

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JOÃO PAULO ALMIRÃO DE JESUS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS  
NÚCLEO/CASCA DE CdSe/CdS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

JOÃO PAULO ALMIRÃO DE JESUS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS  
NÚCLEO/CASCA DE CdSe/CdS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento Acadêmico  
de Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná – UTFPR, câmpus  
Londrina, como requisito parcial para  
obtenção do título de Licenciado em  
Química

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo  
da Silva.

LONDRINA

2018



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

JOÃO PAULO ALMIRÃO DE JESUS

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS NÚCLEO/CASCA DE CdSe/CdS

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 05 de dezembro de 2018 como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química 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 aprovado.

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
(UTFPR – DAEMA)

---

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço  
(UTFPR – DAFIS)

---

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva  
(UTFPR – DAFIS)

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família que sempre me apoiou e permaneceu comigo ao longo da graduação, me dando forças para superar obstáculos e vencer desafios.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva, pelos conhecimentos passados a mim, pela orientação ao longo dos últimos anos e sempre pela amizade, paciência e dedicação.

Aos Profs. Drs. Sidney Alves Lourenço, Carlos Eduardo Cava e Felipe de Almeida La Porta, por aceitarem participar das bancas de defesa do projeto e do Trabalho de Conclusão de Curso, além das discussões construtivas que foram de grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores da UTFPR pelo ensinamento valioso.

Ao Roberto Aoki e Everton Torres pelo acompanhamento nas sínteses e pelo compartilhamento de materiais.

Aos meus colegas do laboratório e da UEL, Gabriel Rocha, Neusmar Cordeiro, Everton Torres, Roberto Aoki e Eduardo pelas discussões e sugestões de ideias que foram importantes na realização do trabalho.

À Talita e ao laboratório multiusuário A-304 da UTFPR pelo fornecimento das medidas e instrumentos.

Aos meus amigos, Raissa Pires, Michel Mendes e Renan Mariano, pelo vínculo criado ao longo do curso.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina, por fornecer toda a base e estrutura necessária para minha formação.

À CNPQ e a Fundação Araucária pelo suporte financeiro e técnico.

## RESUMO

Neste trabalho, foi proposto e realizado a síntese por rota organometálica de pontos quânticos do tipo núcleo/casca de CdSe/CdS, assim como sua caracterização óptica e eletrônica por espectroscopia UV-VIS e fotoluminescência, evidenciando a formação de uma casca de CdS ao redor do núcleo de CdSe. Além disso, foi feito um estudo das características dos pontos quânticos de CdSe e CdS, caracterizando as propriedades optoeletrônicas de cada um destes nanocristais, calculando suas energias de *gap* através do método de Tauc e da aproximação por massa efetiva. As sínteses propostas para confecção destes nanocristais foram bem sucedidas, possibilitando a obtenção de pontos quânticos de CdSe com diferentes tamanhos e emissões estreitas, além da passivação de superfície com uma casca de CdS, reduzindo as emissões causadas por estados de armadilha presentes na interface do nanocristal.

**Palavras-chave:** Pontos Quânticos. CdSe. CdSe/CdS. CdS. Núcleo/Casca.

## **ABSTRACT**

In this work, it was proposed and realized the synthesis of CdSe/CdS core/shell type quantum dots via organometallic route, as like the optical and electronic characterization by UV-VIS spectroscopy and photoluminescence, evidencing the formation of a CdS shell around CdSe nuclei. Also, it was studied the characteristics of CdSe and CdS quantum dots, characterizing the optoelectronic properties of each one of these nanocrystals, measuring its energy gaps through Tauc's method and effective mass approximation. The proposed synthesis for confection of these nanocrystal were well succeeded, obtaining CdSe quantum dots with distinct sizes and narrow emissions, beyond the surface passivation with a CdS shell, minimizing the emissions occurred by trap states in the nanocrystal's interface.

**Keywords:** Quantum Dots. CdSe. CdSe/CdS. CdS. Core/Shell.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	9
<b>3 JUSTIFICATIVA</b> .....	10
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	11
4.1 AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS MATERIAIS.....	11
4.2 OS SEMICONDUTORES E A SEMICONDUÇÃO .....	16
4.3 O CONFINAMENTO QUÂNTICO E OS PONTOS QUÂNTICOS.....	19
4.3.1 Cálculo de tamanho de pontos quânticos .....	23
4.3.2 Cálculo de energia <i>gap</i> de pontos quânticos .....	24
4.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NAS SÍNTESES DE PONTOS QUÂNTICOS .....	27
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
5.1 MATERIAIS.....	32
5.2 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe.....	33
5.3 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS.....	34
5.4 SÍNTESE DE FORMAÇÃO DA CASCA DE CdS .....	34
5.5 CARACTERIZAÇÃO .....	35
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	37
6.1 OS PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe.....	37
6.2 OS PONTOS QUÂNTICOS DE CdS.....	43
6.3 OS PONTOS QUÂNTICOS NÚCLEO/CASCA DE CdSe/CdS .....	47
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	51
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	52

## 1 INTRODUÇÃO

Quando o espaço livre dos portadores de cargas (elétrons e buracos) é reduzido em dimensões extremamente baixas, inferiores ao raio do éxciton de Bohr, é criada uma barreira de potencial que limita a liberdade de movimento destes portadores de cargas, sofrendo confinamento quântico (SPARKS, 2012). Os materiais que possuem os elétrons e buracos confinados nas três dimensões espaciais são denominados de pontos quânticos (PQ). Uma consequência direta dessa redução de tamanho e do confinamento dos portadores de cargas é o aumento da energia de *gap* do sólido, sendo intimamente vinculada com as dimensões que o PQ apresenta e posteriormente suas propriedades eletrônicas e ópticas (CORDEIRO, 2017).

Esses semicondutores nanocristalinos possuem uma aplicação vasta em razão de suas propriedades ópticas e eletrônicas serem ajustáveis através do tamanho do nanocristal. As dimensões dos PQs são otimizadas em função dos parâmetros de sua síntese, como por exemplo, a concentração dos reagentes, pH, tempo de crescimento, temperatura e precursores iônicos (SILVA et al., 2010). Dessa forma, os PQs de dimensões desejáveis são sintetizados para aplicações em dispositivos que necessitam de propriedades específicas.

Entre as aplicações dos diversos PQs estão as células fotovoltaicas (VITORETI et al., 2017), os lasers (KLIMOV et al., 2000), os diodos emissores de luz (LEDs) (CORDEIRO, 2017), o mapeamento biológico (SPARKS, 2012) e outros. Os PQs têm ganhado atenção emergente, com aplicações em produtos populares, tais como as TVs da linha QLED (*Quantum Dot Light Emitting Diodes*) da empresa Samsung, que estão concorrendo com as TVs com tecnologia de OLED (*Organic Light Emitting Diodes*) (GARRETT, 2015).

Dessa maneira, este trabalho visa a síntese e caracterização de PQs do tipo núcleo/casca de CdSe/CdS. A escolha do CdSe/CdS foi principalmente em função da maior probabilidade de formação de nanocristais do tipo núcleo/casca deste material, uma vez que o descasamento do parâmetro rede entre o CdSe e o CdS é menor comparada com outros (~3,9%) PQs, por exemplo o CdSe e o ZnS (~12%), facilitando o crescimento epitaxial da casca de CdS e a acessibilidade do elétron (PENG et al., 1997). Outros fatores que também estão relacionados com a escolha são os comprimentos de ondas de absorção e emissão, assim como sua estrutura do tipo



núcleo/casca, que apresenta maior rendimento quântico e PL, favorecendo a confecção de dispositivos eletrônicos e tornando possível o desenvolvimento de dispositivos com os PQs sintetizados.

Assim, este trabalho foi desenvolvido com foco na síntese de estruturas núcleo/casca de CdSe/CdS por meio da química coloidal e de rotas organometálicas com injeções a quente. No capítulo 4 é feita uma revisão bibliográfica, no capítulo 5 contém os materiais e métodos de síntese e caracterização e no capítulo 6 é estudado as propriedades ópticas e eletrônicas dos pontos quânticos sintetizados a partir da rota proposta, através de técnicas de caracterização como a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS) e PL, aproximações teóricas e experimentais.

## 2 OBJETIVOS

Através das metodologias propostas neste trabalho, pretende-se no decorrer deste texto atingir os seguintes objetivos:

- Sintetizar PQs núcleo/casca de CdSe/CdS;
- Diferenciar as propriedades entre os pontos quânticos de CdSe e CdS;
- Apontar as consequências ocasionadas pela formação de uma casca estabilizante de CdS nos PQs de CdSe;
- Caracterizar as propriedades dos PQs por meio de espectroscopias UV-VIS e PL;
- Calcular a energia de *gap* dos PQs por métodos teóricos e comparar com resultados experimentais.

### 3 JUSTIFICATIVA

Os PQs podem ser aplicados em vários dispositivos diferentes, entre eles as células fotovoltaicas. Conforme o aumento da demanda de energia mundial, é necessário voltar a atenção para fontes renováveis de energia mais inofensivas para o meio ambiente, reduzindo as emissões de gases como CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> que são responsáveis pelo efeito estufa e vários malefícios para o planeta. Dessa maneira, células solares sensibilizadas por PQs são uma opção viável como alternativa das fontes de energia vindo da queima de combustíveis fósseis.

Sendo assim, há uma necessidade de se pesquisar formas de melhorar a eficiência de conversão de energia das células fotovoltaicas sensibilizadas por PQs, buscando aumentar a eficiência com intuito de se tornar uma alternativa exequível para as células solares e as fontes de energia da atualidade (VITORETI et al., 2017). Dessa maneira, trabalhos visando a fabricação de dispositivos sensibilizados por PQs por meio de procedimentos com potencial industrial que possibilitem processos em larga escala e de baixo custo de fabricação têm forte presença na comunidade acadêmica (VITORETI et al., 2017).

Quanto a construção de outros dispositivos, os lasers e LEDs por exemplo, PQs já são utilizados como camada ativa destes aparelhos com objetivo de obter maior performance, menor consumo de energia, mais brilho e cores mais vivas, como as TVs QLEDs (GARRETT, 2015). Por isso, o desenvolvimento dessa tecnologia é importante para baratear o custo de fabricação desses dispositivos e torná-los acessíveis e cada vez de melhor qualidade para a sociedade, além da possibilidade de desenvolvimento de novos dispositivos.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

No presente capítulo será discutido os conhecimentos necessários para compreensão dos PQs, abordando as propriedades eletrônicas dos materiais, as estruturas de bandas, a Química do estado sólido, o confinamento quântico dos portadores de cargas e a densidade de estados, os efeitos ocasionados pelos ligantes e a superfície, bem como as consequências que causam diretamente nas propriedades destes materiais. Algumas metodologias de síntese e as teorias de formação das nanopartículas já desenvolvidas também serão abordadas, além da base necessária para aquisição das energias de *gap* dos PQs pela Equação de Brus e pela relação de Tauc.

### 4.1 AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS MATERIAIS

A utilização de materiais com propriedades elétricas distintas está muito presente no cotidiano, sendo componentes de dispositivos como celulares, televisores, computadores e outra alta variedade de objetos. No entanto, os materiais aplicados nestes equipamentos possuem propriedades diferentes entre si, no qual terão funções específicas no seu funcionamento. Com isso, uma das propriedades muito importante dos sólidos é sua capacidade de conduzir eletricidade. Essa propriedade física tem uma faixa de grandeza ampla, fazendo com que os materiais sejam muitas vezes classificados de acordo com suas capacidades de conduzir corrente elétrica.

Ao estudar por exemplo as propriedades elétricas dos sólidos, uma lei importante a se considerar é a lei de Ohm, que relaciona o fluxo de cargas ao longo de um intervalo de tempo, ou seja, a corrente ( $I$ ) com a diferença de potencial ( $V$ ) aplicado no sistema, como representado pela Equação (4.1.1) (CALLISTER, 2012),

$$V = IR \quad (4.1.1)$$

onde,  $V$  é diferença de potencial em volt com unidade (J/C),  $I$  é a corrente em ampère (C/s) e  $R$  é resistência que o material apresenta diante da corrente, expressa em ohm (V/A).

Outras grandezas importantes para as propriedades elétricas são a resistividade elétrica ( $\rho$ ) e a condutividade elétrica ( $\sigma$ ). A condutividade elétrica é a facilidade na qual um material possui em transportar corrente elétrica,  $I$ , através do

sólido, enquanto que a resistividade elétrica é obtida pelo inverso da condutividade, a resistência que apresenta ao fluxo de cargas. A condutividade e a resistividade elétrica são independentes da geometria da amostra e são dadas pela Equação (4.1.2) (CALLISTER, 2012),

$$\sigma = n|e|\mu_e = \frac{1}{\rho} \quad (4.1.2)$$

cujo  $n$  é o número de elétrons de condução por unidade de volume,  $|e|$  é o valor absoluto da carga do elétron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $\mu_e$  a mobilidade eletrônica, indicando a frequência que ocorrem os eventos de espalhamento de elétrons pelas imperfeições da matriz ( $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ); e as unidades de  $\sigma$  e  $\rho$  são dadas respectivamente por  $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$  e  $(\Omega\cdot\text{m})$ .

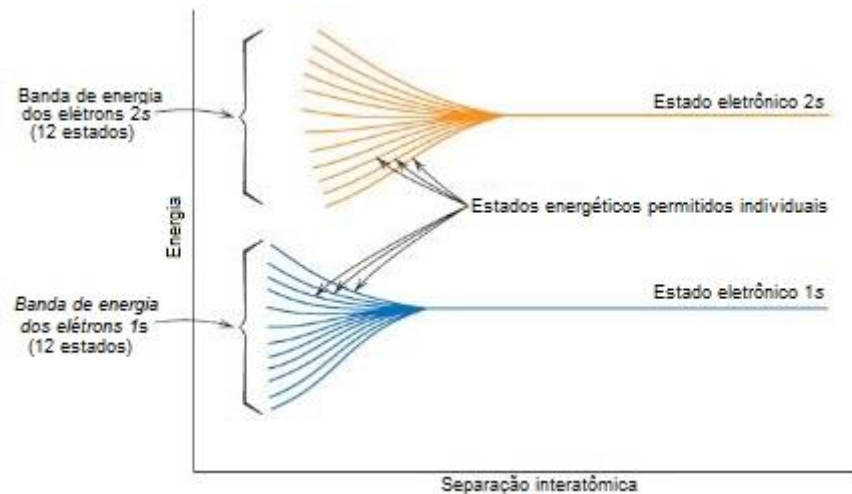
A condutividade e a resistividade elétrica são propriedades intrínsecas dos materiais, de forma que os sólidos podem ser classificados de acordo com a ordem de grandeza da condutividade elétrica. Com isso, os materiais sólidos são classificados de acordo com sua condutividade elétrica se encaixam nas categorias de condutores ( $\sim 10^7$   $[\Omega\cdot\text{m}]^{-1}$ ), semicondutores ( $\sim 10^{-6}$  a  $10^{-4}$   $[\Omega\cdot\text{m}]^{-1}$ ) e isolantes ( $\sim 10^{-10}$  a  $10^{-20}$   $[\Omega\cdot\text{m}]^{-1}$ ) (CALLISTER, 2012).

A condutividade elétrica está relacionada com o número de elétrons que participam da condução, de forma que nem todos os elétrons serão acelerados pelo campo elétrico presente (CALLISTER, 2012). Elétrons mais internos e mais próximos do núcleo atômico não participarão do processo de condução eletrônica pois estão mais fortemente presos pelas forças eletrostáticas. Assim, os elétrons das camadas mais externas estão mais propensos as forças resultantes do campo elétrico, sendo acelerados e participando da condução eletrônica, o que será discutido mais a frente. De forma geral, o número de elétrons disponíveis para o processo de condução eletrônica está relacionado com a estrutura atômica do material, com a forma que seus orbitais, ou estados de energia, estão arranjados e ocupados por elétrons (CALLISTER, 2012).

A configuração eletrônica de um átomo isolado representará o arranjo dos elétrons nos orbitais do material, ou seja, os estados de energia permitidos de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli e a Regra de Hund, sem ocorrer a consideração

das forças externas que atuam no elétron. Então, um sólido cristalino composto por uma infinidade de átomos teria esse comportamento independente se os átomos que o compõe estivessem separados por uma distância suficientemente grande. Porém, conforme a distância interatômica for diminuindo e os átomos se rearranjando para formar o retículo cristalino, assim os elétrons começarão a sentir as forças aplicadas pelas cargas dos elétrons e dos núcleos atômicos vizinhos, perdendo o comportamento atomístico e adquirindo uma estrutura de banda de energia eletrônica, conforme mostra a Figura 1(CALLISTER, 2012).

Figura 1. Gráfico da energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos.



Fonte: Adaptado de Callister, 2012.

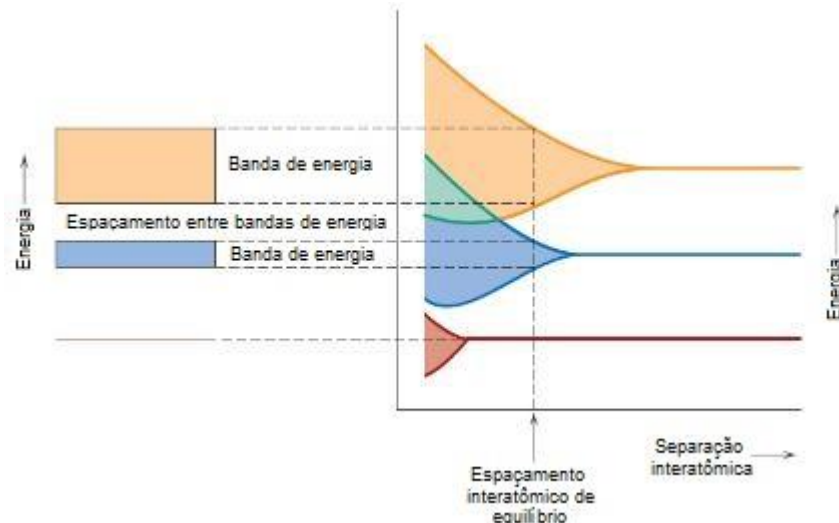
Por exemplo, ao analisar a interação entre dois átomos de lítio na formação de orbitais moleculares, elemento no qual possui apenas um elétron de valência do orbital  $2s^1$ , ocorre um aumento de energia em uma das funções de ondas resultantes da ligação, gerando um estado de energia antiligante  $\sigma^*$ ; e a redução de energia da outra função de onda, formando um orbital ligante  $\sigma$  de menor energia (HUHEEY, 1993). Ao estender esse conceito para  $n$  átomos de lítio, serão gerados  $n$  níveis de energia, sendo orbitais ligantes  $\sigma$  e antiligantes  $\sigma^*$ , com espaçamento infinitesimal entre os seus estados devido à grande densidade de interações que cada elétron provoca em sua vizinhança, gerando assim o agregado de estados denominado de banda eletrônica (HUHEEY, 1993).

Os átomos de lítio e de cobre apresentam um elétron em suas camadas de valência. Portanto, como os orbitais  $s$  podem abrigar apenas 2 elétrons, apenas metade dos estados de energia disponíveis estarão ocupados em uma temperatura

de 0 K, cujo os níveis inferiores de energia serão ocupados por pares de elétrons emparelhados e a outra metade, de maior energia, permanecerá vazia (HUHEEY, 1993).

A medida que o espaçamento interatômico for diminuindo, inicialmente os elétrons das camadas mais externas estarão susceptíveis as forças dos elétrons e dos núcleos adjacentes e, posteriormente, os elétrons mais próximos do núcleo atômico. No espaçamento interatômico de equilíbrio, é possível não ocorrer a formação de bandas eletrônicas dos estados mais internos, ao mesmo tempo que pode existir a presença de espaçamentos entre as bandas de energia vizinhas, como mostrado na Figura 222, também conhecido como energia de *gap*  $E_g$ , normalmente resultando na ausência de estados de energia para serem ocupados (CALLISTER, 2012). Com isso, as propriedades elétricas dos sólidos são consequências diretas da estrutura de banda do material, intimamente relacionadas com o arranjo das bandas mais externas (CALLISTER, 2012).

Figura 2. a) Representação convencional da estrutura de bandas de um material no equilíbrio interatômico e b) o gráfico da energia eletrônica.

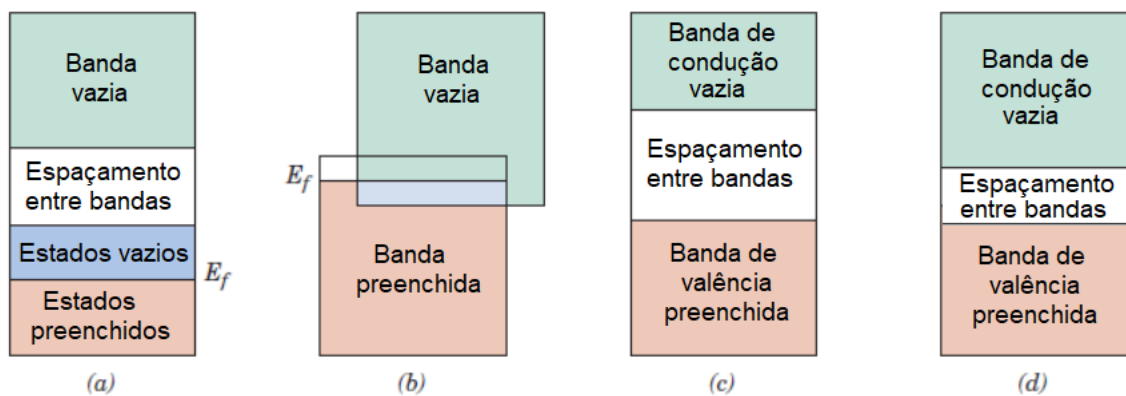


Fonte: Adaptado de Callister, 2012.

Na Figura 333 estão presentes as quatro configurações de bandas disponíveis a 0 K, demonstrando as bandas de menores energias ocupadas por elétrons (banda de valência), as bandas de maiores energias vazias (banda de condução) e o espaçamento entre as bandas  $E_g$  ou a sobreposição destas (CALLISTER, 2012). Ainda na Figura 333, temos a estrutura de bandas de metais semelhantes ao lítio e cobre, no qual os estados de energia disponíveis estão apenas parcialmente

preenchidos (Figura 333.a); e estruturas semelhantes ao magnésio, ocorrendo a superposição das bandas preenchidas com as vazias (Figura 333.b). Já nas duas últimas estruturas, há a presença de configurações semelhantes, ocorrendo apenas distinção na energia da região proibida  $E_g$ . No entanto, essa diferença de energia é responsável por classificar convencionalmente os materiais como isolantes (Figura 333.c) com  $E_g > 2,0$  eV e semicondutores (Figura 333.d) com  $E_g < 2,0$  eV, embora há muitas exceções como os semicondutores de *gap* de energia alto; no qual a energia de Fermi  $E_f$  se encontra próxima do centro da banda proibida (CALLISTER, 2012). A energia de Fermi  $E_f$  é o nível correspondente ao estado de energia mais elevado preenchido por elétrons, ou em outras palavras, o orbital preenchido mais energético da banda eletrônica, em uma temperatura de 0 K.

Figura 3. Estrutura de bandas típicas de a) metais semelhantes ao cobre, b) ao magnésio, c) isolantes e d) semicondutores.



Fonte: Adaptado de Callister 2012.

Durante o processo da condução eletrônica, não são todos os elétrons do sólido que vão ser acelerados pelo campo elétrico. Para acontecer a condução eletrônica, é necessário que o elétron em um estado de energia menor que  $E_f$  seja promovido para um estado mais energético, com energia superior a  $E_f$ , tornando-o vulnerável ao campo elétrico (CALLISTER, 2012). Tal como é possível ver nos dois últimos exemplos, os materiais isolantes e semicondutores, para promover o elétron a um estado mais energético é necessário o fornecimento de energia próxima a  $E_g$ , pois não há estados disponíveis para ocupação do elétron na região da banda proibida. A partir de agora, será focado a discussão nos materiais do tipo semicondutores.



## 4.2 OS SEMICONDUTORES E A SEMICONDUÇÃO

Conforme visto até o presente momento, os semicondutores são os materiais comumente definidos como aqueles que possuem espaçamento entre bandas estreito, sendo intermediário entre os metais e os isolantes, embora existam também os semicondutores de *gap* de bandas largo. Os principais semicondutores usados são aqueles compostos de elementos do grupo IVA da tabela periódica, como o silício e germânio, que são componentes essenciais na confecção dos dispositivos eletrônicos mais comuns. Outros materiais semicondutores são os do grupo IIIA e VA, como o GaAs e o InSb; e os do grupo IIB e VIA, como o CdSe, CdS, e o ZnS.

Vale notar ainda que conforme a diferença da eletronegatividade entre os elementos dos semicondutores aumenta, a ligação entre os átomos adquire caráter iônico, aumentando a energia de *gap* do material (CALLISTER, 2012). Além da eletronegatividade, o tamanho entre os átomos também influencia bastante, de maneira que em muitos casos particulares é mais adequado trabalhar em termo das dimensões atômicas. Portanto, espera-se que um semicondutor de CdS possua um espaçamento entre bandas mais largo em relação ao CdSe, por exemplo.

Uma característica que os semicondutores possuem é o processo de condução distinto dos metais. Ao aplicar um campo elétrico, além dos elétrons livres, participarão também os buracos, estados de energia vazios na banda de valência gerados a partir da ausência do elétron excitado, no qual possui energias menores que a energia de Fermi (CALLISTER, 2012). Essas vacâncias “entram em movimento” em direção oposta ao dos elétrons livres através do preenchimento contínuo dos elétrons adjacentes nos estados vazios, podendo ser tratado como uma partícula com carga positiva ao do elétron  $+1,602 \times 10^{-19}$  C (CALLISTER, 2012). As duas entidades portadoras de cargas estão espalhadas pelas imperfeições na matriz cristalina do semicondutor.

Como visto anteriormente, para efetuar a promoção do elétron, é necessário o fornecimento de energias maiores que  $E_g$  para se tornarem livres. Desse jeito, a condutividade dos semicondutores se torna dependente também da temperatura ou de outras formas de fornecimento de energia para o elétron, como a luz por exemplo, que resultam no aumento da energia total disponível e da probabilidade de ocorrência da promoção do elétron para um estado mais energético (CALLISTER, 2012). Essa

propriedade da condutividade ser dependente da temperatura é exclusiva dos semicondutores e dos isolantes, não ocorrendo nos metais.

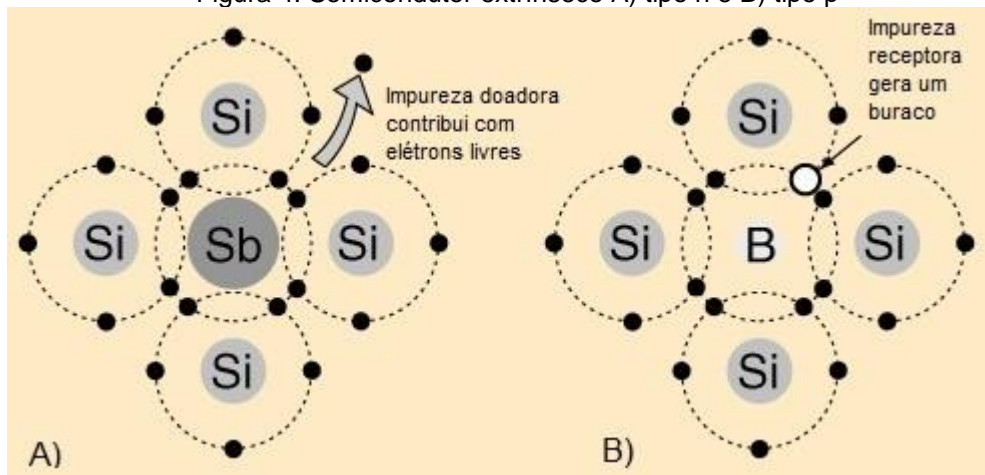
Até agora foi discutido apenas sobre semicondutores de semicondução intrínseca, aquela em relação ao material em sua forma pura. Para obter a expressão da condutividade elétrica para a semicondução intrínseca, deve-se alterar a Equação (4.1.2), de forma que atenda a contribuição dos buracos na condução. Como na condução intrínseca, os buracos são gerados através da promoção de elétrons para estados de maior energia, é esperado que o número de buracos seja o mesmo do número de elétrons livres, no qual  $n_e = n_p = n_i$ , sendo respectivamente, o número de elétrons, buracos e portadores de cargas. Assim, a expressão da condutividade para semicondutores intrínsecos é dada pela Equação (4.2.1), cujo  $\mu_b$  é a mobilidade dos buracos (CALLISTER, 2012).

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b = n_i|e|(\mu_e + \mu_b) \quad (4.2.1)$$

Todavia, os semicondutores são muito sensíveis as menores concentrações de impurezas presentes, de forma com que na confecção de dispositivos eletrônicos há utilização de salas limpas com rigor na higiene para não ocorrer interferências de impurezas na matriz do material. Apesar disso, é bastante comum de observar a dopagem de impurezas na rede cristalina dos semicondutores com o objetivo de adquirir maior controle das propriedades elétricas e ópticas do material através de doadores e receptores de elétrons, como os semicondutores de CdMnS, havendo a dopagem de átomos de manganês na matriz de CdS (TRIPATHI et al., 2007).

Os semicondutores que apresentam impurezas ou defeitos são denominados de semicondutores extrínsecos, sendo do tipo  $n$  ou do tipo  $p$ , conforme ilustrado pela Figura 444. No primeiro caso, a semicondução extrínseca do tipo  $n$  sucede a partir da dopagem de elementos com número de elétrons de valência superior ao dos átomos da matriz, gerando elétrons adicionais fracamente presos aos núcleos atômicos, podendo ser excitado facilmente para seus estados livres (CALLISTER, 2012). Já no tipo  $p$  é o inverso, acontecendo a dopagem de elementos com deficiência de elétrons em relação aos outros átomos da matriz, de jeito que elétrons adjacentes ocupem o lugar da vacância e resulte na formação de buracos (CALLISTER, 2012).

Figura 4. Semicondutor extrínseco A) tipo n e B) tipo p



Fonte: adaptado de HyperPhysics<sup>1</sup>

Em termos das bandas eletrônicas, em ambos os casos, os estados de energia das impurezas se encontram no *gap* de banda do material. Para o tipo *n*, o estado ocupado pelo elétron da impureza está próximo da banda de condução, devendo ocorrer apenas o fornecimento de energia próxima ao da ligação do elétron ao núcleo para promoção do elétron para banda de condução, sem resultar na formação do buraco, uma vez que o estado vazio está na região proibida (CALLISTER, 2012). De forma análoga, no tipo *p*, o estado energético da impureza está próximo da banda de valência, sucedendo a excitação do elétron para um estado mais energético e gerando um buraco na banda de valência, sem gerar em elétrons livres uma vez que o estado ocupado se encontra no espaçamento entre bandas (CALLISTER, 2012).

Conseqüentemente, além da temperatura, a concentração dos portadores de cargas é outro fator muito importante na condução de semicondutores. No próximo tópico será discutido a respeito dos semicondutores nanocristalinos que possuem seus portadores de cargas confinados por uma barreira de potencial, dando atenção maior nas ocorrências de confinamento em 3 dimensões espaciais, resultando em PQs.

<sup>1</sup> Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/dope.html#c3>>. Acesso em: 05 de jul. 2018.

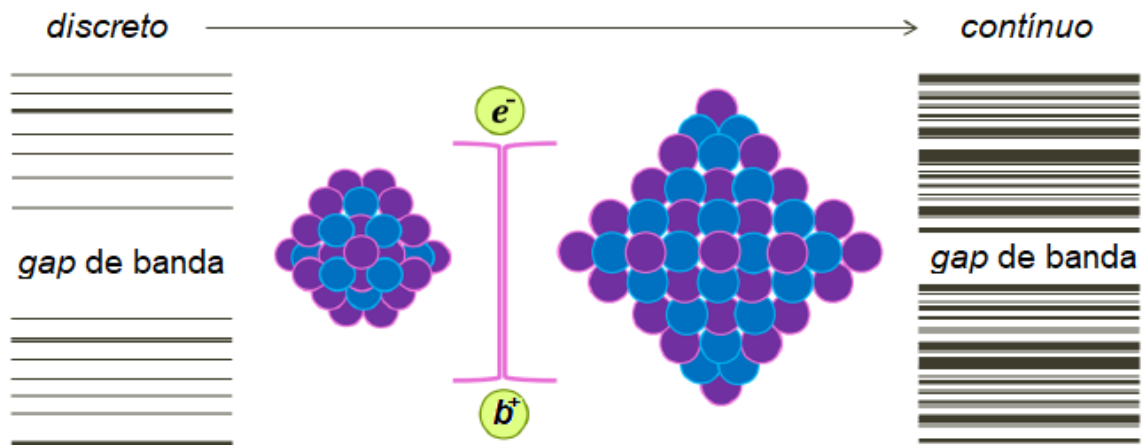
### 4.3 O CONFINAMENTO QUÂNTICO E OS PONTOS QUÂNTICOS

Até o momento, a discussão sobre os semicondutores ficou limitada apenas ao estado expandido do sólido, no qual os portadores de cargas estão livres espacialmente nas 3 dimensões, estado também conhecido como *bulk* (CORDEIRO, 2017). Contudo, materiais que apresentam dimensões inferiores ao raio correspondente a distância entre o elétron excitado e o buraco ligados por meio de interação coulombiana (conhecido como éxciton), ou seja, ao raio do éxciton de Bohr, terão como consequência o confinamento quântico dos seus portadores de carga (SPARKS, 2012).

Os materiais *bulk* apresentam estruturas eletrônicas em forma de bandas devido as interações de cada átomo com seus vizinhos. Contudo, ao reduzir o tamanho dos cristais é reduzido também o número de átomos presentes na matriz do sólido e o espaço livre dos portadores de cargas, ocorrendo a diminuição dos estados energéticos disponíveis, das interações interatômicas e confinando os elétrons e buracos, conforme ilustrado na Figura 555 (SPARKS, 2012). Ao confinar os portadores de carga em uma dimensão espacial, seu movimento se torna restrito na direção do confinamento, de forma que sua energia aumente nessa direção e ocasione no deslocamento dos estados permitidos, tendo o aumento da energia (*blue-shift*) de *gap* do sólido (CORDEIRO, 2017).

Sólidos com diferentes formas de confinamento quântico resultam em diferentes estruturas através do grau de liberdade que apresentam. Um sólido no estado *bulk* é um material em três dimensões, pois seus portadores de cargas não sofrem nenhuma restrição espacial. Por outro lado, materiais que possuem confinamento quântico em uma das direções espaciais, um material bidimensional, é denominado poço quântico; aqueles que apresentam confinamento nas duas dimensões, um sólido monodimensional, é conhecido por fio quântico; e o estado com maior restrição espacial, o ponto quântico, possui portadores confinados nas três dimensões espaciais.

Figura 5. Relação entre as estruturas de bandas, raio do éxciton de Bohr e composição do material em função do tamanho.

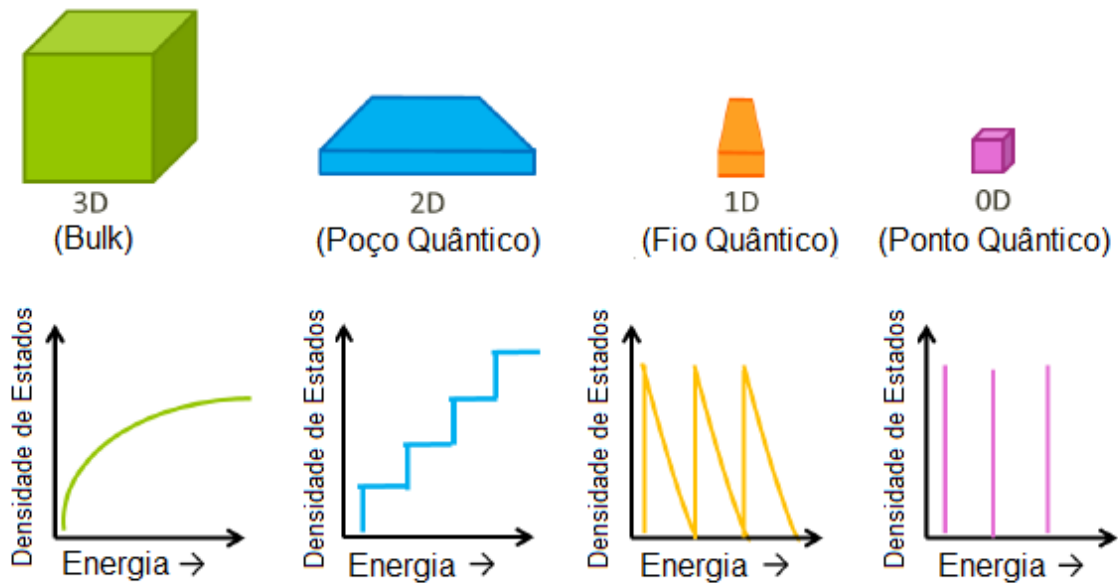


Fonte: Adaptado de Sparks, 2017.

Por isso, a maneira com que o grau de confinamento quântico aumenta, as estruturas de bandas eletrônicas do sólido começam a perder o formato característico de bandas em si e adquirir um caráter atômico, níveis discretos, como consequência da quantização dos níveis de energia em virtude dos fatores gerados pela redução de tamanho conforme mencionados acima (SPARKS, 2012). Em termos da densidade de estados  $N(k)$ , o número de estados disponíveis para serem ocupados por elétrons, tanto na camada de valência quanto na camada de condução, por unidade de energia e volume (CORDEIRO, 2017), é possível observar essa quantização dos estados energéticos de acordo com o confinamento do éxciton, como visto na Figura 666.

Dessa maneira, os PQs são as estruturas que apresentam maior regime de confinamento quântico entre os sólidos com portadores de cargas confinados. Essas estruturas adimensionais são conhecidas também como “átomos artificiais” em razão dos seus estados energéticos se assemelharem muito ao de um átomo. Os PQs apresentam diferenças significativas em sua configuração eletrônica quando comparado com uma molécula ou sólido cristalino, como visto na quantização dos estados energéticos causados pelo confinamento do éxciton.

Figura 6. Densidade de estados em função de energia para diferentes regimes de confinamento quântico.



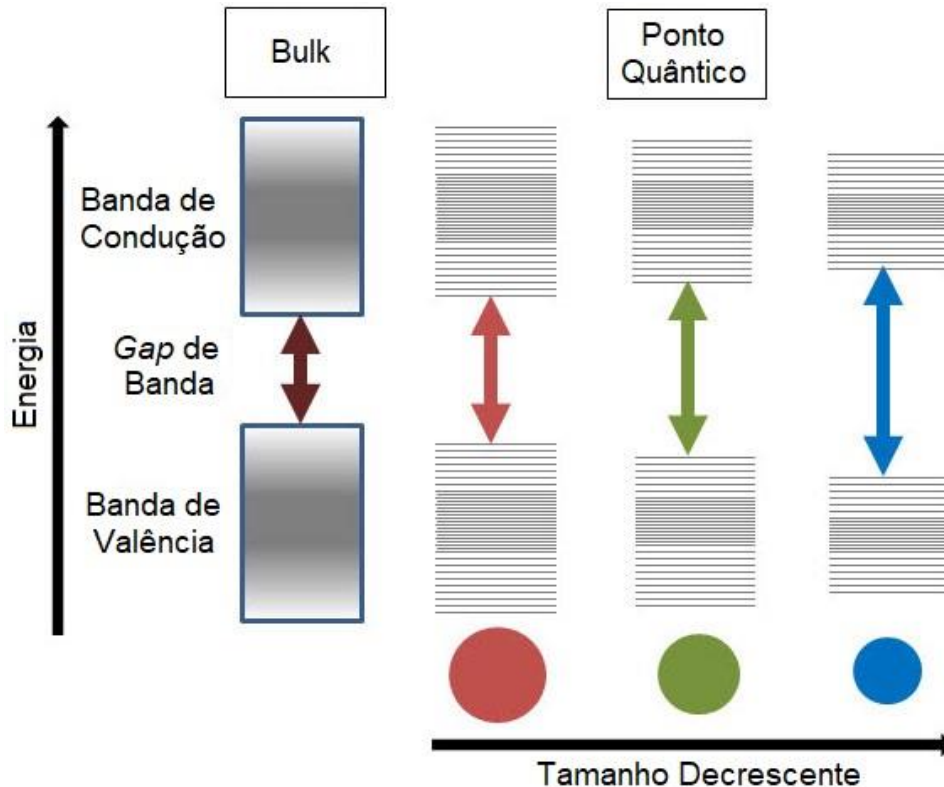
Fonte: adaptado de Sparks, 2012.

As consequências do confinamento dos elétrons e buracos são a quantização dos níveis de energia pela redução de estados e interações interatômicas; e o aumento da energia dos portadores de cargas em virtude das restrições espaciais, deslocando os estados disponíveis e aumentando o *gap* de energia do sólido. Em vista disso, é de se esperar que ao passo que o regime de confinamento aumenta, o *gap* do material acompanhe essa mudança, conforme pode ser visto na Figura 777. Contudo, além dessa alteração causar um impacto nas propriedades elétricas do material em termos de condução eletrônica, haverá uma grande alteração também nas propriedades ópticas.

Em razão da mudança na energia de *gap* do sólido, se tem como consequência também a alteração da energia de emissão dos fótons (SPARKS, 2012). Isso acontece por causa do regime de confinamento quântico, que resulta em um *blueshift* da energia de *gap*, fazendo com que transições excitônicas e recombinações radiativas sejam mais energéticas em virtude do maior espaçamento entre bandas  $E_g$ . Em outras palavras, é requerido mais energia para promover transições e é emitido mais energia. Conforme o tamanho do ponto quântico for diminuindo, maior será a energia do fóton emitida através da recombinação radiativa do éxciton. Na Figura 888

é mostrado essa relação entre as dimensões dos PQs com suas emissões por PL e sua excitação por UV.

Figura 7. Relação entre gap de banda e tamanho de ponto quântico.

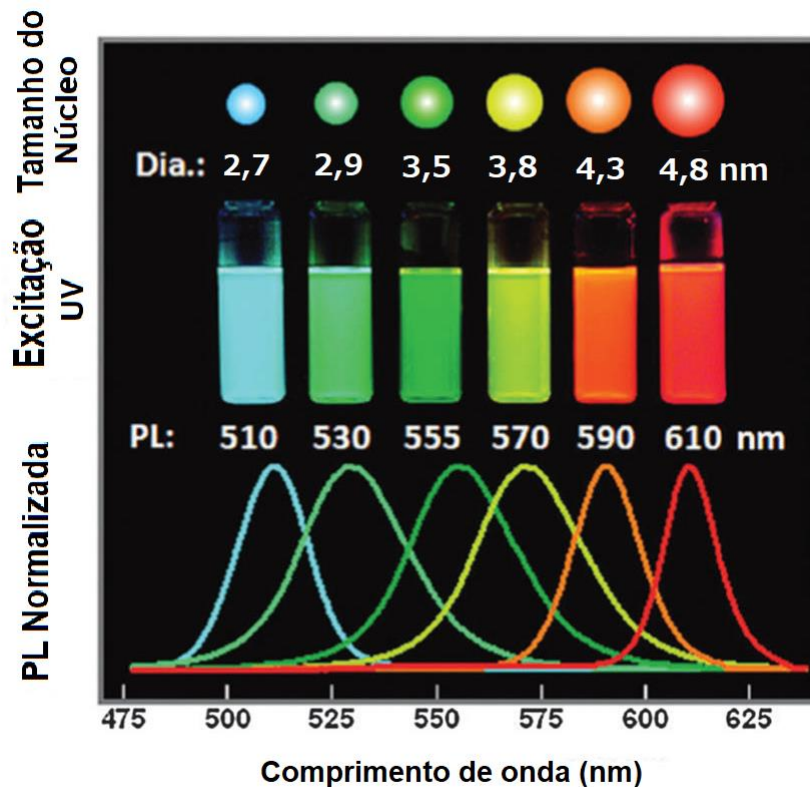


Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich<sup>2</sup>.

Essas propriedades muito importantes geradas pelo confinamento quântico fazem com que seja possível o controle das propriedades elétricas e ópticas do material. Por exemplo, é possível a síntese de um PQ com dimensões responsáveis pela absorção de fótons correspondentes a uma região do espectro visível, apresentando propriedades ópticas e elétricas favoráveis para confecção de dispositivos eletrônicos como células fotovoltaicas. Ou a confecção de diodos emissores de luz (LEDs) utilizando de uma camada ativa de PQs que emitem em uma região desejada do espectro. Os PQs têm uma aplicabilidade muito extensa. Além de células fotovoltaicas (VITORETI et al., 2017) e dispositivos emissores de luz (CORDEIRO, 2017) mencionados, tem funcionalidade também como mapeamento biológico (SPARKS, 2012), lasers (KLIMOV et al., 2000) e outros.

<sup>2</sup> Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>. Acesso em: 25 jun. 2018.

Figura 8. Relação entre tamanho do núcleo, fotoluminescência (PL) e excitação por UV de pontos quântico do tipo Núcleo/Casca de CdSe/ZnS.



Fonte: Adaptado de Wegner e Hildebrandt, 2015.

Existem várias rotas sintéticas, teorias de nucleação e crescimento de PQs semicondutores desenvolvidas até o momento. Há também métodos de passivação de superfície que ajudam a reduzir defeitos de vacância do sólido levando a uma otimização das propriedades ópticas, no qual serão discutidos posteriormente neste texto.

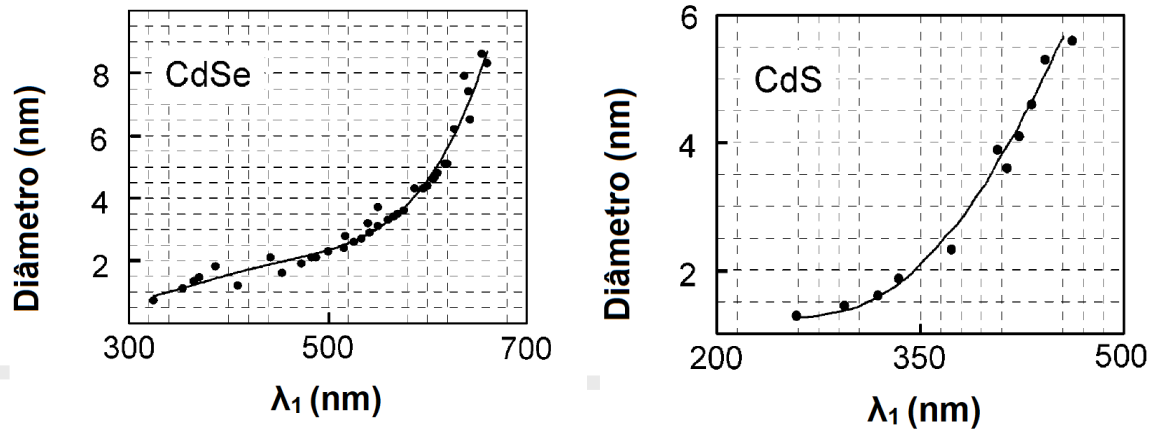
#### 4.3.1 Cálculo de tamanho de pontos quânticos

Em um artigo publicado por Yu et al. (2003), no qual tem como objetivo calcular o coeficiente de extinção de nanocristais através do comprimento de onda da primeira banda de absorção excitônica ( $\lambda_1$ ) observada em espectros de absorvância de nanopartículas; foi medido o diâmetro por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de uma gama de PQs de CdSe, CdS e CdTe sintetizados pelos próprios autores e também coletados de uma variedade de trabalhos publicados. Dessa forma, os autores puderam traçar curvas do diâmetro de PQs ( $D$ ) em função da posição do



primeiro pico de absorção excitônica  $\lambda_1$ , como observados na Figura 999 para PQs de CdSe e CdS.

Figura 9. Curva de tamanho de PQs em função de  $\lambda_1$  para PQs de CdSe e CdS.



Fonte: Adaptado de Yu et al., 2003.

Yu et al. (2003) ajustaram os dados experimentais de diâmetros em função do comprimento de onda do primeiro pico de absorção  $\lambda_1$  com funções empíricas polinomiais. Assim obtiveram uma equação para o cálculo empírico do diâmetro de PQs de CdSe, CdS e CdTe. Com isso, os diâmetros dos pontos quânticos sintetizados serão calculados através das equações (4.3.1) e (4.3.2) (Yu et al., 2003) para, respectivamente, nanocristais de CdSe e CdS.

$$D_{CdSe} = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda_1^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda_1^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda_1^2 - 0,4277\lambda_1 + 41,57 \quad (4.3.1)$$

$$D_{CdS} = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda_1^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda_1^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda_1 + 13,29 \quad (4.3.2)$$

#### 4.3.2 Cálculo de energia *gap* de pontos quânticos

Neste trabalho, a energia de *gap* dos PQs sintetizados é calculada por meio de uma abordagem teórica utilizando a Equação de Brus e uma abordagem experimental através do método de Tauc.

Brus (1986) propôs uma maneira de calcular a energia de *gap* de PQs através da aproximação de massa efetiva do elétron e do buraco, considerando que o éxciton está confinado em um cristalito esférico. Dessa forma, a Equação (4.3.3) fornece as devidas correções de energia ocasionadas pelos efeitos do confinamento quântico do éxciton na energia de *gap* do PQ (CHUKWUOCHA et al, 2012).

$$E_{PQ} = E_g + E_{conf} + E_{coul} \quad (4.3.3)$$

Na equação acima,  $E_{PQ}$  é a energia de *gap* do PQ,  $E_g$  é a energia de *gap* associada ao material no estado *bulk*,  $E_{conf}$  é a energia adicional resultada pelo confinamento quântico e  $E_{coul}$  é a energia correspondente a interação coulombiana no éxciton. No entanto, Kanayuma (1988) modificou a equação de aproximação de massa efetiva pela adição de um quarto termo que integra o efeito de correlação espacial elétron-buraco  $E_{sc}$ , como visto na Equação (4.3.4).

$$E_{PQ} = E_g + E_{conf} + E_{coul} + E_{sc} \quad (4.3.4)$$

Expandindo os termos acima, é obtido a Equação (4.3.5) necessária para o cálculo da energia de *gap* dos PQs sintetizados neste trabalho por meio da abordagem teórica de aproximação de massa efetiva do elétron e do buraco.

$$E_{PQ} = E_g + \frac{h^2}{8D^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r D} - 0,248E_R \quad (4.3.5)$$

Os termos presentes na equação acima, bem como as constantes a serem usadas para o cálculo e seus valores para PQs de CdSe e CdS se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes aplicadas a Equação de Brus.

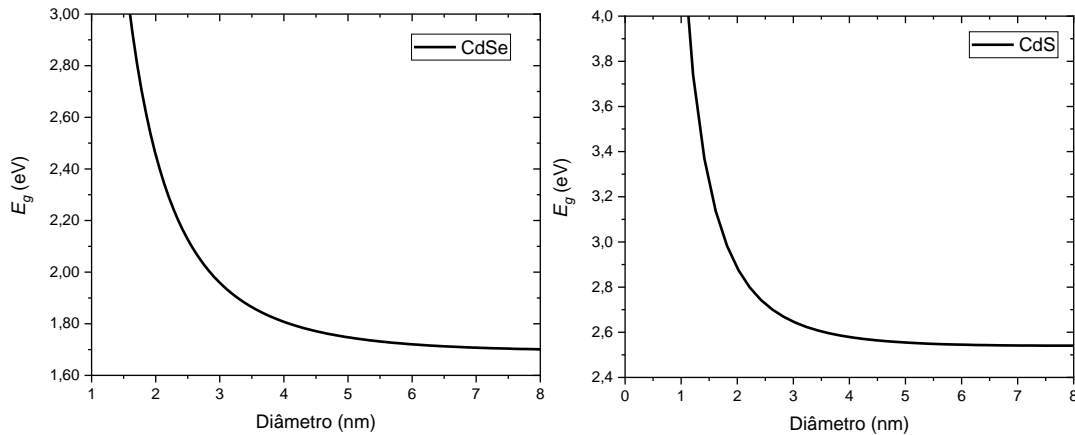
Constante	Valor CdSe	Valor CdS
Energia de <i>gap</i> $E_g$	3,79x10 <sup>-19</sup> J 1,74 eV	4,13x10 <sup>-19</sup> J 2,58 eV
Massa efetiva do elétron $m_e^*$	0,12 $m_0$	0,19 $m_0$
Massa efetiva do buraco $m_h^*$	0,25 $m_0$	0,80 $m_0$
Energia de Rydberg $E_R$	3,24x10 <sup>-22</sup> J	5,32x10 <sup>-22</sup> J
Constante dielétrica relativa $\epsilon_r$	5,8	8,4
Constante dielétrica do vácuo $\epsilon_0$	8,85x10 <sup>-12</sup> F.m <sup>-1</sup>	
Carga elementar $e$	1,60x10 <sup>-19</sup> C	
Massa do elétron $m_0$	9,11x10 <sup>-31</sup> kg	
Constante de Planck $h$	6,63x10 <sup>-34</sup> J.s	

Fonte: Autoria própria, 2018.

Por meio da equação (4.3.5), é possível traçar um gráfico da energia de *gap* dos PQs em função do diâmetro, obtendo assim uma curva com os valores esperados para  $E_g$  através do diâmetro a ser mensurado. A Figura 101010 contém a curva da

energia de *gap* para os PQs de CdSe e CdS. Assim, é fornecido mais uma ferramenta para comparação dos diferentes valores de  $E_g$  a serem trabalhados.

Figura 10. Valores de  $E_g$  esperados em função do diâmetro de PQs de CdSe e CdS.



Fonte: Autoria própria, 2018.

A segunda abordagem no cálculo da energia de *gap* dos PQs, com caráter experimental, se dá através do método de Tauc. Esse método proposto demonstra que a intensidade da absorbância óptica depende da diferença entre a energia do fóton  $hu$  e a energia de *gap*  $E_g$ , conforme a equação (4.3.6) (VIEZBICKE et al., 2015).

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.3.6)$$

Na equação acima,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $hu$  a energia do fóton,  $A$  a constante de proporcionalidade,  $E_g$  a energia de *gap* no *bulk* e  $n$  é o expoente que relaciona a natureza da transição eletrônica. A grandeza de  $n$  depende da transição efetuada, tomando valor de  $1/2$  para transições diretas permitidas,  $3/2$  para transições diretas proibidas,  $2$  para transições indiretas permitidas e  $3$  para transições indiretas proibidas (VIEZBICKE et al., 2015). Neste trabalho, o expoente é fixado em  $n = 1/2$  para transições diretas permitidas, uma vez que ambos os PQs de CdSe e CdS fazem transição eletrônica direta.

Dessa maneira, utilizando do método de Tauc, é possível calcular a energia de *gap* do PQ através da análise do espectro de absorbância no intervalo abaixo e acima de  $E_g$ . Ao plotar uma curva do termo  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  em função da energia do fóton incidente  $hu$  e extrapolando a região linear da curva, a energia de *gap*  $E_g$  corresponde ao valor de  $hu$  obtido para quando  $y = 0$  na reta traçada.

Discutido essas duas maneiras de calcular a energia de *gap*, é possibilitado um estudo mais aprofundado dos efeitos do confinamento quântico e do diâmetro causados na energia de *gap* dos PQs sintetizados. Nos capítulos seguintes, será discutido e analisado a energia de *gap*  $E_g$  calculada através do método de aproximação de massa efetiva e pela relação de Tauc.

#### 4.4 TÉCNICAS EMPREGADAS NAS SÍNTESES DE PONTOS QUÂNTICOS

A síntese de PQs pode ser separadas em dois métodos diferentes: conhecidos como *top-down* e *bottom-up*. No *top-down*, os nanocristais são sintetizados a partir de um material volumétrico e reduzido até atingir a nanoescala, obtendo bastante material, porém, com distribuição heterogênea de tamanho (LOURENÇO et al., 2017). Ao contrário das técnicas de *top-down*, os materiais confeccionados através de metodologias *bottom-up* são obtidos por meio da microescala, aglomerando átomos e formando nanoestruturas, possuindo certas vantagens em comparação com os métodos *top-down*, entre elas a distribuição de tamanho de nanocristais relativamente uniforme, a possibilidade de usar ou não substratos para deposição, a geração mínima de resíduos, a disponibilidade de alteração da superfície dos PQs e, principalmente, a viabilidade de produção em larga escala e baixo custo (LOURENÇO et al., 2017). A categoria de estudada neste trabalho é a *bottom-up*, por meio das rotas sintéticas da química coloidal.

De forma geral, a síntese de pontos quânticos coloidais é realizada através da adição dos precursores metálicos catiônicos e aniônicos, geralmente na forma de sais, óxidos e complexos organometálicos (SILVA et al., 2010); que se dissociam em um solvente polar ou apolar, formando espécies reativas (monômeros) e, conseqüentemente, resultando na nucleação e no crescimento de nanocristais (LOURENÇO et al., 2017). A Equação (4.4.1), mostra o equilíbrio da formação de um sólido  $A_xB_y$  por uma reação de adição.



A relação de equilíbrio químico das espécies acima é dada pela constante de solubilidade  $K_{ps}$ , expressa na Equação (4.4.2) em função das atividades dos íons em solução.

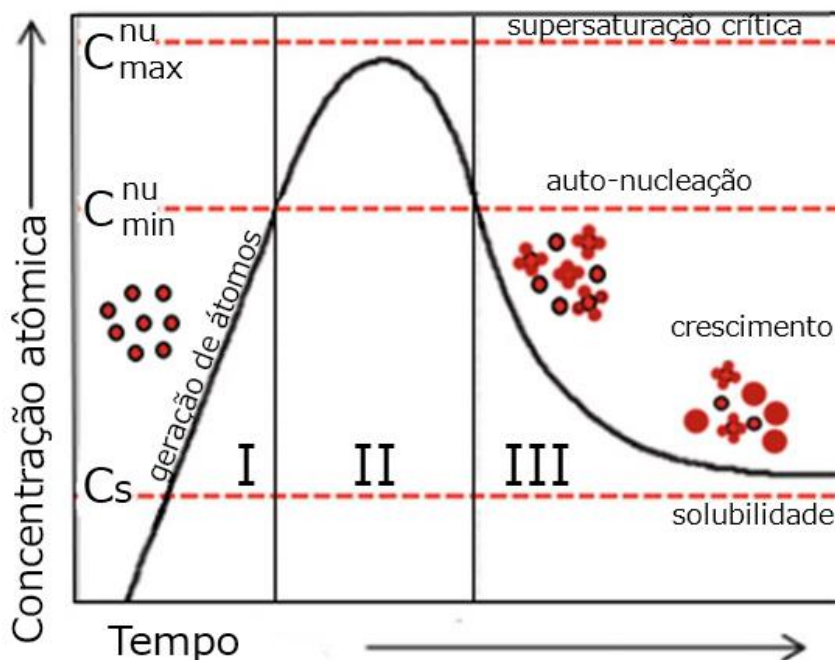
$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (4.4.2)$$

A condição necessária para ocorrer a precipitação de qualquer solução homogênea é a supersaturação. De acordo com a Equação (4.4.3), onde, respectivamente,  $C$  e  $C_{eq}$  é a concentração e a concentração em equilíbrio; no momento em que a concentração de uma solução atinge um valor crítico, ocorre a supersaturação e a precipitação do sólido.

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{ps}} = \frac{C}{C_{eq}} \quad (4.4.3)$$

Para explicar a nucleação e o crescimento das nanopartículas em uma síntese coloidal, LaMer e Dinegar (LOURENÇO et al., 2017) propuseram uma teoria que explica a cinética envolvida nesse processo. Assim, o diagrama de LaMer, mostrado na Figura 11, demonstra o processo de crescimento das nanopartículas através da concentração em função do tempo.

Figura 11. Diagrama de LaMer. I) Aumento na concentração de monômeros. II) Concentração crítica. III) Nucleação e crescimento de PQ.



Fonte: Adaptado de LaMer e Dinegar, 1950.

De acordo com o diagrama de LaMer, na primeira fase (I) ocorre o aumento constante da concentração de monómeros, sem a formação de nanocristais; até a segunda fase (II), onde a concentração atinge um valor crítico  $C_{\max}^{III}$  que resulta em uma explosão de núcleos (nucleação) com objetivo de reduzir a supersaturação; cessando na terceira fase (III), quando a concentração de monómeros, consumidos na nucleação, atinge um valor inferior a  $C_{\min}^{III}$  e inicia o crescimento de nanopartículas (LOURENÇO et al., 2017).

O crescimento dos PQs pode ser controlado através da concentração de monómeros na supersaturação, no qual valores maiores limitam o crescimento em razão da difusão dos monómeros pela superfície do nanocristal, encerrado no momento em que se esgotam os precursores e a concentração de monómeros se aproxima do produto de solubilidade (LOURENÇO et al., 2017). Portanto, o crescimento das nanopartículas é dependente dos parâmetros da síntese, como a concentração dos precursores, o tempo de reação, a temperatura, pH e quaisquer fatores que podem influenciar no equilíbrio entre a nucleação e o crescimento de nanopartículas (LOURENÇO et al., 2017).

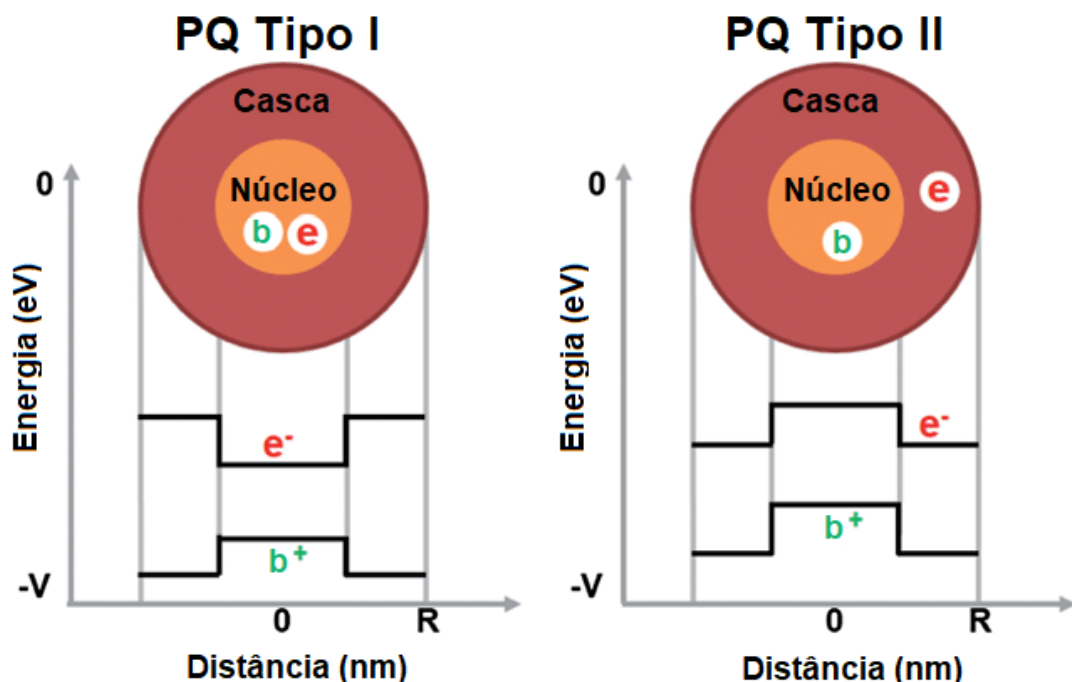
Uma característica dos PQs é a alta razão superfície/volume, de forma que quanto menor as dimensões do nanocristal, maior será a área superficial do PQ, uma vez que os átomos vão estar em sua maioria presentes na superfície, gerando uma maior reatividade no exterior (KIM et al., 2013). Em virtude dessa característica, os PQs apresentam defeitos de superfície (ou vacância) que agem como estados eletrônicos de armadilha, deslocalizando o éxciton e levando a recombinação não-radiativa da partícula, tendo como consequência uma queda na fotoluminescência e posteriormente na eficiência de dispositivos emissores (LOURENÇO et al., 2017).

Na síntese de PQs, em razão dos defeitos de vacância gerados pela alta taxa superfície/volume, principalmente em nanocristais de dimensões baixíssimas, é utilizado a técnica de passivação da superfície a fins de reduzir os estados de armadilha e a deslocalização do éxciton (LOURENÇO et al., 2017). A passivação da superfície é atingida com um revestimento de ligantes orgânicos na nanopartícula, compostos por uma extremidade apolar e outra extremidade com um grupo polar (-SH, -COOH e -NH), que atuam como agentes passivadores ou surfactantes (SILVA et al., 2010). Exemplos de surfactantes utilizados são o ácido 3-mercaptopropiônico (3-

MPA), a hexadecilamina (HDA), o óxido de trioctilfosfina (TOPO), o 1-tioglicerol entre outros (LOURENÇO et al., 2017). Outra característica importante dos agentes surfactantes, é a possibilidade de controlar o crescimento dos PQs, permitindo e bloqueando o desenvolvimento do nanocristal (SILVA et al., 2010). Uma técnica alternativa de passivação dos PQs é o revestimento do nanocristal com uma camada de outro material com *gap* de banda maior, formando os PQs conhecidos como núcleo/casca mostrados na Figura 12 (SILVA et al., 2010).

Existem dois tipos de estruturas núcleo/casca, sendo elas tipo I e tipo II. No primeiro caso, como os PQs de CdSe/CdS, a casca de *gap* maior reveste o núcleo de *gap* menor, criando uma barreira de potencial na superfície do PQ central, confinando mais fortemente os portadores de carga no núcleo e reduzindo a probabilidade de recombinações não-radiativas causadas pelos estados de armadilhas na superfície, tendo como consequência o aumento da PL, do rendimento quântico e da estabilidade do PQ (LOURENÇO et al., 2017). Já nos PQs núcleo/casca do tipo II, por exemplo os nanocristais de CdTe/CdSe, os portadores de cargas são separados espacialmente, de maneira que os buracos sejam confinados no núcleo e os elétrons confinados na casca, possibilitando a variação das propriedades ópticas em função da dimensão do revestimento (SILVA et al., 2010). Ambas estruturas podem ser vistas na Figura 12.

Figura 12. Estruturas genéricas de PQs núcleo/casca tipo I e tipo II.



Existem muitas rotas sintéticas distintas de PQs, como por exemplo, as sínteses em meio aquoso de deposição por banho química proposto por Rabello et al (2017) e a rota sintética de Silva et al (2014). Outras metodologias muito utilizadas na síntese das nanopartículas são as rotas organometálicas e injeções a quente, inicialmente proposto por Murray et al (1993) e posteriormente aprimorada por Peng e Peng (2001). Também existe a metodologia de adsorção e reação sucessiva de camadas iônicas (SILAR), como propõe Li et al (2003) na confecção de PQs núcleo/casca de CdSe/CdS. Portanto, as sínteses de PQs já estão em desenvolvimento há algumas décadas, sendo uma área de pesquisa forte com o objetivo de melhorar a qualidade destes nanocristais.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será discutido a respeito da confecção e das metodologias de caracterização utilizadas neste trabalho. As sínteses de PQs de CdSe, CdS e CdSe/CdS foram realizadas por meio de rotas organometálicas presentes na literatura com algumas variações de parâmetros.

### 5.1 MATERIAIS

Os reagentes empregados nas sínteses com suas funções se encontram na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Reagentes usados na síntese de PQs e suas funções.

Reagente	Função
Óxido de cádmio	Precursor de Cd <sup>2+</sup>
Selênio em pó	Precursor de Se <sup>2-</sup>
Enxofre em pó	Precursor de S <sup>2-</sup>
Trioctilfosfina (TOP)	Surfactante
1-Octadeceno (ODE)	Solvente de síntese
Ácido oleico (OLEA)	Surfactante
Acetona	Limpeza
Tolueno	Solvente de dispersão

Fonte: Autoria própria, 2018.

As concentrações usadas em todas as sínteses de CdSe, CdS e CdSe/CdS se encontram na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Concentrações de materiais empregados nas sínteses de PQs.

Reagente	Concentração (mol/L)		
	CdSe	CdS	CdSe/CdS
CdO	0,006	0,080	0,003
Se	0,024	-	-
S	-	0,160	0,012
TOP	0,056	-	-
OLEA	0,120	0,160	0,012

Fonte: Autoria própria, 2018.

## 5.2 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

Os procedimentos adotados para sintetizar os núcleos de CdSe são baseados na metodologia proposta por Harada (2011). A síntese consiste na reação entre íons de cádmio com os íons de selênio na presença de um solvente não-coordenante, no caso o ODE, um solvente que não forma complexos por meio de ligações coordenadas aos os íons de cádmio; e surfactantes, formando núcleos de CdSe que irão crescer moderadamente devido a ação eletroestática entre estas moléculas estabilizantes no meio, para em seguida serem passivadas por meio de uma camada das mesmas.

A solução de Se-TOP foi sintetizada adicionando selênio em ODE e aquecendo até 100 °C, para então ocorrer a injeção de TOP. O TOP em solução tem como função ajudar na dissolução do selênio presente através de uma ligação entre o selênio e o átomo de enxofre na molécula de TOP, tornando o selênio solúvel, e também servir como agente surfactante na passivação do ponto quântico. Essa solução de Se-TOP foi a precursora dos íons de selênio e dos estabilizantes de TOP.

Dando continuidade a síntese, uma solução precursora de íons de cádmio foi preparada através do aquecimento de ODE, CdO e OLEA. Assim como o TOP presente na solução de Se-TOP, o OLEA também age como surfactante no controle de crescimento e passivação dos pontos quânticos. Posteriormente, aqueceu-se a solução até 225°C, a temperatura escolhida para a nucleação e crescimento das nanopartículas. No momento em que a solução alcançou a temperatura desejada, o Se-TOP foi injetado no meio reacional, de forma que é termodinamicamente favorável o rompimento das ligações de Se-TOP, provocando a nucleação e crescimento de PQs de CdSe.

Após a injeção, o material foi coletado em intervalos de tempo por meio de uma seringa de vidro. Foram coletadas amostras de 10 s, 20 s, 30 s, 60 s, 80 s e 180 s, resultando em PQs de tamanhos maiores conforme o aumento do tempo de crescimento. O material após ser coletado foi imediatamente injetado em acetona gelada para cessar o crescimento dos nanocristais. Todas as etapas foram realizadas em meio inerte para evitar oxidação do TOP.

Realizou-se a limpeza e purificação dos núcleos de CdSe através da lavagem em acetona seguido da centrifugação das amostras em uma velocidade de 10000

RPM e temperatura de 15° C. Esse procedimento de lavagem foi repetido três vezes para obter PQs mais puros. Por fim, as amostras foram dispersas em tolueno.

### 5.3 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS

A síntese dos PQs de CdS individuais é fundamentada pelos trabalhos de Li et al. (2003), Gupta et al. (2016) e Liu et al. (2014). Assim como na confecção dos núcleos de CdSe, essa síntese é caracterizada pela reação entre íons de cádmio e enxofre em um solvente não-coordenante, o ODE, havendo controle de crescimento e passivação por OLEA, sem a utilização de TOP.

Na síntese de PQs de CdS, foi preparada inicialmente uma solução de enxofre em ODE, servindo como precursora dos íons de  $S^{2-}$ . Essa solução foi feita pelo aquecimento de enxofre em pó em ODE, até 180°C, resultando na dissolução do elemento adicionado e mudando a coloração da solução para um tom amarelo-esverdeado. Em seguida, sintetizou-se a solução precursora de íons de  $Cd^{2+}$  pelo aquecimento de CdO e OLEA em ODE até 225° C, temperatura escolhida para injeção da solução de enxofre. Ao alcançar a temperatura, foi injetado a solução de enxofre na solução de cádmio, induzindo a nucleação e o crescimento de PQs de CdS estabilizados por OLEA. Todos os processos foram feitos em atmosfera inerte por meio de fluxo de gás argônio.

Dessa forma, alíquotas de PQs de CdS com tempos iguais a 180 s, 320 s e 600 s foram coletadas e imediatamente injetadas em acetona para cessar o crescimento dos nanocristais. Logo, os materiais obtidos foram limpos através de 3 ciclos de precipitação em acetona e centrifugação a 10000 RPM a 15° C. Por fim, os PQs foram dispersos em tolueno.

### 5.4 SÍNTESE DE FORMAÇÃO DA CASCA DE CdS

A metodologia escolhida para o revestimento do núcleo foi a proposta inicialmente por Carbone et al. (2007) e posteriormente modificada por Cirillo et al. (2013). A rota original consiste no uso de ácidos fosfônicos que promovem a formação de estruturas *dots-in-rods*. No entanto, Cirillo et al. (2013) alteraram o reagente por ácido oleico, tornando o crescimento isotrópico e formando a casca de CdS,

resultando em estruturas *dots-in-dots*. A concentração de OLEA deve ser ajustada cuidadosamente, pois além de ocasionar em *redshifts* de energia e em emissões mais largas, se não estiver em excesso é ocasionado na nucleação de PQs individuais de CdS. Um fator que foi alterado em relação a síntese já modificada é a troca de ambos o solvente TOPO e o surfactante TOP por ODE.

A síntese de formação dos PQs núcleo/casca começou com o aquecimento em ODE de 1,0 mL de amostra de CdSe obtida anteriormente. Desse jeito, o núcleo de CdSe ficou por 30 minutos em aquecimento a 100 °C, sendo borbulhadas por argônio com o intuito de remover o tolueno presente. Em seguida, uma solução de enxofre e ODE foi sintetizada pelo aquecimento dos dois reagentes até 180 °C. Quando a temperatura abaixou, adicionou-se a solução contendo os núcleos de CdSe na solução de enxofre.

Dando continuidade, CdO e OLEA foram aquecidos em ODE até a temperatura de injeção da solução e de nucleação. O parâmetro temperatura escolhido também foi de 225 °C. Ao alcançar a temperatura, injetou-se a solução previamente sintetizada de enxofre + CdSe + ODE na solução primária, resultando na formação da casca de CdS. As amostras de PQs núcleo/casca também foram retiradas em intervalos de tempo devido ao crescimento da casca. Dessa maneira, retirou-se alíquotas da solução com 10 s, 30 s, 60 s e 80 s após injeção, sendo imediatamente injetados em acetona gelada para cessar o crescimento. Todos os procedimentos também foram realizados em atmosfera inerte por gás argônio.

A lavagem também foi realizada por meio de 3 rodadas de precipitação em acetona seguida de centrifugação a 10000 RPM e 15 °C, com objetivo de purificar as amostras. Por fim, os PQs núcleo/casca de CdSe/CdS foram dispersos em tolueno.

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO

Visando a caracterização dos PQs sintetizados, foram realizadas medidas instrumentais de espectroscopia UV-VIS, PL e DRX do material. As medidas de UV-VIS foram mensuradas em um espectrofotômetro de feixe duplo Biochrom LIBRA S60 no laboratório multiusuário A-304 da UTFPR. Os materiais foram medidos através do modo de varredura de comprimento de onda, com passo de 0,5 nm e varredura lenta.

Quanto a espectroscopia por PL, foi utilizado um espectrofotômetro Edmund Optics BRC112E-USB VIS/NIR Fiber-Coupled USB CCD junto de um sistema montado com laser de 405 nm, lentes e filtros, no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), L-010, na UTFPR. Por fim, as medidas de espessuras dos filmes de CdS utilizadas no método de Tauc foram adquiridas por meio de perfilometria, utilizando de um perfilômetro Bruker DektakXT® no laboratório L-010.

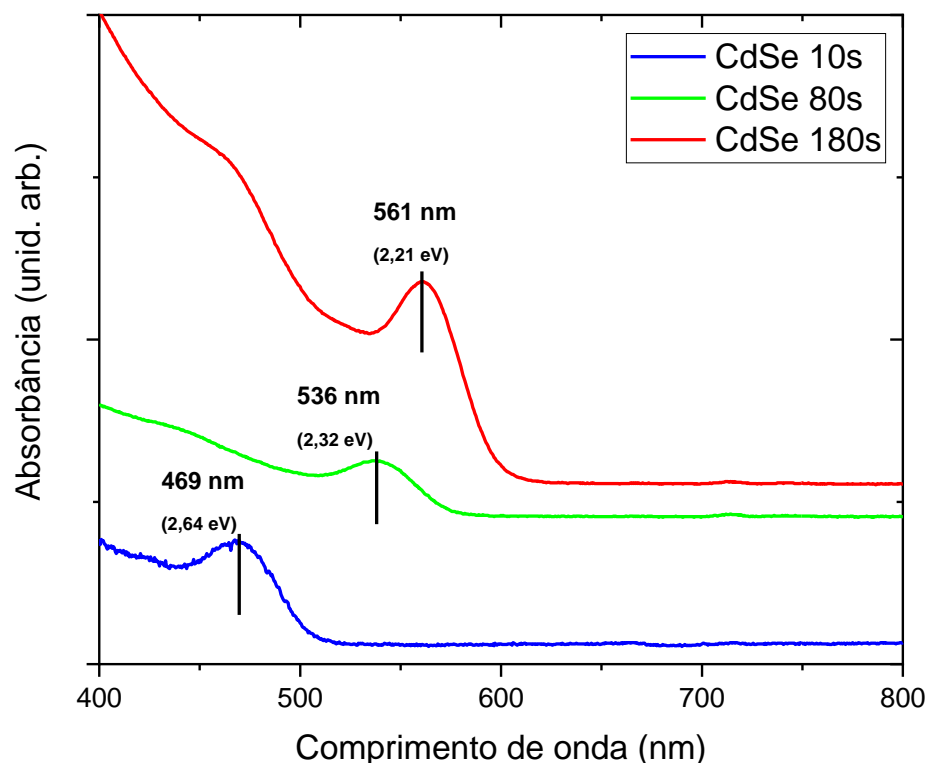
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo contém os resultados e as análises dos PQs sintetizados. Dessa forma, será analisado os espectros obtidos de UV-VIS e PL, medidos os diâmetros dos PQs, discutindo sua dependência em relação ao tempo de crescimento; e também calculado, discutido e comparados os diferentes valores de energia de *gap* adquiridos pela aproximação de massa efetiva e método de Tauc, assim como sua relação com os efeitos do confinamento quântico. Por fim, haverá o estudo da formação da casca de CdS nos PQs de CdSe, verificando a presença de estruturas do tipo núcleo/casca.

### 6.1 OS PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

Os espectros obtidos por espectroscopia UV-VIS são essenciais no cálculo da energia de *gap* pelo método de Tauc e na identificação do primeiro pico de absorção excitônica  $\lambda_1$ , elemento usado para mensurar o tamanho das nanopartículas, além de indicar a energia necessária para ocorrer excitação do elétron para a banda de condução no PQ, formando o éxciton. Os resultados se encontram na Figura 1313.

Figura 13. Espectros de absorbância dos pontos quânticos de CdSe. Em azul, o material retirado em 10 s, em verde 80 s e em vermelho 180 s.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Ao analisar o espectro acima, é observado que cada PQ absorve em uma região específica e que essa banda é deslocada para energia menores conforme o tempo de retirada do material aumenta. Isso ocorre devido ao acréscimo da energia de *gap* do PQ ocasionada pelo confinamento quântico conforme o decréscimo do seu tamanho. Portanto, as bandas de absorção excitônicas  $\lambda_1$  são desviadas para maiores energias quanto menor o tempo de coleta, ou seja, menor o tamanho do PQ.

Os PQs de CdSe de 10 s apresentam banda de absorção excitônica  $\lambda_1$  em 469 nm, energia equivalente a 2,64 eV responsável por excitar elétrons para estados de energia a partir da banda de condução. Já os PQs retirados em 80 s mostram um aumento considerável de  $\lambda_1$  para 536 nm, equivalendo a absorções de 2,32 eV. A última amostra retirada em 180 s foi a que demonstrou maior *redshift* de energia, encontrando  $\lambda_1$  em 561 nm, pico relacionado a absorções de 2,21 eV. Assim, esses desvios de  $\lambda_1$  observados se encaixam com o conceito do crescimento dos PQs e sua relação com o confinamento quântico.

Utilizando das posições das bandas de absorção excitônica  $\lambda_1$  na equação (4.3.1), foram medidos os diâmetros de todos os PQs de CdSe sintetizados. Os valores de  $\lambda_1$  e do diâmetro dos PQs se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Medidas de diâmetro calculadas para pontos quânticos de CdSe.

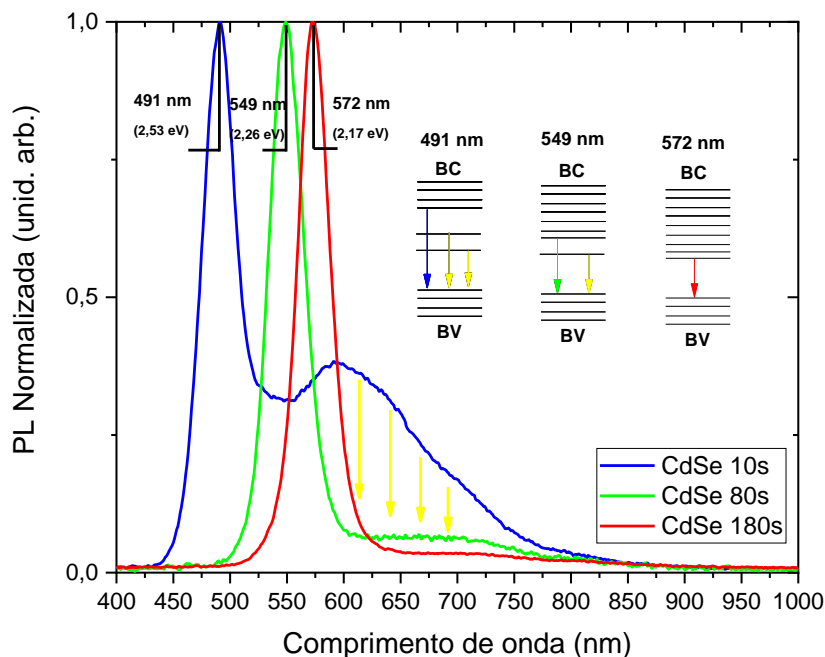
<b>Amostra</b>	<b><math>\lambda_1</math> (nm)</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>
<b>CdSe 10 s</b>	469	2,1
<b>CdSe 20 s</b>	490	2,2
<b>CdSe 30 s</b>	507	2,4
<b>CdSe 60 s</b>	529	2,7
<b>CdSe 80 s</b>	536	2,8
<b>CdSe 180s</b>	561	3,3

Fonte: Autoria própria, 2018.

Ao analisar a tabela acima, nota-se que os valores do diâmetro aumentam conforme  $\lambda_1$ . Como comentado anteriormente, com o aumento da energia de *gap* há o decréscimo de  $\lambda_1$  e do tamanho do PQ, ambos resultados pelo confinamento quântico, da mesma maneira que é visto na tabela. Comparando os diâmetros medidos dos PQs com o diâmetro do éxciton de Bohr do CdSe, equivalente a 10,6 nm (SINCLAIR e DAGOTTO, 2009), há confirmação de um forte regime de confinamento quântico nos PQs sintetizados.

Na Figura 14 se encontra o espectro de PL dos PQs de CdSe sintetizados. Analisando o espectro, é observado que a amostra de 10 s apresenta uma banda de emissão em 491 nm que é correspondente a transições excitônicas de 2,53 eV e uma grande banda de defeitos de vacância e de superfície na região de 500 a 700 nm, revelando forte presença de transições para estados de armadilhas, ocorrendo transições por recombinação por processos não-radiativos. Como foi discutido, devido à grande razão superfície/volume, a maioria dos átomos do PQ estão em sua superfície, de modo que ocorre transições eletrônicas em direção a estes estados de armadilha por causa dos defeitos de vacância.

Figura 14. Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de CdSe. Em azul, o material retirado em 10 s, em verde 80 s e em vermelho 180 s.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Quanto aos PQs de outros tempos, é evidente o *redshift* do comprimento de onda de emissão conforme o tamanho dos nanocristais aumentam. Os PQs de 80 s apresentam emissão em 549 nm, correspondente a transições excitônicas de 2,26 eV; e de 180 s houve um *redshift* para 572 nm, responsável por transições excitônicas de 2,17 eV. Outro aspecto importante a ser analisado é a visível redução da banda causada por defeitos de vacâncias e de superfície conforme o tempo e o tamanho dos PQs aumentam. Esse fenômeno acontece porque conforme o diâmetro dos



nanocristais cresce e a energia de *gap* diminui, os estados de defeitos presentes na região proibida entre as bandas de valência e condução são sobrepostos aos estados presentes na banda de condução, de forma que ocorra transições excitônicas diretas sem haver decaimento para estados de defeito. Na Tabela 5 é encontrado os valores das transições excitônicas e a largura a meia altura dos picos (FWHM) de todos os tempos de CdSe.

Tabela 5. Resultados de fotoluminescência para CdSe.

Amostra	Transição (nm)	Transição (eV)	FWHM (nm)
CdSe 10 s	491	2,52	41,4
CdSe 20 s	508	2,44	36,1
CdSe 30 s	524	2,37	36,4
CdSe 60 s	541	2,29	35,9
CdSe 80 s	549	2,26	37,5
CdSe 180 s	572	2,17	35,1

Fonte: Autoria própria, 2018.

Concluindo a análise dos espectros de PL, é evidenciado pela baixa FWHM que há uma distribuição bastante homogênea de tamanho dos PQs, no qual essa baixa dispersão de tamanho foi resultado da ação efetiva dos surfactantes TOP e OLEA, agindo como estabilizantes sobre a superfície dos nanocristais durante a síntese de CdSe.

No estudo das energias de *gap* dos PQs e *blueshifts* causado pelo confinamento quântico, é utilizado o método de Tauc dado pela equação (4.3.6) e traçando um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  pela energia do fóton  $h\nu$ , no qual energia de *gap*  $E_g$  é dado pelo valor de  $h\nu$  ao extrapolar a porção linear do espectro quando  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Vale ressaltar que o método de Tauc de PQs encontrados na literatura é feita através de filmes finos. No entanto, para os nanocristais de CdSe, o método de Tauc foi feito para amostras em solução, no qual usou-se o caminho óptico da cubeta de 1,0 cm para calcular  $\alpha$ .

Traçando os gráficos e utilizando o método de Tauc, a Figura 15 dá os valores das energias de *gap* dos PQs de CdSe para os tempos de 10 s, 80 s e 180 s. Utilizando dos mesmos processos usados para construir os espectros a seguir, foi criada a Tabela 65 com os valores de  $E_g$  para todos os tempos retirados na síntese dos PQs.

Figura 15. Espectros obtidos pelo método de Tauc para CdSe de 10 s, 80 s e 180 s respectivamente.

Fonte: Autoria Própria, 2018.

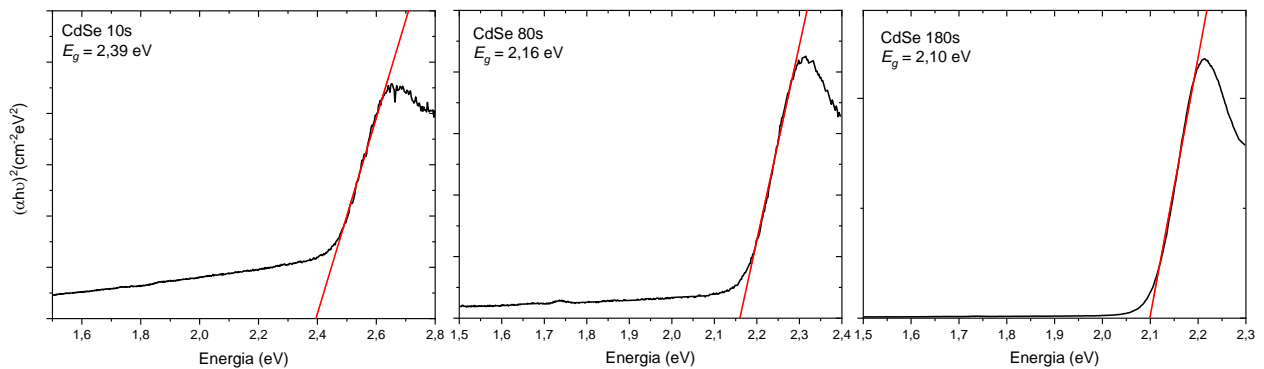


Tabela 6. Energias de *gap* calculadas via Tauc para CdSe.

Amostra	Energia de <i>gap</i> via Tauc
CdSe 10 s	2,39 eV
CdSe 20 s	2,38 eV
CdSe 30 s	2,31 eV
CdSe 60 s	2,22 eV
CdSe 80 s	2,16 eV
CdSe 180 s	2,10 eV

Fonte: Autoria própria, 2018.

Para o cálculo das energias de *gap* dos PQs através da aproximação de massa efetiva foi usado a equação (4.3.5), as constantes adequadas para o CdSe na Tabela 1 e os valores de diâmetros medidos na Tabela 4. As energias de *gap* calculadas pela Equação de Brus dos PQs de CdSe se encontram na Tabela 76.

Tabela 7. Energias de *gap* calculadas via Brus para CdSe.

Amostra	Energia de <i>gap</i> via Brus
CdSe 10 s	2,38 eV
CdSe 20 s	2,26 eV
CdSe 30 s	2,17 eV
CdSe 60 s	2,05 eV
CdSe 80 s	2,01 eV
CdSe 180 s	1,90 eV

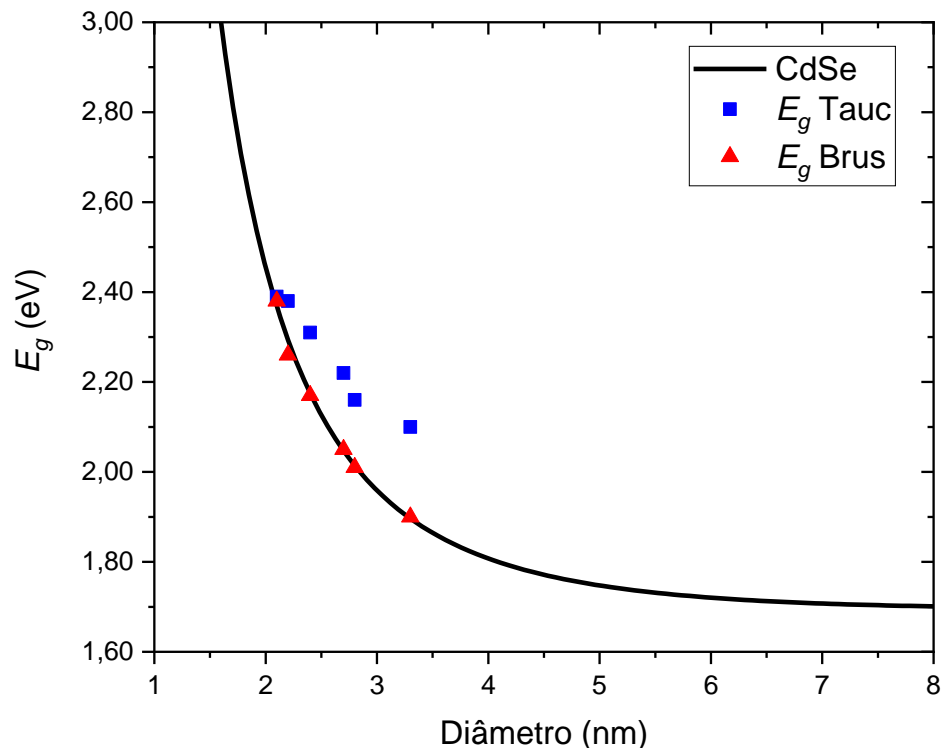
Fonte: Autoria própria, 2018.

Analisando ambas as tabelas, é observado o comportamento esperado para PQs. Conforme o tempo de coleta o diâmetro dos nanocristais diminui, há *blueshift* na energia de *gap* do PQ causada pelos efeitos do confinamento do éxciton em ambas

metodologias, de forma que os materiais de CdSe 10 s são os que apresentaram maior  $E_g$ , ou seja, a que houve regime de confinamento mais forte. Esses valores obtidos da energia de *gap* estão de acordo com os dados interpretados nos espectros de PL e UV-VIS, pois é visto deslocamentos em função do diâmetro em ambos da mesma maneira observada nas tabelas acima. Comparando as energias de *gap* dos PQs calculadas com  $E_g$  do CdSe em seu estado *bulk*, igual 1,74 eV, é evidenciado que todos os materiais obtidos pela síntese são PQs de CdSe com forte regime de confinamento quântico do éxciton, indicando o sucesso da metodologia proposta.

Por fim, a Figura 16 mostra os valores de  $E_g$  obtidos pelos diferentes métodos apresentados, podendo assim comparar os resultados experimentais pela relação de Tauc com os dados teóricos dados pela Equação de Brus. Ao analisar a figura acima, é observado que embora há um ligeiro *blueshift* dos valores experimentais em relação aos teóricos, o perfil da curva do método de Tauc segue a mesma da Equação de Brus, indicando a validade das duas metodologias. Dessa forma, por meio do método Tauc e pela aproximação de massa efetiva, pode-se calcular a energia de *gap* dos PQs de CdSe de forma consistente entre os dados experimentais com os teóricos.

Figura 16. Comparação das energias de *gap* em função do diâmetro para CdSe. Em azul, os valores de  $E_g$  para o método de Tauc e em vermelho para Equação de Brus.

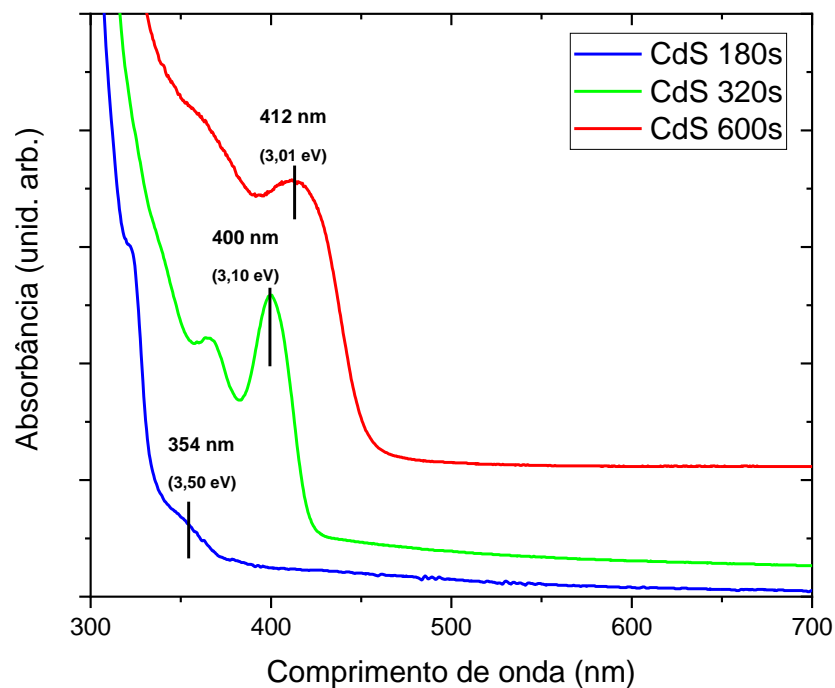


Fonte: Autoria própria, 2018.

## 6.2 OS PONTOS QUÂNTICOS DE CdS

Os dados usados na análise de PQs individuais de CdS foram compartilhados por outro aluno de meu orientador, no qual também faz parte do grupo DFMNano. Pude acompanhar a síntese e as medidas realizadas dos materiais, de forma que será feita uma abordagem destes PQs de CdS nesta seção, havendo a diferenciação de suas propriedades com os PQs de CdSe. Na Figura 17, é encontrado os espectros de absorbância das amostras de CdS.

Figura 17. Espectro de absorbância dos pontos quânticos de CdS. Em azul, o material retirado em 180 s, em verde 320 s e em vermelho 600 s.



Fonte: Autoria própria, 2018.

No espectro é observado bandas de absorção excitônica  $\lambda_1$  semelhantes as vistas para os PQs de CdSe, mas deslocadas para maiores energias. Isso ocorre devido os PQs de CdS possuírem energia de *gap* elevada comparada com o CdSe, necessitando de mais energia para promover uma absorção excitônica. Dessa forma, é de se esperar que os valores de  $\lambda_1$  estejam em comprimentos de ondas mais energéticos, como visto acima. Assim, os PQs de CdS retirados em 180 s são aqueles com absorções excitônicas mais energéticas, ocorrendo a 354 nm (3,50 eV).

Já o material coletado em 320 s apresenta um *redshift* para 400 nm (3,10 eV). A amostra retirada com 600 s conta com *redshift* da banda para 412 nm (3,01 eV). Esses decaimentos observados da energia necessária para promover uma absorção

excitônica estão relacionados aos efeitos de confinamento quântico, que conforme foi discutido anteriormente, com o aumento do tempo de coleta do material e do crescimento dos PQs, é resultado em nanocristais maiores e em energias de *gap* cada vez menos energéticas, uma vez que os portadores de cargas estarão confinados em um espaço maior.

Utilizando da equação (4.3.2) e dos valores de  $\lambda_1$  presentes no espectro da Figura 17, é calculado o diâmetro dos PQs de CdS e construído a Tabela 8 com seus respectivos tamanhos.

Tabela 8. Medidas de diâmetro calculadas para pontos quânticos de CdS.

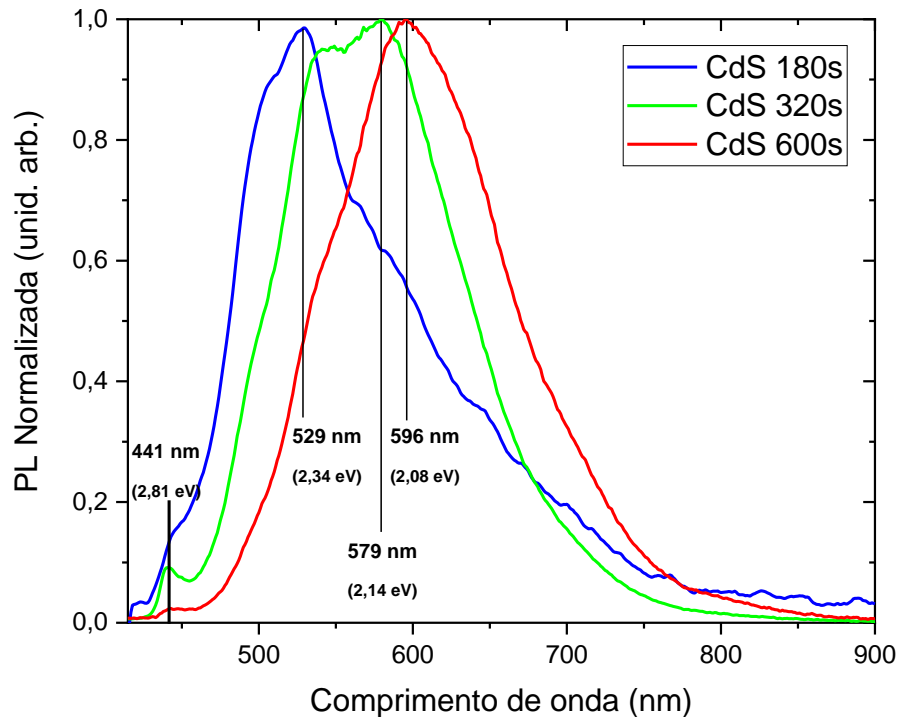
Amostra	$\lambda_1$ (nm)	Diâmetro (nm)
<b>CdS 180 s</b>	354	2,15
<b>CdS 320 s</b>	400	3,38
<b>CdS 600 s</b>	412	3,78

Fonte: Autoria própria, 2018.

Os diâmetros medidos acima estão de acordo com os resultados expressos no espectro de absorbância, uma vez que PQs de dimensões menores possuem maiores energias de *gap* pelo confinamento do éxciton, resultando em *blueshifts* da energia excitônica nos espectros absorção e emissão. Comparando os diâmetros calculados com o diâmetro de Bohr do éxciton do CdS, igual a 5,6 nm (SINCLAIR e DAGOTTO, 2009), é comprovado a presença de forte regime de confinamento quântico do éxciton nos nanocristais, resultando enfim em PQs de CdS.

Na Figura 18 é mostrado os espectros de PL dos PQs de CdS. Ao analisar o espectro, é encontrado em 441 nm uma banda em comum com todos os tempos, equivalente a transições excitônicas de 2,81 eV. Além disso, é encontrado as principais bandas de maior intensidade em 529 nm (2,34 eV) para PQs de CdS de 180s, em 579 nm (2,14 eV) para 320 s e em 596 (2,08 eV) para 600 s; com *blueshift* para diâmetros menores de PQs da mesma maneira vista anteriormente em virtude dos efeitos de confinamento quântico.

Figura 18. Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de CdS. Em azul, o material retirado em 180 s, em verde 320 s e em vermelho 600s.



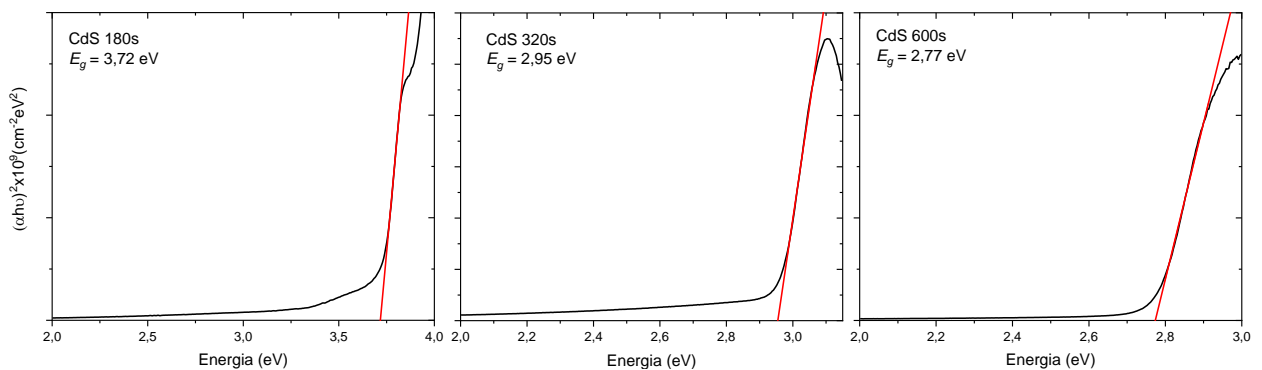
Fonte: Autoria própria, 2018.

A FWHM do CdS de 180 s é 141 nm, para o de 320 s é 137 nm e 142 nm para o de 600 s. Esses altos valores de FWHM mostram uma grande dispersão de tamanho dos PQs, ocorrendo distribuição de dimensões heterogênea de nanocristais. Outro fator que evidencia essa dispersão é a banda de emissão localizada em 441 nm e também ao  $\lambda_1$  de 322 nm no espectro de UV-VIS, melhor observado para as amostras de 10s, resultados da nucleação homogênea de nanocristais de tamanhos reduzidos durante a síntese. Além disso, por causa dessa dispersão da dimensão, os nanocristais de tamanhos distintos agem como estados de armadilha em razão das diferentes energias de *gap* envolvidas nas transições eletrônicas, aumentando a probabilidade de decaimento do éxciton para estes estados, resultando em transições de menor energia de emissão.

Para evitar essa distribuição heterogênea de tamanhos e a perda de energia durante as transições não radiativas, é necessário a otimização dos parâmetros de síntese dos PQs de CdS, principalmente a alteração da concentração de OLEA para valores maiores, promovendo melhor controle de crescimento.

Na Figura 19 é plotado o método de Tauc para os PQs de CdS, obtendo assim os valores de  $E_g$  dos PQs. Ao contrário dos PQs de CdSe e de CdSe/CdS que tiveram suas propriedades caracterizadas em solução, as amostras de CdS foram caracterizadas em substratos de vidro depositados com 150  $\mu\text{L}$  de solução de CdS por meio de gotejamento em superfície aquecida, de forma que o valor de  $\alpha$  na equação (4.3.6) foi calculado com a espessura do filme. As espessuras medidas foram iguais a 576 nm para o filme de CdS 180 s, 1,095  $\mu\text{m}$  para CdS de 320 s e 1,033  $\mu\text{m}$  para CdS de 600 s.

Figura 19. Espectros obtidos pelo método de Tauc para CdS de 180 s, 320 s e 600 s, respectivamente.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Já pela aproximação de massa efetiva usando a equação (4.3.5) e os dados da Tabela 1 para o CdS, foram calculados os valores de  $E_g$  e montado a Tabela 9 junto dos dados obtidos através do método de Tauc acima. Por meio dos dados presentes na tabela, é traçada também a curva da energia de  $gap$  por meio do método de Tauc e pela Equação de Brus, encontrado na Figura 20.

Tabela 9. Energias de  $gap$  calculadas para CdS.

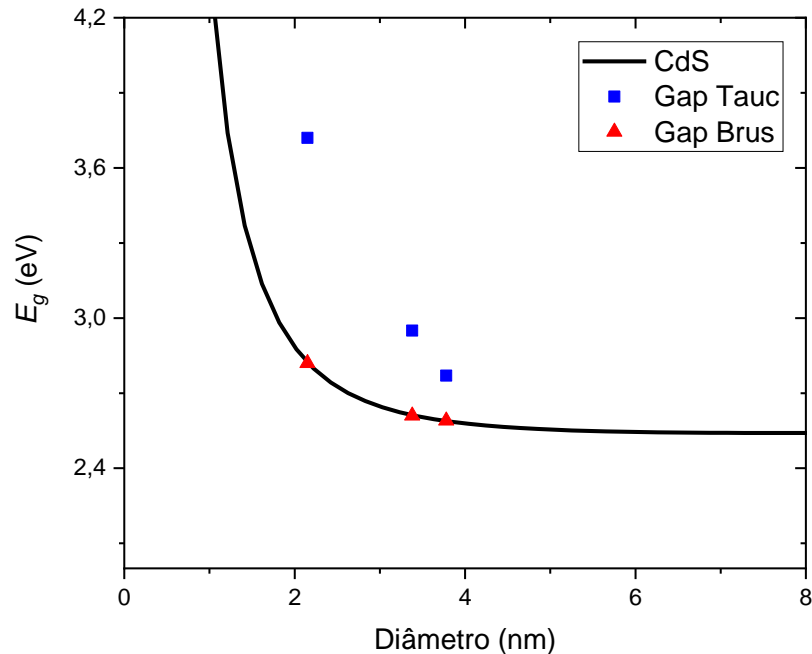
Amostra	Energia de $gap$ via Tauc (eV)	Energia de $gap$ via Brus (eV)
CdS 180 s	3,72	2,82
CdS 320 s	2,95	2,61
CdS 600 s	2,77	2,59

Fonte: Autoria própria, 2018.

Analisando a Figura 19 e a Tabela 9, nota-se que os valores de  $E_g$  também comprovam a existência de PQs de CdS, uma vez que todos as energias de  $gap$  adquiridas pelas duas metodologias estão acima da energia de  $gap$  do CdS no estado *bulk*, sendo  $E_g$  de todos os tempos  $> 2,58$  eV. No entanto, os valores experimentais de  $E_g$  estão desviados da curva plotada pela Equação de Brus, de modo a não ser

possível visualizar o comportamento da curva com apenas 3 valores de  $E_g$ . Contudo, ainda é possível observar o aumento da energia de  $gap$  em função do diâmetro calculado, obedecendo aos efeitos de confinamento quântico em ambas metodologias.

Figura 20. Comparação das energias de  $gap$  em função do diâmetro para CdS, dado pelo modelo de Brus. Em azul, os valores de  $E_g$  para o método de Tauc e em vermelho para Equação de Brus.



Fonte: Autoria própria, 2018.

### 6.3 OS PONTOS QUÂNTICOS NÚCLEO/CASCA DE CdSe/CdS

A última etapa deste trabalho consiste em estudar a formação de PQs do tipo núcleo/casca de CdSe/CdS sintetizados a partir da metodologia proposta. Para sintetizar essas heteroestruturas, foram utilizados como núcleo PQs de CdSe com as características expressas na Tabela 10, a seguir.

Tabela 10. Características dos núcleos de CdSe.

Amostra	$\lambda_1$ (nm)	Diâmetro (nm)	$E_g$ via Tauc (eV)	$E_g$ via Brus (eV)
CdSe 10 s	481	2,2	2,31	2,31

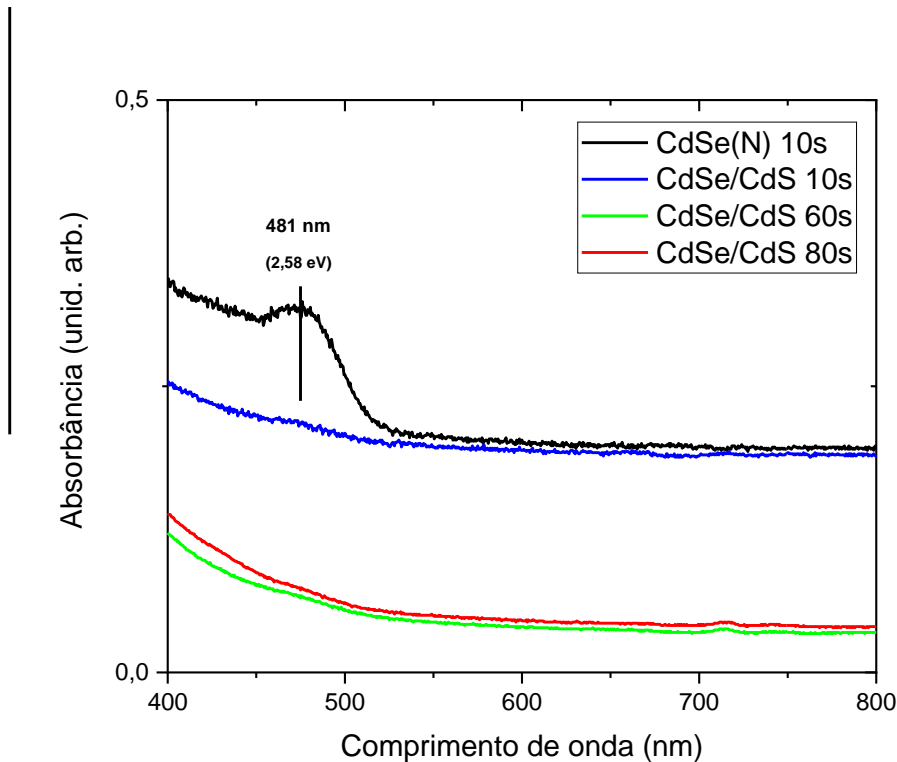
Fonte: Autoria própria, 2018.

Dessa forma, a Figura 21 mostra o espectro de absorvância UV-VIS de PQs do tipo núcleo/casca e dos núcleos de CdSe. Analisando os espectros da figura 21, nota-se a banda de absorção excitônica  $\lambda_1$  dos PQs de CdSe em 481 nm (2,58 eV). Quanto



as estruturas núcleo/casca, todos os materiais não apresentam pico de absorção. A ausência de bandas nos espectros de UV-VIS indica a baixa concentração de PQs nas amostras, não obtendo sinal significativo no instrumento.

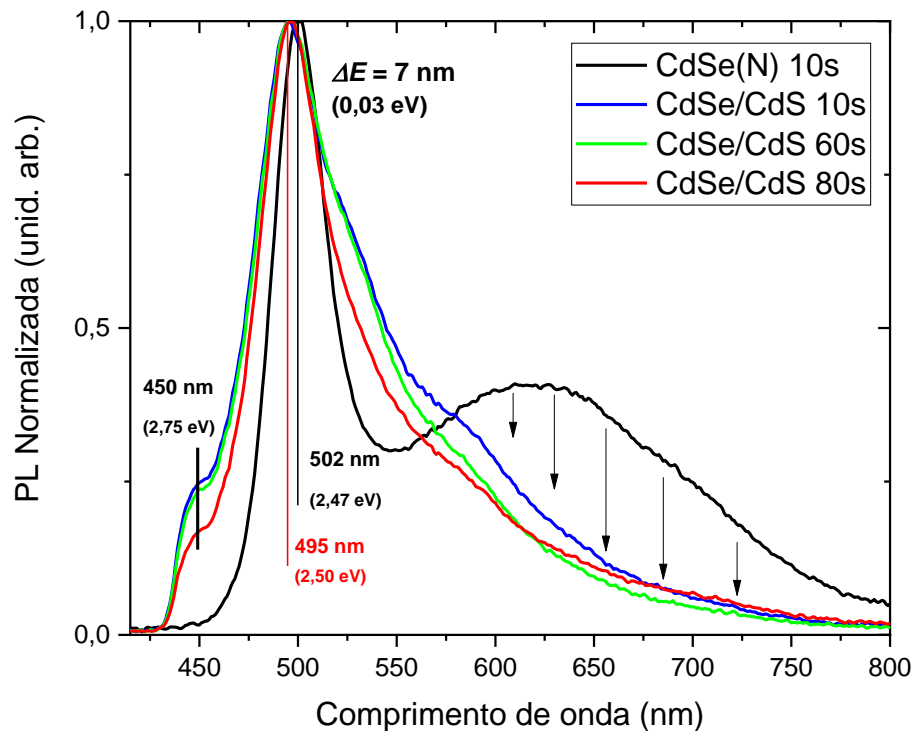
Figura 21. Espectro de absorbância dos pontos quânticos núcleo/casca de CdSe/CdS. Em preto, o núcleo de CdSe, em azul a heteroestrutura de 10 s, em verde 60 s e em vermelho 80 s.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Os espectros de PL das amostras núcleo/casca se localizam na Figura 22. Ao observar os espectros, encontra-se um pico em 502 nm que é relacionado a transições excitônicas de 2,47 eV dos PQs de CdSe, cujo valor de FWHM é de 37 nm, indicando a distribuição homogênea de tamanho. Ainda no tocante aos PQs de CdSe de 10 s, é encontrado uma região a partir de 550 nm composta por bandas devido a defeitos de vacância e de superfície do nanocristal, em virtude de sua dimensão reduzida, principal motivo pelo qual esta amostra foi a escolhida como núcleo da estrutura núcleo/casca, tornando mais visível a passivação da superfície pela formação de uma casca de CdS.

Figura 22. Espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos núcleo/casca de CdSe/CdS. Em preto, o núcleo de CdSe, em azul a heteroestrutura de 10 s, em verde 60 s e em vermelho 80 s.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Analisando os espectros de PL dos PQs núcleo/casca de CdSe/CdS, é visto um pequeno *blueshift* de 7 nm (0,03 eV) na transição excitônica para 495 nm. Esse fenômeno ocorre por meio da barreira de potencial gerada na interface núcleo/casca, de modo com que o éxciton fique confinado mais fortemente ao núcleo, resultando no aumentando da energia e reduzindo a probabilidade de transições para estados de armadilhas na superfície do PQ. Outro aspecto bem importante a ser analisado foi a diminuição das bandas causadas por recombinações não-radiativas ocasionadas por estados de armadilhas presentes na superfície dos PQs. Essa diminuição nas bandas de defeitos de vacância e o *blueshift* de energia evidenciam a passivação dos PQs de CdSe por uma casca de CdS, demonstrando a validade da síntese de CdSe/CdS proposta neste trabalho.

Ainda em relação aos espectros de PL, é visto uma banda de 450 nm para os PQs de CdSe/CdS, emissão responsável por transmissão eletrônica de 2,75 eV. Essa banda existe em razão da presença de PQs individuais de CdS nas amostras, de maneira que houve nucleação homogênea durante a síntese de formação da casca. Uma maneira de contornar esse problema é pela otimização da síntese por aumento

da concentração de estabilizante OLEA, evitando a formação destes PQs individuais de CdS.

Nos espectros de PL das estruturas núcleo/casca é evidenciado o aumento da distribuição de tamanho dos PQs expressa por FWHM, que ocorreu em virtude do controle de crescimento pelo OLEA. Então é de se esperar que o FWHM aumente com o acréscimo de surfactante, assim como um possível *redshift* da emissão em virtude da maior espessura da casca de CdS. Outra observação é o tempo de crescimento, de modo que conforme o tempo de coleta dos PQs aumenta, há maior redução nas bandas resultadas dos defeitos de vacância e da distribuição heterogênea dos PQs, possivelmente reduzindo o FWHM como visto nos espectros em função do tempo de retirada do material.

Finalizando, não é possível calcular as energias de *gap* dos PQs tipo núcleo/casca. No método de Tauc é necessário o uso da primeira banda de absorção excitônica  $\lambda_1$  do PQ para calcular tal valor, sendo que o  $\lambda_1$  não foi possível ser localizado no espectro de UV-VIS em razão da baixa concentração. Além disso, a Equação de Brus trabalha apenas com estruturas individuais de PQs, não abordando os efeitos que a casca e o regime de confinamento quântico da interface núcleo/casca exerce sobre o éxciton.

## 7 CONCLUSÃO

Através da rota sintética escolhida de PQs de CdSe, foi possível obter nanocristais com forte regime de confinamento quântico e emissões estreitas de PL. Os materiais obtidos apresentam absorção excitônica na região do espectro visível, de modo que foi possível calcular a energia de *gap* com o método de Tauc e pela aproximação de massa efetiva. Também foi medido os diâmetros dos PQs, de forma que o tamanho, os valores de energia de *gap* e os comprimentos de ondas absorvidos e emitidos estão de acordo com os conceitos abordados a respeito do confinamento quântico do éxciton. Por meio destes dados e da caracterização de PQs de CdS, foram apontadas as principais diferenças observadas entre esses nanocristais.

No tocante a síntese proposta para PQs do tipo núcleo/casca de CdSe/CdS, foi evidenciado a formação de uma casca estabilizante de CdS ao redor do núcleo de CdSe, havendo *blueshift* da banda de transição excitônica e também grande redução das transições de origem não-radiativas ocasionadas pelos estados de armadilhas presentes na superfície do nanocristal em função do tempo de crescimento da casca. Em virtude da baixa concentração de OLEA, houve a nucleação homogênea de PQs individuais de CdS, apresentando emissão em 450 nm em todos os materiais.

Finalizando, foi proposto como otimização para a síntese de PQs núcleo/casca de CdSe/CdS, o aumento da concentração de OLEA e do tempo de crescimento da casca, evitando nucleações de PQs individuais e reduzindo em maiores quantidades as bandas geradas por estados de armadilhas e distribuição heterogênea de PQs.

## REFERÊNCIAS

- ALGAR, W. Russ et al. Semiconductor Quantum Dots in Bioanalysis: Crossing the Valley of Death. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 23, p.8826-8837, dez. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac201331r>
- BRUS, Louis. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p.2555-2560, jun. 1986. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j100403a003>
- CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARBONE, Luigi et al. Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach. **Nano Letters**, v. 7, n. 10, p.2942-2950, out. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nl0717661>
- CHUKWUOCHA, Ephrem O.; ONYEAJU, Michael C.; HARRY, Taylor S. T.. Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation. **World Journal Of Condensed Matter Physics**, v. 02, n. 02, p.96-100, 2012. Scientific Research Publishing, Inc,. <http://dx.doi.org/10.4236/wjcmp.2012.22017>
- CIRILLO, Marco et al. "Flash" Synthesis of CdSe/CdS Core–Shell Quantum Dots. **Chemistry Of Materials**, v. 26, n. 2, p.1154-1160, jan. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm403518a>
- CORDEIRO, Neusmar Junior Artigo. **CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES DE LUZ COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**. 2017. 110 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.
- GARRETT, Filipe. **Pontos quânticos: conheça a tecnologia das telas das TVs top**. 2015. Disponível em: <<http://glo.bo/1WLkoiQ>>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- GUPTA, D. K. et al. Synthesis, characterization and optical properties of CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoparticles. **Indian Journal Of Pure & Applied Physics**, v. 55, n. 2, p.113-121, fev. 2017.

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

HUHEEY, James E.; KEITER, Ellen A.; KEITER, Richard L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed. Nova York: HarperCollins, 1993.

KAYANUMA, Yosuke. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. **Physical Review B**, v. 38, n. 14, p.9797-9805, 15 nov. 1988. American Physical Society (APS).

<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.38.9797>

KIM, Byung Hyo et al. Synthesis, Characterization, and Application of Ultrasmall Nanoparticles. **Chemistry Of Materials**, v. 26, n. 1, p.59-71, out. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm402225z>

KLIMOV, V. I.. Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots. **Science**, v. 290, n. 5490, p.314-317, out. 2000. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.290.5490.314>

LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H.. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 72, n. 11, p.4847-4854, nov. 1950. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01167a001>

LI, J. Jack et al. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 125, n. 41, p.12567-12575, out. 2003. American Chemical Society (ACS).

<http://dx.doi.org/10.1021/ja0363563>

LIU, Li-wei et al. Optimizing the synthesis of CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals for bioimaging applications. **Beilstein Journal Of Nanotechnology**, v. 5, p.919-926, 27 jun. 2014. Beilstein Institut. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.5.105>

LOURENÇO, Sidney Alves et al. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals into the Glass and Colloidal Environments for New Technological Applications. **Recent Advances In Complex Functional Materials**, p.155-175, 2017. Springer International Publishing. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-53898-](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_6)

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.

NAN, Wennuan et al. Crystal Structure Control of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Synthesis and Structure-Dependent Optical Properties. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 134, n. 48, p.19685-19693, nov. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja306651x>

PENG, Xiaogang et al. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 119, n. 30, p.7019-7029, jul. 1997. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja970754m>

PENG, Z. Adam; PENG, Xiaogang. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p.183-184, jan. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja003633m>

PISANIC II, T. R.; ZHANG, Y.; WANG, T. H.. Quantum dots in diagnostics and detection: principles and paradigms. **The Analyst**, v. 139, n. 12, p.2968-2981, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4an00294f>

RABELO, Adriano Cesar et al. Photoluminescence Study of Ammonium-Free Chemical Bath Deposition of CdS Nanoparticles on Polyester Substrate. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, v. 17, n. 1, p.807-814, jan. 2017. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2017.12475>

SILVA, Fernanda Oliveira et al. O ESTADO DA ARTE DA SÍNTESE DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS COLOIDAIIS. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p.1933-1939, 2010.

SILVA, Anielle Christine A. et al. Shell Thickness Modulation in Ultrasmall CdSe/Cd<sub>Sx</sub>Se<sub>1-x</sub>/CdS Core/Shell Quantum Dots via 1-Thioglycerol. **Acs Nano**, v. 8, n. 2, p.1913-1922, jan. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nn406478f>

SINCLAIR, John; DAGOTTO. *An Introduction to Quantum Dots: Confinement, Synthesis, Artificial Atoms and Applications*. 09 de abr. de 2009. 8p. Notas de Aula. Universidade de Tennessee, Knoxville, 2009.

SPARKS, Laura Christine. **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHOLIPID ENCAPSULATED QUANTUM DOT CONSTRUCTS FOR BIOLOGIC APPLICATIONS**. 2012. 187 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Biomédica)- California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2012.

TRIPATHI, Balram et al. Study of effects of Mn<sup>2+</sup> in CdS nanocrystals. **Physica B: Condensed Matter**, v. 400, n. 1-2, p.70-76, nov. 2007. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2007.06.022>

VIEZBICKE, Brian D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Physica Status Solidi (b)**, v. 252, n. 8, p.1700-1710, 16 mar. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201552007>

VITORETI, Ana Beztriz Ferreira et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, p.436-446, nov. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160192>

WEGNER, K. David; HILDEBRANDT, Niko. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 14, p.4792-4834, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).  
<http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00532e>

YU, W. William et al. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry Of Materials**, v. 15, n. 14, p.2854-2860, jul. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm034081k>