando forma a uma nova espécie reativa (os monômeros). Estes irão causar a nucleação e o crescimento dos nanocristais.

Para ilustração iremos considerar o caso de uma reação de adição simples para a formação de um sólido A_xB_y .



A relação de equilíbrio entre o produto e os reagentes é expressa pela constante de produto de solubilidade K_{ps} :

$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (2)$$

Nesta equação a_A e a_B são as atividades do cátion A e do ânion B em solução aquosa. Os valores de K_{ps} tendem ser muito baixos para vários hidróxidos, carbonatos, oxalatos e calcogenetos em solução aquosa.

O pré-requisito para a precipitação de todo o sólido a partir de uma solução homogênea é a ocorrência de supersaturação. Supersaturação (S) é definida como:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{sp}} = \frac{C}{C_{eq}} \quad (3)$$

Nesta equação C e C_{eq} são as concentrações do soluto na saturação e no equilíbrio, respectivamente. O soluto será dominado como monômero que é gerado pelos precursores da reação correspondendo à menor unidade crescida do cristal.

A primeira teoria a tratar da influência de tais processos na obtenção de dispersões coloidais é o modelo de LaMer e Dinegar (SILVA et al., 2010), originalmente desenvolvido para descrever a cinética de nucleação e crescimento de cristais em solução. Atualmente, sabe-se que tal modelo é muito particular e esse sistema não se aplica diretamente à maioria dos coloides. Contudo, por sua ideia central de separação temporal entre nucleação e crescimento, o modelo serve de base para a elaboração de outros modelos bem como para o desenvolvimento de várias metodologias para a obtenção de coloides monodispersos. O diagrama de LaMer, Figura 8, é dividido em três fases:

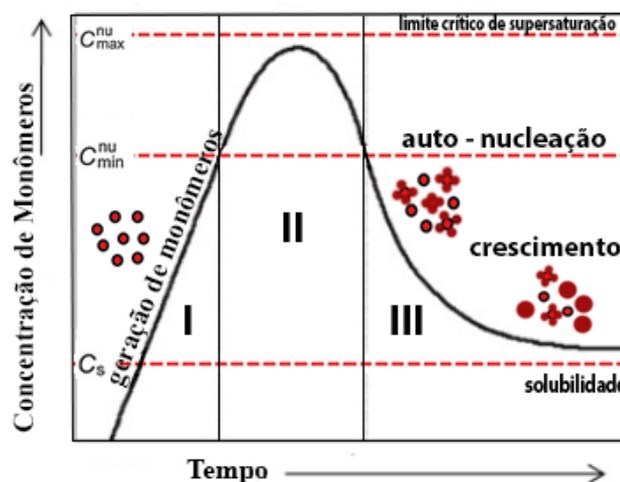


Figura 8 - Modelo de LaMer.

Fonte: Adaptado de SUN (2013).

Na fase I a concentração de monômeros foi constantemente aumentada, mas não houve a formação de PQs. Quando uma concentração crítica C_{crit} é atingida, na fase II, ocorre uma explosão de núcleos, diminuindo a supersaturação. A supersaturação tem um limite natural, em que a concentração de monômeros atingiu o seu valor máximo e a posterior adição de monômeros só conduz a um aumento na taxa de nucleação. Quando a concentração de monômeros, constantemente consumida pela nucleação, cai abaixo da concentração de nucleação mínima C_{min}^{nu} não forma mais núcleos e os PQs começam a se formar na fase III. A taxa de crescimento chega a zero quando se esgotam os precursores e a concentração de monômeros se aproxima do produto de solubilidade ($C_{eq} = C_s$), correspondendo a $S = 1$. O crescimento moderado dos PQs durante a supersaturação é controlado principalmente pela reação de precursores, uma vez que uma concentração alta de monômeros limita a taxa de crescimento pela difusão de monômeros para a superfície do PQs. No entanto, a concentração de monômeros não pode exceder a saturação de nucleação S_n a fim de evitar a nucleação secundária porque a separação rápida e eficiente dos processos de nucleação e crescimento é um passo fundamental na síntese de PQs dispersos. Portanto, as condições iniciais, tais como temperatura e concentração podem influenciar fortemente o equilíbrio entre a nucleação e o crescimento, que são parâmetros importantes para controlar a distribuição e tamanhos dos nanocristais (SILVA, 2014).

4.5 ESTABILIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO

Um parâmetro importante para o crescimento controlado dos PQs é a presença de surfactante, estabilizante ou ligante. Este pode ser adsorvido à superfície do PQ, sendo capaz de fornecer acesso a adição de unidades monoméricas. Os surfactantes não controlam somente o tamanho, mas também previnem a agregação das nanopartículas. A força repulsiva entre as partículas, podem em princípio ser causada pela repulsão eletrostática, efeito estéril ou hidratação da superfície.

Dependendo do sistema das partículas, isto é, o material do núcleo e o solvente no qual as partículas estão dispersas, a escolha do surfactante certo pode tornar as partículas estáveis. Para que haja a ligação das moléculas de surfactante a superfície das nanopartículas deve haver algum tipo de interação como, quimissorção, atração eletrostática ou interação hidrofóbica, comumente fornecida por um radical funcional da molécula do ligante. Vários grupos químicos funcionais possuem uma certa afinidade com superfícies inorgânicas, o exemplo mais famoso na literatura é o grupo tiol (-SH) ligado ao ouro (WOEHRLE et.al, 2005). Em muitos casos, este princípio já é explorado durante a síntese, como será o caso deste trabalho, no qual será utilizado o surfactante Trioctilfosfina (TOP), Figura 9. Pelo fato deste surfactante possuir cadeias longas de carbono, confere as nanopartículas uma solubilidade somente em solventes orgânicos apolares, como hexano e tolueno (SPERLING; PARAK, 2010).

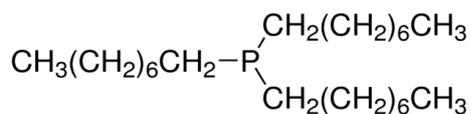


Figura 9 - Molécula de Trioctilfosfina.

Fonte: HARADA (2011).

Agora se a aplicação requer, que os pontos quânticos sejam solúveis em água, solvente polar, como por exemplo para aplicações médicas e farmacêuticas, então deve-se funcionalizar a superfície nas nanopartículas, por meio de ligantes. Na Figura 10, podemos listar várias moléculas ligantes comumente usadas para alterar as propriedades de solubilização das nanopartículas.

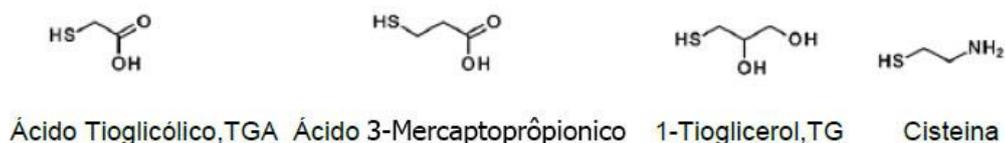


Figura 10 - Moléculas de Ligantes modificadores de superfície.

Fonte: Adaptado de ZELAYA (2015).

Além da utilização das nanopartículas funcionalizadas com os ligantes citados anteriormente. Faz-se também o uso destes PQs modificados em aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

4.6 Troca de Ligante

Como a modificação da superfície dos PQs é um dos objetivos deste trabalho. A estratégia utilizada para este feito, é a troca de ligante, que consiste simplesmente na troca das moléculas que originalmente estavam estabilizando as nanopartículas durante a síntese por outras que podem possibilitar novas propriedades ou funcionalidades as partículas, como os ligantes bifuncionais, MPA, TG e TGA.

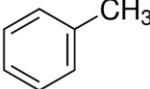
Na literatura vários artigos, (BAKER; KAMAT, 2010) e (WUISTER et.al, 2004) reportam o uso de MPA e TG como ligantes, pelo fato de serem moléculas bifuncionais, ou seja, com dois grupos funcionais na estrutura molecular. A modificação da superfície por estes ligantes bifuncionais altera a coleta de elétrons dos pontos quânticos, pois as moléculas de (SH-R-COOH) servem como uma ponte para facilitar o transporte de elétrons entre os dois semicondutores de um dispositivo fotovoltaico. E com a diminuição da cadeia carbônica maior vai ser aproximação entre as partículas, aumentando assim a injeção de elétrons entre os materiais. Além disso, essas moléculas contribuem na diminuição de ligações pendentes existentes na superfície, e diminuição das perdas eletrônicas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Os materiais que foram utilizados na síntese e funcionalização dos pontos quânticos, estão listados na tabela abaixo.

Tabela 1- Materiais utilizados na síntese e funcionalização de pontos quânticos de CdSe.

Material	Nomenclatura	Estrutura Química	Função
Se	Selênio	Se	Precursor
TOP	Trioctilfosfina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{P}\begin{matrix} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \end{matrix}$	Surfactante
CdO	Óxido de Cádmi	CdO	Precursor
OLEA	Ácido Oléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Surfactante
ODE	1-Octadeceno	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	Solvente Reacional
Tolueno	Tolueno		Solvente
MPA	Ácido 3 - Mercaptopropionico	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Ligante

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Síntese de Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmi.

O procedimento para a síntese de pontos quânticos de nanocristais de CdSe foi baseada nos trabalhos de (NORDELL et. al, 2005) e (HARADA, 2011).

Primeiramente houve a preparação de duas soluções, uma solução de TOP-Se e outra de cádmio (Cd). Na preparação da primeira solução de TOP-Se, adicionou-se 30 mg de selênio e 5 mL de Octadeceno em um balão de 10 mL, este primeiro procedimento consistiu em basicamente dissolver o pó de selênio, Figura 11. O TOP é usado para ajudar na dissolução do selênio e também para recobrir a superfície do PQ para promover a estabilidade e proteção da superfície. É essencial que nesta parte do experimento seja realizado em atmosfera inerte para que não haja oxidação do TOP.

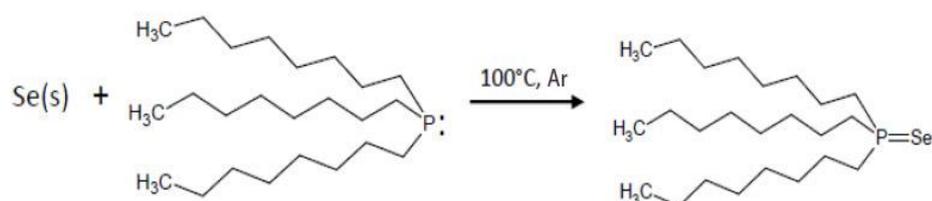


Figura 11 - Reação entre o Selênio com o TOP no solvente Octadeceno, em atmosfera de argônio.

Fonte: Adaptado de HARADA (2011).

Assim foi feito o aquecimento da solução através de uma placa aquecedora, sendo a atmosfera deste sistema inerte. Então adicionou-se 0,4 mL de TOP por meio de uma seringa. Uma barra magnética foi adicionada para agitar a solução, então houve a mudança de uma solução cinza turva para uma coloração incolor, como ilustrado na Figura 12.

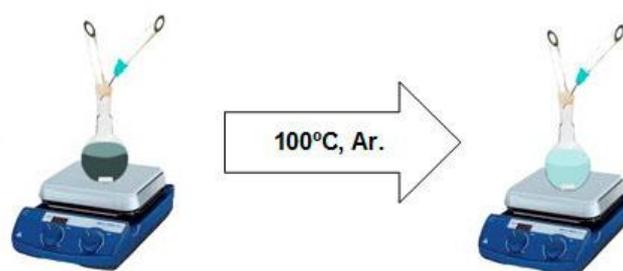


Figura 12 - Procedimento de dissolução do Selênio utilizando o TOP.

Fonte: Autoria Própria.

Para a segunda solução utilizou-se um balão de três bocas, no qual foi adicionado 13 mg de CdO, 0,6 mL Ácido Oleico e 10 mL de Octadeceno. Assim, houve a dissolução do CdO em Octadeceno para isolar os íons de Cd^{+2} . O OLEA também é adicionado para atuar como agente surfactante como o TOP. Este processo também deve ser realizado em atmosfera inerte para evitar que o oxigênio (O_2) liberado não oxide o TOP quando este for injetado na solução. Assim, o frasco contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma placa quente com agitação contínua, Figura 13.



Figura 13 - Esquema do processo de síntese de pontos quânticos coloidais.

Fonte: Autoria Própria.

Quando a temperatura atingiu aproximadamente 225°C a primeira solução de TOP-Se foi injetada na segunda solução precursora de Cd²⁺, induzindo a nucleação e o crescimento dos nanocristais, Figura 14.

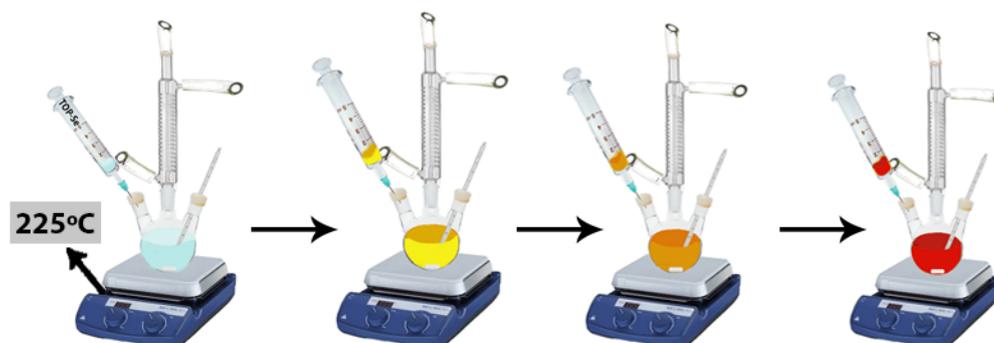


Figura 14 - Injeção do TOP-Se e crescimento dos pontos quânticos com o tempo de reação.

Fonte: A autoria Própria.

Imediatamente após a injeção, é termodinamicamente favorável que as ligações do TOP-Se sejam quebradas e liberem íons de selênio na solução. Este aumento da concentração de íons de Se e Cd é visto no I estágio do gráfico de LaMer, Figura 8, neste estágio a reação ainda não ocorreu. Até que a concentração atinge um pico, estágio II, superando a barreira energética para a nucleação, criando uma explosão de pequenas partículas de CdSe. O TOP e o OLEA que não estão mais ligados aos precursores, coordena a superfície das partículas formadas, revestindo os PQs. Isto ajuda a evitar o rápido crescimento e estabiliza o coloide.

Conforme ilustrado na Figura 14, os nanocristais crescem com o tempo de reação, e para se obter diferentes amostras com tamanhos diferentes foi necessário retirar alíquotas em intervalos de tempo frequentes. Rapidamente, foram vertidas em um recipiente contendo aproximadamente 30 mL de Álcool Etílico Absoluto na temperatura de aproximadamente 5°C, para cessar o crescimento. Depois de coletadas as amostras, estas foram lavadas três vezes em uma Ultracentrífuga em uma rotação de 10.000 RPM durante 10 minutos, a primeira lavagem com Álcool Etílico Absoluto, segunda com 50% de Acetona e 50% de Álcool, e na última etapa somente Álcool. Após este processo os pontos quânticos foram dispersos em Tolueno, prontos para a caracterização de espectroscopia UV-VIS.

5.2.2 Cálculo do Tamanho e Obtenção da Concentração

Para muitas das aplicações é importante determinar a concentração real ou a média dos nanocristais em solução. Devido à dificuldade de obter a concentração após a lavagem do material, foi necessário a utilização de métodos matemáticos. Caso o coeficiente de extinção seja conhecido é relativamente fácil obter a concentração dos nanocristais através do espectro de absorção, sendo este método muitas vezes o mais prático e conveniente.

Assim o primeiro passo para a obtenção do coeficiente de extinção foi obter o diâmetro do nanocristal de CdSe através da expressão desenvolvida por (W. WILLIAM et al., 2003):

$$D = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda_{1s} Abs^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda_{1s} Abs^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda_{1s} Abs^2 + (0,4277) \lambda_{1s} Abs + (41,57) \quad (3)$$

Nesta expressão, D (nm) é o tamanho médio das nanopartículas e $\lambda_{1s} Abs$ (nm) é o comprimento de onda do primeiro pico de absorção excitônico.

Com o diâmetro D (nm) obtido, pode-se obter o coeficiente de extinção (ε) para os pontos quânticos de CdSe, por meio da expressão abaixo, visando posteriormente a obtenção da concentração dos nanocristais em solução (W. WILLIAM et al., 2003):

$$\varepsilon = 1600E\Delta(D)^3 \quad (4)$$

E finalmente para obter a concentração do material foi utilizado a Lei de Lambert – Beer.

$$A = \varepsilon.C.L \quad (5)$$

Na qual A é absorvância do primeiro pico excitônico, (ε) é o coeficiente de extinção molar do material, L é o comprimento do caminho óptico da cubeta, fixado como 1 cm, e C é a concentração molar (mol/L) dos nanocristais.

5.2.3 Troca de Ligantes

A metodologia do procedimento de troca de ligante foi baseado no trabalho de (BAKER; KAMAT, 2010), no qual consistiu simplesmente misturar os PQs de CdSe com o MPA. Para isso, o ligante foi diluído até obter a concentração de $1 \mu M$. Em uma cubeta de 4 mL contendo 2,5 mL de CdSe, foi adicionado um volume crescente de MPA utilizando a micropipeta de: $50 \mu L$, $100 \mu L$, $200 \mu L$, $300 \mu L$, $400 \mu L$, $500 \mu L$, $600 \mu L$, $700 \mu L$, $800 \mu L$, $900 \mu L$, $1000 \mu L$, $1100 \mu L$, $1300 \mu L$, $1500 \mu L$.

A cada volume adicionado à solução de PQ, foi realizado a agitação da solução com a placa agitadora, em uma velocidade moderada, por aproximadamente 30 segundos. Então, após 20 segundos foi feita uma medida óptica instantânea, utilizando a espectroscopia de fotoluminescência e de absorção no UV-Vis.

5.3 CARACTERIZAÇÕES

5.3.1 Espectroscopia de Absorção Óptica Molecular no UV-Vis

Quando uma radiação passa através de um sólido, líquido ou gás, certas frequências podem ser seletivamente removidas pela absorção, um processo no qual a energia eletromagnética é transferida para os átomos, íons ou moléculas que compõem uma amostra. Absorção promove os elétrons que estão estáveis para um estado de excitação, e para que haja a absorção, a energia de excitação do fóton deve ser exatamente igual a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Pelo fato destas energias serem diferentemente únicas para cada material, um estudo de frequência de radiação absorvida permite a caracterização dos componentes de uma amostra.

Para fazer a medida de absorção, foi necessário criar um sistema, Figura 15, de forma a agitar a solução contendo os PQs com MPA e obter os dados ópticos de maneira rápida. Assim, foi utilizado uma fonte de luz branca, com amplo espectro de comprimentos de ondas, lentes para direcionar o feixe de luz na amostra e um espectrofotômetro para obter a porcentagem de transmitância da amostra e uma placa agitadora, para mistura do ligante com os PQs.

A construção da curva de absorção por comprimento de onda vem através do cálculo entre a luz de referência (I_0) e a luz transmitida pela amostra (I_t), conforme a Equação 4.

$$\%T = 100x \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (6)$$

Experimentalmente, a medida realizada é de transmitância, e a absorbância é obtida através do cálculo desse logaritmo da Equação 4.

$$Abs = - \log_{10} T \quad (7)$$

As medidas de absorção foram realizadas no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano) na UTFPR- LONDRINA, com

uma varredura espectral entre 200 nm e 1000 nm e uma velocidade de varredura de 1 nm.

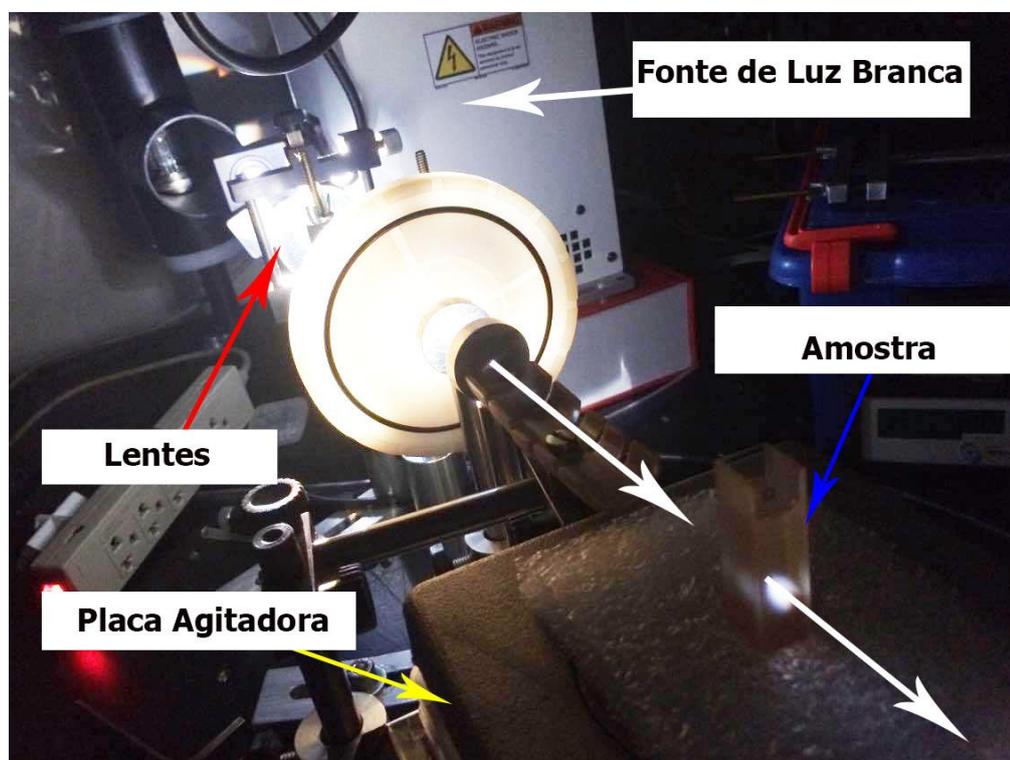


Figura 15 – Sistema utilizado para agitação da solução e medição da absorvância do material.

Fonte: Autoria Própria

Esta técnica tem como objetivo identificar a curva característica do seleneto de cádmio, e analisar o deslocamento espectral com a funcionalização dos PQs. Além disso, as curvas foram utilizadas para o cálculo empírico do tamanho médio das nanopartículas, Equação 3.

5.3.2 Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência consiste na excitação da amostra por meio de um *laser*, com uma angulação de aproximadamente 45°. A luz provida pelo *laser* é modulada através de lentes que diminuem a transmitância. Ao encontrar a amostra, parte da luz reflete e outra parte é absorvida pela amostra, a parte absorvida pode fornecer uma energia maior que a energia de *gap*, energia suficiente para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. Após um intervalo de tempo bastante curto, ocorre a recombinação do

elétron com buraco através da perda do excesso de energia correspondente a energia do *gap* do semiconductor, emitindo uma radiação na forma de luz que é focalizada por lentes que a direcionam para entrada de um espectrofotômetro, que fará a detecção da emissão da amostra em função do comprimento de onda (ZELAYA, 2015). Figura 16 ilustra o sistema utilizado neste trabalho. Lembrando, que assim como na espectroscopia de absorção os dados da funcionalização foram obtidos de maneira imediata.

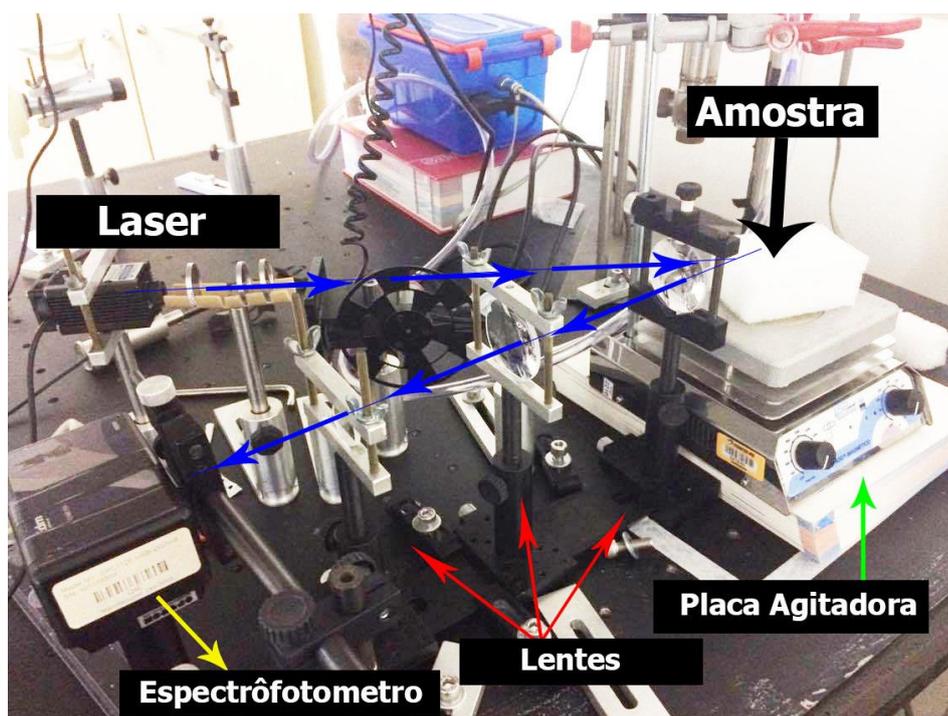


Figura 16 - Representação esquemática do sistema de fotoluminescência.

Fonte: Adaptado de ZELAYA (2015).

Esta técnica tem como objetivo a caracterização de fotoluminescência dos PQs antes e depois da funcionalização, além de visualizar o efeito da concentração dos ligantes sobre a fotoluminescência. A técnica também foi realizada no Laboratório do DFMNano da UTFPR – Londrina.

5.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta versátil aplicada às determinações qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos.

Esta técnica trabalha uma faixa espectral, que se divide em três regiões: Infravermelho Próximo (0,75 até 2,5 μm), Infravermelho médio (2,5 a 14,9 μm) e a região de infravermelho distante (15 até 1000 μm) (SKOOG et.al, 2007).

Com essa caracterização foi possível observar as principais características dos grupos moleculares do ligantes de superfície MPA, através dos espectros comparados do ligante e dos PQs modificados. De modo a comprovar a troca de ligantes.

O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Parkin Elmer do modelo Spectrum Two, pelo método de transmitância, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da UTFPR – Londrina.

6 RESULTADO E DISCUSSÕES

6.1 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE CdSe.

Seguindo a metodologia de síntese de pontos quânticos coloidais de CdSe, utilizando a rota organometálica, propostas por (NORDELL et.al, 2005) e (HARADA, 2011), foram obtidas quatro amostras distintas. A síntese apresentada na Figura 17, foi destinada obtenção de uma única amostra, (PQ0). Essa síntese teve como objetivo o estudo da funcionalização com o ligante de superfície. Uma outra síntese com a qual foram obtidas três alíquotas de tamanhos distintos, amostras (PQ1, PQ2 e PQ3) também foi realizada, sendo o objetivo do estudo a relação das propriedades ópticas com o tamanho dos PQs. Entretanto, para amostras de tamanhos diferentes, também foi realizada uma funcionalização para o estudo do efeito da razão de átomos na superfície por volume com a modificação superficial.

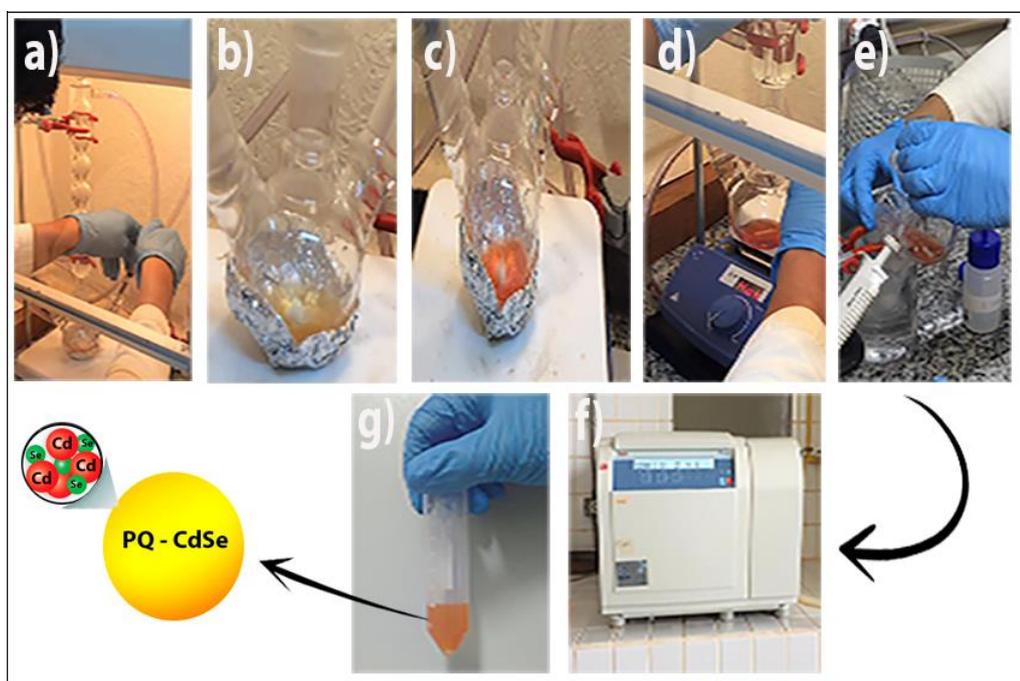


Figura 17 - Processo de Síntese realizado – a) Solução de TOP-Se é injetada; b) Mudança de cor instantânea; c) A solução passa a ter uma coloração Laranja; d) Retirada do balão contendo a solução de nanocristais; e) Solução é vertida em um recipiente contendo álcool etílico absoluto à 5°C; f) Lavagem por meio da Ultracentrifuga; g) Solução obtida após lavagem dispersada em Tolueno.

Na Figura 17, é ilustrado todo o processo de obtenção da amostra PQ0. Conforme descrito na metodologia deste trabalho. Porém, diferentemente da síntese das amostras, PQ1, PQ2 e PQ3, que são retirados conforme a mudança de cor da solução, Figura 17b até Figura 17d. A amostra PQ0 consistiu em toda solução obtida, Figura 17d. Sendo posteriormente feito a lavagem, Figura 17f, e dispersa em tolueno, Figura 17g.

6.2 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS PARA AMOSTRA PQ0 DE CdSe.

Um dos métodos simples e eficazes para caracterizar a formação destas nanopartículas é através da espectroscopia de absorção UV-VIS. A figura 18, ilustra a curva do espectro da amostra PQ0.

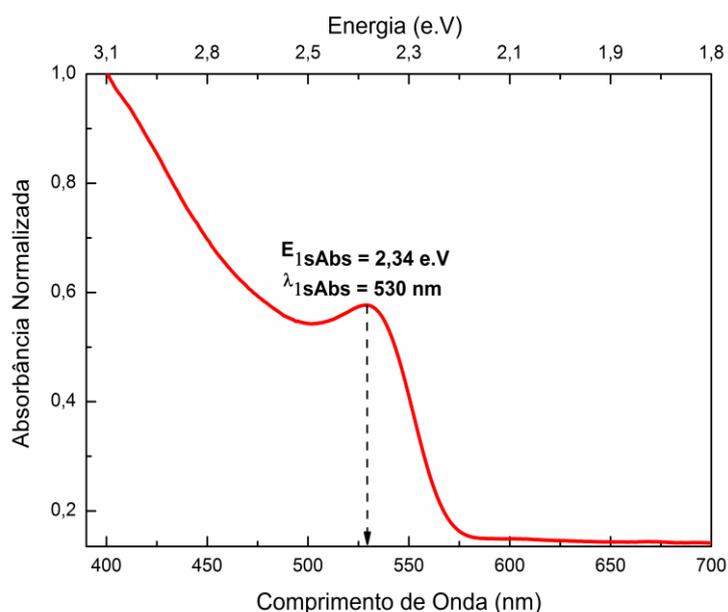


Figura 18 - Espectro de Absorção de PQ0 no UV-Vis.

Fonte: Autorial Própria

Na Figura acima nota-se um pico de absorção máxima em torno de $E_{1sABS} = 2,34$ e.V ou $\lambda_{1sABS} = 530$ nm, este representa o primeiro pico excitônico de energia do PQ. Sendo está curva obtida coincidente com a literatura, conforme (BULLEN; MULVANEY, 2004; HARADA, 2011; NORDELL et. al, 2005).

Outra técnica utilizada para a caracterização óptica do PQ é a espectroscopia de fotoluminescência, Figura 19. Por meio do espectro de emissão pode-se retirar algumas informações como primeiro pico excitônico de emissão, em $E_{1sEmis} = 2,27$ e.V ou $\lambda_{1sEmis} = 546$ nm e a largura à meia altura do pico, referida como FWHM (do inglês *full width at half maximum*), igual a 44 nm.

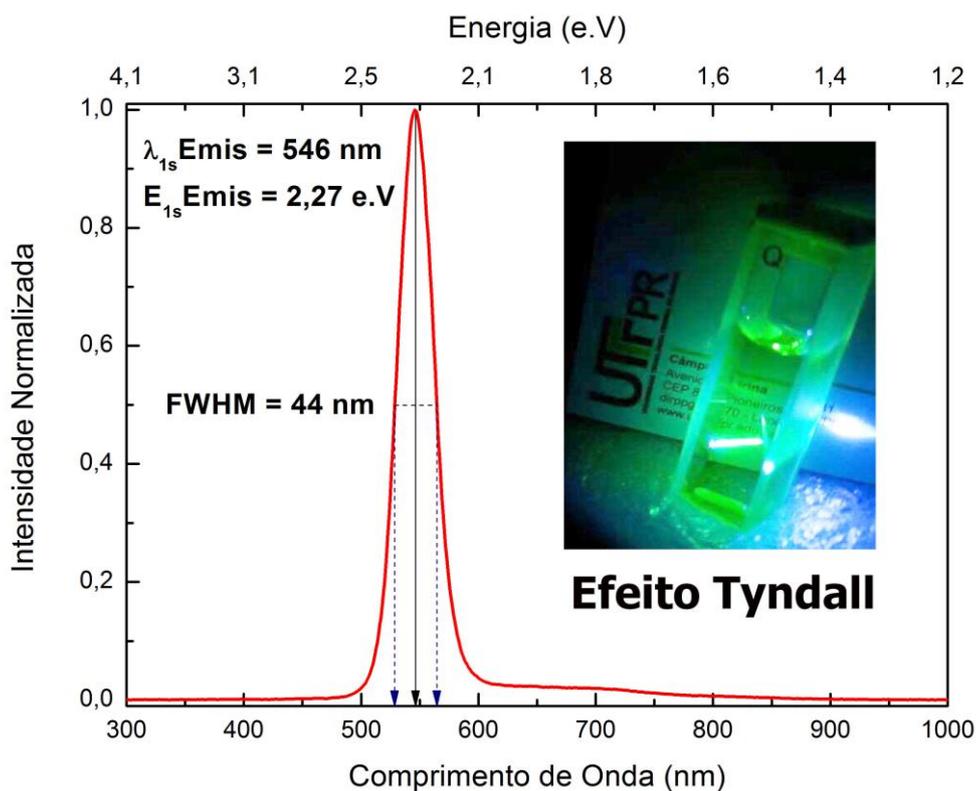


Figura 19 - Espectro de Fotoluminescência e Efeito Tyndall

Fonte: Autoria Própria

Ao realizar a técnica de fotoluminescência foi identificado o Efeito Tyndall, fenômeno óptico no qual é possível visualizar a trajetória do *laser* atravessando a solução. Este somente ocorre em dispersões coloidais (TSUZUKI, 2010). Portanto, de forma indireta pode-se inferir que o material obtido neste trabalho pela rota organometálica possui dimensões nanométricas.

Para obtenção do tamanho médio das nanopartículas foi utilizado a equação 3, na qual utiliza o valor de comprimento de onda do primeiro pico excitônico do espectro de absorção λ_{1sABS} .

$$D = (1,6122 \times 10^{-9}) \cdot (530)^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \cdot (530)^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \cdot (530)^2 + (0,4277) \cdot (530) + (41,57)$$

$$\therefore D \cong 2,7 \text{ nm}$$

Obtido o diâmetro médio das nanopartículas de CdSe, é possível obter o coeficiente de extinção molar (ϵ) do material e conseqüentemente a concentração média dos nanocristais em solução (C). Utilizando as Equações 4 e 5, obteve-se os

valores do coeficiente de extinção (ϵ) = 81150 M/L, e da concentração, (C) = 7,10 μ M.

Em função do desenvolvimento de novas sínteses no grupo de pesquisa DFMNano da UTFPR – Londrina, foi desenvolvido um *software* para otimizar o cálculo do diâmetro e concentração do material, utilizando os cálculos descritos anteriormente. Além do CdSe, foram incluídos outros materiais como CdS e CdTe.

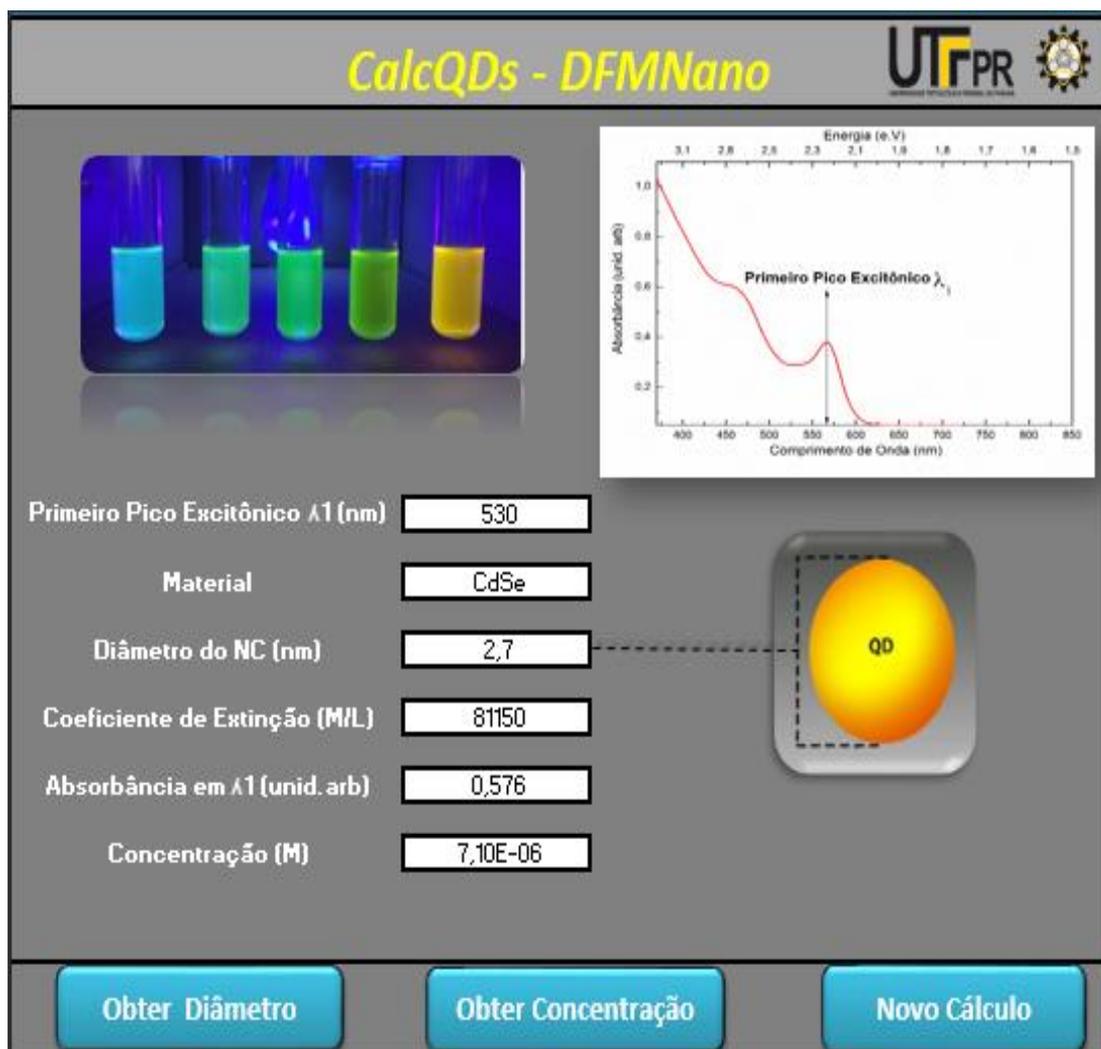


Figura 20 - Programa para otimizar o cálculo do diâmetro médio e concentração dos nanocristais.

Fonte: Autoria Própria.

Assim, na Tabela 2 foram reunidos os dados obtidos por meio das caracterizações ópticas, como: primeiro pico de absorção e emissão, FWHM do espectro de fotoluminescência, diâmetro médio dos PQs e o Deslocamento Stokes.

Tabela 2 – Relação de dados obtidos por meio das caracterizações ópticas.

λ_{1s} ABS (nm)	λ_{1s} EMis (nm)	Deslocamento Stokes (nm)	FWHM (nm)	Diâmetro (nm)	Concentração (μ M)
530	546	16	44	2,7	7,97

Fonte: Autoria Própria.

Conforme a tabela acima o Deslocamento Stokes foi de 16 nm, valor relativamente baixo, sendo está medida definida como a diferença entre o comprimento de onda máximo de fotoluminescência e o comprimento de onda máximo de absorção, de modo que sua redução está relacionado intimamente com o aumento dos valor de rendimento quântico (VALE et al., 2015). Já a FWHM está relacionada com a distribuição de tamanho dos PQs, quanto maior for a FWHM maior será a polidispersão, neste caso o valor obtido de 44 nm para o material sintetizado indica uma distribuição estreita de tamanhos médios de nanopartículas em torno de 2,7 nm.

6.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS PARA AS AMOSTRAS PQ1, PQ2 E PQ3 DE CdSe

Assim como a síntese da amostra PQ0, foram realizadas as caracterizações ópticas de absorção e fotoluminescência para as três amostras de tamanhos distintos, PQ1, PQ2 e PQ3. Lembrando que estas amostras foram retiradas de uma mesma síntese, porém com diferentes intervalos de tempo. A Figura 21, ilustra o espectro de absorção óptica no UV-Vis.

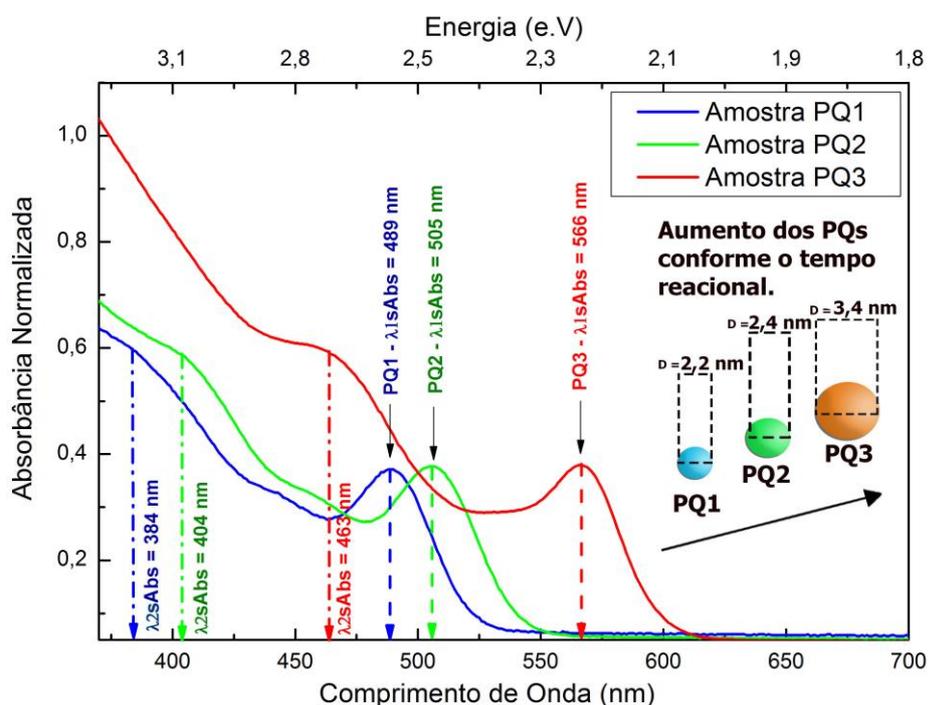


Figura 21 - Espectro de Absorção Óptica de três PQs de tamanhos distintos.

Fonte: Autoria Própria.

As três curvas que aparecem no gráfico acima são devido a absorção óptica (AO) das alíquotas de nanocristais obtidas em tempos distintos. A AO da primeira alíquota é representada na cor azul, segunda alíquota em verde e a terceira alíquota na cor vermelha. Em cada uma das curvas, observa-se dois picos pronunciáveis que são originados das transições do primeiro λ_{1s} ABS estado fundamental e do segundo estado excitado do nanocristal λ_{2s} ABS. Sendo os valores de λ_{1s} ABS utilizado no *software CalQDs – DFMNano*, desenvolvido neste trabalho, para obter o tamanho médio das nanopartículas e suas concentrações, dispostos na Tabela 3. Outra observação importante é o deslocamento dos picos de AO acima descritos para

maiores comprimentos de onda, com o passar do tempo de retirada da alíquota. Este fenômeno está associado tanto com o aumento do tamanho do nanocrystal com tempo de reação química, conforme ilustrado na Figura 8 – Modelo de LaMer, como o enfraquecimento do efeito de confinamento quântico.

Na Figura 22, é ilustrado os espectros de fotoluminescência com a intensidade normalizada dos três PQs de CdSe e também um esquema para identificação das bandas de armadilhas (BA).

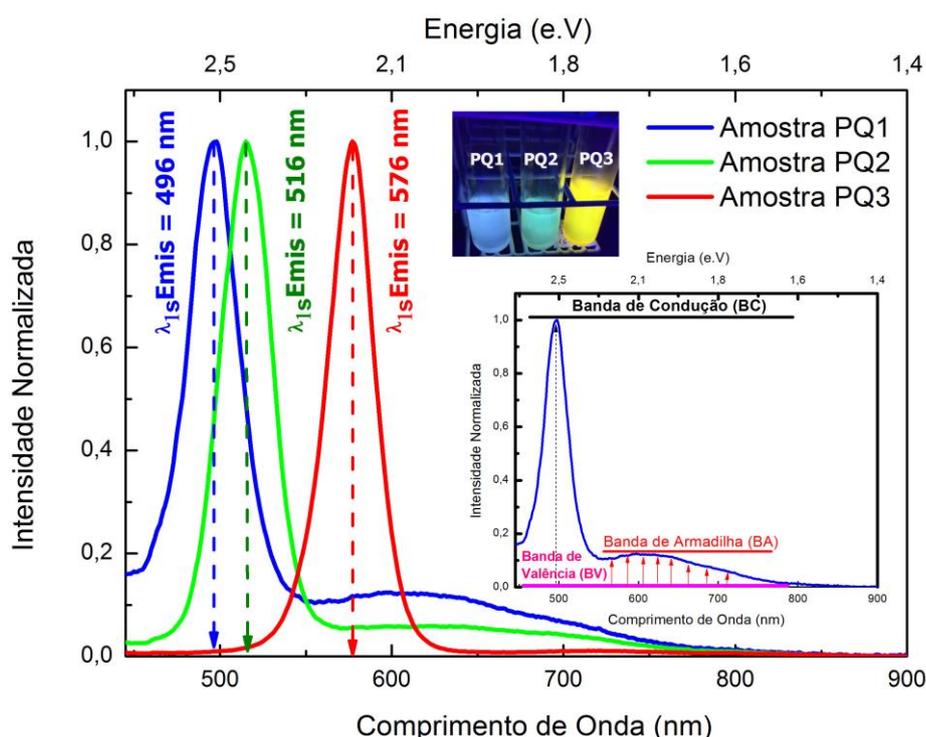


Figura 22 - Espectro de Fotoluminescência de PQ1, PQ2 e PQ3 e ilustração de emissão dos estados de armadilha na amostra PQ1.

Fonte: Autoria Própria.

Na amostra PQ1, o primeiro pico excitônico em comprimento de onda foi de $\lambda_{15} \text{Emis} = 496 \text{ nm}$, já para amostra PQ2 $\lambda_{15} \text{Emis} = 516 \text{ nm}$ e para última alíquota retirada, amostra PQ3, o valor foi de $\lambda_{15} \text{Emis} = 576 \text{ nm}$. Nota-se que conforme a ordem de retirada das alíquotas houve um deslocamento dos picos para comprimentos de ondas maiores. Assim, como uma diminuição da energia $E_{15} \text{Emis}$ das amostras PQ3 e PQ2 em relação a PQ1. Conforme já discutido neste trabalho, devido ao aumento do tamanho dos PQs.

Outro fato interessante é o surgimento de uma segunda banda, além da banda de condução (BC), nos espectros da amostra PQ1 e na amostra PQ2, que segundo

(VALE et al., 2015) está relacionado à estados de armadilha. Para melhor entendimento foi feito um esquema na Figura 22, para identificar as bandas de condução, valência e de armadilha no espectro da amostra PQ1.

Como já fundamentado na literatura, no fenômeno de fotoluminescência o elétron presente na banda de valência é excitado para a banda de condução (por meio de uma excitação óptica, no caso em particular por um laser) após a absorção de um fóton, deixando um buraco na banda de valência. Assim forma-se o par elétron-buraco, denominado éxciton. Após certo intervalo de tempo o elétron no estado excitado tende a se recombinar com o buraco na banda de valência emitindo um fóton. Este processo caracteriza-se como uma recombinação radiativa.

Porém, também pode haver uma alta densidade de estados de armadilha que podem aprisionar os portadores de carga, liberando energia em processos não radiativos. Assim, esta banda de armadilha BA, aparece em maiores comprimentos de onda em relação à BC devido à perda de energia. Além disso, apresenta uma grande largura de banda, caracterizando uma larga distribuição de estados emissores, atribuída a um sistema polidisperso.

Também nota-se, que na amostra PQ1 até PQ3 ocorre uma diminuição da banda de armadilha até não ser mais evidente em PQ3. Isso, pode ser explicado conforme o esquema da Figura 23.

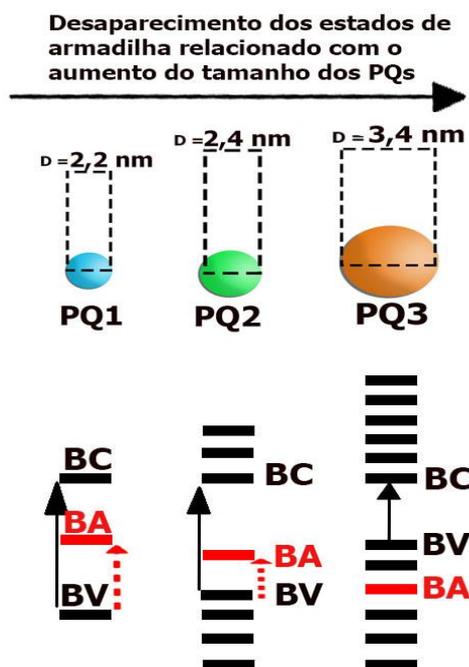


Figura 23 - Esquema do desaparecimento de estados de armadilha.

Fonte: Adaptado de VALE et al. (2015).

Na Figura 23, observa-se que a banda de armadilha para amostra PQ1 está entre BV e BC. Conforme há um aumento da nanopartícula a distância entre a banda de condução e de valência diminuem. De modo, que em PQ3, BA é encontrada em níveis de energia menores que o nível de energia mais alto da banda de valência, desaparecendo do espectro, conforme demonstrada no espectro de fotoluminescência da amostra PQ3, Figura 22.

As informações obtidas através das caracterização óptica das três amostras foram dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados Nanopartículas de Tamanhos Distintos

PQs	$\lambda_{1s} \text{ABS}$ (nm)	$\lambda_{1s} \text{EMis}$ (nm)	Deslocamento Stokes (nm)	FWHM (nm)	Diâmetro (nm)	Concentração (μM)
PQ1	489	496	7	38	2,2	4,74
PQ2	505	516	11	34	2,4	9,73
PQ3	566	576	10	32	3,4	3,81

Fonte: Autoria Própria.

6.4 FUNCIONALIZAÇÃO

6.4.1 Caracterizações Ópticas para a funcionalização da amostra PQ0 com MPA.

A adição de MPA na concentração de $1 \mu\text{M}$, variando o volume de 50 até $1500 \mu\text{L}$ na solução de tolueno contendo os PQs de CdSe causou significativas mudanças tanto no espectro de absorção óptica como no de fotoluminescência.

A Figura 24, ilustra o comportamento do espectro de absorção óptica da amostra de PQs de CdSe em função do aumento do volume de ligante MPA. Para melhor esclarecimento do comportamento, foi realizado uma normalização no primeiro pico excitônico de absorção $\lambda_{1s}\text{ABS} = 530 \text{ nm}$.

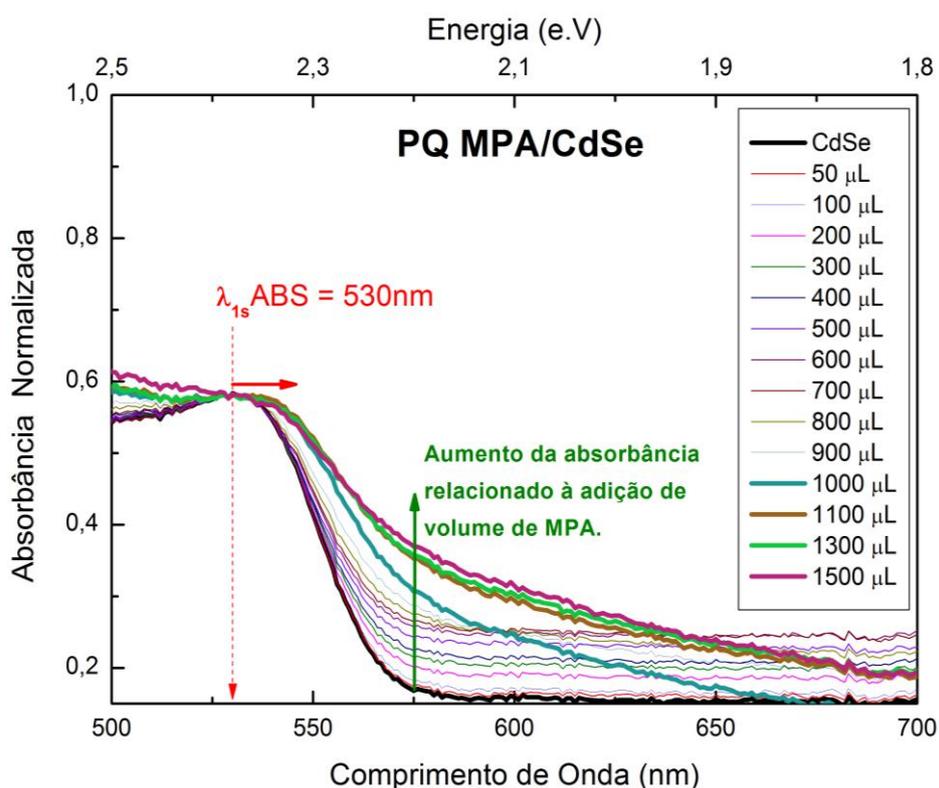


Figura 24 - Espectro de absorção óptica do PQ/MPA.

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 24, é possível visualizar um deslocamento vertical da linha base da curva característica do ponto quântico com o aumento do volume de ligante, conforme a indicação da seta verde. Este comportamento foi constante de $50 \mu\text{L}$ até $900 \mu\text{L}$. Porém, no volume de $1000 \mu\text{L}$ existe uma mudança do comportamento da curva com uma inclinação da linha base. Com a adição de $1100 \mu\text{L}$ a curva apresentou o mesmo comportamento do volume anterior, contudo o aumento da absorção foi contínuo até $1500 \mu\text{L}$ de ligante. Além destes deslocamentos, também é observado um pequeno deslocamento para a região do visível do primeiro pico excitônico de absorção em função do volume de MPA adicionado, indicado pela seta vermelha, evidenciando interações de superfície entre o MPA e PQs de CdSe, conforme visto em (BAKER; KAMAT, 2010).

Já para os espectros de emissão registrados na Figura 23 e Figura 24 são exibidas duas características decorrentes da mistura de MPA com a amostra PQ0 de CdSe: (i) diminuição do pico de emissão e (ii) aparecimento de dois picos de emissão excitônico de armadilha na região entre 600-900 nm.

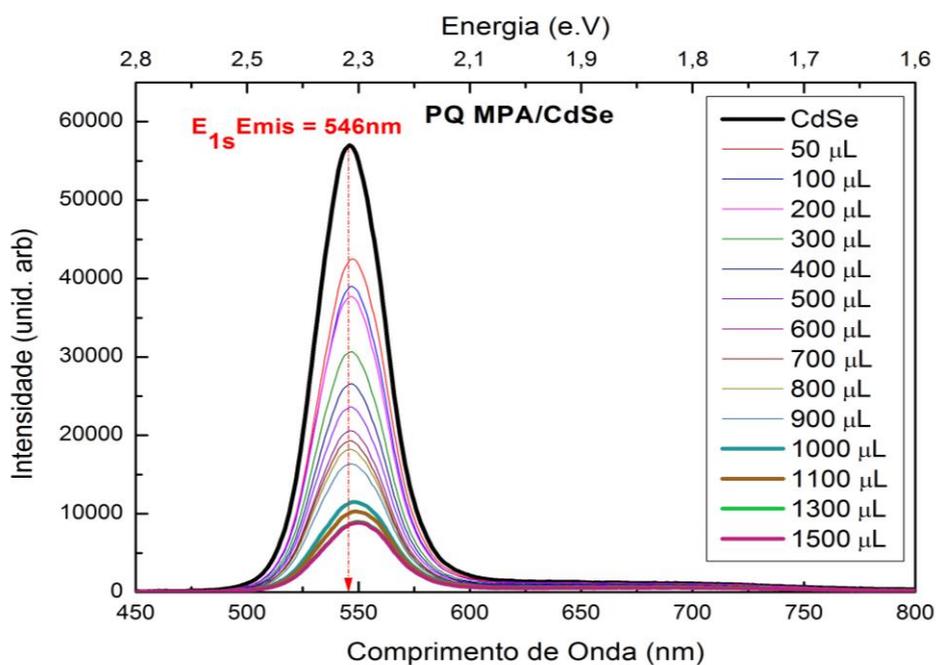


Figura 25 - Espectro de fotoluminescência em função do volume de MPA.

Fonte: Autoria Própria.

Nota-se, que com o aumento de volume de ligante MPA adicionado aos PQs de CdSe, há uma queda progressiva no pico de fotoluminescência. Isto é causado segundo a literatura, (BAKER; KAMAT, 2010) e (HINES; KAMAT, 2013), em função da fixação da molécula de MPA na superfície do PQ, na qual atua como um coletor de buracos, e também pelo processo de troca de ligantes, que pode provocar a formação de vacâncias de selênio, aumentando assim estados de armadilhas nos PQs.

Com o objetivo de melhor visualização dos fenômenos ocorridos na banda de armadilhas com a adição de MPA, utilizou-se do mesmo espectro obtido na Figura 25. Porém, foi realizado uma normalização no primeiro pico excitônico de emissão $E = 546\text{nm}$, analisando somente na região da banda de armadilha entre 600-900nm, gerando assim a Figura 26.

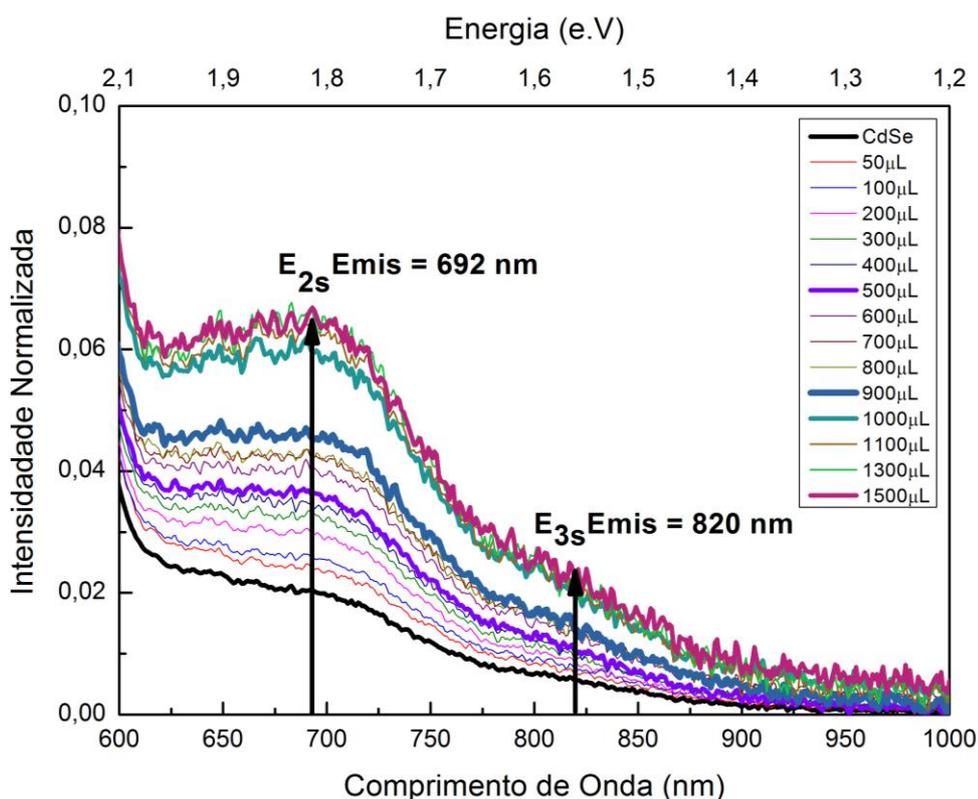


Figura 26 - Região de formação de armadilha com aumento do volume de MPA.

Fonte: Autoria Própria.

Observa-se que com o aumento do volume do ligante, começa a ocorrer um aumento na intensidade de emissão e o aparecimento de dois picos característicos na banda de armadilha, um em 692 nm e o outro em 820 nm. Portanto, conforme há

um aumento no volume de MPA, maior é a introdução de armadilhas no sistema eletrônico do PQ. Sendo a emissão dos estados eletrônicos de armadilhas $E_{2s}Emis$ e $E_{3s}Emis$, concorrente com emissão da transição excitônica $E_{1s}Emis$.

6.4.2 Caracterização Óptica de fotoluminescência para a funcionalização das amostras PQ1 e PQ2 com MPA.

Sabe-se que a razão de átomos na superfície pelo volume está intimamente ligada com a quantidade de estados de armadilha, quanto menor o PQ maior será o grau de armadilhas, conforme já discutido na Figura 23. Assim, no espectro de fotoluminescência da Figura 27, a amostra PQ1 (496 nm) possui uma banda de estados de armadilha superior a amostra PQ2 (516 nm). Contudo, a partir do momento que ocorre a adição de MPA na amostra PQ2, começa a ocorrer a introdução de estados de armadilhas no sistema do PQ. Entre $100\mu L$ e $400\mu L$ de MPA não é visível o aumento da intensidade, mas ao atingir $500\mu L$ ocorre um aumento abrupto da intensidade, conforme ilustrado pela seta laranja, de modo a ser superior a emissão dos estados de armadilha de PQ1, este crescimento é progressivo com a adição de $800\mu L$, indicado pela seta vermelha.

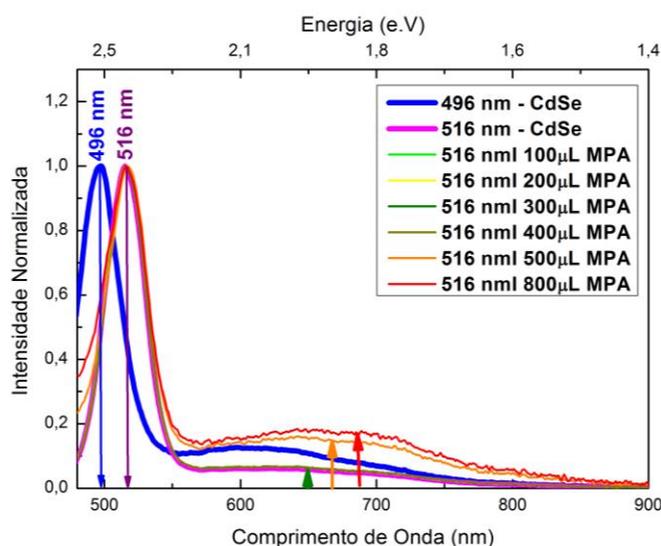


Figura 27 - Espectro de Fotoluminescência de PQ1, PQ2 e PQ2/MPA.

Fonte: Autoria Própria.

6.4.3 Caracterização por Infravermelho para a Funcionalização da amostra PQ0.

Na Figura 28 são apresentados os espectros de infravermelho dos pontos quânticos de CdSe da amostra PQ0 (na cor preto), do ligante MPA (em vermelho) e da mistura entre o CdSe/MPA (na cor azul). Na Tabela 4 são apresentadas algumas vibrações características dos principais grupos do ligante estudado.

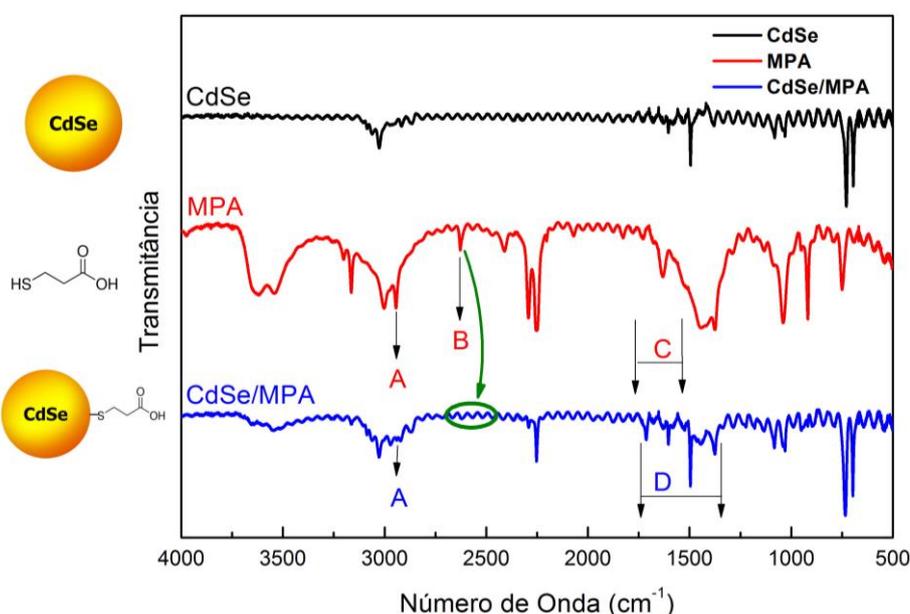


Figura 28 - Espectros obtidos pela técnica de espectroscopia vibracional molecular de Infravermelho.

Fonte: Autoria Própria.

Observa-se no espectro de CdSe/MPA, a repetição da banda A do espectro de MPA, relacionado ao grupo molecular C-H(CH₂). Já para a banda B o mesmo não ocorre, como ilustrado pela seta verde, sendo está relacionado com a deformação axial (ν) de S-H. Este desaparecimento está associado com a fixação da molécula na superfície do PQ, ou seja, o átomo de enxofre (S) realizou uma ligação coordenada ao átomo de cádmio (Cd), evidenciando que houve a troca de ligantes na superfície, conforme visto por (VALE et al., 2015).

No espectro do ligante MPA na região denominada de C entre 1720 - 1706 cm⁻¹ é uma região relacionado a banda de vibrações de deformação axial C=O de

ácidos carboxílicos, essas bandas não são tão evidentes no espectro dos pontos quânticos CdSe/MPA. Contudo, é observado na região entre 1650 - 1400 cm^{-1} relacionados a ν_{as} e ν_{s} características do ânion carboxilato (COO^-). Estas bandas ocorrem devido à desprotonação do grupo carboxílico da molécula de ligante.

Tabela 4 - Principais vibrações características dos grupos moleculares dos ligantes de superfície no espectro infravermelho.

Vibração	Posição (cm^{-1})	Símbolo
ν_{as} C-H (CH_2)	2926	A
ν S-H	2600 - 2550	B
ν C=O (Ác. Carboxílico)	1720 - 1706	C
ν_{as} C=O (Carboxilato e ν_{s} C=O (Carboxilato)	1650 - 1400	D

ν = vibrações de deformação axial; s = simétrico; as = assimétrico.

Fonte: Adaptado de VALE et al. (2015).

6.5 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS PQs DE CdSe FUNCIONALIZADOS COM MPA PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

Através das caracterizações ópticas realizadas nas amostras de PQs funcionalizados, observou-se que o MPA possui a capacidade de diminuir a intensidade de fotoluminescência do PQ, devido a introdução de estados de armadilhas e por ser um coletor de buracos. Para melhor compreensão da aplicação do PQ/MPA foi feito um esquema de uma arquitetura comum utilizada em dispositivos fotovoltaicos e seu processo de transferência de carga entre o PQ, MPA e o dióxido de titânio (TiO_2).

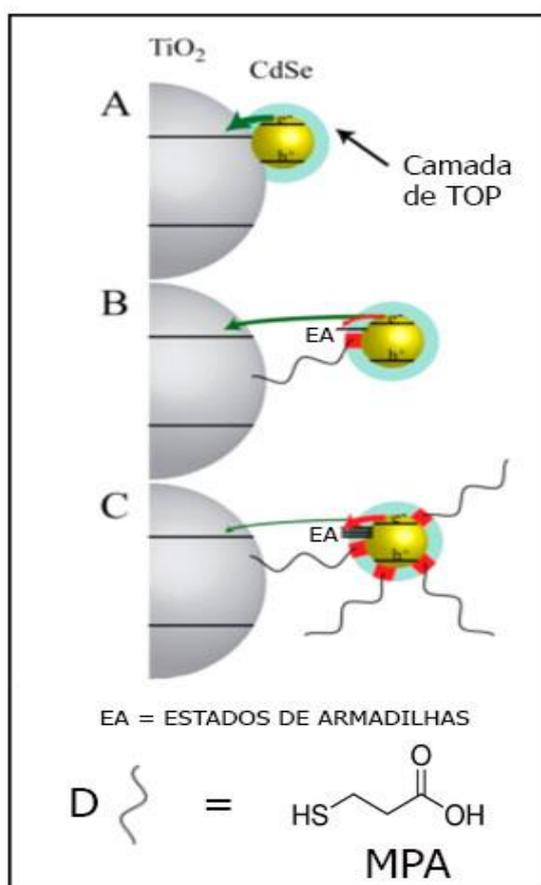


Figura 29 – Esquema de transferência de carga: A) PQ sem modificação, B) PQ com uma pequena modificação na superfície, C) Superfície do PQ com um grande número de ligantes na superfície, criando vários estados de armadilha e D) Representação da molécula de MPA.

Fonte: Adaptado de BAKER; KAMAT (2010).

Na Figura 29-A, é ilustrado o ponto quântico de CdSe, recoberto pela camada de TOP, surfactante utilizado para o controle de tamanho do nanocristal, realizando uma transferência de elétron para o TiO_2 . Em seguida, na Figura 29-B, uma molécula de MPA é fixada à superfície do PQ, através da troca de ligante com o TOP. A partir desta interação é criado um estado de armadilha. Assim, o elétron possui a probabilidade de ser transferido diretamente para o TiO_2 , como ser transferido para o estado de armadilha.

Porém, o MPA tem a capacidade de agir como uma “ponte”, entre à superfície do PQ e a superfície do TiO_2 . Devido à interação do grupo carboxílico com a superfície do TiO_2 . Garantindo transferências eletrônicas mais eficientes. Portanto, para um maior número de moléculas recobrimo o PQ, maior será a probabilidade de o elétron ser transferido diretamente à um estado de armadilha e posteriormente ser direcionado ao TiO_2 , Figura 29-C.

7 CONCLUSÃO

Conclui-se, que este trabalho atingiu os objetivos propostos de forma satisfatória. Por meio da metodologia proposta de síntese, foram obtidos pontos quânticos coloidais de CdSe de tamanhos distintos. Evidenciados através das técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e absorção no UV-Vis. Bem como, pelo aparecimento do Efeito Tyndall, afirmando a obtenção de uma dispersão coloidal.

O desenvolvimento do *software CalcQDS – DFMNano*, contribuiu de maneira significativa para a rápida obtenção do tamanho médio das nanopartículas e da concentração do material, dados importantes para aplicações posteriores.

A modificação na superfície dos PQs por meio do ligante de superfície Ácido 3 – Mercaptoprôpionico (MPA), foi realizada de maneira eficiente. A adição do ligante à solução de CdSe, causou uma queda progressiva no pico excitônico de emissão, em função do MPA ser um coletor de buraco e pelo processo de troca de ligantes provocar a formação de vacâncias de selênio, de modo a intensificar emissões dos estados de armadilha. Além disso, foi notado o deslocamento do pico excitônico de absorção evidenciando interações de superfície entre o MPA e os PQs. E para complementar o estudo da funcionalização, não foi observado a banda do grupo tiol (-SH) no espectro de vibração molecular no infravermelho para a amostra PQ0/MPA, devido a coordenação entre o átomo de enxofre e o cádmio.

Outro resultado interessante foi análise da dependência de tamanho com o grau de estados de armadilhas. Assim, como a possibilidade de introdução de um maior número de estados com a funcionalização, ou seja, de maneira controlada. Possibilitando o ajuste de emissão do PQ.

Por fim, com a análise de todos resultados obtidos foi possível inferir que os PQs modificados com o ligante MPA, são materiais bastante promissores para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, em função de uma maior viabilidade de transferência de carga entre os materiais semicondutores.

REFERÊNCIAS

BAKER, D. R.; KAMAT, P. V. Tuning the emission of CdSe quantum dots by controlled trap enhancement. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 11272–11276, 2010.

BERNARDES, L. M. C. **Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos**. Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.

BULLEN, C.; MULVANEY, P. Nucleation and growth kinetics of CdSe nanocrystals in octadecene. **Nano Letters**, v. 4, n. 12, p. 2303–2307, 2004.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2007.

CARVALHO, M. . **Semicondutores Nanocristalinos Coloidais de CdTE e CdTe/CdS: Síntese Química Promovida pela Hidrazina à Temperatura Ambiente**. [s.l.] Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.

CHAVES, C. R. Síntese , Silanização e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe / CdS e CdS / Cd (OH)₂ Para Aplicações em Sistemas Biológicos. p. 153, 2011.

GESZKE-MORITZ, M.; MORITZ, M. Quantum dots as versatile probes in medical sciences: Synthesis, modification and properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 3, p. 1008–1021, 2013.

HARADA, S. **Design and Characterization of a Process for Bulk Synthesis of Cadmium Selenide Quantum Dots**. California Polytechnic State University 2011.

HE, R.; TSUZUKI, T. Room Temperature Synthesis of ZnO Quantum Dots by Polyol Methods. v. 2, 2010.

HINES, D. A.; KAMAT, P. V. Quantum Dot Surface Chemistry: Ligand Effects and Electron Transfer Reactions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 27, p. 14418–14426, 2013.

LOPES MOREIRA, W. Síntese e Estabilização de Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI. p. 96, 2005.

MURRAY, C. B.; NOMS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, n. 4, p. 8706–8715, 1993.

NEVES, A. Á. R. **Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2002.

NORDELL, K. J.; BOATMAN, E. M.; LISENSKY, G. C. A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals. **Journal of Chemical Education**, v. 82, n. 11, p. 1697, 2005.

SILVA, A. C. A. **Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

SILVA, F. O. et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.

SKOOG, DOUGLAS A; HOLLER, F.JAMES; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. v. 6, 2007.

SPERLING, R. A; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 2010.

SUN, Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. **Chemical Society Reviews**, p. 2497–2511, 2013.

TEIXEIRA, M. G. Síntese , caracterização e aplicação em fotocatalise de pontos quânticos de ZnS. 2015.

VALE, B. R. C. et al. Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 22–29, 2015.

W. WILLIAM, Y. et al. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. v. 125, p. 2854–2860, 2003.

WOEHRLE, G. H.; BROWN, L. O.; HUTCHISON, J. E. Thiol-functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: Scope and mechanism of ligand exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 7, p. 2172–2183, 2005.

WUISTER, S. F.; DE MELLO DONEGÁ, C.; MEIJERINK, A. Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum dots. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 45, p. 17393–17397, 2004.

ZELAYA, V. R. M. Estudo de pontos quânticos coloidais de CdSe para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. p. 121, 2015.